

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

LETÍCIA HIRATA GODOY

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E CERÂMICA DAS
ARGILAS DO GRUPO ITARARÉ/ FORMAÇÃO AQUIDAUANA,
NA FAIXA AFLORANTE ENTRE OS ESTADOS DE SÃO PAULO
E SUL DE MINAS GERAIS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geologia Regional.

Orientador: Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Rio Claro (SP)

2010

620.112 Godoy, Letícia Hirata
G589c Caracterização geoquímica e cerâmica das argilas do Grupo Itararé/
Formação Aquidauana, na faixa aflorante entre os estados de São Paulo e
sul de Minas Gerais / Leticia Hirata Godoy. - Rio Claro : [s.n.], 2010
94 f. : il., figs., tabs., quadros, fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Maria Margarita Torres Moreno

1. Ciência dos materiais. 2. Argilominerais. 3. Ensaio cerâmico. 4.
Difração de Raios X. 5. Bacia do Paraná. 6. Permo-Carbonífero. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

LETÍCIA HIRATA GODOY

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E CERÂMICA DAS
ARGILAS DO GRUPO ITARARÉ/ FORMAÇÃO AQUIDAUANA,
NA FAIXA AFLORANTE ENTRE OS ESTADOS DE SÃO PAULO
E SUL DE MINAS GERAIS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geologia Regional.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno
(DPM/IGCE/Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”)

Prof. Dr. Antenor Zanardo
(DPM/IGCE/ Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”)

Dr. Sérgio Ricardo Christofolletti
(Instituto Florestal do Estado de São Paulo)

Resultado: **Aprovada.**

À minha família.

Especialmente aos meus pais, Cecília e José.

AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para a realização desta dissertação. A todos deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Agradeço à Professora Dra. Maria Margarita Torres Moreno, por ter me acolhido tão prontamente e ter depositado sua confiança em mim. Pela orientação, paciência, atenção e mais do que tudo pela amizade.

Ao Professor Dr. Antenor Zanardo pela disposição em atender-me sempre, agradeço-lhe pela atenção, amizade, por todos os conselhos e pelos valiosos ensinamentos passados desde a época da graduação.

À minha família, pelo constante incentivo e compreensão. Especialmente, Pai e Mãe, que me apoiaram em todos os momentos e tornaram possíveis as minhas conquistas!

Ao Diego por todo amor, carinho, por estar sempre ao meu lado e pelos momentos inesquecíveis; e à sua família por ter me recebido de braços abertos.

Ao meu querido Tio João!! Aos meus primos queridos Alberto (Beto), Célia e Regina, pelos bons momentos de descontração!

À Universidade Estadual Paulista “UNESP” e a todos os professores e funcionários que contribuíram para a minha formação durante a graduação e pós-graduação.

À Professora Dra. Carolina Del Roveri e ao Dr. Sérgio Ricardo Christofolletti, pelas sugestões e contribuições.

Ao Professor Dr. Joel Carneiro de Castro, por todos os ensinamentos passados em campo.

Aos colegas, técnicos e funcionários, do Departamento de Petrologia e Metalogenia (Adilson, Júnior, Neusa, Vânia e Vladimir). Às funcionárias da Seção de Pós-Graduação (especialmente à Rosângela).

Aos amigos e grandes companheiros que sempre me apoiaram e que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho! À Alessandra; Ana Paula; Ariana e Mário; Bruno (Lagarto); Carol e Luciano; Fabiano, Renata e Renan; Leandro; Marcos Vinícius (Milho); Maurício (Tama, priiimo); Tati e Anderson; Thais (Mel); Valéria e Rogério; Vanessa e Rodrigo.

Finalmente agradeço ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo nº 132755/2009-2) e à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 2009/12616-0) pelo suporte financeiro e por incentivar o conhecimento científico e a busca do desenvolvimento e qualidade na formação acadêmica.

Obrigada!

"Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, pois cada pessoa é única e nenhuma substitui outra. Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, mas não vai só nem nos deixa só. Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo. Há os que levam muito, mas há os que não levam nada. Essa é a maior responsabilidade de nossa vida, e a prova de que duas almas não se encontram ao acaso. "

*"Se tu amas uma flor que se acha numa estrela, é doce, de noite, olhar o céu.
Todas as estrelas estão floridas."*

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

A presente dissertação aborda o estudo de matérias-primas provenientes de três localidades distintas distribuídas entre São Paulo (Mina Tabajara em Limeira e Parque Ouro Fino em Sorocaba) e sul de Minas Gerais (afloramento em Jacuí), pertencentes ao Grupo Itararé/Formação Aquidauana, Permo-Carbonífero da Bacia do Paraná. Com o intuito de aprofundar os conhecimentos sobre matérias-primas cerâmicas, foram determinadas as características químicas, físicas e mineralógicas, ensaios cerâmicos, métodos de controle, petrografia e influência do intemperismo. Os ensaios cerâmicos foram realizados com as matérias-primas de Limeira e de Jacuí. A matéria-prima de Sorocaba foi abordada de outra maneira, não sendo realizados os ensaios cerâmicos devido à quantidade insuficiente de amostra, também não sendo descartada já que litotipos semelhantes podem ocorrer em outros locais. As amostras puras da Mina Tabajara (L1, L2 e L3) não apresentam resultados satisfatórios, porém, os resultados referentes a massa da mistura (LM; 70% de L1, 30% de L2 e 10% de L3), que vem sendo usada nas indústrias da região como massa para correção, pode vir a ser otimizada a nível industrial com o controle adequado da matéria-prima (granulometria e composição principalmente), por exemplo para a produção de peças cerâmicas, em especial rústicas devido a sua coloração avermelhada. Notou-se que uma pequena faixa de variação dentre os materiais da mistura (10% a mais ou a menos) provavelmente não vai causar mudanças significativas na distribuição granulométrica, e por sua vez no empacotamento dos grãos, podendo ser adotada uma tolerância de até 20%. A amostra de Jacuí (J1) é parecida com as da Mina Tabajara quanto à composição química e mineralógica, granulometria e ao grau de intemperismo, e apresenta comportamento semelhante em relação às propriedades cerâmicas. Nota-se que fatores como distribuição granulométrica com predomínio de grãos finos, valores de capacidade de troca de cátions e superfície específica maiores e maior quantidade de elementos alcalinos, influenciam de modo a melhorar o empacotamento dos grãos, diminuir a porosidade aparente e aumentar a reatividade. Com relação à matéria-prima de Sorocaba, os aspectos mineralógicos e químicos sugerem que esta, provavelmente, apresentará comportamento diferente quanto aos ensaios cerâmicos, devido à maior quantidade de fundentes e presença marcante de dolomita, que por sua vez podem comprometer e/ou acarretar em problemas na linha de produção, como defeitos e trincas.

Palavras-chave: Argilominerais. Ensaio cerâmicos. Difração de raios X. Bacia do Paraná. Permo-Carbonífero.

ABSTRACT

The present thesis is based on the study of raw materials from three different localities distributed between São Paulo (Tabajara Mine – Limeira and Ouro Fino Park – Sorocaba) and southern Minas Gerais (outcrop – Jacuí), all of them belonging to Itararé Group/Aquidauana Formation, Permo-Carboniferous of Paraná Basin. The main objective was to increase knowledge of ceramic raw materials in use or potential, by determining the chemical, physical and mineralogical characteristics, ceramic tests, control methods, petrography and weathering influence. The ceramic tests were performed with Limeira and Jacuí raw materials. The raw material of Sorocaba was differently approached, ceramic tests weren't made because it occurs within the boundaries of a park, and it was not discarded since similar rocks can occur in other sites. The pure samples of Tabajara Mine (L1, L2 and L3) don't show satisfactory results, however, the results regarding to the mixture mass (LM, 70% of L1, 30% of L2 and 10% of L3), which has been used by the industries in the region as correction mass, could be optimized at an industrial level with the proper control of the raw material (grain size and composition mainly), e.g. for the production of rustic ceramics because of its reddish color. It was noted that a small range of variation among the materials of the mixture (10% more or less) probably won't cause significant changes in particle size distribution, as well as the packaging of grains, and a tolerance of up to 20% may be adopted. The Jacuí (J1) sample is similar to the ones of Tabajara Mine, as to chemical and mineralogical composition, grain size and degree of weathering, presenting similar behavior regarding to the ceramic properties. Factors such as particle size distribution with fine grain predominance, larger cation exchange capacity and specific surface and larger amounts of alkaline elements, improve the grain packing, followed by the decrease of porosity and increase of reactivity. The raw material of Sorocaba show different mineralogical and chemical features, suggesting that it will likely provide different behavior in ceramics tests, due to the greater amount of flux and a marked presence of dolomite, which can compromise and/or cause problems on the production line as defects and cracks.

Keywords: Clay minerals. Ceramic tests. X-ray diffraction. Paraná Basin. Permo-Carboniferous.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	10
2. OBJETIVOS	12
3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	13
4. MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO	14
4.1 Pesquisa Bibliográfica.....	14
4.2 Trabalho de Campo, Coleta e Descrição de Amostras	15
4.3 Etapa de Laboratório.....	15
4.3.1 Preparação de amostras	15
4.3.2 Análise Granulométrica.....	15
4.3.3 Umidade.....	16
4.3.4 Potencial Hidrogeniônico	16
4.3.5 Carbono Orgânico.....	17
4.3.6 Capacidade de Troca de Cátions e Superfície Específica	17
4.3.7 Análise Mineralógica por Difração de Raios X.....	18
4.3.8 Análises Químicas	18
4.3.9 Petrografia.....	19
4.3.10 Confecção e queima dos corpos-de-prova.....	19
4.3.11 Porosidade Aparente	21
4.3.12 Absorção de Água.....	21
4.3.13 Módulo de Ruptura à Flexão	21
4.4 Etapa de Escritório	22
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
5.1 Contexto Geológico Regional	23
5.1.1 Supersequência Gondwana I	26
5.1.2 Grupo Itararé/Formação Aquidauana	26
5.2 Potencial Hidrogeniônico.....	29
5.3 Mineralogia.....	30
5.3.1 Estrutura cristalográfica dos filossilicatos como principais minerais de argila.....	31
5.3.2 Famílias minerais	34
5.3.3 Análise Mineralógica por DRX	34
5.4 Geoquímica	36
5.5 Cerâmica	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1 Geologia Local.....	43
6.1.1 Matéria-prima do Grupo Itararé (Mina Tabajara)	43
6.1.2 Matéria-prima do Grupo Itararé (Parque Ouro Fino).....	47
6.1.3 Matéria-prima da Fm. Aquidauana (Jacuí).....	50
6.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X	52
6.3 Análise Granulométrica.....	60
6.4 Petrografia.....	63
6.4.1 Mina Tabajara	63
6.4.2 Jacuí.....	66
6.5 Litoquímica.....	68
6.6 Ensaios físicos e químicos	73
6.6.1 Umidade Natural, Carbono Orgânico, Capacidade de Troca de Cátions e Superfície Específica	73
6.6.2 pH	75
6.7 Ensaios Cerâmicos	77
6.7.1 Sinterização dos corpos-de-prova	78
6.7.2 Curva de Gresificação	80
6.7.3 Módulo de Ruptura à Flexão versus Temperatura	81
6.7.4 Perda ao Fogo versus Temperatura	83
7. COLOCAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	84
8. REFERÊNCIAS	87
9. APÊNDICE 1 – ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS MAIORES, TERRAS RARAS E TRAÇO.....	92
10. APÊNDICE 2 – DISSERTAÇÃO EM FORMATO DIGITAL	94

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Mapa da região sudeste do Brasil com a faixa aflorante de rochas do Gr. Itararé.....	13
Figura 2. Fluxograma com os métodos e etapas de trabalho aplicados neste estudo.....	14
Figura 3. Exemplo de uma curva teórica de queima para CP submetidos a queima de 1050°C.....	20
Figura 4. Mapa de localização da Bacia do Paraná.....	23
Figura 5. Quadro litoestratigráfico da Bacia do Paraná.....	25
Figura 6. Seção estratigráfica do Grupo Itararé.....	28
Figura 7 - Números de coordenação 4 e 6 e os respectivos poliedros.....	32
Figura 8. Desenho esquemático de algumas estruturas de filossilicatos.....	33
Figura 9. Interação dos Raios X com os átomos de um cristal.....	35
Figura 10. Desvio 2 θ e deslocamento de fase.....	35
Figura 11. Mapa da região sul e sudeste do Brasil com a faixa aflorante de rochas do Gr. Itararé, a localização dos centros de produção cerâmica e destaque para os pontos amostrados.....	40
Figura 12. Mapa geológico da área de estudo, com a localização da Mina Tabajara.....	43
Figura 13. Afloramentos da base do perfil.....	44
Figura 14. Argilito plástico da base.....	44
Figura 15. (a) Siltito argiloso da porção intermediária do perfil. (b) Feições em “bolas”.....	45
Figura 16. Falhas escalonadas e fraturas que possivelmente são falhas (estrutura em flor).....	46
Figura 17. Perfil esquemático da Mina Tabajara.....	46
Figura 18. Mapa geológico da área de estudo, com a localização do Parque Ouro Fino.....	47
Figura 19. (a) Siltito aflorante no vale da drenagem e (b) siltito cinza, do Parque Ouro Fino.....	47
Figura 20. (a) Siltito maciço da base do afloramento. (b) Siltito maciço na base e acima, siltito apresentando pastilhamento.....	48
Figura 21. (a) Foto do siltito com seixo. (b) Detalhe do seixo de composição polimítica.....	48
Figura 22. Foto de um perfil do Parque Ouro Fino.....	49
Figura 23. Perfil esquemático do Parque Ouro Fino.....	49
Figura 25. (a) Contato erosivo entre o embasamento e a Fm. Aquidauana. (b) Detalhe de fragmento do embasamento entre os siltitos da base da Fm. Aquidauana.....	51
Figura 24. Mapa geológico simplificado do sul da folha SF-23-V-A-VI-3.....	50
Figura 26. (a) Siltitos argilosos laminados da Fm. Aquidauana. (b) Vista geral do afloramento.....	51
Figura 27. Perfil esquemático de Jacuí.....	52
Figura 28. Difratoograma da amostra L1.....	53
Figura 29. Difratoograma da amostra L1ALT.....	54
Figura 30. Difratoograma da amostra L2.....	55
Figura 31. Difratoograma da amostra L2ALT.....	55
Figura 32. Difratoograma da amostra L3.....	56
Figura 33. Difratoograma da amostra L4ALT.....	57
Figura 34. Difratoograma da amostra L5ALT.....	57
Figura 35. Difratoograma da amostra S2.....	58
Figura 36. Difratoograma da amostra J1.....	59
Figura 37. Síntese da mineralogia encontrada por DRX.....	59
Figura 38. Curvas de distribuição granulométrica das amostras.....	60
Figura 39. Curvas de distribuição granulométrica das misturas.....	63
Figura 40. Diagramas do tipo Hacker, com óxidos versus Al ₂ O ₃	70
Figura 41. Diagrama multielementar que ilustra o padrão de distribuição de ETR.....	71

Figura 42. Diagrama (Na ₂ O+CaO)-Al ₂ O ₃ -K ₂ O mostrando os trends de intemperismo.	72
Figura 43. Diagrama discriminante de proveniência de suítes areníticas-argilíticas.	73
Figura 44. Difratograma comparativo das amostras totais de L1 e L3.	74
Figura 45. Gráfico das concentrações de H ⁺	76
Figura 46. Ilustração esquemática da reação em estado sólido inicial entre A e B.	79
Figura 47. Esquema dos grãos em estágios sucessivos na sinterização.	79
Figura 48. Curvas de gresificação das massas.	80
Figura 49. Módulo de Ruptura à Flexão versus Temperatura.	82
Figura 50. Valores de Carga de Ruptura nas diferentes temperaturas de queima.	82
Figura 51. Valores de Perda ao Fogo versus Temperatura.	83

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1. Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação.	39
Quadro 2. Fotomicrografias das amostras L1 e L2.	65
Quadro 3. Fotomicrografias das amostras L1, L2 e L3.	66
Quadro 4. Fotomicrografias da amostra J1.	68

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Siglas das amostras utilizadas no presente estudo.	15
Tabela 2. Classificação de solos segundo faixas de pH.	29
Tabela 3. Classificação dos argilominerais segundo a combinação de tetraedros e octaedros.	32
Tabela 4. Classificação dos principais filossilicatos.	34
Tabela 5. Efeitos de alguns tratamentos diagnósticos (DRX).	36
Tabela 6. Tipologia de placas cerâmicas quanto a absorção de água, carga e módulo de ruptura.	42
Tabela 7. Peso de partículas retidas e passantes em malhas ABNT de 100 a 500 mesh e respectivas porcentagens retida, retida acumulada e passante.	61
Tabela 8. Distribuição granulométrica das misturas LM, mistura hipotética 1 e mistura hipotética 2.	62
Tabela 9. Dados geoquímicos calculados para as misturas, a partir dos dados das amostras puras.	63
Tabela 10. Resultados de umidade natural, carbono orgânico, capacidade de troca de cátions e superfície específica.	74
Tabela 11. Resultados referentes às medidas de pH.	75
Tabela 12. Umidade corrigida das massas, densidade após prensagem e secagem dos corpos-de-prova e retração linear de secagem.	77
Tabela 13. Resultados dos ensaios de corpos-de-prova a diversas temperaturas de queima.	78
Tabela 14. Análises químicas de elementos maiores.	92
Tabela 15. Análises químicas de elementos terras raras.	92
Tabela 16. Análises químicas de elementos traço.	93
Tabela 17. Análises químicas de elementos traço.	93

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

As matérias-primas selecionadas para esta pesquisa provêm de três localidades diferentes distribuídas entre São Paulo (Mina Tabajara – Limeira e Parque Ouro Fino – Sorocaba) e sul de Minas Gerais (afloramento em corte de estrada – Jacuí) e estão inseridas no contexto geológico do Grupo Itararé/Formação Aquidauana, Permo-Carbonífero da Bacia do Paraná.

A Mina Tabajara localiza-se na região de Limeira (SP) dentro do raio de abrangência do pólo cerâmico de Santa Gertrudes e fornece matéria-prima a algumas indústrias de cerâmica estrutural e de revestimento da região, neste último para composição de massas. Na Mina são encontrados, basicamente, três tipos de materiais que são misturados segundo uma formulação, elaborada a partir de tentativas e erros com base na experiência dos ceramistas, fato este que despertou interesse quanto aos parâmetros que influenciam e/ou controlam a mistura.

A matéria-prima da Mina é constituída basicamente por argilitos e argilitos siltosos avermelhados do Grupo Itararé, e é diferente da matéria-prima comumente utilizada no pólo de Santa Gertrudes, que é considerado atualmente o maior do país no segmento de revestimento cerâmico e que chega a ocupar inclusive uma posição de destaque no cenário internacional (ZANARDO, 2003; PRADO, 2007; ROCHA, 2007; CABRAL JUNIOR, 2008; ROVERI, 2010).

Nos últimos anos este referido pólo tem evoluído muito em qualidade, tendo as indústrias investido em modernos equipamentos e técnicas avançadas. O progresso do pólo atraiu novas indústrias aumentando a produtividade e a competitividade entre elas. Com o aumento da produção, os produtores começam a inserir produtos no mercado externo induzindo o lançamento de produtos diferenciados e de melhor qualidade.

Por outro lado, poucos investimentos são feitos para se conhecer a matéria-prima em si, principalmente por falta de conhecimentos básicos técnico-científicos, além de planejamento adequado a longo prazo. Esta situação acarreta uma série de problemas quanto à garantia de qualidade dos produtos, que por vezes, sofrem variações inesperadas nas propriedades devido a alterações nas características físicas e químicas das matérias-primas utilizadas, resultando em perdas significativas durante o processo cerâmico.

Outro problema normalmente enfrentado pelas indústrias do pólo é a total incerteza quando da locação de novas jazidas, principalmente pela inexistência de mapas geológicos detalhados, bem como da caracterização geológica e tecnológica das jazidas existentes.

A necessidade de modificações no modelo existente tem levado algumas indústrias a abrirem filiais e pesquisar matérias-primas em outras regiões do país, onde as matérias-primas podem diferir significativamente daquelas da Formação Corumbataí, que comumente são utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes.

No Parque Ouro Fino, localizado na cidade de Sorocaba (SP), afloram siltitos de coloração cinza pouco alterados, também pertencentes ao Grupo Itararé. A matéria-prima encontrada no parque é diferente, sendo representativa de ambiente redutor e aqui apresentada para efeito de comparação. Não foram realizados especificamente os ensaios cerâmicos devido a quantidade insuficiente de amostra. Inclusive a matéria-prima é inviável para a indústria cerâmica, devido ao fato de ocorrer dentro dos limites de um parque, porém, este tipo de material pode ocorrer em outros lugares, passando a gerar interesse localmente.

Ao sul de Minas Gerais, próximo à cidade de Jacuí, afloram argilitos siltosos avermelhados da Formação Aquidauana (cronocorrelata ao Grupo Itararé) que representam grande potencial como matéria-prima para cerâmica na região em que se encontram.

Na região de Passos e São Sebastião do Paraíso, sul/sudoeste do Estado de Minas Gerais, a produção de cerâmica estrutural está em franca decadência, em função das restrições ambientais que dificultam ou impossibilitam a obtenção de matérias-primas nas zonas de várzeas, qualidade da matéria-prima e conhecimento tecnológico (ZANARDO, 2003). Esta constatação motivou o estudo dos argilitos presentes na base da Formação Aquidauana, buscando verificar a viabilidade de uso deste material na fabricação de produtos cerâmicos.

O setor de cerâmica estrutural, atualmente, inicia mudanças a partir de máquinas modernas adaptando as matérias-primas em uso, dessa forma o conhecimento das mesmas é importante para produzir em maior quantidade e qualidade, assim como auxiliar na preparação das massas.

2. OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo principal aprofundar os conhecimentos sobre matérias-primas cerâmicas em uso em amostras do Grupo Itararé/ Formação Aquidauana, através da determinação das características químicas, físicas, mineralógicas, cerâmicas, métodos de controle, petrografia e a influência de fatores intempéricos. A escolha dos materiais foi baseada na caracterização de rochas que apresentem potencial como aditivo ou matéria-prima cerâmica, preferencialmente em áreas próximas a centros de produção cerâmica (por exemplo ao pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP, pólo cerâmico de Itu/Jundiaí – SP ou ao centro de produção cerâmica de Andradas – MG).

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é representada por três locais, sendo dois deles localizados no estado de São Paulo (Mina Tabajara – Limeira; Parque Ouro Fino – Sorocaba), e um ao sul do estado de Minas Gerais (cidade de Jacuí). Na Figura 1 é possível observar a localização dos pontos amostrados dentro do contexto de ocorrência das rochas do Grupo Itararé/Formação Aquidauana.

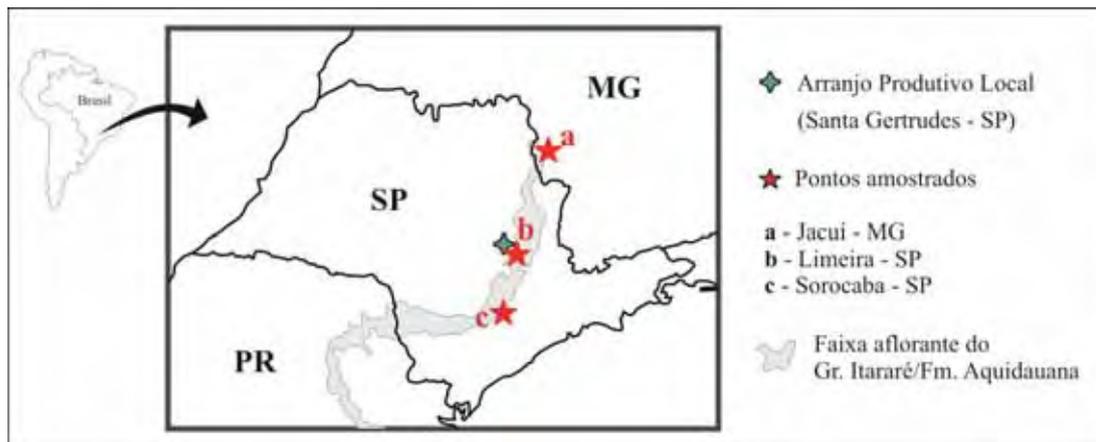


Figura 1. Mapa da região sudeste do Brasil com a faixa aflorante de rochas do Gr. Itararé/Fm. Aquidauana (adaptado de BORGHETTI et al., 2004) e destaque para os pontos amostrados.

A Mina Tabajara (coordenadas UTM 7.507.335N/268.493E) está localizada no Município de Limeira (SP), dentro dos limites do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, a cerca de 15 km do centro de Limeira e a 35 km de Rio Claro. A região possui um bom sistema viário e o acesso à área pode ser feito através da Rodovia Washington Luiz (BR-364) ou Rodovia Constantine Peruchi (SP-316), que ligam as cidades de Rio Claro, Santa Gertrudes e Cordeirópolis.

O Parque Ouro Fino localiza-se na cidade de Sorocaba (Rua Alexandre Caldini, número 110) e as principais vias de acesso são pela Rodovia Raposo Tavares (SP-270) e Rodovia Senador José Ermirio de Moraes (SP-075).

O afloramento estudado ao sul de Minas Gerais encontra-se na estrada MG-265 que liga a cidade de Jacuí a São Sebastião do Paraíso, a cerca de 10 km da cidade de Jacuí, sob as coordenadas UTM 7.679.069N/313.071E.

4. MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO

Neste capítulo são apresentados os métodos e etapas de trabalho aplicados neste estudo e a seguir é apresentado um fluxograma que resume todos eles, juntamente com as amostras codificadas (siglas e símbolos).

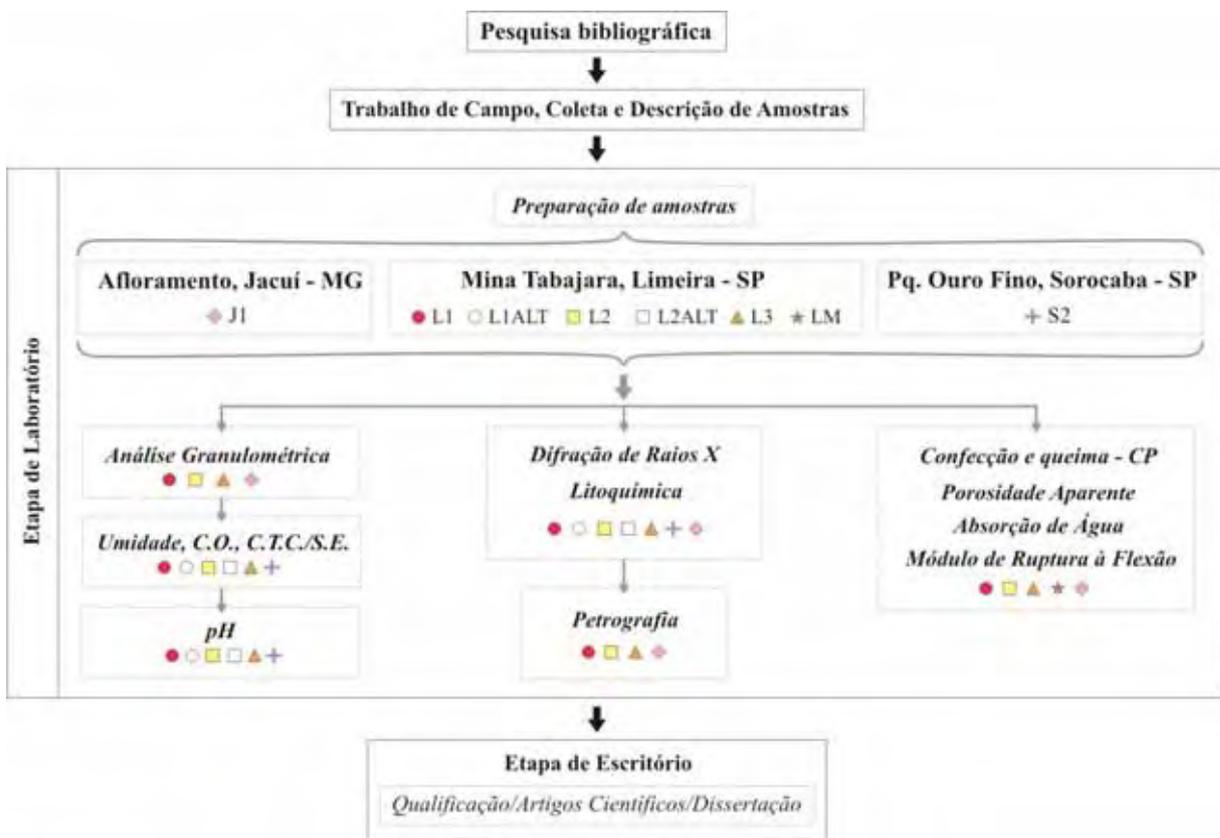


Figura 2. Fluxograma com os métodos e etapas de trabalho aplicados neste estudo.

4.1 Pesquisa Bibliográfica

Compreendeu o levantamento e coleta de documentação básica, análise e integração dos dados existentes sobre as matérias-primas cerâmicas e estudos sobre as unidades geológicas dos pontos amostrados. A aplicação tecnológica de minerais industriais e matérias-primas cerâmicas regionais é tratada na literatura principalmente por dissertações, artigos e teses do DPM/IGCE/UNESP, LaRC/DEMa/UFSCar, POLI/USP, IGc/USP, LabMat/UFSC, entre outras instituições. Como base para entendimento dos resultados dos ensaios cerâmicos e minerais destaca-se bibliografia proveniente do Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC/España), Universidad Complutense de Madrid (UCM/ España), CETEM/RJ e Instituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (ISTEC/Italia).

4.2 Trabalho de Campo, Coleta e Descrição de Amostras

Os trabalhos de campo realizados visaram a coleta de dados referentes aos tipos de materiais encontrados (forma de ocorrência, natureza deste, quantidade disponível, estruturas presentes, etc.) nos pontos estudados e a coleta de amostras representativas dos perfis para os ensaios de laboratório.

No caso específico da Mina Tabajara, por estar em atividade, foi feito um levantamento referente à configuração atual da cava (formato, dimensões, modo de extração, etc.).

4.3 Etapa de Laboratório

4.3.1 Preparação de amostras

As amostras previamente coletadas em campo foram desagregadas, quarteadas e secas em estufa a 80°C e posteriormente moídas em moinho de martelo (marca Servitech) até granulometria passante em peneira ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) malha 32. O quarteamento visou a homogeneização do material coletado, para que o mesmo fosse o melhor representativo possível da situação encontrada no local.

As amostras foram codificadas segundo a localização, “L” para as de Limeira, “S” para as de Sorocaba e “J” para a de Jacuí (Tabela 1). Dentre as amostras coletadas na Mina Tabajara foi possível distinguir as que apresentavam-se em um estágio de alteração mais evoluído e para estas foi utilizada a sigla “ALT”.

Tabela 1. Siglas das amostras utilizadas no presente estudo.

Localidade	Sigla	Posição no perfil
	L1 e L1ALT	Base
Mina Tabajara	L2 e L2ALT	Porção intermediária
(Limeira - SP)	L3	Porção intermediária
	L4ALT e L5ALT	Topo
Parque Ouro Fino	S1	Base
(Sorocaba - SP)	S2	Porção intermediária
Jacuí (MG)	J1	Base

4.3.2 Análise Granulométrica

As amostras, depois da moagem em moinho de martelo munido de peneira de 1mm, foram peneiradas via úmida, utilizando peneiras ABNT #100, #140, #200, #230, #270, #325,

#400 e #500, cujas aberturas correspondem, respectivamente, a 150 μm , 106 μm , 75 μm , 63 μm , 53 μm , 45 μm , 38 μm e 29 μm . A fração menor que 29 μm foi assumida como toda a massa retida no fundo.

Foram determinados: o peso de sólidos retido, a porcentagem retida em cada peneira em relação ao peso seco, a porcentagem retida acumulada e a porcentagem passante.

4.3.3 Umidade

Antes da secagem em estufa à 60°C foi realizada a determinação da umidade natural das amostras (recém coletadas em campo).

Para a obtenção dos corpos de prova foi determinada a umidade das amostras em balança de umidade (OHAUS), e depois desta ser corrigida para 8,5% as massas foram granuladas fazendo-as passar por peneira de abertura de 2 mm. Depois os materiais foram acondicionados em sacos plásticos fechados com o mínimo de ar e estocados por 24 horas para homogeneização.

4.3.4 Potencial Hidrogeniônico

O pH foi determinado usando um pHmetro portátil que é constituído por um eletrodo acoplado a um potenciômetro. O medidor de pH é um milivoltímetro com uma escala que converte o valor de potencial do eletrodo em unidades de pH. Este tipo de eletrodo é conhecido como eletrodo de vidro, que na verdade, é um eletrodo do tipo "íon seletivo".

Matematicamente, o "p" equivale ao simétrico do logaritmo (cologaritmo) de base 10 da atividade dos íons a que se refere. Para íons de H^+ então:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{a}_{\text{H}^+}] \quad [1]$$

Onde, pH: potencial hidrogeniônico; a_{H^+} : atividade em mol dm^{-3} .

O pH das amostras foi determinado em água, cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl_2), na proporção 1:5 (1 parte de amostra para 5 partes de solução). Para este ensaio foi utilizada água de osmose com pH entre 5,3 e 5,5. As soluções foram agitadas durante uma hora e a leitura tomada depois de 60s (JACKSON, 1967).

4.3.5 Carbono Orgânico

A determinação de carbono orgânico foi realizada seguindo a metodologia de Jackson (1967). No caso dos ensaios realizados foram utilizados, para cada 0,500 g de amostra, 5 ml de dicromato de potássio 0,51 N, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, 5 ml de H₃PO₄ e 5 gotas de difenilamina. Neste tipo de ensaio ocorrem reações de oxidação da matéria orgânica com dicromato, na presença de ácido sulfúrico, onde o excesso de dicromato é titulado com solução ferrosa.

O cálculo de carbono orgânico foi feito seguindo a equação dois.

$$\mathbf{C.O. = [0,003*(B-A)*N]*(100/P)} \quad \mathbf{[2]}$$

Onde, C.O.: carbono orgânico (%); B: volume da solução ferrosa utilizada para titular o branco (ml); A: volume de solução ferrosa gasto na amostra (ml); P: peso da amostra seca a 100°C (g); N: normalidade da solução ferrosa calculada a partir do volume médio consumido nos brancos (N).

4.3.6 Capacidade de Troca de Cátions e Superfície Específica

A determinação da capacidade de troca de cátions foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno (CHEN et al., 1974). Para cada 1 g de amostra, foi utilizado o azul de metileno hidratado de concentração 14,175 meq/L (concentração do azul de metileno hidratado – 5,3 g/L que dividido por seu respectivo peso molecular é igual a 373,9 g/mol).

A capacidade de troca de cátions foi calculada a partir da equação três e a superfície específica a partir da equação quatro.

$$\mathbf{C.T.C. = V*C*100/P} \quad \mathbf{[3]}$$

Onde, C.T.C.: capacidade de troca de cátions (meq/100g); V: volume de solução de azul de metileno (ml); C: concentração do azul de metileno (g/l); P: peso da amostra seca (g).

$$\mathbf{S.E. = 3,67*V/P} \quad \mathbf{[4]}$$

Onde, S.E.: superfície específica (m²/g); V: volume da solução de azul de metileno gasto (ml); P: peso da amostra seca (g) e 3,67 uma constante que leva em consideração a área da molécula de azul de metileno.

4.3.7 *Análise Mineralógica por Difração de Raios X*

As análises mineralógicas por Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em difratômetro marca Siemens D 5000, medidas com radiação de Cu ($WL= 1,542\text{\AA}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1s por cada passo de $0,05^\circ$.

As análises foram realizadas em quatro condições, sendo: análise da amostra total; da fração fina natural; da fração fina glicolada; e da fração fina queimada.

As amostras L2, L2ALT e L3 flocularam (precipitação das partículas em suspensão) rapidamente quando colocadas em água, portanto para a obtenção da fração fina destas amostras foi necessária uma lavagem prévia à retirada da suspensão ($<2\mu$) com pipeta pasteur. A qual foi colocada em repouso para decantar (por dois dias) e depositar a argila na lâmina.

As amostras L1 e L1ALT não flocularam, ao contrário das outras. Portanto não foi necessário realizar a lavagem destas, antes destas serem colocadas em repouso, também por dois dias.

4.3.8 *Análises Químicas*

Nesta etapa foram realizadas as análises químicas das amostras pela “ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD” no Canadá. Foram determinados os elementos maiores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5), elementos-traço (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn) e terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e os resultados encontram-se no Apêndice 1.

Os elementos maiores e alguns elementos-traço (Método 4A) foram determinados a partir de amostras de 0,2g analisadas através de Espectrometria de Emissão Atômica Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-AES) com fusão de metaborato/ tetraborato de lítio e digestão com ácido nítrico diluído. A perda ao fogo (LOI, Loss on ignition) foi medida por diferença de peso após combustão a 1000°C . Os elementos terras-raras e os refratários (Método 4B) foram determinados por Espectrômetro de Massa Acoplado a Plasma Indutivo (ICP-MS), também com amostras de 0,2g, fusão de metaborato/ tetraborato de lítio e digestão com ácido nítrico diluído. Além disso, uma parte separada de 0,5g foi digerida em água régia a 95°C e analisada através de ICP-MS, a fim de determinar alguns metais preciosos e de base (Método 1DX).

4.3.9 Petrografia

As frações retidas nas peneiras ABNT foram analisadas através de petrografia em microscópio óptico Zeiss com câmera digital Canon acoplada, pertencente ao Departamento de Petrologia e Metalogenia da Unesp de Rio Claro. Foi utilizada a técnica de preparação da lâmina com líquido de imersão (com índice de refração de 1,542).

As amostras foram analisadas em microscópio óptico à luz transmitida, em aumentos de 250X até 500X. Esse estudo teve por finalidade a identificação das fases minerais transparentes e opacas em termos de suas composições e estruturas. As porções que destacaram alguma feição importante foram fotomicrografadas, tanto a polaróides paralelos como cruzados.

4.3.10 Confeção e queima dos corpos-de-prova

Para os ensaios cerâmicos inicialmente foi selecionada a matéria-prima da Mina Tabajara, uma vez que esta está ativa e sua matéria-prima tem sido utilizada na composição de massas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes. Posteriormente foi selecionada também a matéria-prima de Jacuí devido sua semelhança granulométrica e mineralógica com a anterior.

Os corpos-de-prova (CP) foram confeccionados em Prensa Hidráulica Servitech (30T, Modelo CT320) em moldes de 10 cm x 5 cm (via seca). Para cada temperatura de queima foram confeccionados 5 CP de cada massa, num total de 100 CP. Essas massas foram preparadas a partir das amostras puras e de uma mistura. A composição da mistura é de 70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3, a mesma fornecida pela Mina Tabajara às indústrias.

Adotou-se o método de fixação de propriedades para comparação de outras variáveis de interesse, onde foram escolhidas a densidade ($\pm 2 \text{ g/cm}^3$) e umidade ($\pm 8,5\%$) como parâmetros constantes, portanto foram utilizadas diferentes pressões para cada tipo de amostra. Para os CP das amostras L1 e L3 foi utilizada uma pressão de 1373 N/cm^2 , para os da L2 1961 N/cm^2 , para os da mistura (LM) 1667 N/cm^2 e para os da J2 1868 N/cm^2 , isso porque a distribuição granulométrica das amostras varia e influencia diretamente a pressão necessária para a prensagem dos CP.

Foram realizadas quatro queimas em forno de queima rápida marca MAITEC (com variação de temperatura programável), sendo definidas para este estudo quatro temperaturas: de 900°C , 1030°C , 1040°C e 1050°C , com taxas de aquecimento variadas em 6 patamares,

permanecendo na temperatura máxima por 2 minutos e resfriando naturalmente dentro do forno (Figura 3).

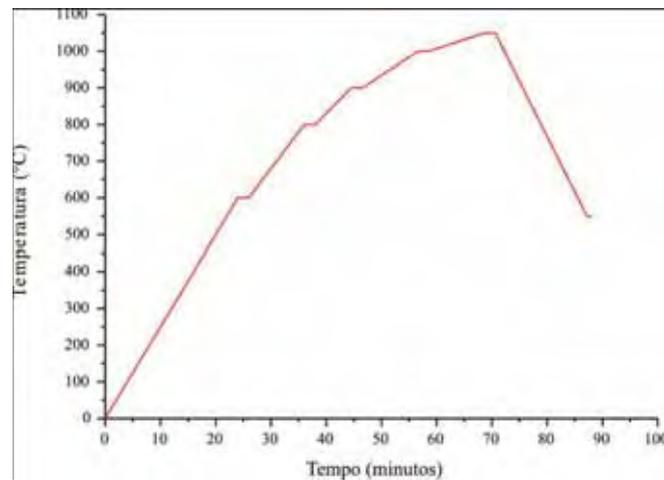


Figura 3. Exemplo de uma curva teórica de queima para CP submetidos a queima de 1050°C.

A temperatura de 900°C foi escolhida para o estudo do comportamento das massas, visando à confecção de peças para cerâmica estrutural (telhas) e as de 1030°C, 1040°C e 1050°C para a confecção de peças para cerâmica de revestimento.

Os CP foram analisados quanto à densidade aparente após prensagem, secagem e queima (equação cinco), à retração linear após prensagem, secagem e queima (equação seis) e perda ao fogo (equação sete), sendo que a secagem foi realizada em estufas Fanem a 100°C por 24 horas.

$$\rho_a = M/V_a \quad [5]$$

Onde, ρ_a : densidade aparente (g/cm^3); M: peso da massa (g); V_a : volume aparente do sólido (cm^3), neste caso, corpo prismático (paralelepípedo retangular), que equivale à multiplicação das variáveis comprimento, largura e espessura.

$$\text{R.L.} = [(C_f - C_i)/C_i] * 100 \quad [6]$$

Onde, R.L.: retração linear (%); C_i : comprimento inicial (cm); C_f : comprimento final (cm).

*Os cálculos da densidade geométrica e da retração linear foram realizados nos CP a cru (depois de prensados), a seco e queimados.

$$\mathbf{P.F. = [(Mq-Ms)/Ms]*100} \quad \mathbf{[7]}$$

Onde, P.F.: perda ao fogo (%); Ms: peso da massa seca (g); Mq: peso da massa queimada (g).

4.3.11 Porosidade Aparente

A porosidade aparente dos corpos de prova queimados foi calculada a partir dos pesos das massas úmidas, secas e imersas (equação oito). Para a obtenção do peso imerso foi utilizada uma balança hidrostática (balança e acessórios para medir peso imerso marca MARTE, modelo AS2000C), cujo funcionamento baseia-se no princípio de Arquimedes (força de impulsão exercida por líquidos sobre os corpos neles imersos).

$$\mathbf{P.A. = [(Mu-Mq)/(Mu-Mi)]*100} \quad \mathbf{[8]}$$

Onde, P.A.: porosidade aparente (%); Mu: peso da massa úmida (g); Ms: peso da massa seca (g); Mi: peso da massa imersa (g).

3.3.12 Absorção de Água

Para o ensaio de absorção de água os corpos-de-prova foram colocados em um recipiente com água, de maneira que esta os cobrisse totalmente. O nível da água foi mantido durante o ensaio e esta foi aquecida até a fervura, mantida em ebulição por 2 horas e deixada para esfriar naturalmente. A massa dos corpos-de-prova foi determinada antes e depois do processo e o cálculo da absorção pode ser observado na equação nove.

$$\mathbf{A.A. = [(Mu-Mq)/Mq]*100} \quad \mathbf{[9]}$$

Onde, A.A.: Absorção de água (%); Mu: peso da massa com água absorvida pelos poros; Mq: peso da massa queimada.

4.3.13 Módulo de Ruptura à Flexão

O ensaio de determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão foi realizado em um flexômetro da marca BP Engenharia. O ensaio consiste basicamente em colocar o corpo-de-prova sobre dois apoios em forma de cilindros e fixar um terceiro apoio, também em forma de cilindro, por cima e que vai exercer pressão sobre o corpo-de-prova. O

módulo de ruptura é definido pela leitura no aparelho vezes um fator que depende da distância entre os apoios e o peso que vai exercer a força, dividido pela espessura mínima ao quadrado na seção de ruptura (excluídas as bordas) vezes a largura na seção de ruptura. Segue na equação dez como é feito o cálculo do módulo de resistência à flexão.

$$\mathbf{M.R.F. = 1,5*CR/e^2} \qquad \mathbf{[10]}$$

Onde, M.R.F.: módulo de ruptura à flexão (kg/cm^2); CR: carga de ruptura (kgf); e: espessura (cm). *O resultado do módulo de ruptura à flexão é dado em Kgf/cm^2 sendo o valor dividido por 9,8 a fim de ser convertido em MPa.

4.4 Etapa de Escritório

Esta etapa consistiu no tratamento e interpretação dos dados obtidos em campo e laboratório, bem como a elaboração de mapas, figuras e tabelas para a presente dissertação.

Os mapas geológicos (baseados em PERROTTA et al., 2005) das áreas de estudo foram elaborados na suíte de programas ArcGis v9.2, desenvolvida pela ESRI. A utilização de programas tipo SIG (Sistema de Informação Geográfica) procura representar entidades reais de uma maneira versátil e integrada, na qual é possível a realização de pesquisas e análises espaciais de forma muito simples.

Além do ArcGis foram utilizados nesta etapa o Google Earth v5.1 (para a obtenção de imagens de satélite da área de estudo), Origin v8 (para a confecção de gráficos), o pacote de programas do Microsoft Office, o programa Minpet v2.02 (para tratamento dos dados geoquímicos) e a Suíte de Aplicativos Gráficos Corel Draw X3 (para a elaboração de figuras).

A interpretação dos difratogramas foi realizada no software X'Pert High Score Plus da Panalytical.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Contexto Geológico Regional

As áreas de estudo encontram-se inseridas no contexto da Bacia do Paraná, considerada uma bacia tipicamente intracratônica desenvolvida completamente sobre crosta continental, que foi originada como um golfo aberto para o Panthalassa e que com o tempo tornou-se uma depressão intracratônica aprisionada no interior do Gondwana (ZÁLAN et al., 1990; MILANI, 1992). É preenchida por aproximadamente 6.000 m de espessura de rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam do Neo-Ordoviciano ao Neo-Cretáceo (FÚLFARO e BJORNBERG, 1983; MILANI et al., 1994).

Estende-se pelos territórios brasileiro, uruguaio, paraguaio e argentino com uma área total de aproximadamente 1.600.000 mil km² (Figura 4). A bacia compreende a parte meridional do Brasil, abrangendo os territórios dos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Tem formato alongado na direção NNE-SSW, com aproximadamente 1.750 km de comprimento e largura média de 900 km.

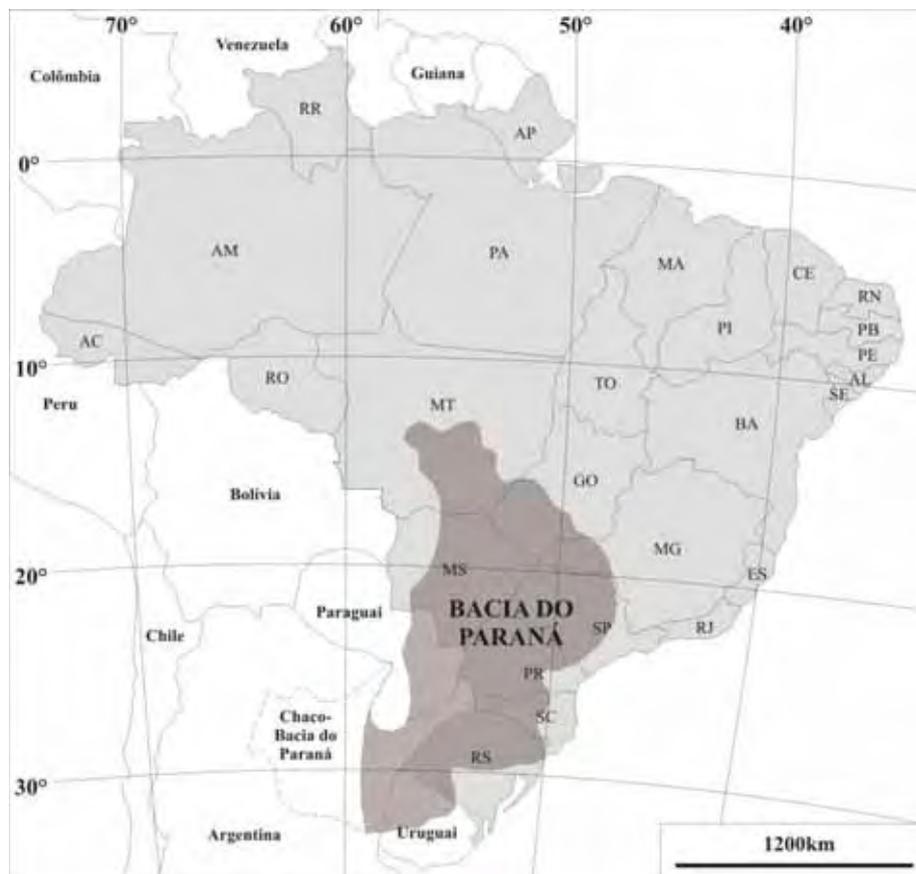


Figura 4. Mapa de localização da Bacia do Paraná (simplificado de ZÁLAN et al., 1990).

As rochas sedimentares e vulcânicas que compõem o quadro litoestratigráfico da Bacia do Paraná (Figura 5) podem ser agrupadas em seis grandes seqüências aloestratigráficas de segunda ordem ou superseqüências – na concepção de Vail et al., 1977 – divididas entre si por cinco discordâncias (MILANI et al., 1994; MILANI, 1997), que correspondem a períodos de não deposição e erosão ou por baixas taxas de sedimentação: Rio Ivaí (Caradociano-Landoveriano), Paraná (Lockoviano-Frasniano), Gondwana I (Westfaliano-Scythiano), Gondwana II (Anisiano-Noriano), Gondwana III (Neojurássico-Berriasiano) e Bauru (Aptiano-Maestrichtiano) (MILANI e RAMOS, 1998). As principais características de cada uma das seqüências por eles definidas são sintetizadas a seguir:

- *Rio Ivaí*: Do ponto de vista litoestratigráfico é representada pelo Grupo Rio Ivaí, composto pelas formações Alto Garças (conglomerados e arenitos conglomeráticos), Iapó (diamictitos) e Vila Maria (folhelhos e siltitos). Esta seqüência representa um ciclo de sedimentação transgressiva;
- *Paraná*: É formada pelo Grupo Paraná, composto pelas formações Furnas (arenitos brancos amarelados, caulínicos, com estratificações cruzadas) e Ponta Grossa (folhelhos sílticos, siltitos e arenitos). Representa um intervalo transgressivo-regressivo;
- *Gondwana I*: É constituída pelos grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, representando a seqüência mais espessa da Bacia do Paraná, de caráter transgressivo. O Grupo Itararé encontra-se subdividido nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba, interdigitadas com a Formação Aquidauana. Nessas unidades predominam rochas siliciclásticas grossas a finas. O Grupo Guatá é formado pelas formações Palermo e Rio Bonito (no Estado de São Paulo essas formações somadas são equivalentes à Formação Tatuí). O Grupo Passa Dois é formado pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (no Estado de São Paulo, a Formação Corumbataí é equivalente às formações Serra Alta, Teresina e parte da Formação Rio do Rasto, com a qual interdigita-se);
- *Gondwana II*: é representada pelas formações Pirambóia e Rosário do Sul (arenitos avermelhados e esbranquiçados, médios a finos, com estratificação cruzada);
- *Gondwana III*: é formada pelas formações Botucatu (arenitos eólicos) e Serra Geral (derrames basálticos e intrusivas associadas);
- *Bauru*: Formada pelos grupos Bauru e Caiuá. São representados por depósitos continentais areno-conglomeráticos, com seixos de diversas litologias, maciços ou com estratificação cruzada, ocorrendo também depósitos síltico-argilosos e carbonatos de caliche;

O Grupo Itararé/Formação Aquidauana corresponde à unidade litoestratigráfica de estudo e por este motivo, será detalhada a Sequência Gondwana I, do qual faz parte juntamente com outras unidades.

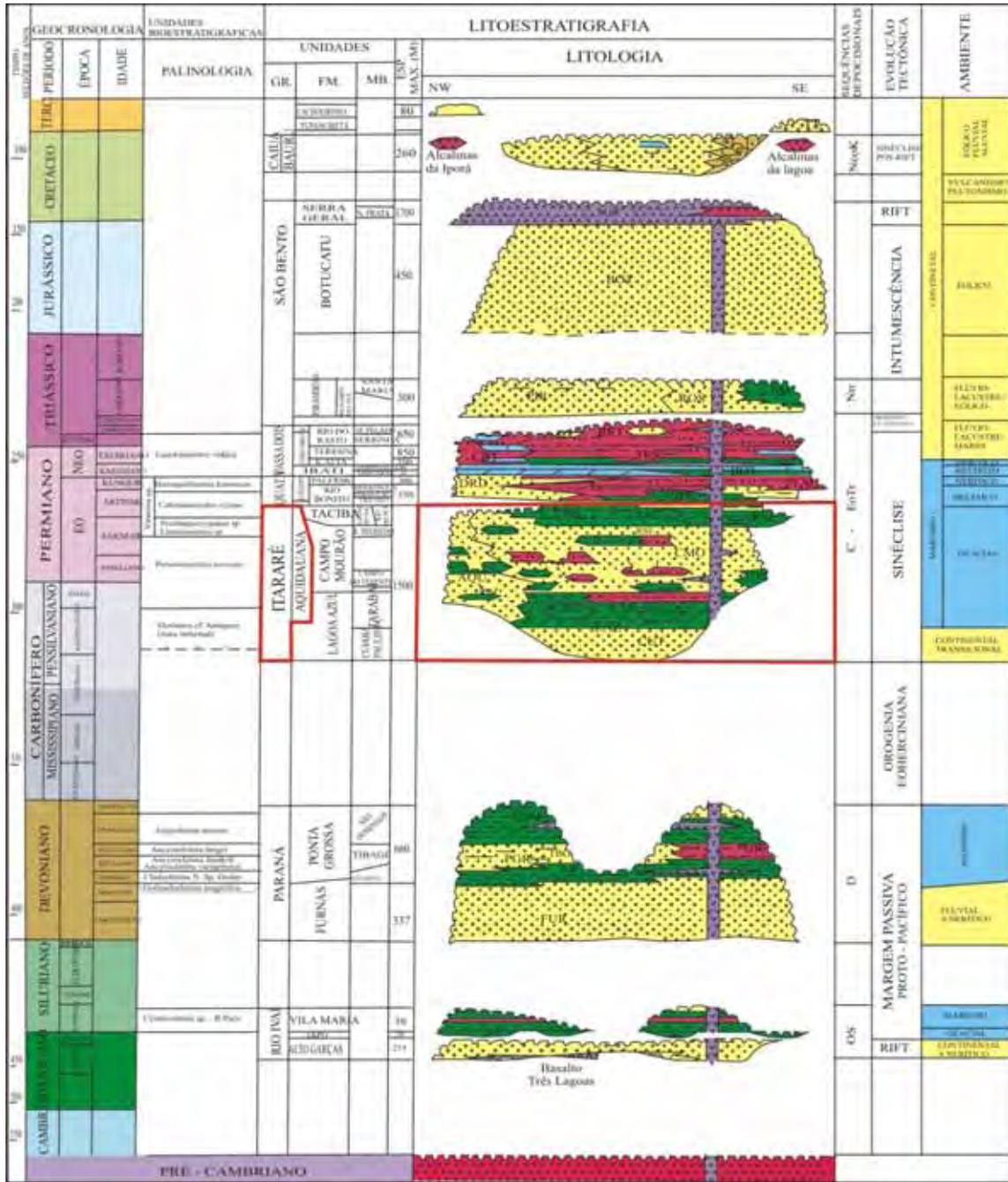


Figura 5. Quadro litoestratigráfico da Bacia do Paraná, segundo Milani et al. (1994), com destaque para a unidade litoestratigráfica de estudo.

5.1.1 Supersequência Gondwana I

A Supersequência Gondwana I sucedeu ao ápice das condições glaciais. A sedimentação foi retomada com o degelo (EYLES et al., 1993), e um intenso afluxo sedimentar então teve lugar, proveniente das áreas agora expostas. O degelo contribuiu com mecanismos de transporte e deposição em que fluxos de massa e ressedimentação foram muito importantes. O pacote diretamente ligado à fase de degelo da calota gondwânica, com 1.500 metros de espessura máxima e conhecido do ponto de vista litoestratigráfico como Grupo Itararé, é constituído predominantemente por diamictitos intercalados a arenitos, com elementos tanto glacioterrestres quanto glaciomarinhos.

De acordo com Milani e Ramos (1998), o pacote glaciogênico apoia-se em *onlap* de norte para sul sobre a discordância infra-Pensilvaniano, estendendo-se sobre áreas progressivamente mais amplas. Posteriormente o sentido regional de *onlap* das unidades sedimentares foi subitamente invertido, o padrão de norte para sul, dominante durante toda a sedimentação Itararé, é sucedido por uma distribuição em *onlap* de sul para norte quando da acumulação do Grupo Guatá e equivalentes.

Ainda segundo esses autores as condições de máximo paleobatimétrico para a Supersequência Gondwana I estão documentadas na Formação Palermo, ao início do Neopermiano. Acima, a seção regressiva (Grupo Passa Dois) foi acomodada por um ciclo de subsidência renovada do embasamento, culminando nos depósitos eólicos eotriássicos (formações Sanga do Cabral e Pirambóia).

Durante o Permiano Médio a Superior teve lugar uma progressiva e irreversível continentalização dos sistemas deposicionais na Bacia do Paraná, registrada na porção terminal da Supersequência Gondwana I (Formação Rio do Rasto).

5.1.2 Grupo Itararé/Formação Aquidauana

Schneider et al. (1974) descreveram o Grupo Itararé como uma sequência Permo-Carbonífera caracterizada por diamictitos e que apresenta influências glaciais em seus diferentes ambientes deposicionais, sendo dividido nas formações Aquidauana, Campo do Tenente, Mafra e Rio do Sul.

Alguns autores (COSIN et al., 1993; COSIN e SANTOS, 1994; MELO et al., 1997; GONÇALVES, 2000; CABRAL JUNIOR et al., 2001; BERNARDES, 2001;) apresentam as rochas do Grupo Itararé como matéria-prima, comumente chamada de taguá, para cerâmica no estado de São Paulo, citando entre outros os centros produtores de Tatuí-Sorocaba, Jundiáí,

Itu-Campinas, Mogi Guaçu-Itapira, Santa Gertrudes-Cordeirópolis, Tambaú-Vargem Grande do Sul. Com destaque para os ritmitos (varvitos) extraídos no município de Itu, uma das tradicionais regiões produtoras de cerâmica vermelha do país e, no segmento de cerâmica branca, destaque para as fábricas de sanitários e de isoladores elétricos de Jundiaí e Campinas.

Na região de Jacuí (MG) onde afloram siltitos e arenitos da Fm. Aquidauana, não existem indústrias cerâmicas, somente pequenas olarias familiares que carecem de estudos tecnológicos a respeito da matéria-prima. Já no Mato Grosso do Sul são conhecidas indústrias de cerâmica vermelha (tijolos, telhas e lajotas) e podem ser encontrados trabalhos (RODRIGUES, 1998; RODRIGUES e SALVETTI, 1999; SANTOS et al., 2003; SANTOS e SALVETTI, 2006) que mostram o potencial de rochas da Fm. Aquidauana na indústria cerâmica estrutural e de revestimento.

A Formação Aquidauana ocorre em Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e nordeste de São Paulo, enquanto as demais foram mapeadas em Santa Catarina e Paraná. É composta predominantemente por arenitos arcoseanos, diamictitos, siltitos argilosos a argilitos siltosos e localmente aparece na base brecha e conglomerado polimítico (ZANARDO, 2003). Vários autores admitem uma origem continental para os sedimentos da Formação Aquidauana, que corresponderiam a depósitos flúvio-lacustres com influência glacial.

A espessura da Fm. Aquidauana atinge um máximo de 300m entre Mococa e Santa Rita do Viterbo, perfaz 260m entre São Benedito das Areias e Cássia dos Coqueiros, em Capetinga reduz-se para 50m. Para o sul rumo ao vale do médio Piracicaba, a Formação Aquidauana interdigita-se com o Grupo Itararé (SOARES e LANDIM, 1973).

A Formação Campo do Tenente apresenta argilitos castanho-avermelhados com laminação plano-paralela; secundariamente, aparecem ritmitos e diamictitos de matriz arenosa. Tommasi e Roncaratti (1970) atribuem aos depósitos desta formação influência glacial (diamictitos e partículas/pavimentos estriados), e origem lacustre em ambiente oxidante para as porções argilosas.

A Formação Mafra é composta predominantemente por arenitos esbranquiçados, amarelados e vermelhos, de granulometria variada e bem selecionada. Apresenta ainda diamictitos, conglomerados, ritmitos, argilitos e argilitos várvidos. É considerada como depositada em ambientes marinhos e continentais, com influência glacial devido à grande quantidade de diamictitos.

Folhelhos, argilitos, folhelhos várvidos, ritmitos, arenitos finos e diamictitos ocorrem na Formação Rio do Sul, sendo considerados depósitos essencialmente marinhos. Os argilitos

e folhelhos várvidos da porção basal caracterizam depósitos originados abaixo do nível de base de ondas de tempestade.

França e Potter (1988), a partir da análise estratigráfica e paleoambiental do Grupo Itararé (dados de poços), propuseram uma nova subdivisão para o mesmo. Na concepção litocronoestratigráfica de França e Potter (1988), o Grupo Itararé (Neocarbonífero a Eopermiano) é constituído de três grandes ciclos de afinamento ascendente, da base para o topo denominados respectivamente de formações Lagoa Azul (membros Cuiabá Paulista e Tarabai), Campo Mourão (Membro Lontras na porção superior) e Taciba (Rio Segredo, Chapéu do Sol e Rio do Sul) (Figura 6).

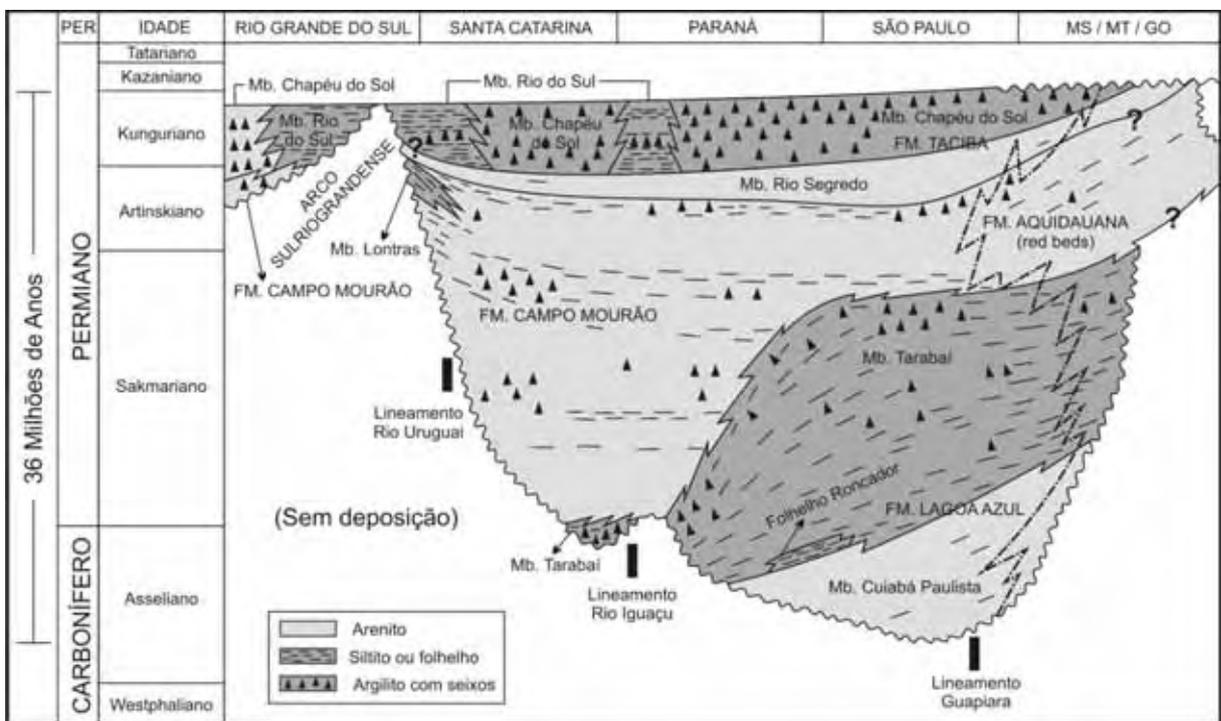


Figura 6. Seção estratigráfica do Grupo Itararé (simplificada de FRANÇA e POTTER, 1988).

França e Potter (1988) incluíram a camada denominada “Folhelho Lontras” na porção superior da Fm. Campo Mourão (~Fm. Mafra), enquanto que Schneider et al. (1974) englobam esta na base da Fm. Rio do Sul (~Fm. Taciba). Essa modificação permitiu a França e Potter (op. cit.) definirem a ocorrência dos três grandes ciclos de granodecrescência ascendente.

Para Zálan et al. (1990), o soterramento do Grupo Itararé está relacionado com a segunda fase de subsidência da bacia (Permo-Carbonífero), que por sua vez é atribuída à sobrecarga das geleiras continentais, seguida do peso dos sedimentos depositados.

Com relação à idade do Grupo Itararé, estudos bioestratigráficos posicionam a sedimentação no intervalo Stephaniano-Kunguriano (DAEMON e QUADROS, 1970; FRANÇA e POTTER, 1988), e mais recentemente Westfaliano-Artinskiano (MILANI et al., 1994).

5.2 Potencial Hidrogeniônico

O pH (potencial hidrogeniônico) é uma forma de expressar a concentração de íons H^+ em uma solução em equilíbrio com uma amostra e a habilidade que os componentes sólidos (no caso os argilominerais) tem em fixar H^+ ou OH^- causa mudanças no pH.

Segundo a versão de 1992 da French Référentiel Pédologique (BAIZE, 1993) é sugerida a seguinte nomenclatura (para concentração 1:2,5, respectivamente de g de amostra para ml de água ou KCl):

Tabela 2. Classificação de solos segundo faixas de pH.

pH abaixo de 3,5	hiperácido
pH entre 3,5 e 4,2	muito ácido
pH entre 4,2 e 5	ácido
pH entre 5 e 6,5	fracamente ácido
pH entre 6,5 e 7,5	neutro
pH entre 7,5 e 8,7	básico
pH acima de 8,7	muito básico

A síntese sobre pH, a seguir apresentada, foi retirada de Russel (1994) e serve como base para entender as reações que ocorrem nas soluções, para tanto, é necessário entender o termo hidrólise, que oriunda da definição de Arrhenius de ácidos e bases. A palavra significa “quebra pela água”. A hidrólise é uma reação entre um ânion relacionado a ácido fraco ou um cátion proveniente da base fraca e a água, com fornecimento de íons OH^- ou H^+ para a solução.

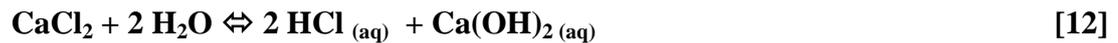
A hidrólise pode ser considerada como sendo um distúrbio do equilíbrio da autodissociação da água. Assim a hidrólise de um ânion A^- , de um ácido fraco pode ser considerada como composta de duas etapas: a primeira é a combinação de um ânion com íons H^+ provenientes da dissociação da água, $[A^- (aq) + H^+ (aq) \Leftrightarrow HA (aq)]$ e a segunda, o

deslocamento do equilíbrio da água para repor parte dos íons H^+ perdidos, [$H_2O \rightleftharpoons H^+ (aq) + OH^- (aq)$].

Estas duas mudanças ocorrem simultaneamente, de tal maneira que o resultado final é apresentado pela soma das duas equações, [$A^- (aq) + H_2O \rightleftharpoons HA (aq) + OH^- (aq)$].

Quando o equilíbrio da água é perturbado, a igualdade [$H^+] = [OH^-]$ da água pura é destruída de tal maneira que a solução deixa de ser neutra. A hidrólise de um cátion tende a diminuir o pH da solução, e a hidrólise de um ânion tende a aumentar o pH.

Quando um sal se dissolve em água, a solução resultante pode ser ácida, básica ou neutra, dependendo da natureza do sal. Se for um sal de um ácido forte e de uma base forte, a solução é neutra. Isso vale, por exemplo, para as seguintes reações, onde os íons Ca^{++} , K^+ e Cl^- não hidrolisam:



Portanto sendo utilizada, nestes casos, a reação de autoionização da água:



O equilíbrio em água (pH da água) por si só não leva em conta todos os íons ácidos (prótons e íons de alumínio) que são fixados pelos complexos de argila e matéria orgânica através da capacidade de troca.

Por outro lado esses íons ácidos fixados, que representam o efetivo potencial de acidez, podem ser deslocados por troca com íons K^+ em uma solução de KCl por exemplo. Geralmente é observado que o pH em KCl é menor que o pH em água, portanto o ΔpH pode ser tomado como o pH em água menos o pH em KCl.

5.3 Mineralogia

O termo “argila” é utilizado com vários sentidos e não tem uma definição precisa e concreta em termos de composição química, mineralogia e origem. Normalmente a palavra “argila” vem sendo utilizada em referência a três aspectos diferentes: tamanho de partícula, tipo de mineral e tipo de rocha (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995 e SÁNCHEZ-MUNÓZ & CASTELLÓ, 2003). Para tanto foram criados comitês internacionais, que ficaram

responsáveis pela definição e nomenclatura dos termos argila (clay) e minerais de argila (clay minerals).

O termo “argila” refere-se a um material natural composto principalmente por minerais de granulometria fina, de comportamento plástico com conteúdos apropriados de água, e que apresenta resistência mecânica quando seco ou queimado (MURAD & WAGNER, 1998). Todavia esta definição não leva em conta o tamanho de partícula limite como característica classificatória e sua relação com algum tipo de rocha. Portanto, para petrólogos e pedólogos o tamanho limite que define o termo é 2 μm , para os sedimentólogos o limite deveria ser 4 μm e para os químicos de colóides 1 μm (sendo argila o conjunto de materiais cujo tamanho é inferior a este valor).

Ainda do ponto de vista petrológico (WORRAL, 1986), argila é uma rocha de granulometria fina (argilito ou siltito), constituída fundamentalmente por minerais de argila, quartzo, feldspatos alcalinos, carbonatos, hematita, sais solúveis, etc. Esta definição contrasta com a de Murad & Wagner (1998) que é baseada essencialmente em propriedades físicas, constituindo uma definição cerâmica da argila.

O termo “minerais de argila” se refere a minerais principalmente do grupo dos filossilicatos e a minerais que dão plasticidade a argila, apresentando resistência mecânica após secagem ou queima. Porém nem todas as fases associadas que constituem filossilicatos, como cloritas e micas, conferem plasticidade aos materiais (BAILEY, 1980).

Neste trabalho será utilizada a classificação e nomenclatura segundo Velde (1995) e Klein (2002) que abrange a estrutura cristalográfica dos minerais de argila e as famílias minerais, determinadas pelas substituições químicas nas estruturas.

5.3.1 Estrutura cristalográfica dos filossilicatos como principais minerais de argila

As argilas são englobadas na classe dos filossilicatos por apresentarem, na maioria dos casos, os grãos estruturados por empilhamento de folhas.

A estrutura dos filossilicatos se dá pela interligação de poliedros constituídos por íons de oxigênio e silício. Devido à geometria orbital das ligações e ao tamanho iônico, quatro íons de oxigênio se ligam a um íon de silício, resultando nos chamados tetraedros ($[\text{SiO}_4]$), cuja característica marcante é a interligação através do compartilhamento de oxigênios. Os oxigênios são compartilhados entre os tetraedros nas direções x-y (ou direções cristalográficas a-b) e z, portanto somente uma parte de suas cargas é compensada dentro da coordenação de

poliedros. Estas ligações nas direções x-y é que conferem aos filossilicatos a estruturação na forma de folhas.

Íons de alumínio, magnésio e ferro, por razões de coordenação, direções orbitais e tamanho iônico, formam poliedros com seis oxigênios das hidroxilas ao invés de quatro como na estrutura tetraédrica do silício. Estes poliedros de coordenação seis são chamados de octaedros e o número de ligações pode variar entre dois e três, por exemplo os sítios octaédricos podem ser preenchidos por três íons de Mg^{2+} ou por dois íons Al^{3+} . Quando três íons estão presentes a estrutura é chamada de trioctaédrica (brucita $[Mg(OH)_2]$) e quando somente dois estão presentes é chamada dioctaédrica (gibbsita $[Al(OH)_3]$), sendo que estes dois tipos de ocupações são importantes para a classificação dos argilominerais.

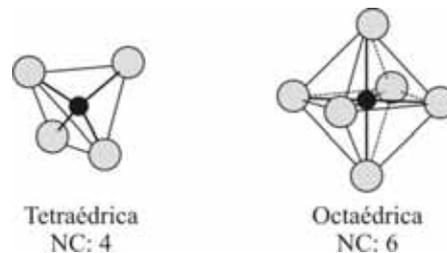


Figura 7 - Números de coordenação 4 e 6 e os respectivos poliedros (CHVÁTAL, 1999).

Os argilominerais são formados então pela interligação das camadas formadas pelas unidades tetraédricas e octaédricas (Figuras 7 e 8). A ligação dessas camadas se dá pelo compartilhamento de oxigênios das unidades octaédricas com as tetraédricas. Estas unidades, quando interligadas, apresentam espessuras constantes que são chamadas de distâncias interplanares fundamentais e que resultam na classificação apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos argilominerais segundo a combinação de tetraedros (T) e octaedros (O).

Combinação T e O	Estrutura	Distância interplanar
T-O	1:1	7Å
T-O-T	2:1	10Å – 14Å
T-O-T-O	2:1+1	14Å

O uso das distâncias interplanares basais é fundamental na identificação das espécies de argilominerais e a identificação do caráter tri- ou dioctaédrico geralmente é feita observando-se a reflexão 060 (DRX) que dá um pico próximo a 1,50Å para os minerais dioctaédricos e próximo a 1,53-1,54Å para os minerais trioctaédricos.

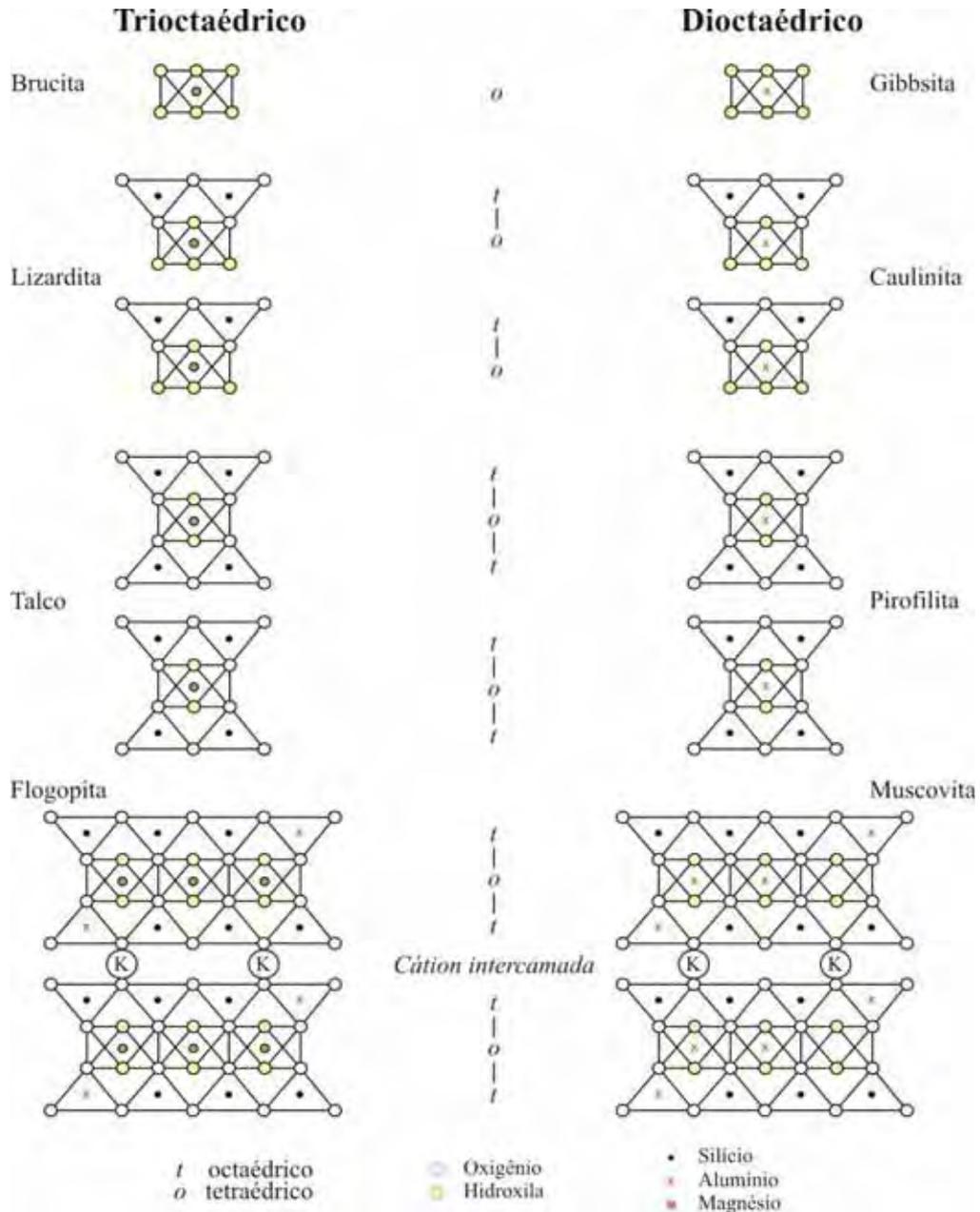


Figura 8. Desenho esquemático de algumas estruturas de filossilicatos (DANA, 1944-1962; KLEIN, 2002).

Substituições de diferentes íons, de cargas iguais ou diferentes, podem ocorrer originando variações químicas nos argilominerais. Isso significa que uma faixa de composições é possível para diferentes cristais de mesma estrutura e que portanto, a maioria dos argilominerais não apresenta uma única e constante composição, mas sim uma composição de varia conforme as condições em que foi formado como pressão e, acima de tudo, temperatura.

5.3.2 Famílias minerais

Existem duas propriedades diferentes que são utilizadas para descrever e classificar os argilominerais (Tabela 4): a propriedade de “inchar” (minerais expansíveis e não expansíveis) e a disposição cristalográfica das células unitárias T e O nas estruturas em folha.

Tabela 4. Classificação dos principais filossilicatos (tabela baseada em: DANA, 1944-1962; DEER, 1966; KLEIN, 2002).

		Filossilicatos	Fórmula química
1:1/7Å	Di	Caulinita/Dickita/Halloysita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Tri	Serpentina	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2:1/10Å	Di	Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Montmorillonita ¹	$M^{0-0,5}(Al,Mg,Fe^{2+})_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Beidellita ¹	$M^{0-0,5}(Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Nontronita ¹	$M^{0-0,5}(Fe^{3+},Fe^{2+},Al)_2(Si,Fe^{3+})_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Illita	$K_{0,8-0,9}(Al,Fe,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Glauconita-Celadonita	$K_{0,8}(Fe,Mg,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
2:1/14Å	Tri	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
		Vermiculita ¹	$M^{0,x}(Mg,Fe,Al)_{<3}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Saponita ¹	$M^{0-0,5}(Mg,Al)_{3-2,5}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
2:1+1/14Å	Di	Muscovita ²	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Tri	Flogopita ² Cloritas	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$

Onde ¹ = Minerais expansíveis; ² = Micas verdadeiras.

5.3.3 Análise Mineralógica por DRX

A análise mineralógica por Difração de Raios X possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais. O equipamento é constituído por um tubo emissor de raios X, que irradia uma amostra de pó acondicionada em porta amostra ou lâmina de vidro localizada no goniômetro e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios X (de comprimento de onda conhecido), sobre uma camada fina de pó (Figura 9), ocorrendo o espalhamento dos mesmos pelos elétrons dos átomos dos cristais, que difratam segundo a Lei de Bragg (BRAGG, 1913), definida pela equação quatorze.

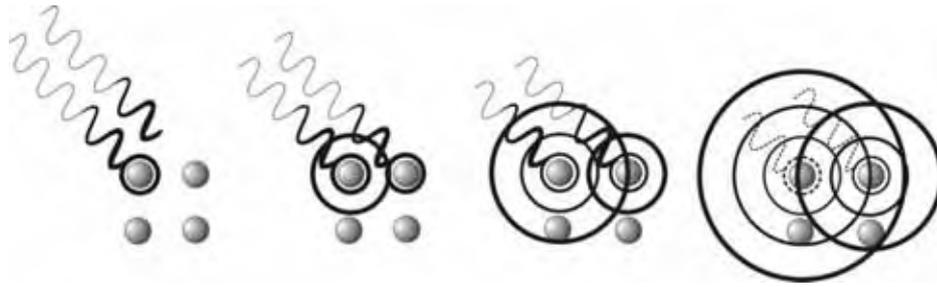


Figura 9. Interação dos Raios X com os átomos de um cristal.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

[14]

Onde, n : é um número inteiro determinado pela ordem de grandeza; λ : comprimento de onda dos Raios X; d : espaçamento entre os planos da estrutura atômica (rede cristalina); e θ : o ângulo entre o raio incidente e os planos de espalhamento.

Como consequência cada mineral difrata em um conjunto de ângulos que são característicos do retículo cristalino (figura 10), obtendo-se o correspondente difratograma.

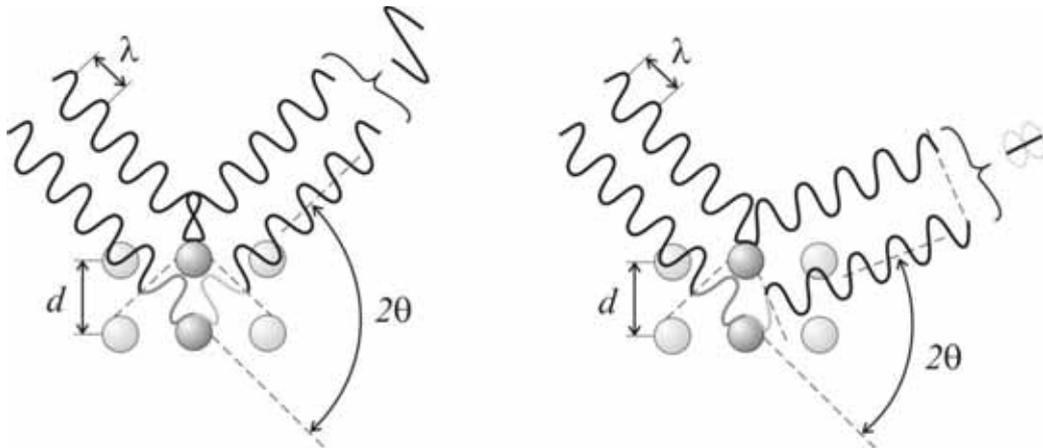


Figura 10. De acordo com o desvio 2θ , o deslocamento de fase causa interferências construtivas (figura à esquerda) ou interferências destrutivas (figura à direita).

Visando o refinamento do estudo, foi separada a fração fina por decantação, segundo a Lei de Stokes (GOMES, 1988) sendo feita a análise na amostra orientada, a fim de melhor definir os picos dos planos basais dos argilominerais. A amostra orientada foi analisada na sua forma natural, após a glicolação (saturação de 48 horas no vapor de etilenoglicol) e queima a 500°C .

A glicolação foi realizada com o intuito de caracterizar os argilominerais expansivos. O etilenoglicol uma vez em contato com estes, entra na estrutura e os picos são deslocados para a esquerda, uma vez que a distância interplanar aumenta. Já a queima a 500°C foi

realizada a fim de se observar mudanças ocorridas no aquecimento (desidratação de esmectitas, desestruturação de caulinitas e identificação dos picos não afetados, entre outros).

Thiry (1974) apresenta uma tabela que correlaciona as informações obtidas nas três condições de análise (amostra natural, glicolada e queimada) e que pode ser visualizada abaixo.

Tabela 5. Efeitos de alguns tratamentos diagnósticos da primeira reflexão de baixo ângulo dos principais argilominerais (espaçamentos aproximados) (THIRY, 1974).

Mineral	Primeira Reflexão (Å)			Temperatura		Observações
	Natural	Etileno-glicol	Aquecida 350°C	Aquecida 600°C	Desaparecimento da reflexão	
Caulinita	7	7	7	Desaparece	500-550°C	Ocasionalmente uma banda de 12-14 Å fraca na temperatura de 500-550°C
Caulinita desordenada	7	7	7	Desaparece	500-550°C	-----
Halloisita 7Å	7	7	7	Desaparece	450-520°C	-----
Halloisita 10 Å	10	11	7	Desaparece	450-520°C	Desidrata usualmente a 7 Å na temperatura 50-100°C
Mica (illita)	10	10	10	10	800-1000°C	-----
Montmorillonita Mg-Ca	15	17	10	10	700-1000°C	Transforma em enstatita a 700-800°C
Montmorillonita Na	12.5	17	10	10	700-1000°C	Variedades octaédricas mais estáveis na temperatura de 700-1000°C
Vermiculita, Mg-Ca	14.5	14.5	10	10	700-1000°C	-----
Vermiculita, Na	12.5	14.5	10	10	700-1000°C	-----
Clorita, Mg	14	14	14	14	800°C	O pico de 14 Å aumenta sua intensidade na temperatura de 500-600°C, formando olivina aproximadamente a 800°C.
Clorita, Fe	14	14	14	14	800°C	Aumento da intensidade de 14 Å na temperatura de 500-600°C, e formando olivina a 600-700°C.
Clorita-Expansiva	14	16-17	14	14		-----
Sepiolita	12.2	12.2	12.2+10.4	10.4	700°C	-----

5.4 Geoquímica

A proveniência é, provavelmente, o maior controle sobre a composição química de rochas sedimentares, embora isso possa ser modificado por processos subsequentes, como por exemplo condições intempéricas. Mudanças químicas significantes também podem ocorrer durante o transporte, como a concentração de elementos traço na fração argila e na fração de

minerais pesados, enquanto outros são diluídos na fração grossa rica em quartzo. Dependendo também do período de tempo que se dá entre a erosão e deposição, sendo que mudanças químicas durante a deposição vão depender do ambiente deposicional, que é controlado principalmente por taxas de subsidência (ROLLINSON, 1993).

Os elementos maiores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P), expressos em porcentagem de óxido, foram plotados em diagramas de variação, que por sua vez são utilizados para mostrar a interrelação entre os elementos e assim inferir os processos geoquímicos atuantes.

Foram utilizados diagramas binários (Hacker) de óxidos versus óxido de alumínio. Também foi utilizado o diagrama $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ de Nesbit & Young (1984, 1989) afim de se tecer considerações a respeito do comportamento das amostras estudadas frente ao intemperismo.

A abundância de elementos maiores tende a refletir o conteúdo de quartzo, assim como a quantidade de feldspato, em função do grau de intemperismo e retrabalhamento (ROSER et al., 1996). Para a análise da proveniência das amostras foi utilizado o diagrama de Roser e Korsch (1988), que classifica assinaturas de suítes areníticas-argilíticas utilizando elementos maiores (óxidos). Neste diagrama, o campo dos terrenos retrabalhados é comumente interpretado como o de composições clásticas tipicamente de margem passiva, porém, aparentemente, este tipo particular de configuração reflete longos períodos de intemperismo, ao invés de uma assinatura tectônica significativa de margem passiva (ROSER & KORSCH, 1988; ROSER et al., 1996).

A mobilidade de certos elementos maiores durante o intemperismo, pode levar as amostras a serem plotadas longe dos campos de proveniência félsica e intermediária, um exemplo é a mobilidade do sódio e do potássio durante o intemperismo do feldspato. Além disso Roser & Korsch (1988) citam circunstâncias específicas que podem levar a configurações inesperadas, como por exemplo areias em margens ativas.

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem a série de metais com números atômicos de 57 a 71 – Lantânio (La) a Lutécio (Lu). Em adição, o elemento Y com um raio iônico similar ao do ETR holmium (Ho) é às vezes incluído (ROLLINSON, 1993). Tipicamente os membros de baixo número atômico da série são denominados ETRs leves (ETRL), aqueles com os números atômicos maiores, os ETRs pesados (ETRP), e os membros intermediários, do Sm ao Ho, são conhecidos como ETRs médios.

Os ETRs são considerados como os últimos elementos traços solúveis e são relativamente imóveis durante o metamorfismo de baixo grau, intemperismo e alteração hidrotermal. Entretanto, os ETRs não são totalmente imóveis e deve-se ter cuidado na interpretação dos padrões de ETRs de rochas fortemente alteradas ou metamorfisadas. Contudo padrões de ETRs, mesmo em rochas levemente alteradas, podem fielmente apresentar a composição original da fonte inalterada e um plausível grau de confiança pode ser aplicado no significado dos picos, anomalias e inclinações dos padrões de ETRs (ROLLINSON, 1993).

O contribuinte mais importante para o conteúdo dos ETRs de um sedimento clástico é sua proveniência. Como os ETRs são insolúveis e presentes em baixas concentrações na água do mar e rios, os ETRs presentes em um sedimento são principalmente transportados no material particulado e refletem a química de sua fonte.

As concentrações dos ETRs em rochas são geralmente normalizadas para um padrão de referência, que mais comumente compreende os valores para meteoritos condriticos, escolhidos por serem considerados amostras relativamente não fracionadas do sistema solar. Valores normalizados e razões de valores normalizados são denotados com o subscrito N, como por exemplo Eu_N , $(La, Lu)_N$. O grau de fracionamento de um padrão ETR pode ser expresso pela concentração de um ETR leve (La ou Ce) dividido pela concentração de um ETR pesado (Yb ou Lu). Ambos elementos normalizados para condrito.

Às vezes a posição do Eu fica fora do trend geral definido pelos outros ETRs e pode definir uma anomalia, se a composição fica acima do trend a anomalia é positiva e vice e versa. Anomalias de Eu podem ser quantificadas pela comparação da concentração medida de Eu com uma concentração esperada obtida pela extrapolação entre os valores normalizados de Sm e Gd (Eu^*). Assim a razão Eu/Eu^* é uma medida da anomalia de Eu e um valor maior que 1,0 indica uma anomalia positiva enquanto que um valor menor que 1,0 uma anomalia negativa (TAYLOR & MCLENNAN, 1985).

5.5 Cerâmica

A palavra cerâmica origina-se da palavra grega “keramos” ou “matéria-prima queimada”. De modo geral, materiais cerâmicos são produtos fabricados a partir de matérias-primas, em geral não metálicas, naturais, beneficiadas (por exemplo areia, argilas diversas e algumas rochas) e sintéticas (como alumina, óxidos metálicos, etc.), podendo ser divididos em

oito grupos: cerâmica vermelha, cerâmica branca, revestimentos, refratários, isolantes, cerâmicas especiais, cimento e vidro (Quadro 1).

Os grupos cerâmicos podem ser classificados com base no emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas ou técnico-econômicas (MOTTA et al., 2001).

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima							Processo de conformação				Temperatura de Queima (°C)							
Tipo de cerâmica*	GRUPO**/ SETOR		Plástica			Não-plástica				Moaqem via úmida	Moaqem via seca	Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200
			Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário												
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Blocos, lajes	P								P									
		Telha	P				O					P	P								
		Agregado leve	P									P									
	2	Cerâmica Branca	Grés sanitário		P	S	P	O	S	O	P										
			Porcelana Mesa		P	P				P	P		S	S	O						
		Porcelana Eletr.		P	P				P	P		S	S	O							
		Faiança		P	O	S	S	S	P	S	P				P						
	3	Revesti-mentos	Pisos rústicos	P	O						O		P								
			Pisos via seca	P								P		P							
		Azulejo		P	P			O	S	S	P			P							
Piso gresificado			O	P	S	S	P	O	S	P		O	P								
Grés porcelânico			P	S	P		O	S	O	P			P								
Outras	4	Refratários			O				O	P											
	5	Isolantes				O			O	P											
	6	Especiais							O	P											
	7	Cimento		S					P	S	O	P									
	8	Vidro				S			S	P	P										
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)					O	Processo ou composição ocasional											

Quadro 1. Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação (MOTTA et al., 2001).

Na Figura 11 é possível observar a localização dos pontos amostrados dentro do contexto de ocorrência das rochas do Gr. Itararé/Fm. Aquidauana e a proximidade destes pontos aos principais centros de produção cerâmica da região sul/sudeste do Brasil.

Na indústria de cerâmica vermelha, a matéria-prima básica é a argila, que possui uma quantidade significativa de óxido de ferro, que é o responsável pela cor avermelhada das peças, por isso o nome “cerâmica vermelha”.

A argila é normalmente plástica e, quando misturada com uma quantidade apropriada de água, pode ser conformada no modo desejado. Após o processo de secagem ela se torna

rígida e, após a queima, uma das etapas mais importantes na fabricação de produtos cerâmicos, a massa adquire uma alta dureza.

O processo de conformação das peças é realizado quando a massa plástica apresenta um certo teor de umidade, e esta água deve ser eliminada antes do processo de queima ser iniciado. Massas muito plásticas, que possuem granulometria muito fina, fazem com que a água fique presa dentro dos poros, dificultando e/ou retardando sua saída. A análise granulométrica, neste caso, é importante, pois a presença de material não-plástico, ou mais grosso, proporcionará uma massa mais porosa e permeável, o que acaba acelerando o processo de secagem.

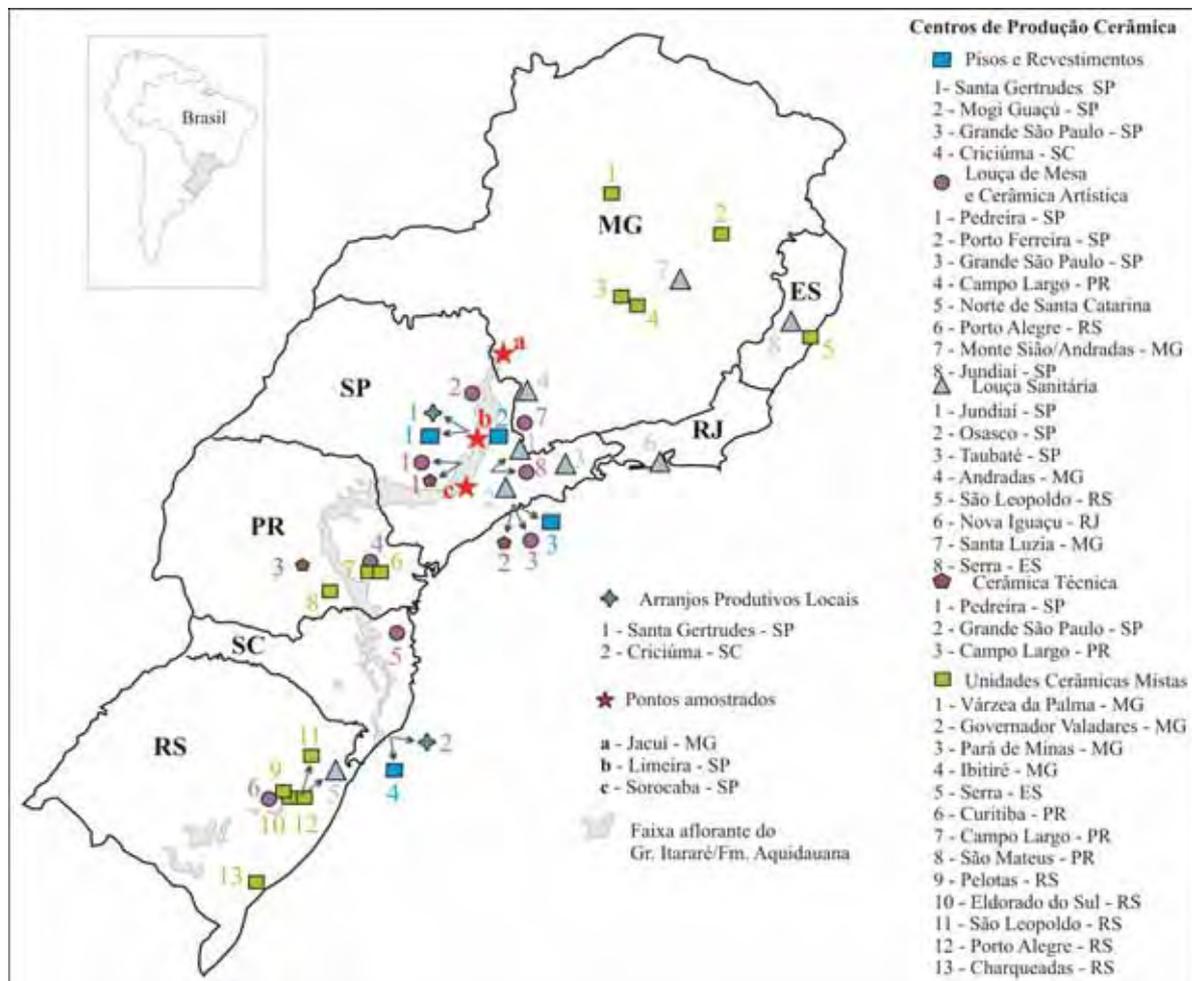


Figura 11. Mapa da região sul e sudeste do Brasil com a faixa aflorante de rochas do Gr. Itararé/Fm. Aquidauana (adaptado de BORGHETTI et al., 2004), a localização dos centros de produção cerâmica (IPT, 2002) e destaque para os pontos amostrados.

O processo de queima de uma peça cerâmica é dividido em três estágios (REED, 1995): reações preliminares à sinterização, que incluem a queima da matéria orgânica e a

eliminação de produtos da decomposição e oxidação; sinterização, que é a consolidação caracterizada pela contração (as partículas se unem em um agregado que possui resistência mecânica) e densificação da peça; e resfriamento.

No início do processo de queima, por volta dos 200°C, ocorre perda de água, sendo eliminada em forma de vapor. Normalmente, esta etapa deve ser lenta para não surgir bolhas dentro da peça.

No intervalo intermediário de temperatura, entre 300°C e 600°C, a matéria orgânica é eliminada e gases poderão surgir dentro das peças. Ainda nesta faixa de temperatura de queima, alguns elementos que fazem parte da composição da argila podem mudar de estrutura. Por exemplo, ao redor dos 573°C o quartzo (SiO_2) pode exibir um aumento de volume de 3% devido à transformação estrutural $\alpha \rightarrow \beta$. Portanto, se uma argila tiver muita areia quartzosa em sua composição, depois da queima, espaços vazios poderão ser formados no interior das peças e estas irão ficar mais frágeis.

Nas temperaturas entre 600°C e 700°C, tem sido verificado o início de sinterização da argila e assim, o aumento da resistência mecânica. Por volta dos 900°C, ainda podem ser formados gases no interior das peças, o que pode levar ao desenvolvimento de trincas (KINGERY, 1960).

De acordo com Tozzi (1992), o controle rigoroso da taxa de aquecimento no processo de sinterização é extremamente importante, uma vez que, um teor elevado de material fundente produz grande quantidade de fase fluída, aumentando a possibilidade de distorção das peças cerâmicas, e conseqüentemente, a perda do produto final. Assim como é muito importante manter a temperatura por um determinado tempo, para que o calor consiga penetrar nas peças, e, portanto, aumentar a quantidade de material fundido (CALLISTER, 1991; KINGERY, 1960).

O resfriamento das peças cerâmicas também é extremamente importante e faz parte da conclusão do processo de queima. O resfriamento não deve ser rápido pois pode ocorrer um choque térmico, levando à formação de trincas, também não deve ser muito lento, a fim de evitar que o material fundido se cristalice.

Para avaliar as matérias-primas quanto à sua aplicação na fabricação de produtos cerâmicos, foram realizados ensaios cerâmicos baseados nas Normas ABNT 13818 e 15310 (Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio e Blocos para Cerâmica Estrutural - Especificação e Métodos de Ensaio respectivamente).

De acordo com as normas adotadas foram analisados parâmetros importantes, dentre eles: densidade aparente, retração linear, perda ao fogo, porosidade aparente, módulo de ruptura à flexão e absorção de água. As peças confeccionadas foram então classificadas de acordo com seu respectivo grupo de absorção de água, carga e módulo de ruptura (Tabela 6).

Tabela 6. Tipologia de placas cerâmicas quanto a absorção de água, carga e módulo de ruptura (ABNT, 1997).

Tipologia Cerâmica	Absorção de Água (%)	Grupo ISO	Carga de Ruptura (N; kgf)	Módulo de Ruptura (N/mm ²)
Grés Porcelânico	0,0 - 0,5	Ia	> 1300; 132,6	> 35
Grés	0,5 - 3,0	Ib	> 1100; 112,2	> 30
Semi-Grés	3,0 - 6,0	IIa	> 1000; 102	> 22
Semi-Poroso	6,0 - 10	IIb	> 900; 91,8	> 18
Piso-Poroso	10 - 20	III	> 600; 61,2	> 15
Azulejo	10 - 20	III	> 400; 40,8	> 15
Azulejo Fino	10 - 20	III	> 200; 20,4	> 12

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Geologia Local

6.1.1 Matéria-prima do Grupo Itararé (Mina Tabajara)

A Mina Tabajara é constituída basicamente por siltitos argilosos e argilitos pertencentes ao Grupo Itararé (Figura 12). No geral as rochas apresentam coloração vermelha e dependendo do grau de alteração passam por um alaranjado chegando até cores esbranquiçadas e acinzentadas (por lixiviação do Fe).

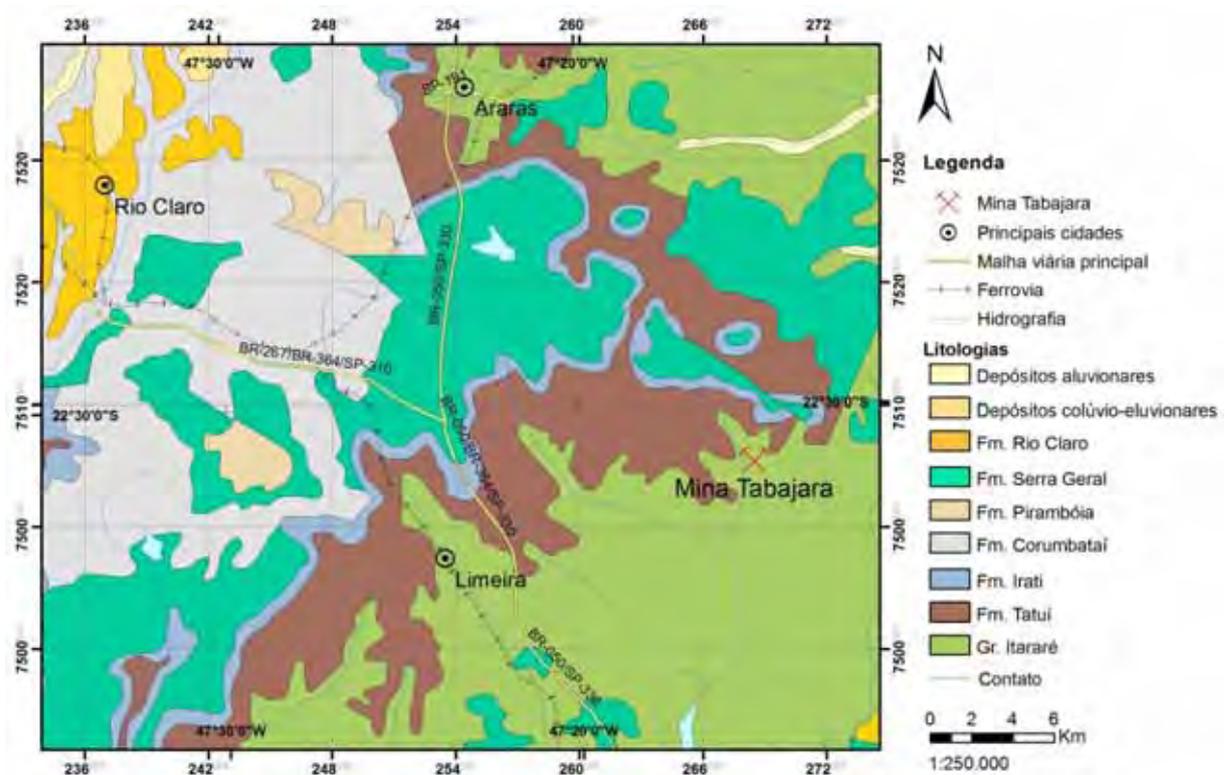


Figura 12. Mapa geológico da área de estudo, com a localização da Mina Tabajara. Modificado de Perrota et al. (2005).

Na porção basal da Mina há um pacote de 2,5 m de um material estratificado horizontalmente, que é constituído por camadas centimétricas de siltito intercaladas com lâminas de argila, exibindo frequentemente feições de marcas onduladas simétricas (Figura 13a) e, localmente, feições de regime compressivo como dobras com ou sem charneiras rompidas (Figura 13b).

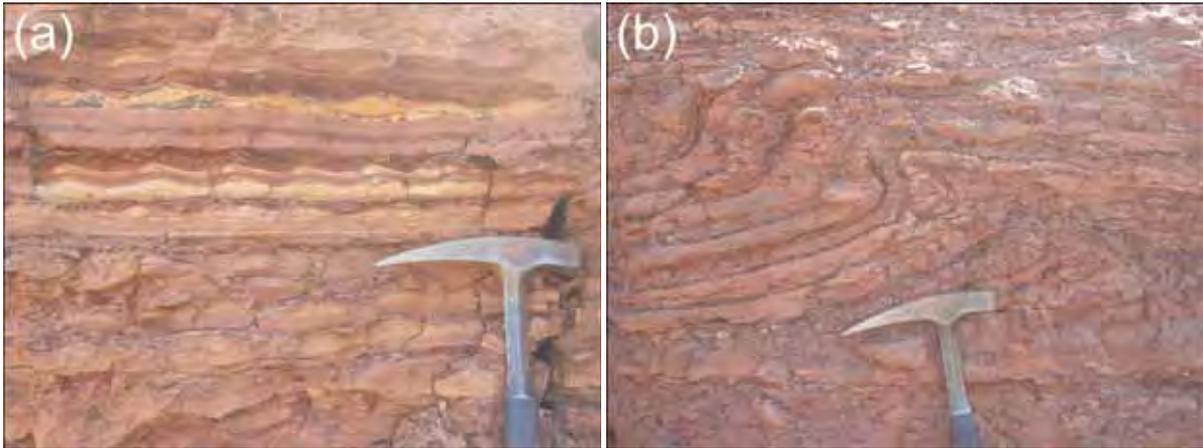


Figura 13. Afloramentos da base do perfil. (a) Ritmito (camadas intercaladas de siltitos e lamitos) apresentando marcas onduladas assimétricas. (b) Ritmito deformado apresentando dobra assimétrica.

Em outro local, a porção basal do perfil se apresenta como um pacote homogêneo, composto por um argilito bastante plástico que apresenta-se ora laminado horizontalmente ora maciço (Figura 14).



Figura 14. Argilito plástico da base.

Logo acima se encontra um pacote de cerca de 5 m, composto por porções argilosas e outras mais siltosas/arenosas em diferentes graus de alteração (pouco a bastante alterados). Neste pacote existe um grande número de fraturas e nelas o material adquire uma cor esbranquiçada a amarelada. O material deste intervalo é bastante heterogêneo, e é caracterizado pela ocorrência de argilitos e siltitos argilosos envolvidos por um material fino e plástico (Figura 15a) às vezes laminado. O material mais grosso envolto pelo mais fino

caracteriza um depósito do tipo “slurry”, que é formado a partir de fluxos densos (mistura de água e partículas finas, no caso argila). Localmente aparecem feições em “bolas” que podem estar associadas a um regime distensivo (Figura 15b). Observam-se, localmente, falhas e fraturas que formam uma “flor”, indicando uma zona de transcorrência, que provavelmente está associada ao regime distensivo local (Figura 16).

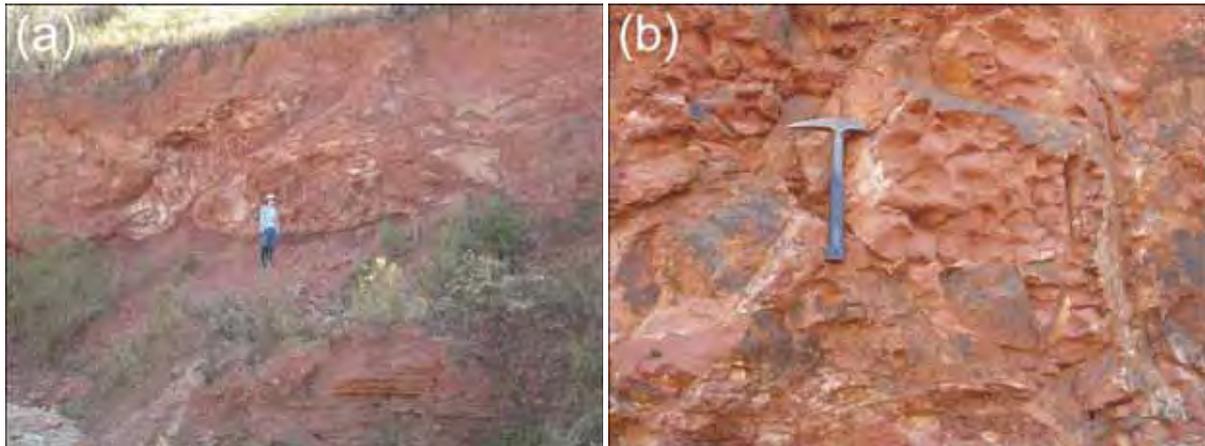


Figura 15. (a) Siltito argiloso da porção intermediária do perfil com feições de slurry. (b) Feições em “bolas”.

No topo do perfil verifica-se ainda a presença de dois tipos de solo separados por uma fina camada (cerca de 2 cm) de laterita avermelhada. O solo acima da laterita possui porções de material orgânico, portanto adquirindo uma coloração mais escura, e o solo abaixo é avermelhado e aparentemente homogêneo. Existem falhas escalonadas que ficam evidenciadas pela laterita deformada (Figura 16). Estes solos encontram-se sobre a rocha alterada e na interface dos dois pode-se observar uma discordância.

A Mina Tabajara é operada no sistema de lavra seletiva, ou seja, os materiais de interesse são retirados e depois misturados e homogeneizados. No caso o material final é composto por uma mistura de 70% de argila plástica (L1) da base, 20% de silte argiloso (L2) e 10% de outra argila menos plástica (L3) do topo. O perfil esquemático da Mina e o modo de ocorrência dos diferentes tipos de materiais encontrados são ilustrados na Figura 17.

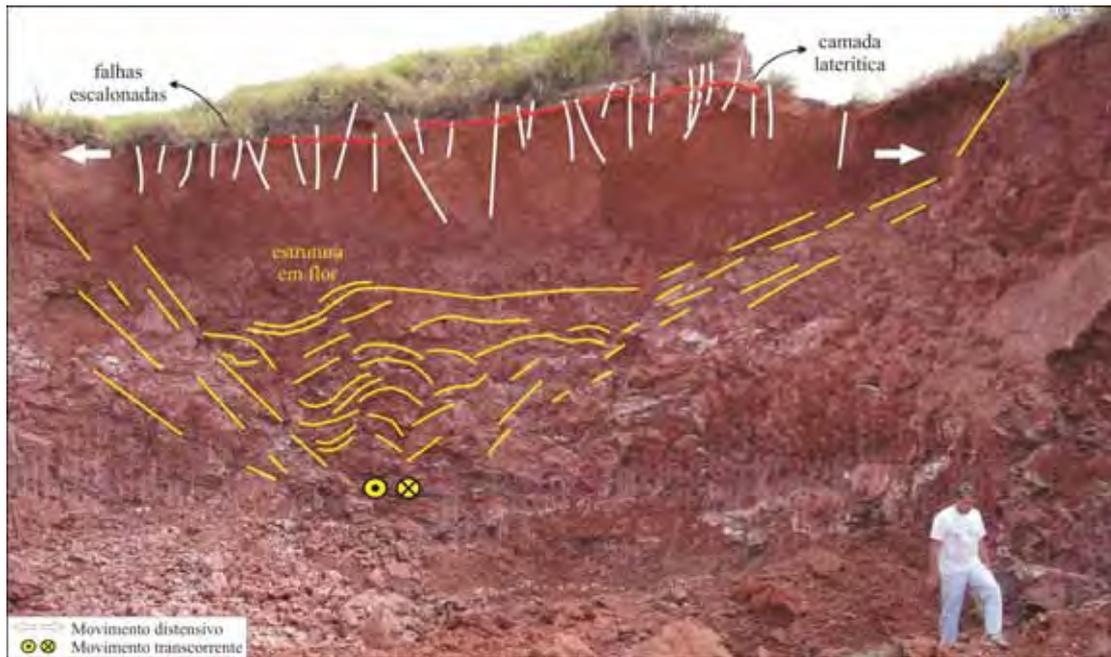


Figura 16. Falhas escalonadas, evidenciadas por uma camada laterítica deformada, que indicam um movimento distensivo local. Logo abaixo fraturas que possivelmente são falhas (estrutura em flor) associadas a um movimento transcorrente.

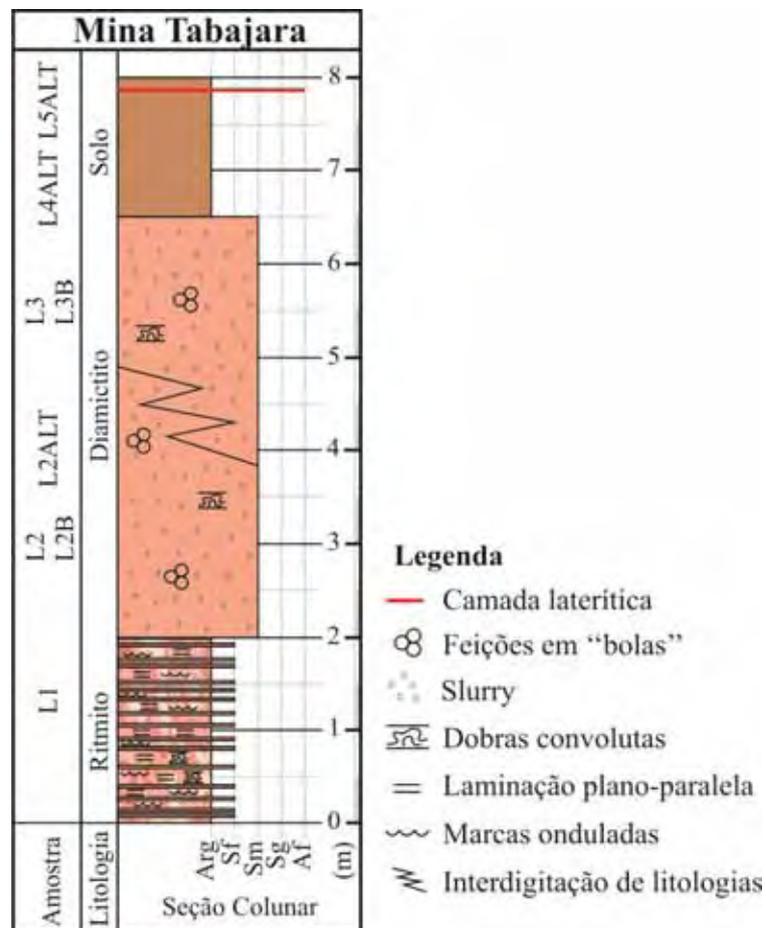


Figura 17. Perfil esquemático da Mina Tabajara.

6.1.2 Matéria-prima do Grupo Itararé (Parque Ouro Fino)

O Parque ouro Fino é constituído basicamente por siltitos maciços pertencentes ao Grupo Itararé (Figura 18).

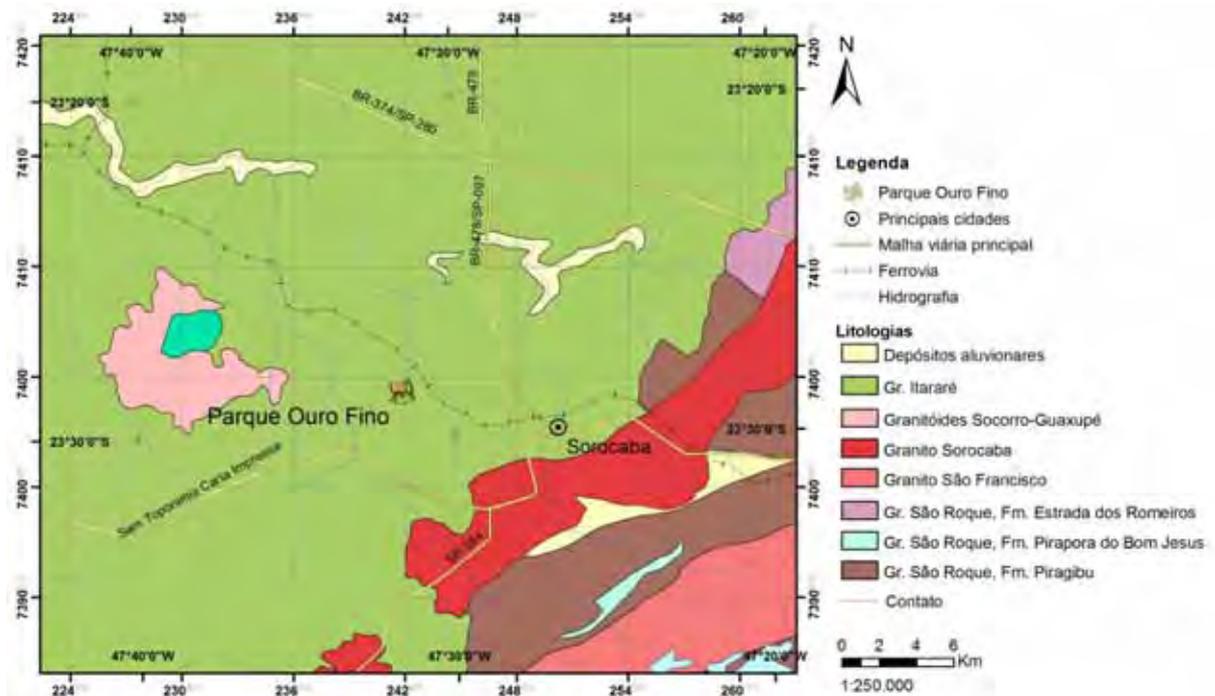


Figura 18. Mapa geológico da área de estudo, com a localização do Parque Ouro Fino. Modificado de Perrota et al. (2005).

No Parque Ouro Fino, Sorocaba (SP), encaixados no vale da drenagem afloram siltitos maciços (Figura 19a). Esses siltitos encontram-se pouco alterados e apresentam coloração acizentada (Figura 19b) e localmente nas fraturas tons de preto esverdeado.



Figura 19. (a) Siltito aflorante no vale da drenagem e (b) siltito cinza, do Parque Ouro Fino.

Os siltitos da base do perfil exposto possuem granulometria fina (silte fino) e apresentam caráter maciço (Figura 20a). Constituem o assoalho por onde passa a drenagem e aparecem como uma camada que chega a atingir 30 cm de espessura (Figura 20b).



Figura 20. (a) Siltito maciço que ocorre na base do afloramento. (b) Siltito maciço na base e acima, siltito apresentando pastilhamento.

Na porção intermediária do perfil o siltito passa a ter uma granulometria ligeiramente mais grossa do que a da base (silte médio) e localmente aparecem laminações plano-paralelas e seixos pingados. Nesta porção ficam mais frequentes as fraturas horizontais e verticais e as lentes que são resultado da desagregação da rocha na forma de “bolas” ou pastilhas arredondadas.

Foram encontrados localmente três seixos bem arredondados que atingem até 15 cm de diâmetro. Possuem composição variada sendo que dois são de arenito e um de conglomerado polimítico (Figuras 21a e b).



Figura 21. (a) Foto do siltito com seixo arredondado. (b) Detalhe do seixo de composição polimítica.

No topo do perfil (Figura 22) observa-se um camada de rocha pouco alterada de coloração creme a alaranjado e outra mais acima de rocha alterada e raízes, ambas apresentando pastilhas de 1 a 5 cm³ em meio à matriz argilosa. Essas camadas de alteração, juntas, possuem espessuras variadas que podem atingir até 1,20 m.



Figura 22. Foto de um perfil do Parque Ouro Fino, onde pode ser observada a transição rocha/rocha alterada.

O perfil esquemático do Parque Ouro Fino e a localização das amostras coletadas encontram-se ilustrados na Figura 23.

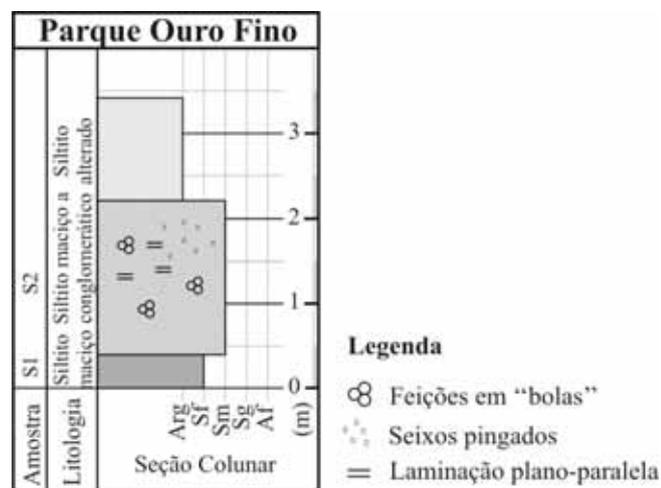


Figura 23. Perfil esquemático do Parque Ouro Fino.

6.1.3 Matéria-prima da Fm. Aquidauana (Jacuí)

No sul de Minas Gerais, próximo à cidade de Jacuí, afloram rochas psamíticas avermelhadas que constituem arenitos arcoseanos, diamictitos, siltitos argilosos a argilitos siltosos, localmente brechas e conglomerados polimíticos vermelho a creme da Formação Aquidauana (Figura 24).

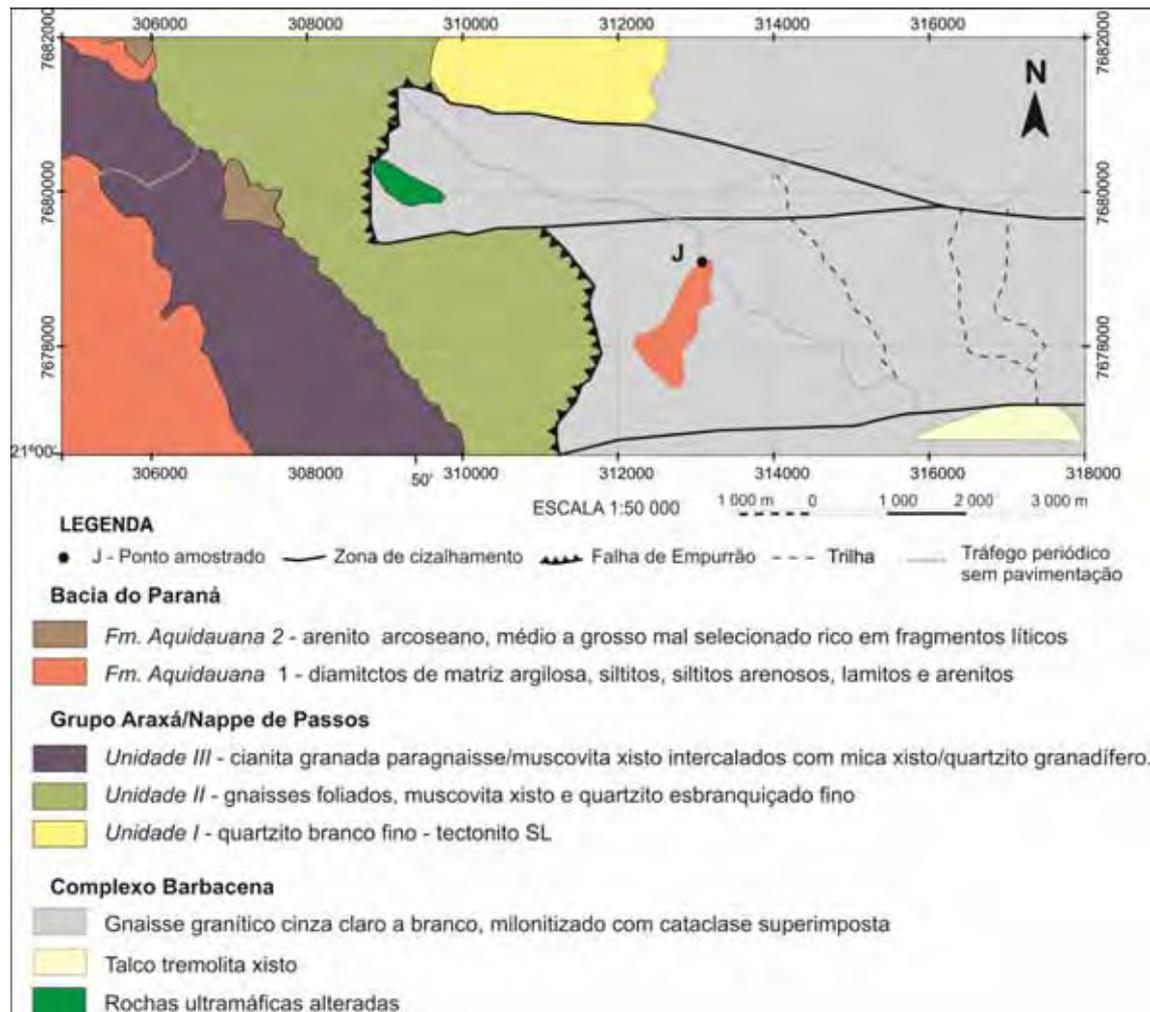


Figura 24. Mapa geológico simplificado do sul da folha SF-23-V-A-VI-3 (São Sebastião do Paraíso), modificado de Zanardo (2003). As áreas em laranja representam a faixa de ocorrência da Formação Aquidauana.

O afloramento estudado possui cerca de 10 metros de altura por aproximadamente 50 metros de comprimento. Em planta o pacote sedimentar se apresenta como um corpo irregular que toma parte do morro.

No local de estudo afloram siltitos argilosos avermelhados ora com laminação plano-paralela ora maciços. O pacote sedimentar encontra-se sobre rochas gnáissicas/migmatíticas

do embasamento e o contato (Figura 25a) entre estas e os sedimentos é discordante angular (erosivo). Na porção basal do pacote sedimentar, próximo à discordância, observam-se fragmentos das rochas do embasamento (Figura 25b). Os fragmentos variam de tamanho, aparecendo com dimensões milimétricas a métricas. Conforme sobe-se no perfil esses fragmentos vão ficando mais escassos.

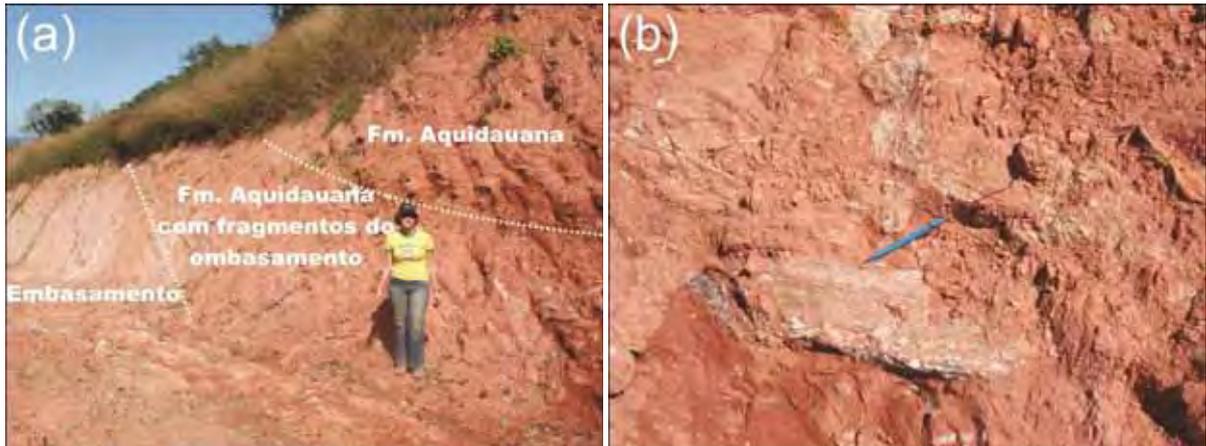


Figura 25. (a) Contato erosivo entre gnaisses do embasamento (Complexo Barbacena) e siltitos da Formação Aquidauana. (b) Detalhe de fragmento do embasamento entre os siltitos da base da Fm. Aquidauana.

O pacote silto-argiloso em questão não possui grande variação vertical e lateral e o perfil aflorante pode ser considerado como homogêneo (Figuras 26a e b). O argilito siltoso presente nesta região encontra-se alterado e em algumas porções, devido a fraturas e percolação de fluidos, apresenta-se esbranquiçado (lixiviação do ferro).

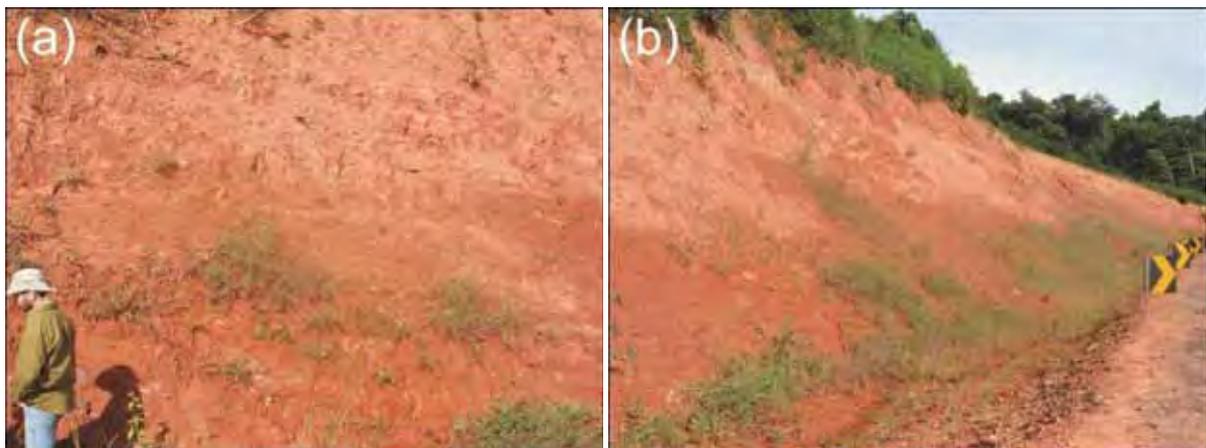


Figura 26. (a) Siltitos argilosos laminados da Formação Aquidauana. (b) Vista geral do afloramento.

O perfil esquemático de Jacuí e a localização da amostra coletada encontram-se ilustrados na Figura 27.

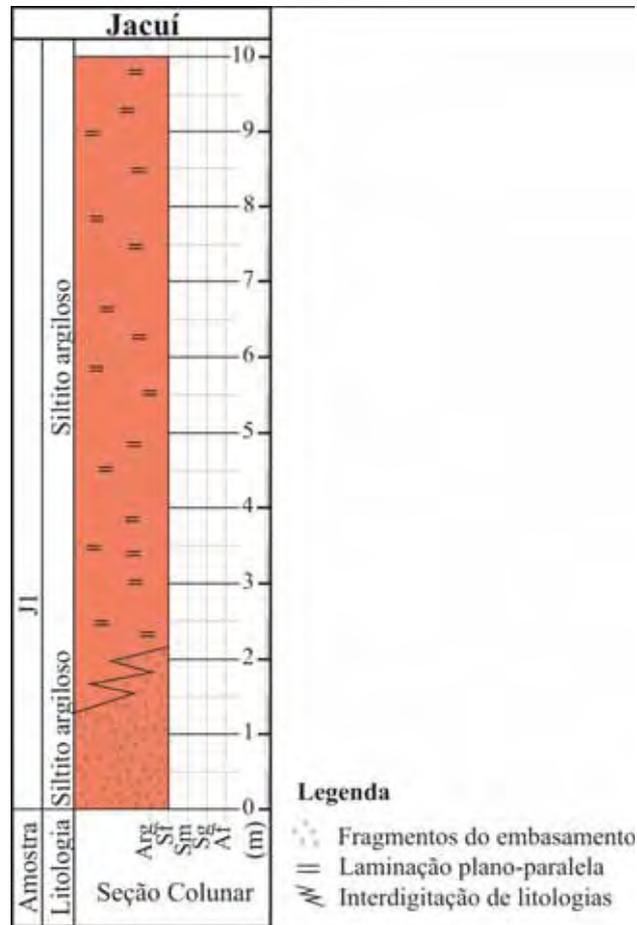


Figura 27. Perfil esquemático de Jacuí.

6.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X

Foi aplicada a técnica de Difração de Raios X nas amostras frescas e alteradas e o estudo foi realizado em quatro condições de análise, amostra total (representada em preto), fração fina natural/orientada (em azul), glicolada (em verde) e queimada (em vermelho). As três últimas realizadas com as frações finas de cada amostra.

Foi adotada a seguinte nomenclatura para cada condição de ensaio, para todas as amostras: T – amostra total; N – fração fina natural; G – fração fina glicolada; e Q – fração fina queimada.

Os argilominerais estão presentes na forma de caulinita, illita/muscovita, esmectita (motmorillonita), interstratificados de illita-esmectita (confirmados quando a amostra é queimada) e illita-muscovita, e vermiculita. Como diversos argilominerais apresentam pico na

distância de $4,5\text{\AA}$, em alguns casos não foi possível identificar exatamente o argilomineral, ficando o pico identificado apenas como $d = \pm 4,5$.

As amostras L1 e L1ALT (Figuras 28 e 29) são predominantemente compostas de illita/muscovita e quartzo, apresentando ainda feldspato potássico (microclínio), calcita, hematita, e a primeira apresentando quantidades subordinadas de muscovita.

Nas frações finas aparecem ainda picos de caulinita em ambas as amostras, sendo que na alterada esses picos estão mais definidos sugerindo que esta é supérgena. Os picos 10\AA e 5\AA na amostra L1 estão mais definidos e simétricos sugerindo melhor cristalinidade e possivelmente maior quantidade de potássio intercamada, enquanto que na L1ALT estes picos mostram assimetria para valores maiores de distancia interplanar devido à alteração que provoca a saída do K e entrada de água.

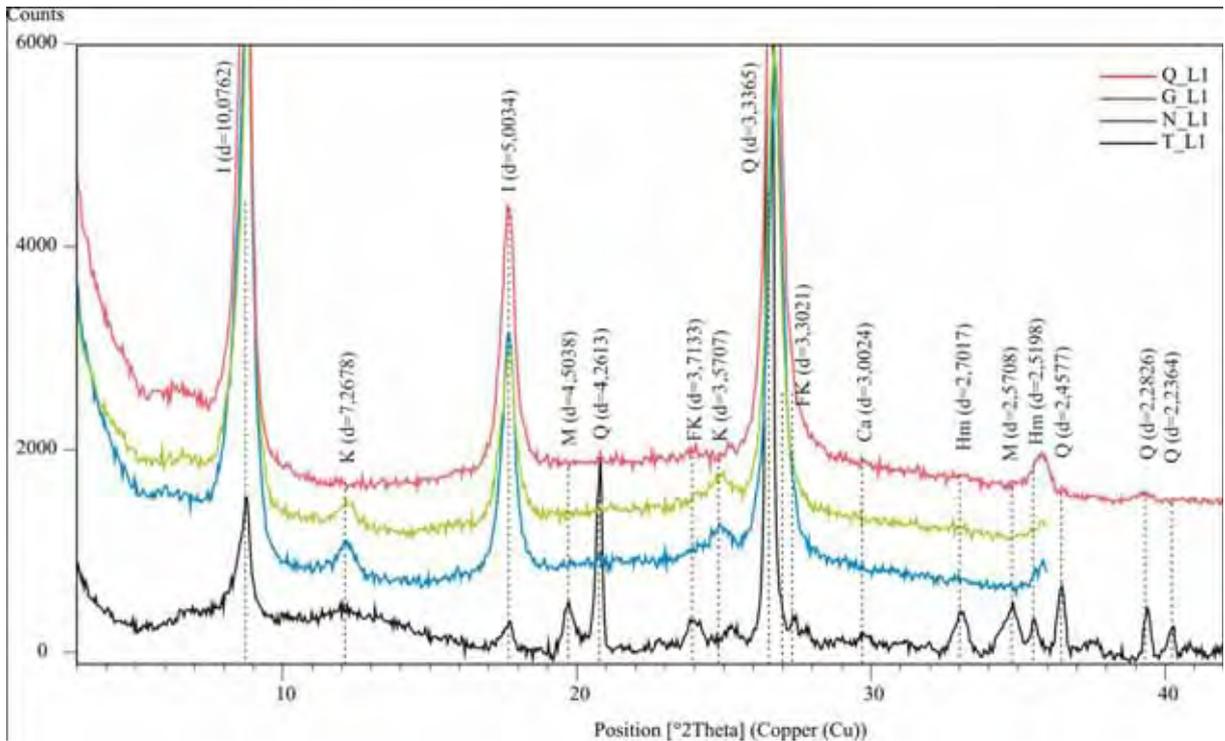


Figura 28. Difratoograma da amostra L1. Onde: I, illita; K, caulinita; M, muscovita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; Ca, carbonato (calcita); Hm, hematita; e M, muscovita.

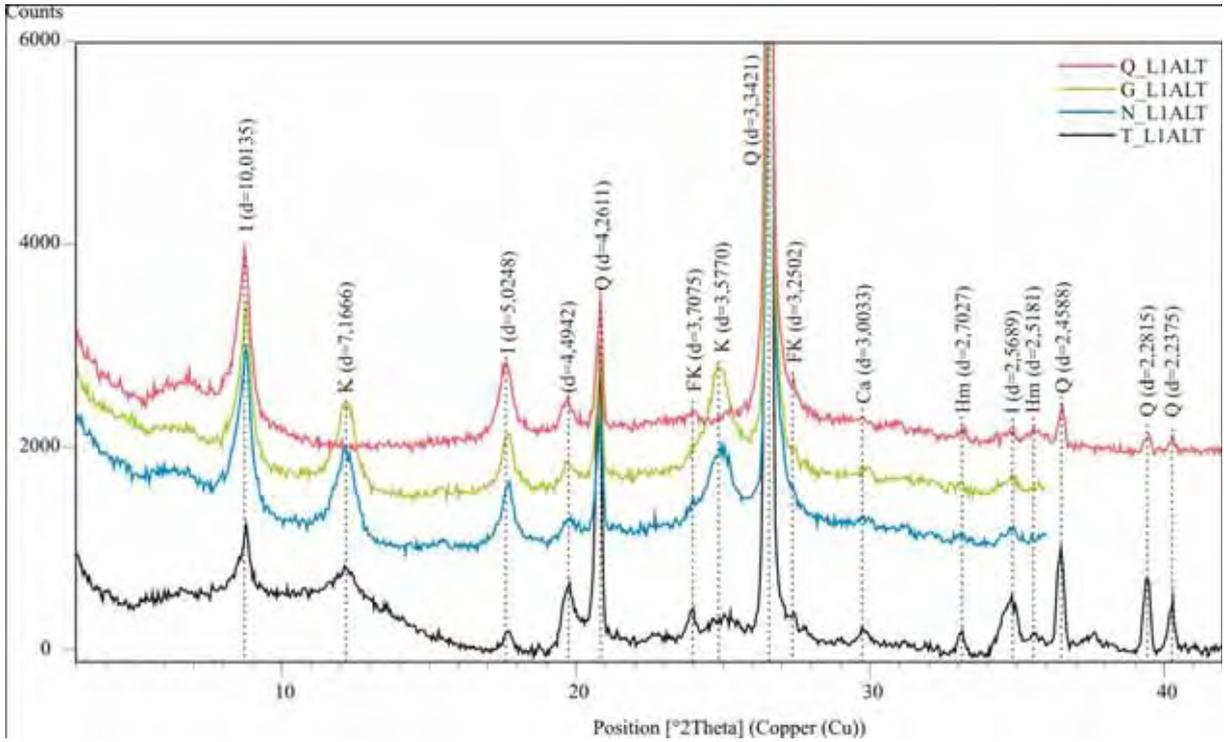


Figura 29. Difratoograma da amostra L1ALT. Onde: I, illita; K, caulinita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; Ca, carbonato (calcita); e Hm, hematita.

As amostras L2 e L2ALT (Figuras 30 e 31) apresentam como composição básica illita e quartzo. Em quantidades inferiores aparecem feldspatos potássicos (microclínio), hematita, caulinita e muscovita na menos alterada. Observa-se ainda na fração fina da amostra L2 a presença de esmectita (montmorillonita) e quando aquecida esta esmectita reestrutura-se fazendo com que o pico desloque para a direita.

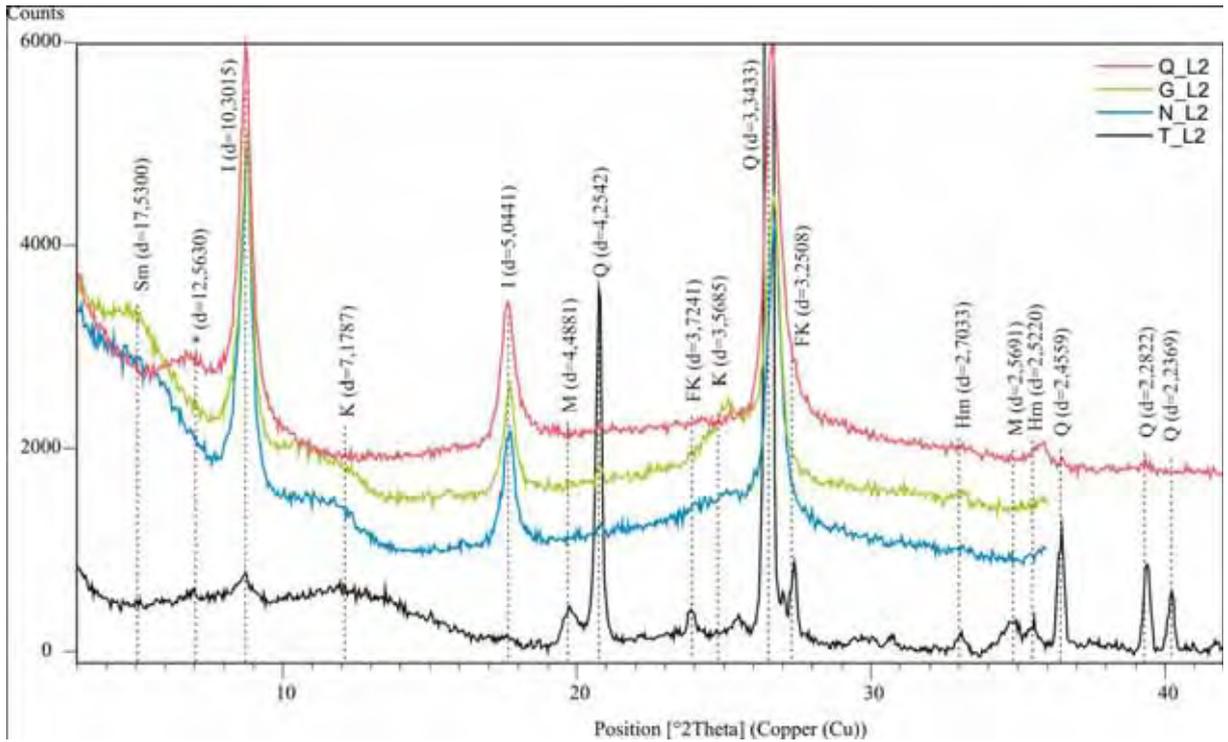


Figura 30. Difratoograma da amostra L2. Onde: Sm, esmectita; I, illita/mica; K, caulinita; M, muscovita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; e Hm, hematita. *Reestruturação resultante do aquecimento da esmectita.

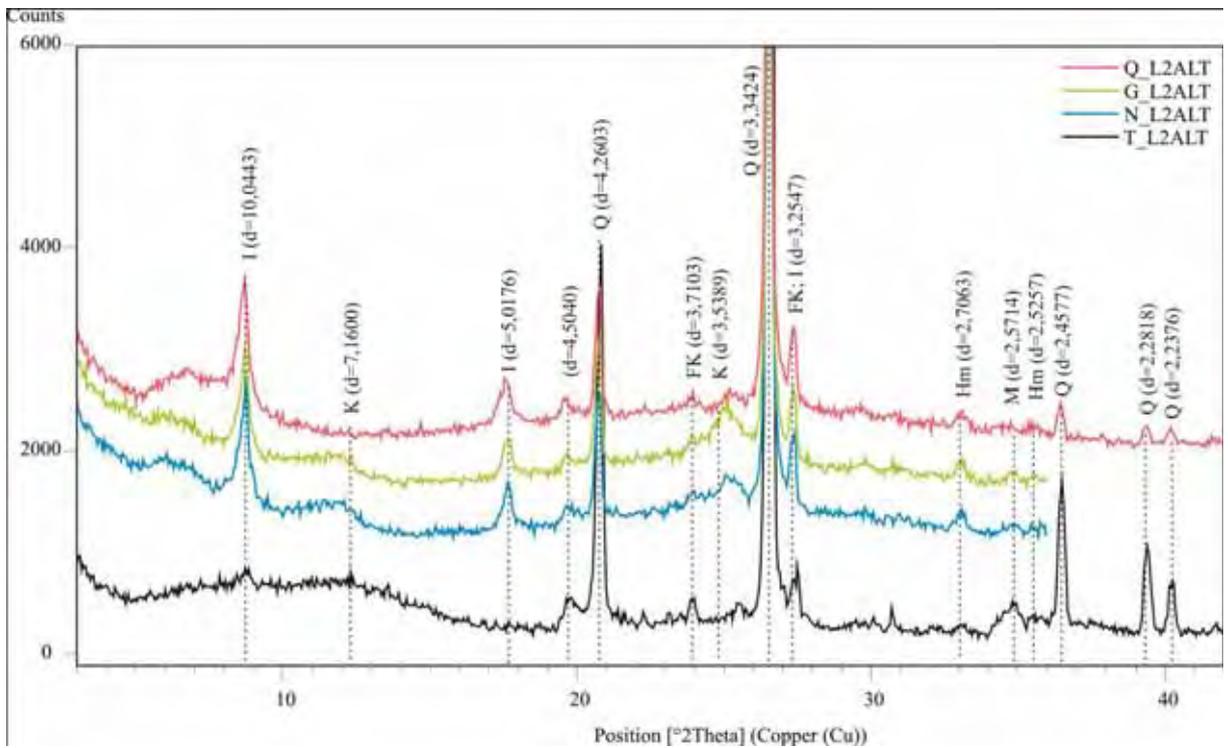


Figura 31. Difratoograma da amostra L2ALT. Onde: I, illita/mica; K, caulinita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; e Hm, hematita.

A amostra L3 (Figura 32) é composta por quartzo e mica (muscovita). Em menor quantidade aparecem feldspato potássico (microclínio), illita, calcita e hematita. O fato do microclínio aparecer na fração fina demonstra a presença de feldspato neoformado ou fragmentos do mesmo na fração argila e que pode ser explicado pelo tipo de processo de alteração à que a amostra foi submetida, no caso com predomínio de processos físicos sobre os químicos (quebra dos grãos de feldspato nas direções de clivagem). Observa-se também que na amostra total o pico das illitas é mais representativo, indicando a presença de muscovita detrítica.

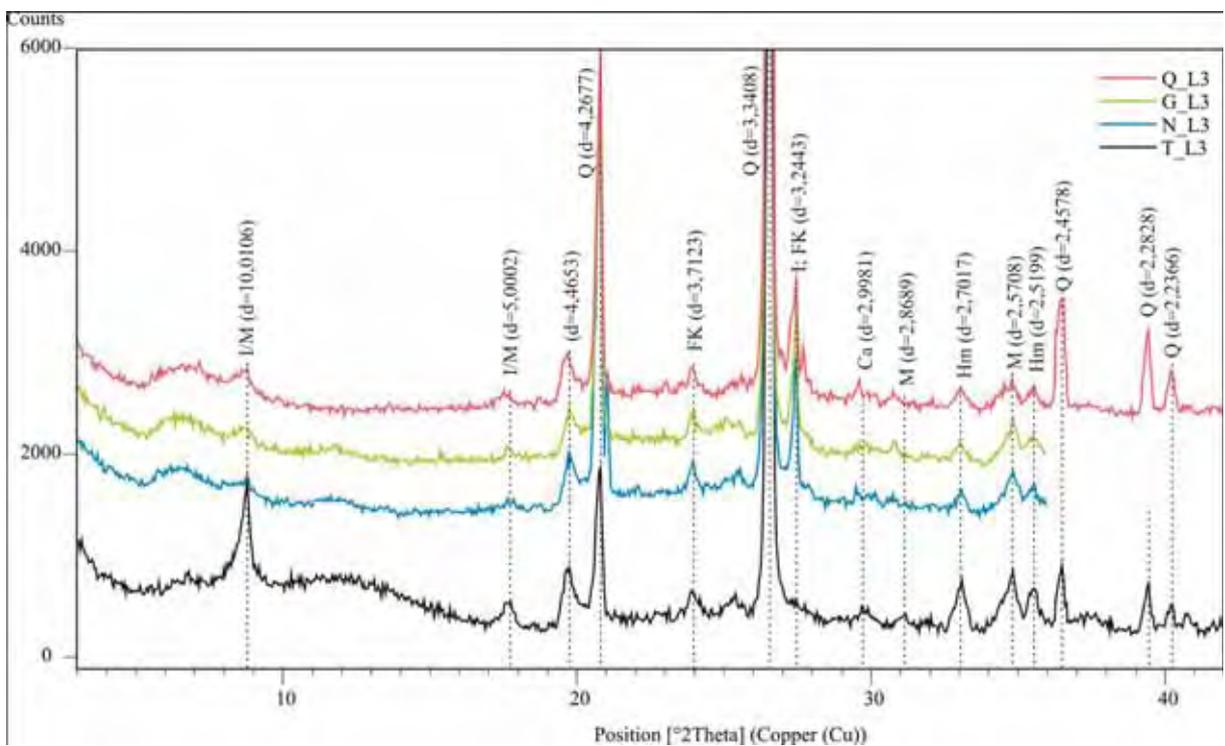


Figura 32. Difratograma da amostra L3. Onde: I/M, illita/muscovita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; Ca, carbonato (calcita); e Hm, hematita.

O difratograma da amostra L4ALT (Figura 33) é semelhante ao da amostra L3 porém diminui a quantidade de feldspato potássico e desaparecem os picos de calcita e hematita, ao mesmo tempo que ocorre uma concentração relativa de quartzo. Cabe ressaltar aqui que a amostra L4ALT corresponde ao solo que está logo acima da L3.

A amostra L5ALT, que é do topo do perfil (Figura 34), apresenta picos bem definidos de quartzo e em quantidades subordinadas, quase ausentes, aparecem também, na fração fina, feldspato potássico (microclínio), caulinita e vermiculita, esta última com pobre cristalização, de tal forma que quando aquecida passa a 10Å como consequência da desidratação, porém

não define um pico único e sim uma banda dentro de uma faixa de distâncias interplanares, indicando tratar-se de estruturas intermediárias à formação de caulinita.

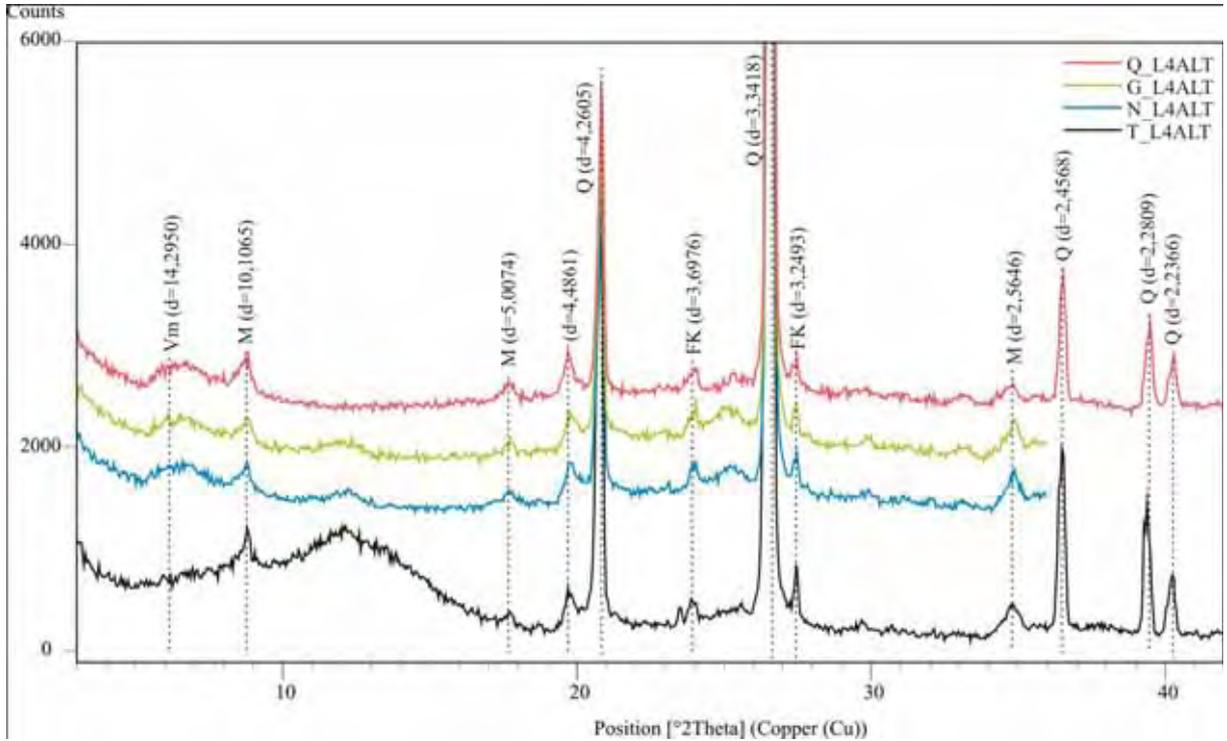


Figura 33. Difratograma da amostra L4ALT. Onde: Vm, vermiculita; M, mica; Q, quartzo; FK, feldspato potássico.

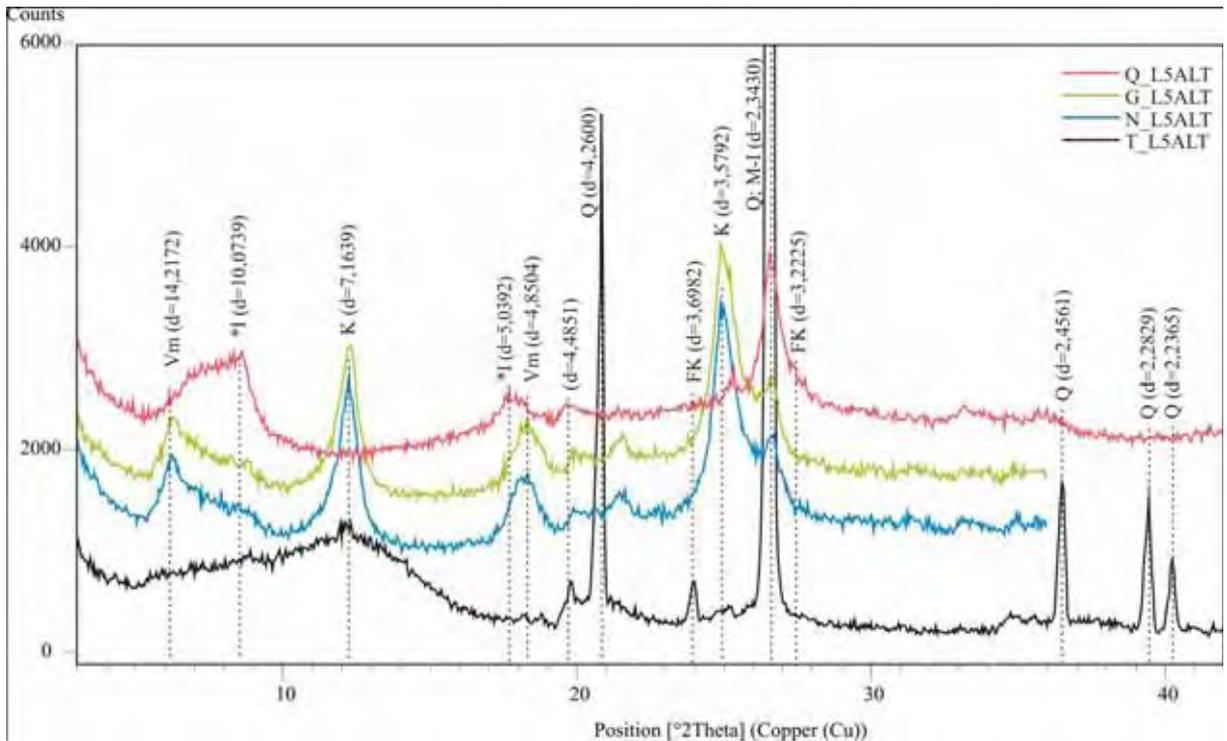


Figura 34. Difratograma da amostra L5ALT. Onde: Vm, vermiculita; I, illita/mica; K, caulinita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico. *Estrutura tipo illita/mica resultante da desidratação da vermiculita.

A amostra S2 (Figura 35) possui composição diferente em relação às amostras da Mina Tabajara, apresentando quartzo, plagioclásio (albita), feldspato potássico (microclínio), clorita, muscovita e dolomita ferrífera. Quando da glicolação da fração fina a banda adjacente ao pico 14Å expande para 17Å melhorando a estruturação e caracterizando esmectitas e estratificados (cloritas expansivas) em processo de formação que resultam em um aumento do pico 14Å após queima. O pico 14Å, que não expande, corresponde à clorita.

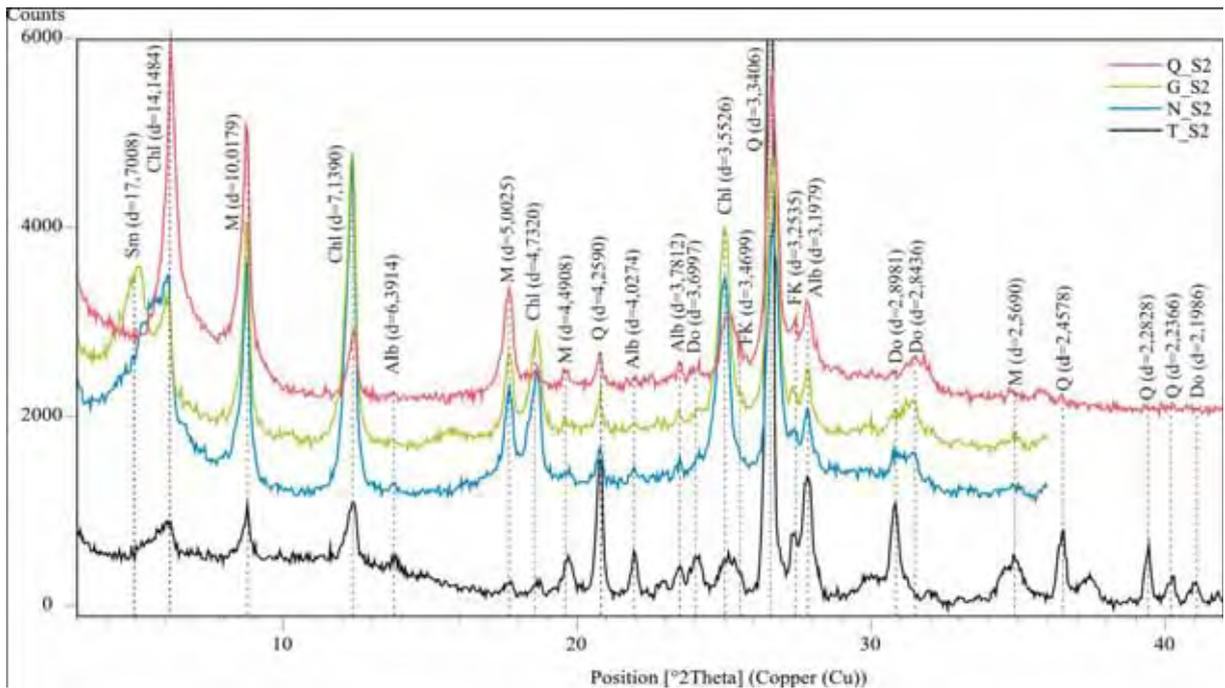


Figura 35. Difratograma da amostra S2. Onde: Alb, albita; Chl, clorita; Do, dolomita ferrífera; FK, feldspato potássico (microclínio); M, mica/illita; Q, quartzo; Sm, esmectita (montmorilonita).

A amostra J1 (Figura 36) é composta basicamente por illita/muscovita, caulinita, quartzo, microclínio e minerais esmectílicos em estado de transição, apresentando-se como uma banda em sequência de picos que adquirem melhor definição na amostra glicolada e provocam o aumento do pico de 10Å na amostra queimada, devido à perda da água. A baixa cristalinidade da esmectita indica o possível intercrescimento desta com interestratificados, sugerindo destruição por processo intempérico ou formação por intemperismo a partir de outros argilominerais. A illita/muscovita ocorre bem cristalizada e seus picos principais são observados em 10 e 4,99Å. Os picos da caulinita são bem definidos caracterizando uma boa cristalinidade e na amostra total observa-se que eles são maiores que os de illita. Aparecem ainda picos pequenos de hematita e carbonato (calcita).

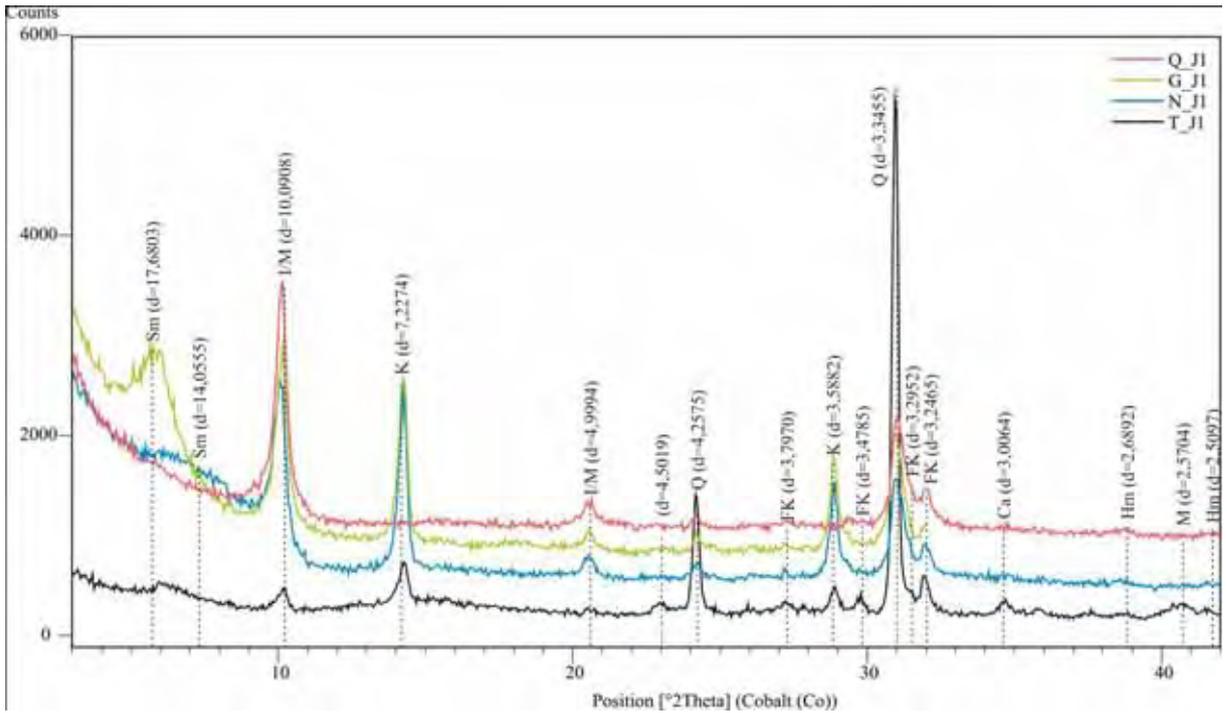


Figura 36. Difratograma da amostra J1. Onde: I/M, illita-muscovita; FK, feldspato potássico (microclínio); Hm, hematita; K, caulinita; M, mica (biotita); Q, quartzo; Sm, esmectita; Ca, carbonato (calcita).

Na figura 37 é possível observar uma síntese da mineralogia principal das amostras estudadas, obtida por DRX.

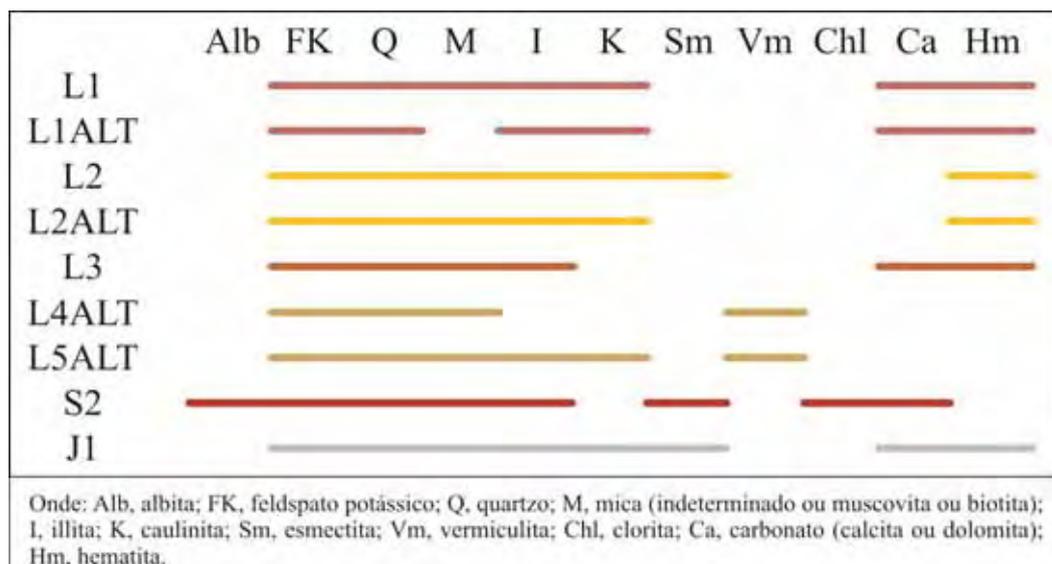


Figura 37. Síntese da mineralogia encontrada por DRX.

6.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada com as amostras selecionadas para a realização dos ensaios cerâmicos e compreendem as da Mina Tabajara e de Jacuí, já que a granulometria influencia diretamente o empacotamento das partículas durante a confecção dos corpos de prova.

As amostras L1, L3 e J1 apresentam distribuição granulométrica (de moagem) semelhante, a L1 possui aproximadamente 95% de suas partículas com dimensões menores que 29 μm , a L3 99% e a J1 97%, portanto nestas amostras a fração predominante pode ser classificada como argila a silte fino.

Já a amostra L2, diferente das outras, apresentou uma concentração de 41,24% de suas partículas na fração silte fino a grosso (menor que 53 μ e maior que 29 μ). Fato que pode ser claramente observado na Figura 38 e Tabela 7.

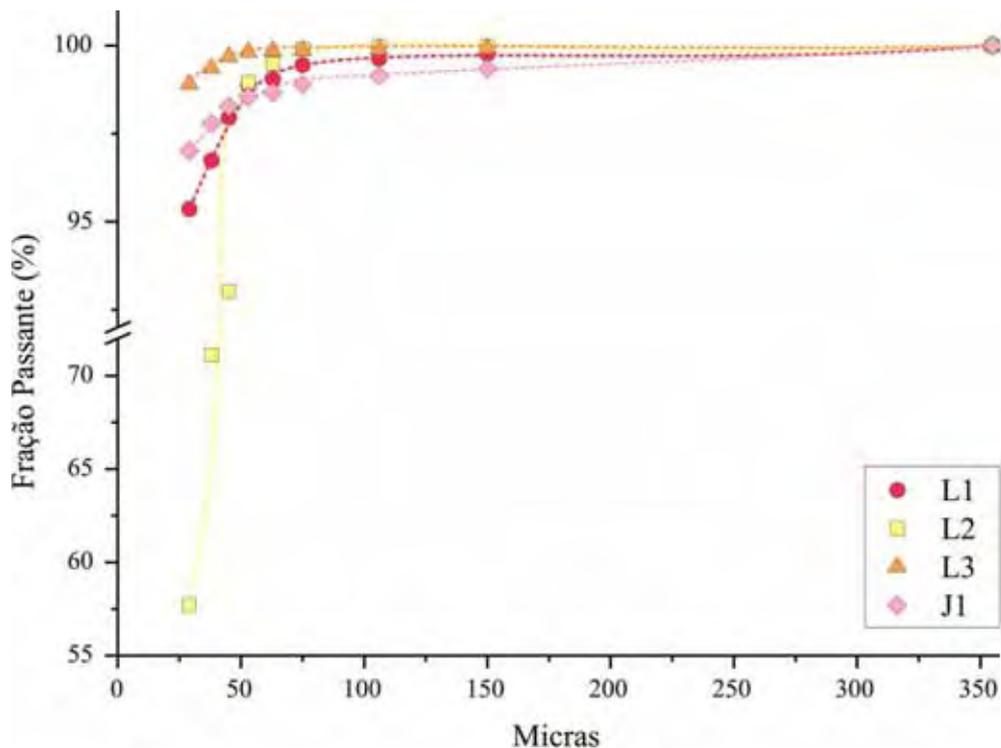


Figura 38. Curvas de distribuição granulométrica das amostras.

Tabela 7. Peso (g) de partículas retidas e passantes em malhas ABNT de 100 a 500 mesh e respectivas porcentagens retida, retida acumulada e passante.

	ABNT #	micras μ	Peso Retido (g)	% Retida	% Retida Acumulada	Peso Passante (g)	%Passante
L1	45	325	0,000	0,000	0,000	50,049	100,00
	100	150	0,113	0,226	0,225	49,936	99,774
	140	106	0,07	0,140	0,365	49,866	99,634
	200	75	0,093	0,186	0,551	49,773	99,449
	230	63	0,194	0,388	0,938	49,579	99,061
	270	53	0,098	0,196	1,134	49,481	98,865
	325	45	0,455	0,909	2,043	49,026	97,956
	400	38	0,607	1,213	3,256	48,419	96,743
	500	29	0,69	1,379	4,635	47,729	95,365
	Fundo	< 29	47,729	95,365	99,999		
L2	45	325	0,000	0,000	0,000	50,022	100,00
	100	150	0,007	0,014	0,014	50,015	99,986
	140	106	0,009	0,018	0,032	50,006	99,968
	200	75	0,032	0,064	0,096	49,974	99,904
	230	63	0,205	0,410	0,506	49,769	99,494
	270	53	0,264	0,528	1,034	49,505	98,966
	325	45	2,973	5,943	6,977	46,532	93,023
	400	38	10,967	21,924	28,901	35,565	71,099
	500	29	6,689	13,372	42,273	28,876	57,727
	Fundo	< 29	28,876	57,727	100,000		
L3	45	325	0,000	0,000	0,000	50,054	100,00
	100	150	0,036	0,072	0,072	50,018	99,928
	140	106	0,011	0,022	0,094	50,007	99,906
	200	75	0,013	0,026	0,120	49,994	99,880
	230	63	0,015	0,030	0,150	49,979	99,850
	270	53	0,014	0,028	0,178	49,965	99,822
	325	45	0,068	0,136	0,314	49,897	99,686
	400	38	0,157	0,314	0,627	49,74	99,373
	500	29	0,229	0,458	1,085	49,511	98,915
	Fundo	< 29	49,511	98,915	100,000		
J1	45	325	0,000	0,000	0,000	50,111	100,00
	100	150	0,334	0,667	0,667	49,777	99,333
	140	106	0,096	0,192	0,859	49,681	99,142
	200	75	0,126	0,251	1,110	49,555	98,890
	230	63	0,109	0,218	1,328	49,446	98,673
	270	53	0,061	0,122	1,449	49,385	98,551
	325	45	0,139	0,277	1,727	49,246	98,274
	400	38	0,242	0,483	2,210	49,004	97,791
	500	29	0,387	0,772	2,982	48,617	97,019
	Fundo	< 29	48,617	97,019	100,000		

A partir da porcentagem de fração passante das amostras da Mina Tabajara foi calculada a distribuição granulométrica da mistura LM (70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3). Posteriormente foram realizados os cálculos para mais duas misturas hipotéticas: mistura hipotética 1 (70% de L1, 10% de L2 e 20% de L3) com o aumento de L3, que é mais fina; e mistura hipotética 2 (60% de L1, 30% de L2 e 10% de L3) com o aumento de L2, que é mais grossa. Os dados encontram-se sintetizados na Tabela 8.

Tabela 8. Distribuição granulométrica (fração passante) das misturas LM, mistura hipotética 1 e mistura hipotética 2.

	ABNT	L1	L2	L3	Soma
	#	70%	20%	10%	
LM	100	69,84195	19,9972	9,992808	99,83196
	140	69,74405	19,9936	9,99061	99,72826
	200	69,61398	19,98081	9,988013	99,5828
	230	69,34264	19,89884	9,985016	99,2265
	270	69,20558	19,79329	9,982219	98,98109
	325	68,5692	18,60461	9,968634	97,14245
	400	67,72023	14,21974	9,937268	91,87725
	500	66,75518	11,54532	9,891517	88,19202
	ABNT	L1	L2	L3	Soma
	#	70%	10%	20%	
Mistura Hipotética 1	100	69,84195	9,998601	19,98562	99,82617
	140	69,74405	9,996801	19,98122	99,72207
	200	69,61398	9,990404	19,97603	99,58041
	230	69,34264	9,949422	19,97003	99,2621
	270	69,20558	9,896645	19,96444	99,06666
	325	68,5692	9,302307	19,93727	97,80878
	400	67,72023	7,109872	19,87454	94,70464
	500	66,75518	5,77266	19,78303	92,31087
	ABNT	L1	L2	L3	Soma
	#	60%	30%	10%	
Mistura Hipotética 2	100	59,86453	29,9958	9,992808	99,85314
	140	59,78061	29,9904	9,99061	99,76163
	200	59,66912	29,97121	9,988013	99,62835
	230	59,43655	29,84827	9,985016	99,26984
	270	59,31907	29,68994	9,982219	98,99122
	325	58,7736	27,90692	9,968634	96,64916
	400	58,04592	21,32961	9,937268	89,3128
	500	57,21873	17,31798	9,891517	84,42822

Na Figura 39 é possível observar que as curvas de distribuição granulométrica das misturas são semelhantes. A partir da análise dos dados tem-se que uma pequena faixa de variação (até 20%, ou seja 10% a mais ou a menos de determinado material) não vai influenciar de forma drástica a distribuição granulométrica, e por sua vez o empacotamento dos grãos. Do mesmo modo, quando calculada a geoquímica da mistura LM e das misturas hipotéticas, a partir dos dados geoquímicos das amostras puras, estas ficam com valores próximos (Tabela 9), mostrando que uma tolerância de até 20% pode ser adotada, já que nesta faixa não ocorrem mudanças significativas.

Nota-se ainda, conforme será visto adiante, que a diminuição de L2 (mais grossa) na mistura tende a uma massa que poderá apresentar trincas, aproximando-se do comportamento cerâmico das massas puras de L1 e L3.

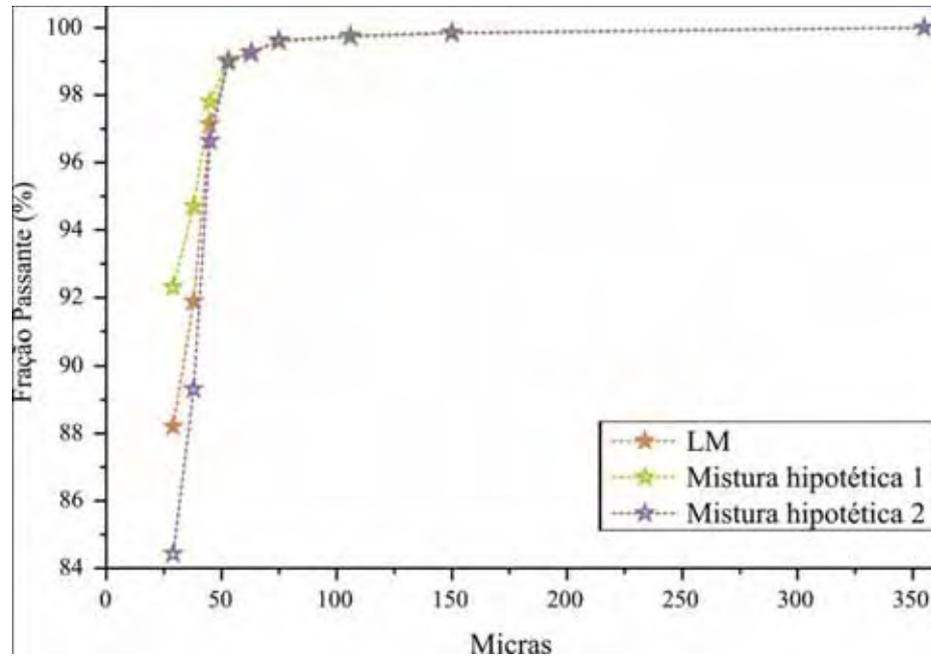


Figura 39. Curvas de distribuição granulométrica das misturas.

Tabela 9. Dados geoquímicos calculados para as misturas, a partir dos dados das amostras puras.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI
LM	64,6	14,898	7,632	0,884	3,946	0,085	1,459	0,045	0,112	0,107	0,0145	6,00
MH1	62,894	15,455	8,193	0,908	4,067	0,076	1,549	0,046	0,111	0,11	0,0146	6,36
MH2	66,072	14,475	7,019	0,844	3,771	0,093	1,362	0,043	0,103	0,105	0,0143	5,88

6.4 Petrografia

6.4.1 Mina Tabajara

A fração silte média a areia fina da amostra L1 foi analisada detalhadamente ao microscópio e nela foram observados grãos de quartzo isolados e agregados argilosos. O teor de feldspato na amostra é baixo e juntamente com o quartzo e agregados argilosos, estão frequentemente envoltos por óxidos e hidróxidos de ferro, que são responsáveis pela coloração vermelha da amostra.

Visualmente estimou-se que a fração entre 44 e 53 μm é constituída por: Quartzo ($\pm 69\%$); Feldspatos ($\pm 13\%$); Argilominerais (caulinita e illita) ($\pm 14\%$); Minerais opacos –

óxidos e hidróxidos de ferro ($\pm 2\%$); Biotita/clorita; ($\pm 1\%$); Muscovita (traços); Turmalina (traços); Zircão (traços); Apatita (traços); e Rutilo (traços).

Os grãos de quartzo são anedrais e apresentam-se frequentemente cobertos por hidróxidos (ferro). Possuem inclusões de cristais prismáticos de rutilo, apatita e zircão. Essas inclusões são muito pequenas em relação ao quartzo, porém, localmente, aparecem cristais maiores. As bordas dos grãos de quartzo são frequentemente irregulares, aparecendo somente alguns grãos com as bordas lisas. Em alguns cristais limpos pode-se observar a presença de inclusões fluidas bifásicas organizadas em trilhas (Quadro 2a; 2b).

Estão presentes, embora que em pouco quantidade, grãos de microclínio e plagioclásio, muito pouco a pouco arredondados, bordas irregulares, chegando a apresentar localmente aspecto tabular devido à clivagem. Apresentam geminação (Quadro 2c; 2d) e fraturas, e, localmente, aparecem cristais alterados.

Os agregados argilosos são constituídos por caulinita e illita/sericita (Quadro 2e). Constituem agregados policristalinos e a grande maioria está coberta por hidróxidos de ferro. Os agregados levemente esverdeados, com relevo e birrefringência baixos foram identificados como caulinita. Já os agregados anedrais com bordas irregulares, relevo médio a ligeiramente alto e birrefringência alta foram identificados como illita/sericita.

Os clastos de biotita e de biotita parcialmente cloritizada, exibem cor variando entre marrom alaranjado e esverdeado (Quadro 3c).

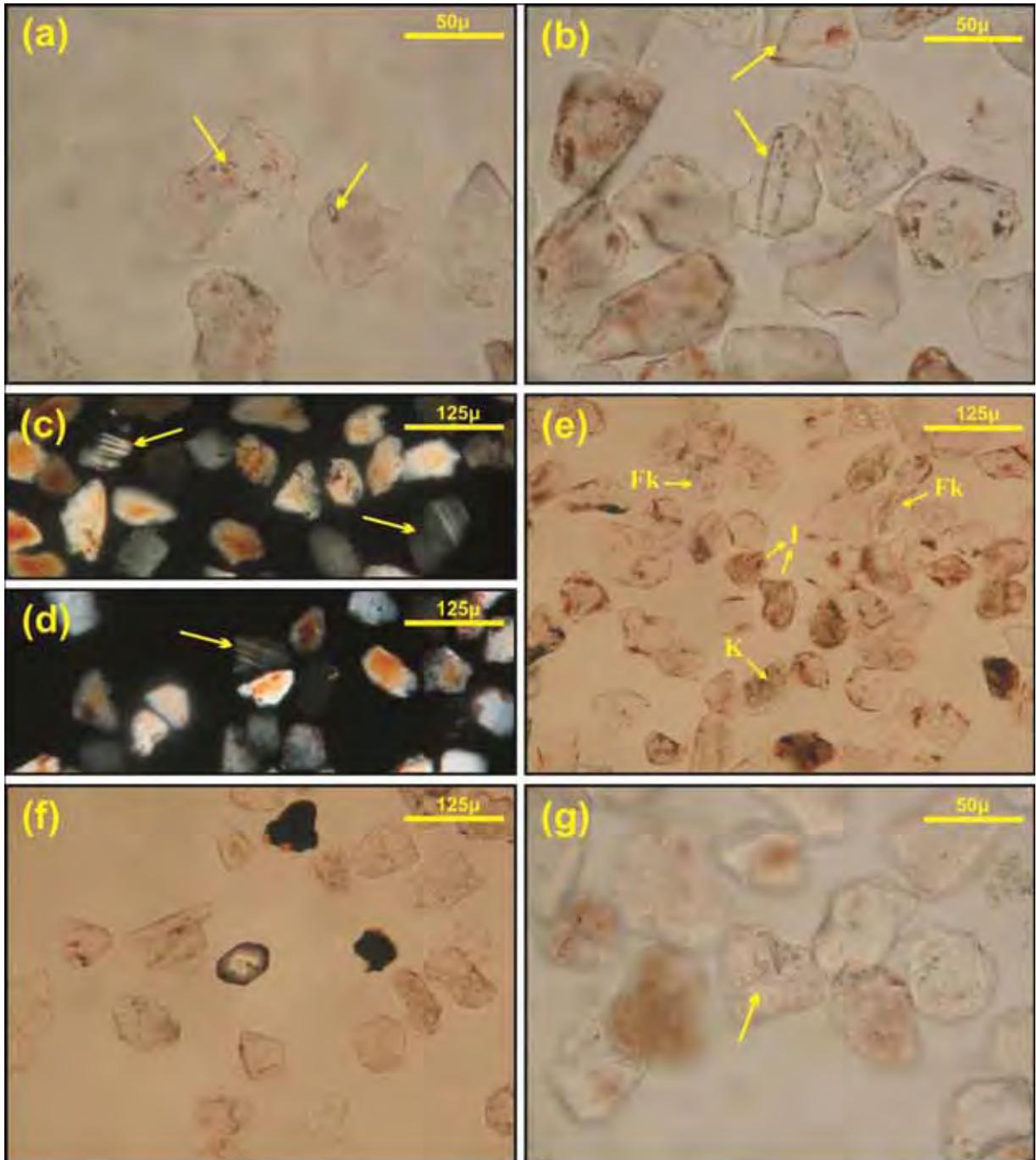
Os cristais de muscovita são tabulares incolores (na forma de palhetas) e apresentam-se limpos. Alguns ainda apresentam pequenas deformações na estrutura, adquirindo o aspecto de folhas amassadas.

Os opacos aparecem sob três formas, como grãos anedrais, agregados pulverulentos e como películas recobrimdo os grãos de quartzo, feldspato e agregados argilosos. São basicamente óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita).

Foram observados ainda cristais pleocróicos de turmalina, de matiz esverdeado a azulado, prismáticos, de relevo alto e de granulação pequena.

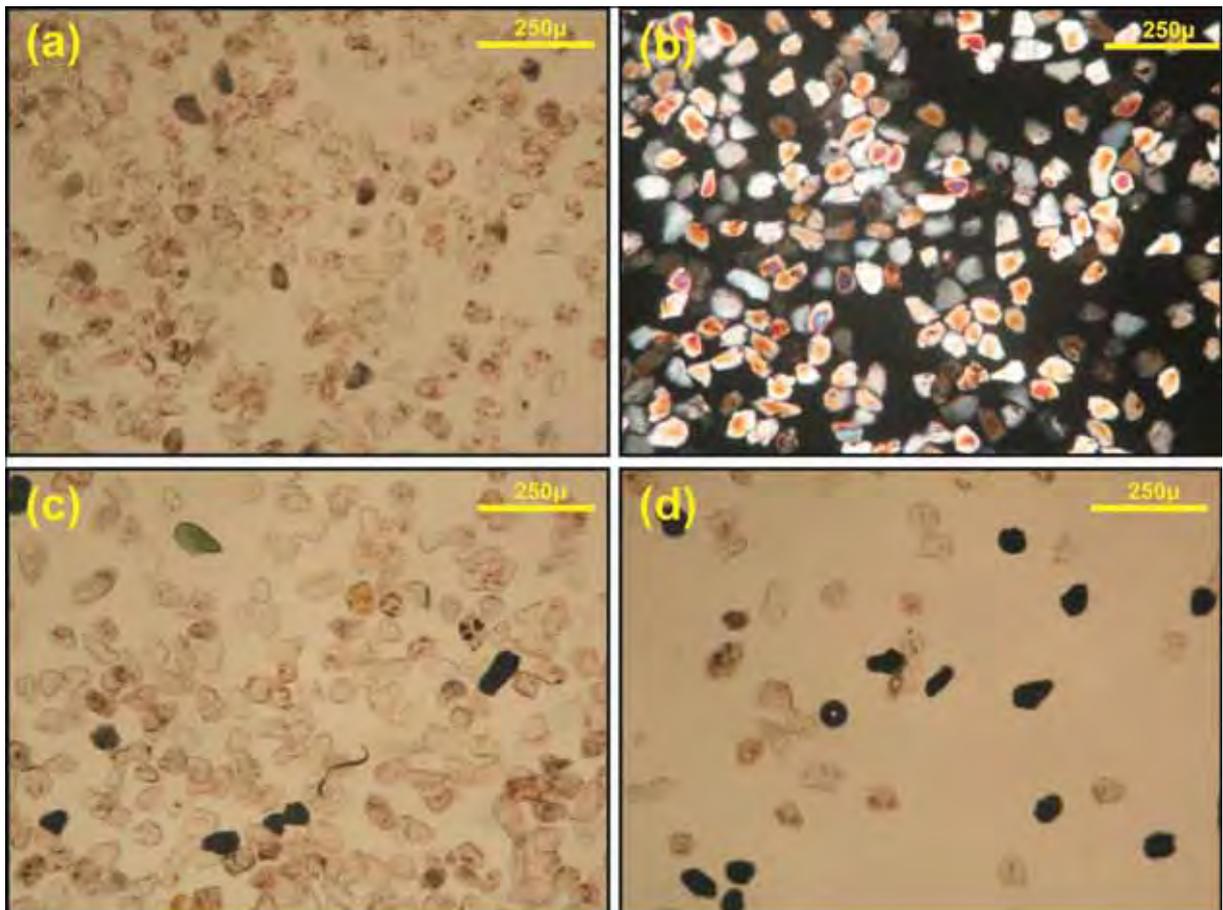
Apatita (birrefringência baixa) e zircão (relevo muito alto) aparecem como cristais prismáticos e de granulação pequena (Quadro 2f). Ocorrem como grãos independentes ou como inclusões nos grãos de quartzo. Localmente foi observado um cristal prismático de apatita de cerca de $1\mu\text{m}$, com a base alterando para um mineral que não foi possível identificar. A apatita pode ser separada do zircão por possuir alongação negativa e

refringência e birefringência menores. Os cristais de rutilo são aciculares, de granulação pequena e também ocorrem como inclusões nos grãos de quartzo (Quadro 2g).



Quadro 2. Fotomicrografias das amostras L1 e L2. (a;b;e;f;g) a polarizadores paralelos e (c;d) a polarizadores cruzados. (a) destaque para as inclusões fluidas bifásicas organizadas em trilhas, presentes na amostra L1; (b) destaque para as inclusões fluidas organizadas em trilhas da amostra L2; (c) amostra L1, (d) amostra L2, em ambas nota-se a geminação mal definida do feldspato; (e) grãos de quartzo, feldspato potássico, illita (I) e caulinita (K), esta última com matiz levemente esverdeado; (f) grão de zircão (relevo alto) com inclusão de apatita prismática, amostra L1; (g) destaque para as inclusões de acículas de rutilo dentro de cristal de quartzo, amostra L2.

Foram analisadas também as frações entre 44 e 53 μm das amostras L2 e L3, o que permitiu identificar que, petrograficamente, as amostras da Mina Tabajara são semelhantes (Quadro 3), porém L2 e L3 se diferenciam da L1 quanto à quantidade de certos minerais na fração estudada. A amostra L2 possui maior quantidade de grãos de quartzo e de feldspato potássico que, inclusive, apresentam-se cobertos por películas de óxidos e hidróxidos com mais frequência (Quadro 3a; 3b). A amostra L3 (Quadro 3d) se diferencia da L1 (Quadro 3c) pela presença marcante de grãos de minerais opacos.



Quadro 3. Fotomicrografias das amostras L1, L2 e L3. (a;c;d) a polarizadores paralelos e (b) a polarizadores cruzados. Pode-se observar nas fotomicrografias que os grãos de quartzo e feldspato possuem bordas irregulares e estão cobertos por películas de óxido e hidróxido de ferro. (a;b) aspecto geral dos grãos de L2; (c) aspecto geral dos grãos de L1, onde chama-se a atenção ao clasto de biotita pleocróica de coloração esverdeada; (d) aspecto geral dos grãos da amostra L3, a qual apresenta maior quantidade relativa de opacos.

6.4.2 Jacuí

Ao microscópio foram observados grãos isolados de quartzo, na fração silte média a areia fina em quantidade equivalente de grãos policristalinos (fragmentos de moagem)

representados por quartzo e feldspatos com granulometria variando de silte fino a argila envoltos por argilominerais e hidróxidos de ferro e, quantidades menores de fragmentos, predominantemente, argilosos, ricos em hematita/goethita, fases responsáveis pela cor vermelha (Quadro 3a).

Visualmente estimou-se que a fração entre 44 e 53 μm é constituída por: Quartzo ($\pm 50\%$); Feldspatos ($\pm 30\%$); Argilominerais ($\pm 11\%$); Hematita microcristalina e hidróxidos de ferro ($\pm 2\%$); Muscovita ($\pm 3\%$); Minerais Opacos ($\pm 2\%$); Biotita/clorita; ($\pm 1\%$); Turmalina (traços); Zircão (traços); Apatita (traços); Agregado esmectítico (traços); Agregado gibbsítico (traços); e Clinopiroxênio (traços).

Os grãos de quartzo apresentam-se irregulares, com fraturas e freqüentemente cobertos por óxidos e hidróxidos de ferro. Alguns cristais possuem inclusões de cristais euedrais prismáticos de apatita, zircão e acículas de rutilo (Quadro 3b).

Em quantidade aproximadamente igual ao quartzo aparecem agregados policristalinos de silte/argila, cimentados ou com matriz predominantemente illítica e/ou esmectítica, com porção variada de hematita e hidróxidos de ferro. A proporção de argilominerais é variada chegando a perfazer bem mais de 50% do volume dos fragmentos.

Os grãos de feldspato apresentam bordas irregulares a corroídas, fraturas e raramente geminação mal definida (Quadro 3c). São representados predominantemente por microclínio, aparecendo também plagioclásio sódico (albita e oligoclásio), muitas vezes de difícil reconhecimento em razão da granulometria e falta de geminação. Pelo fato da boa clivagem são mais angulosos que o quartzo e freqüentemente exibem leve alteração, fato que gera aspecto sujo.

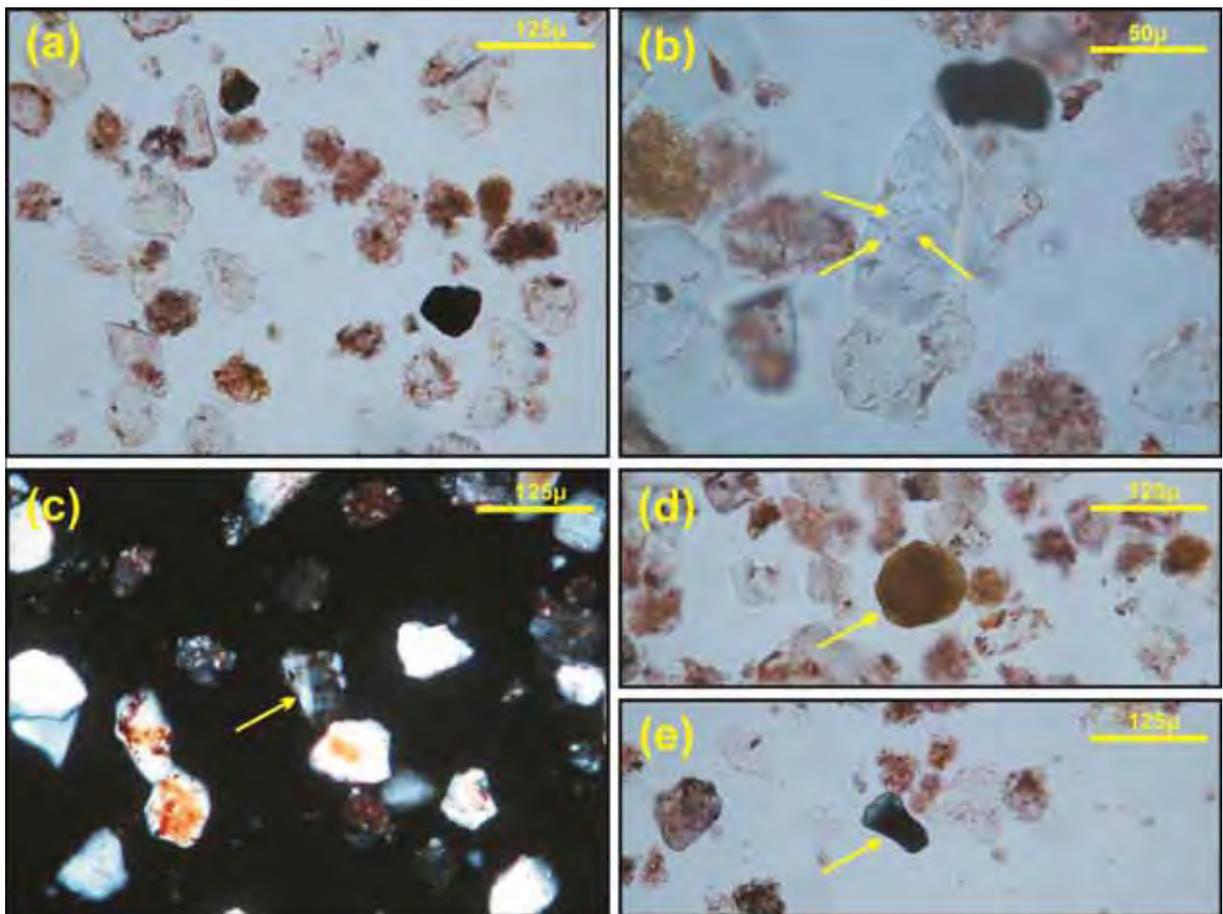
Os clastos de muscovita (palhetas) são relativamente freqüentes. Observa-se com menor expressão clastos de biotita e biotita parcialmente cloritizada, os quais exibem cor variando entre marrom alaranjado, avermelhado e esverdeado (Quadro 3d). Às vezes, as palhetas de biotita exibem leve alteração deutérica.

Os cristais de turmalina aparecem pouco na lâmina e com forte pleocroísmo (azul e verde), sendo subeuedrais prismáticos em sua maioria (Quadro 3e). O zircão aparece como grãos arredondados a euédricos. Os minerais opacos ocorrem sob a forma de grãos arredondados a angulosos e aparentam ser representados por magnetita e ilmenita.

Nas seções foram reconhecidos raros agregados microcristalinos que, com base no índice de refração (relevo) em associação com a birrefringência, puderam ser interpretados como constituídos por gibbsita ou gibbsita em associação com caulinita (relevo nitidamente

superior a 1,54 e birrefringência baixa a moderada) e alguns grãos com relevo negativo e birrefringência moderada evidenciando serem constituídos por argilomineral do grupo da esmectita ou montmorillonita.

Foram observados ainda microgrãos de hematita intercrescidos com argilominerais ou formando crostas em grãos detríticos maiores, além de hidróxidos de ferro que ocorrem como películas sobre os demais cristais (quartzo, feldspatos, agregados policristalinos, etc.).



Quadro 4. Fotomicrografias da amostra J1. (a;b;d;e) a polarizadores paralelos e (c) a polarizadores cruzados. (a) Pode-se observar nas fotomicrografias que os grãos de quartzo e feldspato possuem bordas irregulares, e juntamente com os agregados de silte e argila estão cobertos por películas de óxido e hidróxido de ferro. Em (b) é possível observar inclusões de cristais de apatita e acículas de rutilo; em (c) destaque para a geminação mal definida do feldspato; em (d) um clasto de biotita anedral; e em (e) um grão de turmalina de coloração verde azulada.

6.5 Litoquímica

Os dados referentes aos elementos maiores das amostras foram plotados em diagramas do tipo Hacker (Figura 40), com a correlação entre os óxidos e o Al_2O_3 , visando observar o

comportamento dos mesmos quanto à sua movimentação devido, principalmente, ao intemperismo.

Conforme é observado nos diagramas, os óxidos de sódio e cálcio apresentam-se com valores baixos para todas as amostras, exceto para S2. Fato que acontece porque as amostras da Mina Tabajara e as de Jacuí encontram-se em um estágio de alteração mais evoluído, neste caso esses óxidos são os primeiros a serem removidos no intemperismo, ou simplesmente devido ao tipo de ambiente deposicional em que essas amostras foram originadas, nas quais diferentes processos atuaram. Os óxidos de sódio estão relacionados principalmente à presença de plagioclásio e os de cálcio, devido à presença de plagioclásio e carbonatos.

Os óxidos de ferro, titânio, magnésio e cálcio são os menos movimentados, possuindo correlação positiva com o de alumínio, ou seja, conforme aumenta a quantidade desses aumenta também a quantidade relativa de alumínio. Diferente do que ocorre para os óxidos de silício, manganês e fósforo, os quais apresentam correlação negativa com o alumínio, diminuindo seus valores conforme aumenta este último.

Os óxidos de ferro e titânio vão concentrando no perfil como películas ou agregados finos. Já o potássio, relacionado principalmente à presença de feldspato potássico e micas, permanece no perfil (enriquecimento relativo) pela perda em menor quantidade em função da maior dificuldade de alteração do feldspato potássico e, principalmente, das micas dioctaédricas.

Os valores de óxido de silício são maiores para as amostras L2 e L2ALT, o que está de acordo com o caráter mais arenoso destas amostras. Cabe ressaltar ainda que os óxidos de silício e alumínio influenciarão na refratariedade do material em temperaturas acima de 1000°C, e que portanto, devido à presença marcante desses nas amostras, todas apresentam caráter refratário.

A amostra S2 é a que possui maior valor para óxido magnésio, que aparece predominantemente na estrutura de cloritas e esmectitas. Esta amostra destaca-se ainda por apresentar a maior quantidade de fundentes (óxidos de cálcio, magnésio e sódio).

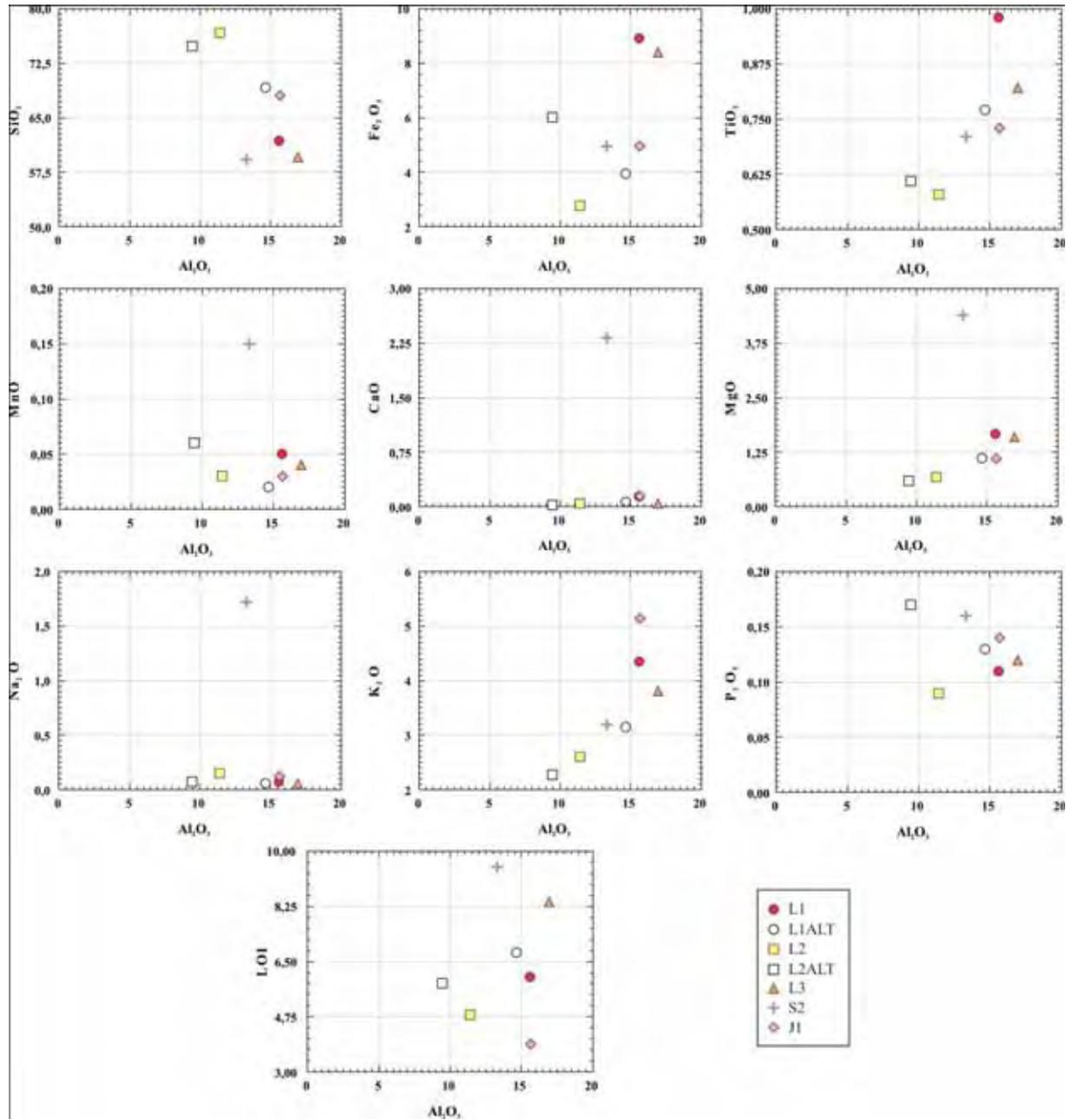


Figura 40. Diagramas do tipo Hacker, com óxidos versus Al_2O_3 .

Os teores de ETR (Figura 41) das amostras foram analisados através de diagrama multielementar e normalizados pelo Condrito C1 de Evensen et al. (1978; In: ROLLINSON, 1993).

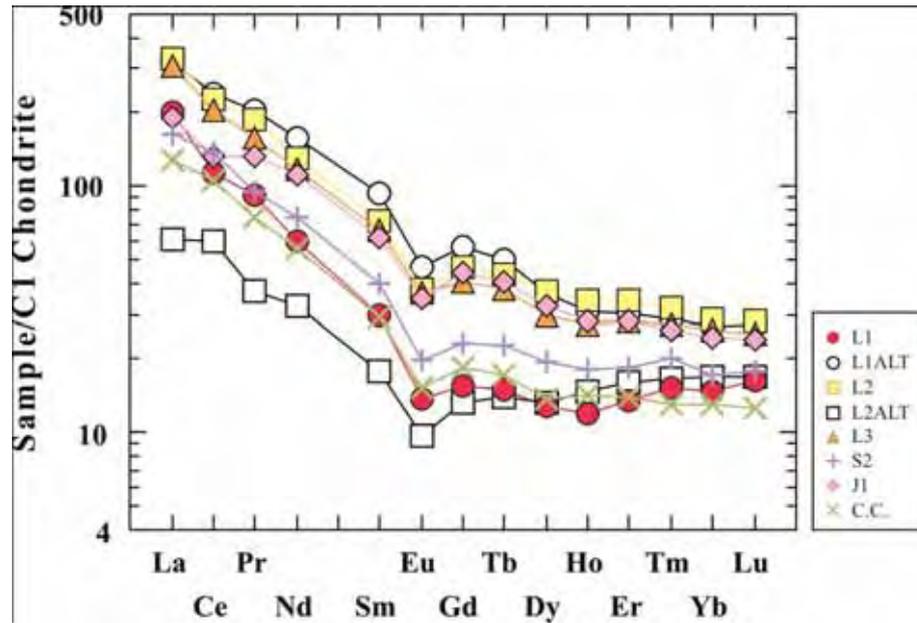


Figura 41. Diagrama multielementar que ilustra o padrão de distribuição de ETR e o padrão da média da crosta continental superior (C.C.) de Taylor e McLennan (1981), todos normalizados pela média dos Condritos C1 de Evensen et al. (1978).

As amostras estudadas apresentam Σ ETR entre 86,7ppm e 366,7ppm, e exibem padrões regulares/homogêneos caracterizados por um relativo empobrecimento dos ETRP em relação aos ETRL e por anomalias negativas de Eu.

A razão $(La/Lu)_N$ varia de 33,5ppm a 116,1ppm. A razão $(Eu/Eu^*)_N$ permanece abaixo de 1,0 ($0,037 \pm 0,02$) caracterizando assim as anomalias de Eu como negativas, significando que parte deste elemento foi incorporado por outros minerais fracionados durante processos sofridos pela rocha fonte.

A anomalia negativa de Eu é considerada característica de ambiente redutor em que Eu^{3+} é reduzido para Eu^{2+} , fato que condiz com a fonte de sedimentos aventada para as rochas de estudo, ou seja, com uma contribuição glacial. Outra possível explicação sobre a quantidade baixa deste elemento seria o seu empobrecimento já na rocha fonte.

O fato da maioria das amostras não apresentarem anomalia de Ce indica que não houve contribuição significativa de precipitação de produtos oriundos da água do mar (onde há formação de glauconita, sais, etc.), ou reação significativa da água do mar com os sedimentos clásticos terrígenos, já que esta tem anomalia negativa de Ce (PIPER, 1974).

A amostra J1 é uma exceção, pois possui uma leve anomalia negativa de Ce, e o mesmo acontece com a amostra L2ALT, porém esta apresenta uma leve anomalia positiva de

Para a análise da proveniência das amostras foi utilizado o diagrama de Roser e Korsch (1988), que classifica assinaturas de suítes areníticas-argilíticas utilizando elementos maiores (óxidos). De acordo com as funções discriminantes D1 e D2 ($D1: -1,773TiO_2 + 0,607Al_2O_3 + 0,76Fe_2O_3 - 1,5MgO + 0,616CaO + 0,509Na_2O - 1,224K_2O - 9,09$; $D2: 0,445TiO_2 + 0,07Al_2O_3 - 0,25Fe_2O_3 - 1,142MgO + 0,438CaO + 1,475Na_2O + 1,426K_2O - 6,861$) as amostras estudadas localizam-se no campo das rochas areníticas-argilíticas cuja proveniência é de terrenos retrabalhados, conforme se observa na Figura 43. No caso das rochas estudadas a gênese associada ao campo de terrenos retrabalhados condiz com a hipótese de uma proveniência com influência glacial.

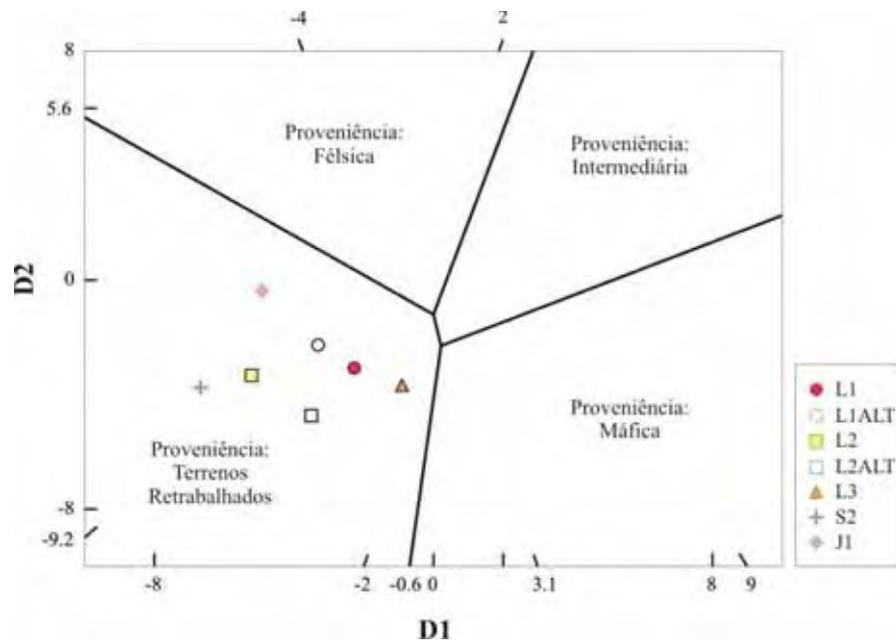


Figura 43. Diagrama discriminante de proveniência de suítes areníticas-argilíticas segundo Roser e Korsch (1988).

6.6 Ensaios físicos e químicos

As amostras coletadas em campo foram submetidas a ensaios físicos e químicos afim de serem obtidos parâmetros importantes no que diz respeito ao comportamento dos argilominerais e da matéria orgânica.

6.6.1 Umidade Natural, Carbono Orgânico, Capacidade de Troca de Cátions e Superfície Específica

Os resultados referentes às análises de umidade natural (Un), carbono orgânico (C.O.), capacidade de troca de cátions (C.T.C.) e superfície específica (S.E.) podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados de umidade natural, carbono orgânico, capacidade de troca de cátions e superfície específica.

Amostra	Un (%)	C.T.C. (meq/100g)	S.E. (m ² /g)	C.O. (%)
L1	19,43	12,8	30,2	0,11
L1ALT	5,25	4,6	11,9	0,09
L2	5,06	7,8	20,2	0,15
L2ALT	3,90	6,5	16,8	0,08
L3	10,97	14,9	38,7	0,15
S2	6,05	12,9	33,5	0,07

As amostras L1 e L3 apresentam os maiores teores de umidade natural (medida de umidade após coleta em campo), sendo que quando foram coletadas já aparentavam possuir um teor de umidade maior. As duas amostras apresentam granulometria mais fina (Figura 38) e observando o difratograma (amostra total) as concentrações relativas dos minerais são semelhantes quali e quantitativamente (Figura 44). Apesar de ter granulometria ligeiramente maior que L3, amostra L1 encontrava-se em um local onde a água acumulava por não percolar nem escoar, por isso seu alto valor de umidade natural.

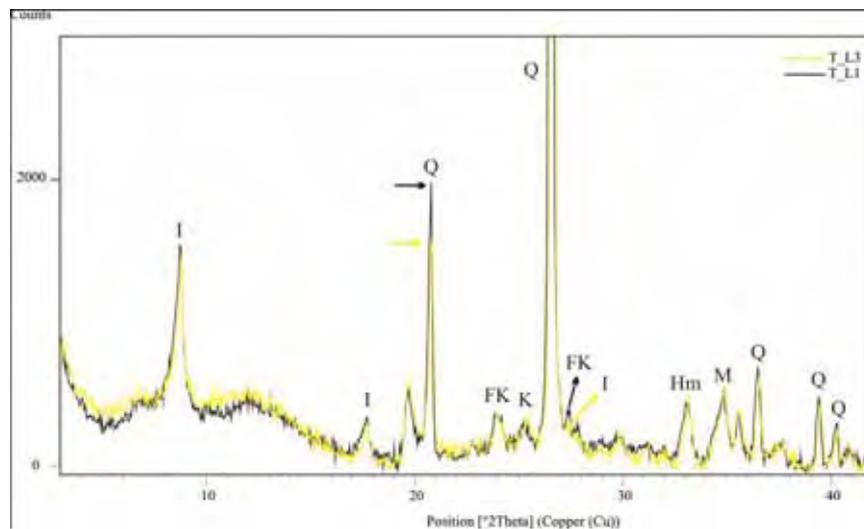


Figura 44. Difratograma comparativo das amostras totais de L1 e L3.

A porcentagem de carbono orgânico (C.O.) permanece abaixo de 0,2% para todas as amostras. A matéria orgânica influencia diretamente na capacidade de troca catiônica, esta aumenta (dentro de certos limites) dependendo do grau de humificação e também nos valores de pH, uma vez que quanto maior o grau de oxidação mais grupos de ácido carboxílico estarão presentes (BAIZE, 1993).

Ensaio cerâmicos realizados pelo Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica” do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE (UNESP) mostraram que quando a concentração de matéria orgânica supera teores de 0,4% em rochas illíticas podem ser gerados defeitos (“verrugas” e coração negro) na fabricação de peças cerâmicas (ROCHA, 2007; ROVERI, 2010), fato que ocorre devido à dificuldade de saída de gases no processo de queima (rápida e monoqueima) onde o vidrado impede a saída dos mesmos.

No ensaio de determinação da capacidade de troca de cátions (C.T.C.) verificou-se que as amostras L1 e L3 são semelhantes, apresentando os maiores valores de capacidade de troca de cátions em miliequivalentes por 100g de amostra, bem como as maiores superfícies específicas, isso devido principalmente à presença de illita.

O fato da amostra L3 apresentar uma capacidade de troca de cátions ligeiramente maior que a da amostra L1 pode estar relacionado ao valor do pH, visto que a quantidade de íons H^+ em solução em L3, é maior (pH mais ácido), fato que ocorre devido à amostra L1 ser ligeiramente mais grossa e possuir uma quantidade maior de quartzo.

Entre as amostras mais e menos alteradas nota-se que em todos os parâmetros analisados ocorre uma queda nos valores, e nas amostras da base (L1 e L1ALT) esse processo é mais acentuado. No caso das amostras alteradas os valores de capacidade de troca de cátions diminui em relação às amostras frescas, devido à lixiviação de grande parte de íons (Na, K, Al, Fe, Mg, etc.) das estruturas dos minerais.

6.6.2 pH

As medidas de pH foram realizadas em água, cloreto de potássio e cloreto de cálcio e os respectivos resultados de pH e $[H^+]$ podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados referentes às medidas de pH, as quais foram realizadas utilizando-se água de osmose com pH entre 5,3 e 5,5.

	L1	L1ALT	L2	L2ALT	L3	S2	
pH	susp/água	6,36	5,66	5,46	4,99	4,98	8,85
	susp/KCl	4,54	3,94	3,85	3,85	3,75	7,27
	susp/CaCl ₂	4,99	4,23	3,91	3,82	3,8	7,29
$[H^+]$	H ₂ O	$0,46 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$0,52 \cdot 10^{-5}$	$0,55 \cdot 10^{-5}$	$0,50 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta H_2O/KCl$	$-2,84 \cdot 10^{-5}$	$-11,28 \cdot 10^{-5}$	$-13 \cdot 10^{-5}$	$-13 \cdot 10^{-5}$	$-17 \cdot 10^{-5}$	$-0,005 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta H_2O/CaCl_2$	$-0,97 \cdot 10^{-5}$	$-5,67 \cdot 10^{-5}$	$-12 \cdot 10^{-5}$	$-14 \cdot 10^{-5}$	$-15 \cdot 10^{-5}$	$-0,006 \cdot 10^{-5}$

De acordo com a nomenclatura da French Référentiel Pédologique (Tabela 2) as amostras do estudo podem ser classificadas como ácidas (L2ALT e L3), fracamente ácidas (L1, L1ALT e L2) e uma muito básica (S2), quando o pH é medido em água. Já quando as medidas são tomadas em KCl, as amostras são muito ácidas (L1ALT, L2, L2ALT e L3), ácida (L1) e neutra (S2).

Nas análises de solos comumente são adotadas, pelos pedólogos, as medidas em água e KCl e estudado a variação do pH nessas soluções, pois o pH medido em água, não leva em conta todos os íons que são fixados pelos complexos de argila e matéria orgânica através da capacidade de troca. O pH medido em solução de CaCl_2 e KCl apresenta valores menores do que os medidos em água (Figura 45), porque ocorre uma troca de cátions adsorvidos na superfície das partículas, entre eles H^+ , por K^+ da solução.

Como as melhores condições para medição de pH são condições neutras foi utilizada a solução de KCl, visando resultados mais próximos do real, ou que mostrem as efetivas cargas em solução. Portanto nessas condições os íons K^+ que não hidrolisam, podem ser adsorvidos pela argila/matéria orgânica em proporções diferentes a depender da mineralogia da amostra.

Outro fator que influencia nos valores de pH para os diferentes tampões é a presença marcante de illita nas amostras, significando que as amostras estão “saturadas” por K^+ e a troca de cátions na solução de KCl é menor, ficando mais íons K^+ e H^+ em solução, tornando portanto o pH mais ácido.

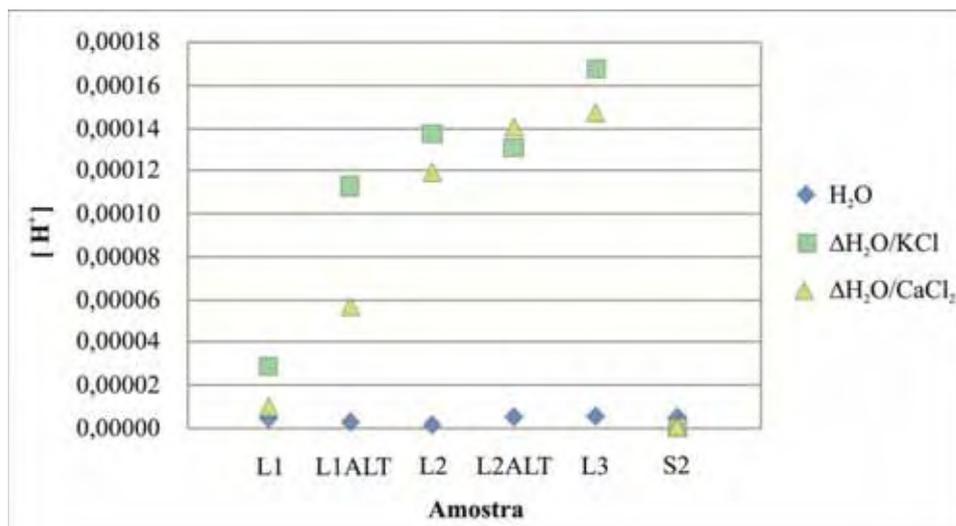


Figura 45. Gráfico das concentrações de H^+ para medidas realizadas em água, e as respectivas diferenças com KCl e CaCl_2 (Δ).

Analisando as diferentes medidas de pH tomadas das amostras menos alteradas e empilhando os dados no perfil, tem-se que a amostra S2 (considerada base do Grupo Itararé, sul da área de estudo) é a que apresenta valores neutros a muito básicos, seguida pela L1, com valores fracamente ácidos a ácidos e as amostras L2 e L3 com valores ácidos a muito ácidos. O aumento de acidez conforme sobe-se no perfil indica que a percolação de água superficial tem um papel importante durante a alteração influenciando inclusive os valores de pH.

Conforme visto nos difratogramas as rochas mais alteradas apresentam predominantemente a presença de caulinita e correspondem aos pHs mais ácidos. Para a formação dessa mineralogia é necessário um ambiente mais ácido, que é possível através da maior percolação de água em rochas porosas.

Nota-se ainda a ligação entre o pH e a sua influência no processo de floculação das amostras. No caso das amostras da base da Mina Tabajara, L1 e L1ALT não flocularam, ao contrário das outras, apresentando quantidade maior de cargas residuais negativas (pH mais básico), o que está relacionado à presença de caulinita melhor cristalizada nessas amostras.

6.7 Ensaios Cerâmicos

Os ensaios cerâmicos foram realizados utilizando-se a matéria-prima proveniente da Mina Tabajara (Limeira – SP) e a de Jacuí (MG). Esta escolha foi feita baseando-se no princípio de que as da Mina Tabajara, atualmente, são fornecidas na mineração para composição de massas cerâmicas via seca usadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes e a de Jacuí por sua semelhança com a anterior, portanto por seu potencial como matéria-prima cerâmica.

Estes ensaios foram realizados em corpos-de-prova que foram confeccionados com umidade controlada (8,5%) e densidade constante (em torno de 2 g/cm^3), como pode ser observado na Tabela 12. Para cada ensaio foram utilizados 5 corpos de prova (100 no total), visando a representação de resultados através de média aritmética.

Tabela 12. Umidade corrigida (Uc) das massas, densidade após prensagem (Dp) e secagem (Ds) dos corpos-de-prova e retração linear de secagem (R.L.S.). *Mistura: 70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3.

Amostra	Uc (%)	Dp (g/cm^3)	Ds (g/cm^3)	R.L.S (%)
L1	8,5	$2,03 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,05$
L2	8,5	$2,03 \pm 0,06$	$1,89 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,04$
L3	8,5	$1,97 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,06$
LM*	8,5	$2,08 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,03$
J1	8,5	-	$1,80 \pm 0,03$	-

Depois de queimados a quatro temperaturas diferentes, os corpos-de-prova foram analisados quanto à densidade após a queima (Dq), perda ao fogo (P.F.), retração linear de queima (R.L.Q.), porosidade aparente (P.A.), absorção de água (A.A.) e quanto ao módulo de ruptura à flexão (M.R.F.). Os dados encontram-se sintetizados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados (média e desvio padrão) dos ensaios de corpos-de-prova a diversas temperaturas de queima.

T (°C)	Ensaio	L1	L2	L3	LM	J1
900	P.F. (%)	-3,8 ± 0,1	-3,2 ± 0,1	-4,8 ± 0,1	-3,9 ± 0,04	-3,3 ± 0,02
	Dq (g/cm ³)	1,9 ± 0,02	1,8 ± 0,01	1,8 ± 0,02	1,9 ± 0,02	1,7 ± 0,04
	R.L.Q. (%)	-1,6 ± 0,2	+0,7 ± 0,01	-1,6 ± 0,05	-1,0 ± 0,1	+0,2 ± 0,1
	P.A. (%)	29,5 ± 0,4	33,1 ± 0,1	33,8 ± 0,1	30,3 ± 0,1	33,2 ± 0,2
	A.A. (%)	15,4 ± 0,3	18,7 ± 0,1	18,8 ± 0,1	16,0 ± 0,1	14,9 ± 0,2
	M.R.F. (Kg/cm ²)	10,9 ± 1,0	4,1 ± 1,2	10,4 ± 0,1	8,1 ± 0,7	6,6 ± 1,2
1030	P.F. (%)	-4,4 ± 0,1	-3,4 ± 0,05	-4,9 ± 0,05	-4,2 ± 0,1	-3,3 ± 0,02
	Dq (g/cm ³)	1,9 ± 0,4	1,8 ± 0,01	2,0 ± 0,03	2,1 ± 0,04	1,8 ± 0,01
	R.L.Q. (%)	-5,5 ± 0,4	+0,6 ± 0,02	-4,6 ± 0,4	-3,7 ± 0,1	-0,8 ± 0,1
	P.A. (%)	20,2 ± 0,4	32,9 ± 0,1	25,8 ± 0,9	22,4 ± 0,7	31,5 ± 0,3
	A.A. (%)	9,4 ± 0,2	18,5 ± 0,1	12,9 ± 0,6	11,0 ± 0,2	13,5 ± 0,3
	M.R.F. (Kg/cm ²)	20,1 ± 1,5	2,1 ± 0,2	21,8 ± 2,0	15,3 ± 1,3	9,8 ± 0,4
1040	P.F. (%)	-4,4 ± 0,1	-3,4 ± 0,03	-5,1 ± 0,03	-4,1 ± 0,1	-3,3 ± 0,03
	Dq (g/cm ³)	1,9 ± 0,4	1,8 ± 0,0	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01	1,8 ± 0,04
	R.L.Q. (%)	-5,9 ± 0,4	+0,5 ± 0,02	-5,5 ± 0,1	-3,9 ± 0,1	-1,1 ± 0,1
	P.A. (%)	20,9 ± 0,8	32,8 ± 0,04	23,1 ± 0,6	22,8 ± 0,3	31,1 ± 0,3
	A.A. (%)	8,8 ± 0,4	18,4 ± 0,03	11,2 ± 0,4	10,7 ± 0,4	13,3 ± 0,3
	M.R.F. (Kg/cm ²)	22,6 ± 3,3	2,1 ± 0,1	21,9 ± 1,6	15,6 ± 0,9	11,0 ± 1,5
1050	P.F. (%)	-4,5 ± 0,1	-3,4 ± 0,1	-5,2 ± 0,02	-4,2 ± 0,05	-3,4 ± 0,1
	Dq (g/cm ³)	2,2 ± 0,04	1,8 ± 0,01	2,1 ± 0,03	2,1 ± 0,03	1,8 ± 0,01
	R.L.Q. (%)	-7,2 ± 0,2	+0,4 ± 0,02	-5,9 ± 0,3	-4,2 ± 0,3	-1,1 ± 0,04
	P.A. (%)	16,1 ± 0,8	32,7 ± 0,1	22,2 ± 0,9	22,8 ± 0,9	30,5 ± 0,2
	A.A. (%)	7,2 ± 0,4	18,3 ± 0,1	10,6 ± 0,5	10,7 ± 0,3	12,6 ± 0,2
	M.R.F. (Kg/cm ²)	26,3 ± 13,0	1,9 ± 2,0	22,4 ± 1,0	16,5 ± 3,0	12,0 ± 1,1

*O tamanho pequeno dos CP em relação ao aparelho usado, acarreta em um erro no M.R.F., que por sua vez eleva o valor de desvio padrão de algumas amostras.

6.7.1 Sinterização dos corpos-de-prova

A distribuição granulométrica (Figura 38) influenciou diretamente o empacotamento dos grãos, quando da prensagem dos corpos-de-prova. No caso dos que foram confeccionados a partir das amostras L1, L3 e J1, foi necessária uma pressão menor que para os da L2, visando obter uma densidade em torno de 2 g/cm³.

A distribuição mais homogênea, de grãos finos predominantes na amostra (Figuras 38 e 44), aliada às maiores capacidades de troca de cátions e superfície específica (Tabela 10) e à

quantidade de elementos alcalinos (APÊNDICE 1), resultou em um melhor empacotamento dos grãos, menor porosidade aparente entre eles e uma maior reatividade.

A Figura 46 apresenta uma situação hipotética de como podem ocorrer as reações entre os grãos, originando uma matriz que é resultado da mistura destes, e que influenciam no empacotamento.

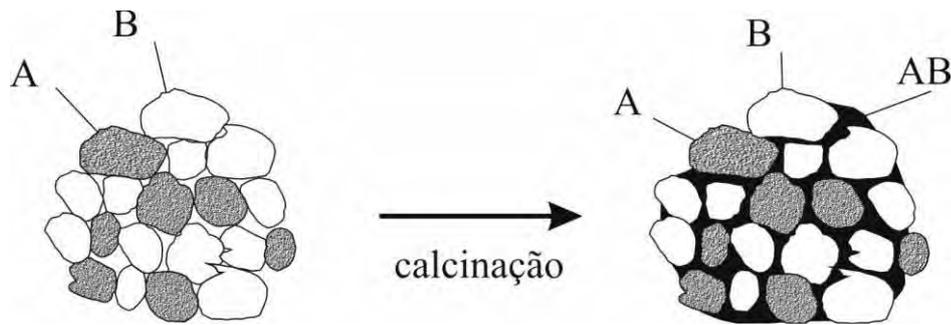


Figura 46. Ilustração esquemática da reação em estado sólido inicial entre A e B (SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003).

Na amostra L2 os grãos se distribuem em duas frações distintas (silte e argila), sendo que a fração mais grossa pode ser dividida em outras três frações (silte fino, médio e grosso). Por apresentar esses grãos mais grossos e uma quantidade insuficiente de grãos finos para preencher os interstícios do que as outras amostras, a capacidade de troca de cátions e a superfície específica diminuem, a porosidade aparente aumenta e a reatividade diminui, dificultando o empacotamento dos grãos. Outro fator que deve ser levado em consideração é a presença de grãos de quartzo, cujo aumento de tamanho durante a sinterização aliado à menor quantidade de finos reduzem a reatividade do material. Resultando, portanto, em peças com maior absorção de água e menor resistência à flexão.

A Figura 47 apresenta um esquema de como é formada a porosidade e zonas de fraqueza durante a sinterização.

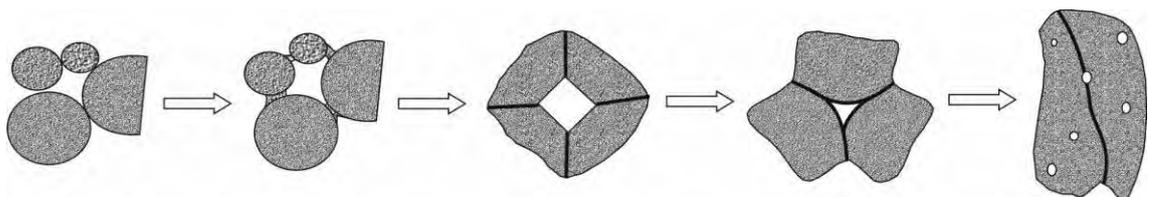


Figura 47. Esquema dos grãos em estágios sucessivos na sinterização (SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003).

6.7.2 Curva de Gresificação

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (A.A.) e retração linear de queima (R.L.Q.) dos corpos-de-prova de acordo com as diferentes temperaturas de queima.

A retração linear consiste na variação das dimensões lineares em porcentagem e seu valor é negativo quando há retração e positivo quando há expansão.

A absorção de água é a capacidade que o material possui de aumentar a sua massa absorvendo a água que o envolve, e está diretamente relacionada com a porosidade aparente, que por sua vez é determinada pela quantidade de poros abertos presentes na amostra.

Estas duas variáveis são utilizadas como parâmetros para avaliar o comportamento das massas cerâmicas durante a queima.

Durante a sinterização verificou-se, com o aumento da temperatura, a diminuição da absorção de água e o aumento da retração linear de queima, em proporções mais ou menos parecidas, conforme pode ser observado na Figura 48.

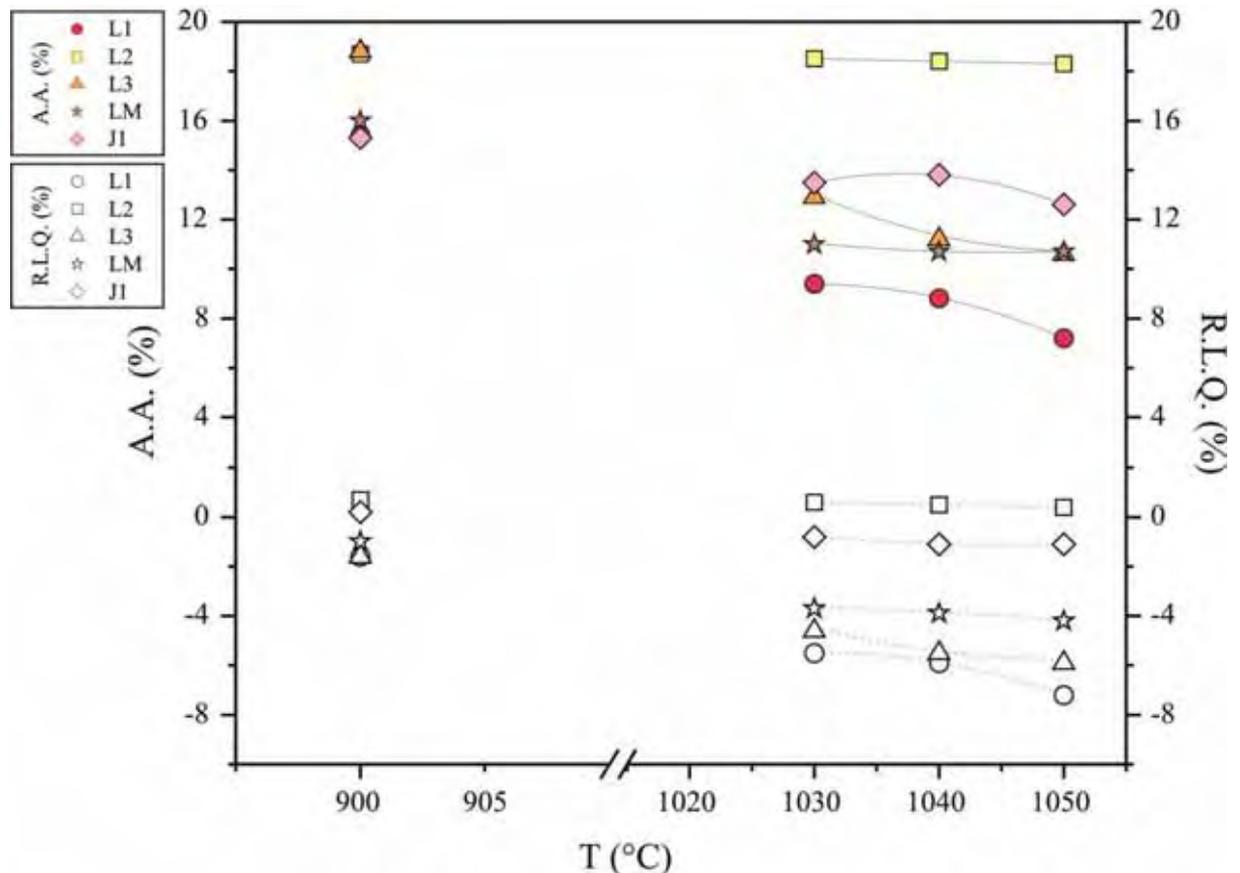


Figura 48. Curvas de gresificação das massas.

Os valores de absorção de água para a temperatura de queima de 900°C (cerâmica estrutural) ficaram abaixo do limite máximo admissível, de 20%, definido na Norma NBR 15310 – Anexo D (ABNT, 1997).

Já os valores de absorção de água para as temperaturas de 1030°C, 1040°C e 1050°C (cerâmica de revestimento) ficaram entre 7% e 19%. As massas provenientes de L2, L3, LM e J1 apresentaram valores maiores que 10%, podendo ser classificadas como revestimento do tipo BIII segundo a Norma NBR 13818 – Anexo B (ABNT, 1997) e as da amostra L1 como do tipo BIIb (semi-poroso), com valores entre 6 e 10%.

Os maiores valores de retração linear de queima são atribuídos às amostras L1 e L3, sendo que dois corpos-de-prova da amostra L1 apresentaram trincas depois de queimadas à temperatura de 1050°C, provavelmente em função do resfriamento, onde a transformação de quartzo beta para alfa pode ter influenciado este comportamento. Estas duas amostras mostraram semelhanças na granulometria fina e na composição mineralógica.

A amostra L2 apresentou ligeira expansão em todas as temperaturas, devido a sua granulação (maior) e principalmente à composição, pois o maior conteúdo de quartzo contribui para a dilatação durante a queima, não retornando completamente quando os corpos de prova esfriam. Essa expansão diminui conforme há o aumento da temperatura, pela entrada de outros mecanismos de sinterização, como formação de fase fluida.

6.7.3 Módulo de Ruptura à Flexão versus Temperatura

A resistência mecânica do corpo-de-prova indica a capacidade de suportar esforços exercidos por cargas, que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras, e foi obtida por meio de ensaio de flexão por três pontos.

Conforme a temperatura foi aumentada os valores do módulo de ruptura à flexão para as amostras L1, L3, LM e J1 aumentaram. Porém para a amostra L2 esses valores apresentam uma ligeira queda (Figura 49), isso devido ao mau empacotamento dos grãos e deficiência na sinterização, em função da menor quantidade de elementos alcalinos e alcalinos terrosos que são altamente reativos na presença de água e oxigênio (APÊNDICE 1).

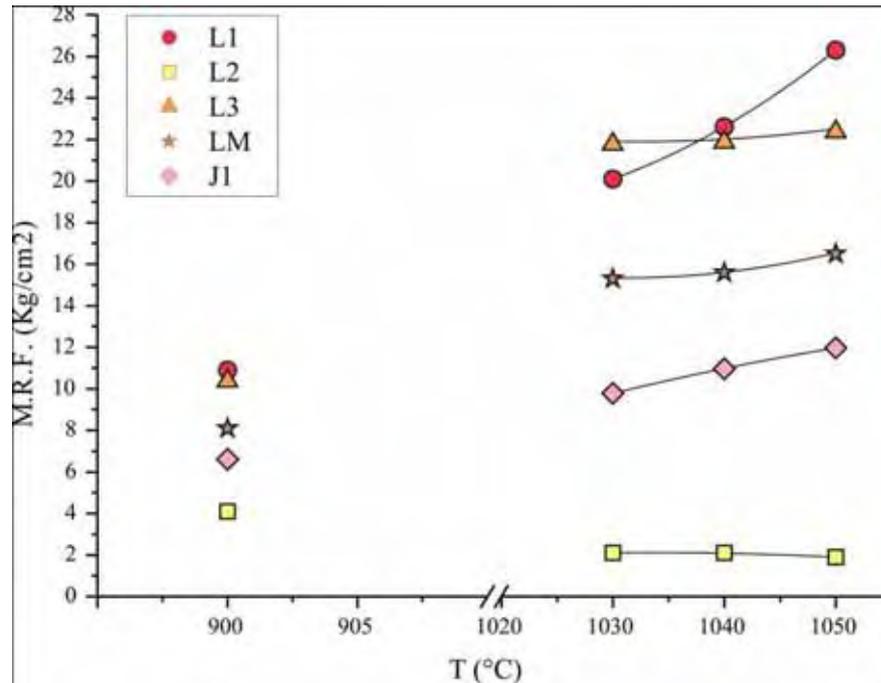


Figura 49. Módulo de Ruptura à Flexão versus Temperatura.

Na temperatura de queima de 900°C os valores de carga de ruptura (Figura 50) para as amostras L1, L3 e LM estão acima de 100 kgf, ficando dentro dos padrões para cerâmica estrutural segundo a Norma NBR 15310 – Anexo C (ABNT, 1997). Já os valores da amostra L2 e J1 ficaram abaixo do padrão, apresentando em média 64 kgf.

Os valores de carga de ruptura (Figura 50) para as temperaturas de 1030°C, 1040°C e 1050°C (cerâmica de revestimento) das amostras L1, L3, LM e J1 ficaram dentro do padrão do tipo BIII (≥ 60 kgf) de acordo com a Norma NBR 13818 – Anexo C (ABNT, 1997), com valores entre 78 e 485 kgf.

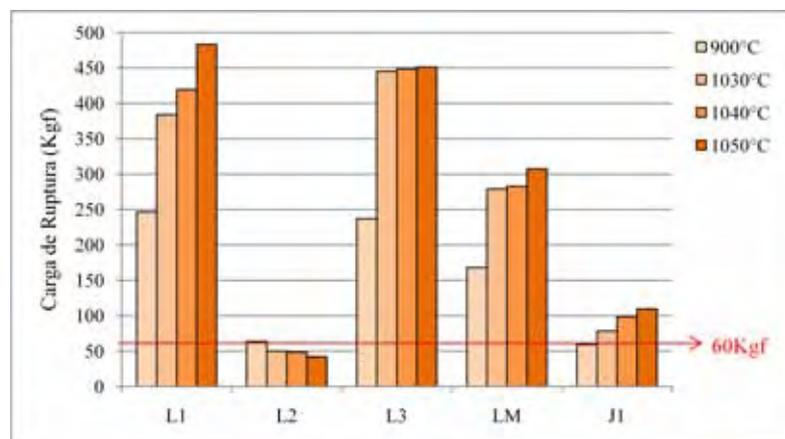


Figura 50. Valores de Carga de Ruptura nas diferentes temperaturas de queima.

6.7.4 Perda ao Fogo versus Temperatura

Como se pode observar na Figura 51, a perda ao fogo ocorre em 900°C e, considerando o erro analítico (Tabela 13), nas temperaturas de 1030°C, 1040°C e 1050°C os valores permanecem constantes, não havendo praticamente mais perda à essas temperaturas.

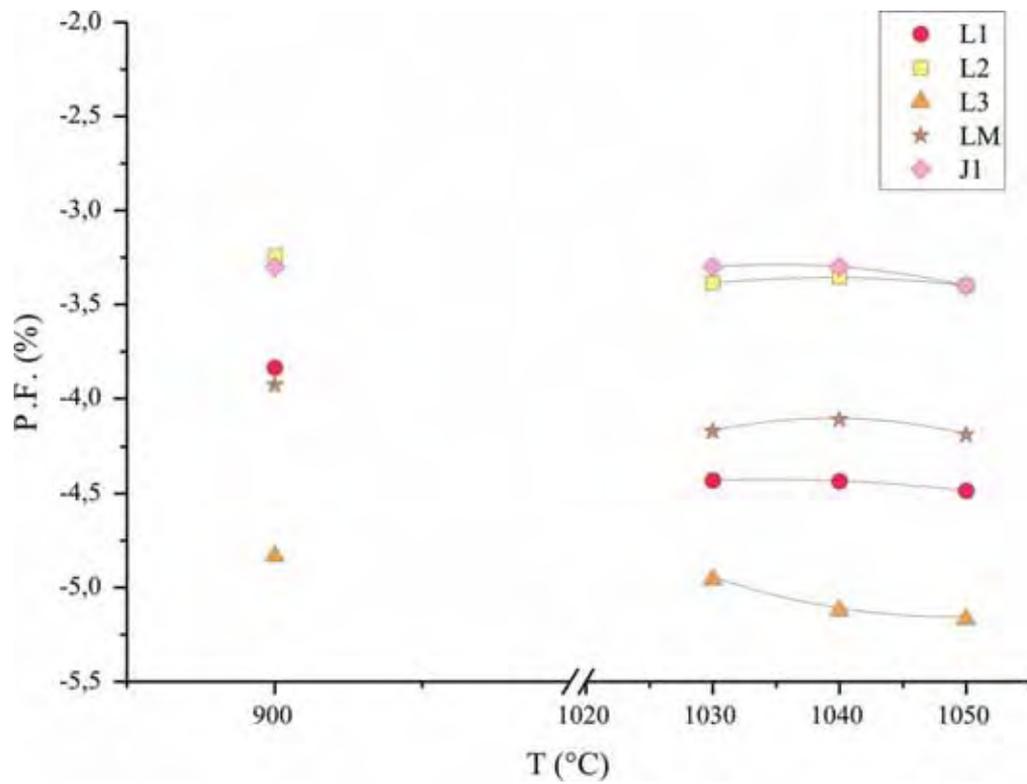


Figura 51. Valores de Perda ao Fogo versus Temperatura.

7. COLOCAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

De acordo com os dados analisados tem-se que a rocha fonte de sedimento juntamente com o ambiente deposicional possuem um papel importante na composição da mineralogia, granulometria e quimismo, que por sua vez relacionam-se diretamente com a capacidade de troca de cátions/ superfície específica e pH, e que todos esses fatores somados influenciam o grau de empacotamento dos grãos na conformação de peças cerâmicas, ocasionando mudanças tanto no grau de absorção de água como na resistência mecânica das mesmas.

A deposição dos siltitos do Parque Ouro Fino ocorreu provavelmente em ambiente de baixa energia (marinho profundo ou continental lacustre), fato evidenciado pelo caráter maciço do depósito, com influência glaciogênica, indicada pela presença dos seixos pingados. Depósitos semelhantes próximos a esta região, como os varvitos de Itu (SP), são classificados como de origem continental lacustre glacial.

O ambiente deposicional dos argilitos e siltitos encontrados na Mina Tabajara está associado a geleiras e fluxos de massa densos resultantes destas, denominados “slurry”. As feições de regime compressivo encontradas são posteriores à deposição (camadas e lâminas dobradas), provavelmente associadas a processos mais antigos que atuaram antes dos eventos de intumescência e rifteamento. Já as feições de regime distensivo local, como camadas interrompidas, lentes (“bolas”) de argila, horsts e grábens e as feições de regime transcorrente (estrutura em flor) estão associadas a um evento mais recente.

As rochas da Formação Aquidauana representam a porção norte e noroeste do Grupo Itararé e também tem sua gênese associada à influência glaciogênica. Aventa-se a possibilidade deste pacote sedimentar ter sido depositado em ambiente marinho raso (influência de ondas), pelo fato deste apresentar quantidade maior de feldspato potássico e plagioclásio, ou continental flúvio-lacustre redutor (glacial), nos quais o intemperismo físico foi mais atuante.

Petrograficamente observou-se que o grau de arredondamento dos cristais em geral é baixo, a grande maioria dos grãos apresentam bordas irregulares, e grande parte dos grãos encontram-se cobertos por películas de óxidos e hidróxidos de ferro que evidenciam a atuação do intemperismo, sendo que o intemperismo físico domina e o intemperismo químico é devido à exposição subaérea dos sedimentos.

Os aspectos observados em lâmina indicam que os grãos detríticos sofreram pouco retrabalhamento, reforçando a idéia de que estes sedimentos fazem parte de um contexto glacial e que os depósitos foram formados a partir de fluxos de massas associados ao

derretimento ou à movimentação de geleiras. A presença de caulinitas e vermiculitas pode estar associada a uma alteração mais recente, de clima tropical, enquanto as illitas e esmectitas (montmorillonita) à época de deposição, em clima frio (VELDE, 1985).

Em cristais de quartzo aparecem frequentemente inclusões fluidas em trilhas, indicando fontes de origem magmática e metamórfica de temperatura moderada a alta. O menor teor de feldspato nas amostras da Mina Tabajara em relação à amostra de Jacuí pode ocorrer devido ao fato das amostras terem sido depositadas a partir de diferentes fontes de sedimento, ou devido ao retrabalhamento que o sedimento de origem sofreu, concentrando, no caso de Jacuí, ou retirando, Mina Tabajara, o feldspato da rocha. Fatos esses que reforçam a hipótese dessas rochas terem sido formadas a partir de fontes retrabalhadas e/ou diferentes.

Com relação às matérias-primas, tem-se que as amostras L1 e L3 são semelhantes e apresentam os mais altos valores de perda ao fogo. Estas mesmas amostras possuem altos valores de retração linear de queima a altas temperaturas (1050°C) e alguns de seus corpos-de-prova apresentaram defeitos sob a forma de trincas e deformações (curvatura). Portanto, as massas puras dessas amostras podem não ser viáveis como matéria-prima principal na fabricação de peças cerâmicas, em especial as de revestimento, cujo processo de queima envolve temperaturas mais altas.

Os testes cerâmicos realizados com a massa pura de L2 não apresentam um desempenho satisfatório quanto ao empacotamento dos grãos, devido principalmente à maior quantidade de quartzo e feldspato potássico que funcionam como estruturantes, reduzindo a reatividade do material. Como resultado foram obtidas peças com baixa capacidade de suportar esforços e alta absorção de água, portanto, nestas condições, não é aconselhado seu uso para a fabricação de peças de cerâmica de revestimento ou de cerâmica estrutural.

Os resultados dos ensaios com a massa da mistura (LM) mostraram que a formulação (70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3) utilizada tem potencial para ser usada tanto na cerâmica estrutural (telhas) como na cerâmica de revestimento. Os valores de absorção de água (grupo BIII) e módulo de ruptura à flexão da mistura ficam dentro dos padrões das normas ABNT adotadas.

Esta mistura já vem sendo usada nas indústrias da região como massa para correção e, com o controle adequado da matéria-prima (granulometria e composição principalmente), esta pode vir a ser otimizada a nível industrial, por exemplo para a produção de peças cerâmicas, em especial rústicas (como lajotas) devido a sua coloração avermelhada.

As amostras L1 e L3 que possuem distribuição granulométrica com predomínio de grãos finos, valores de capacidade de troca de cátions e superfície específica maiores e maior quantidade de elementos alcalinos, possuem papel importante na mistura, no sentido de melhorar o empacotamento dos grãos, diminuir a porosidade aparente e aumentar a reatividade. A amostra L2 (20%) fornece grãos mais grossos que são acomodados na matriz de L1 (70%), parte dos interstícios remanescentes são preenchidos por L3 (10%), que é ligeiramente mais fina que a anterior, e nestas proporções geram peças cuja absorção de água é compatível com revestimentos do tipo BIII.

Foi possível observar ainda que uma pequena faixa de variação dentre os materiais da mistura (10% a mais ou a menos) provavelmente não vai causar mudanças significativas na distribuição granulométrica, e por sua vez no empacotamento dos grãos, portanto uma tolerância de até 20% pode ser adotada neste caso.

A matéria-prima dos níveis individuais da Mina Tabajara também poderia ser combinada com outros materiais escolhidos adequadamente, de acordo com a finalidade, por exemplo, introduzindo materiais com maior teor de elementos alcalinos, que podem ser liberados dentro da faixa das temperaturas de queima melhorando portanto a sinterização, e/ou controlando a distribuição granulométrica da mistura.

A amostra de Jacuí é parecida com às da Mina Tabajara no que diz respeito a composição química e mineralógica, granulometria e ao grau de intemperismo, e apresenta comportamento semelhante quanto às propriedades cerâmicas.

De acordo com os aspectos mineralógicos e químicos a matéria-prima do Parque Ouro Fino provavelmente apresentará comportamento diferente com relação aos ensaios cerâmicos. A maior quantidade de feldspato (óxidos de sódio), cloritas/esmectitas (óxidos de magnésio) e carbonatos é um fator importante que acarreta em uma maior quantidade de fundentes em temperaturas acima de 1000°C. O carbonato (dolomita), que tem presença marcante nesta amostra (pico definido e relativamente grande no difratograma), representa um agente que influencia diretamente o comportamento das peças frente a variações de temperatura. Portanto a utilização desta na fabricação de peças cerâmicas deve ser precedida de estudos aprofundados.

Outro aspecto importante da matéria-prima do Parque Ouro Fino é que esta possui valores maiores de perda ao fogo (relacionada a carbonatos e perda de hidroxilas dos argilominerais), que por sua vez podem acarretar em problemas na linha de produção, como defeitos e trincas.

8. REFERÊNCIAS

- AMORÓS, J.L.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA TEN, J. 1998. *Manual para el control de la calidad de las materias primas arcillosas*. Ed AICE, 220 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13816: *Placas Cerâmicas para Revestimento - Terminologia - (Abril/1997)*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13817: *Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação - (Abril/1997)*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13818: *Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio (Abril/1997)*. Rio de Janeiro
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 15310: *Blocos para Cerâmica Estrutural - Especificação e Métodos de Ensaio - (Abril/1997)*. Rio de Janeiro.
- BAIZE, D. *Soil science analyses: a guide to current use*. England: John Wiley & Sons Ltd. (Graham Cross), 1993, 192p.
- BARBA, A., FELIU, C., GARCIA, J., GINÉS, F., SÁNCHEZ, E., SANZ, V. 1997. *Materias primas para la fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. ITC-AICE, 1ª Edição, 1997, 292p.
- BAILEY, S.W. *Micas*. Rev. Mineral, Mineralogical Society of America, Washington, v.1, n. 13, 1980.
- BERNARDES, E.S. *Fatores condicionantes do comportamento cerâmico das argilas plásticas de uma jazida do Subgrupo Itararé em Jundiaí – Sp*. 2001, 69p. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2001.
- BORGHETTI, M.R.B.; BORGHETTI, J.R.; FILHO, E.F.R. *Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul*. Fundação Roberto Marinho/Itaipu Binacional, 2004.
- BRAGG, W.L. *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17 (1913), 43–57.
- CABRAL JUNIOR, M; MOTTA, J.F.M.; MELLO, I.S.C.; TANNO, L.C.; SINTONI, A.; SALVADOR, E.D.; CHIEREGATTI, L.A. *Recursos minerais do fanerozóico do estado de São Paulo*. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 20, n. 1,p. 105-159, 2001.
- CABRAL JUNIOR, M. *Caracterização dos arranjos produtivos locais (APLs) de base mineral no Estado de São Paulo: subsídios à mineração paulista*. Campinas, 2008. 283 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Unicamp.
- CALLISTER, W.D. 1991. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. 2ª Edição. John Willey and Sons, Inc. 590 p.
- CHEN, T.J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H.C.; ZANDONADI, A.R.; CALIL, S.F. & CAMPOS, L.V. *Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas*. Cerâmica XX (79), 1974, 305-326.
- COSIN, S.; SANTOS, H.S.; SANTOS, P.S. *Caracterização e propriedades de taguás da região de Jarinu, Jundiaí, SP. Parte I*. In: CONG. BRAS. CERÂMICA, 37, 1993, São Paulo. Anais... São Paulo; Sociedade Brasileira de Cerâmica, 1993, v. 1, p; 207-215.
- COSIN, S.; SANTOS, P.S. *Caracterização e propriedades de taguás da região de Jarinu, Jundiaí, SP. Parte II – Algumas propriedades cerâmicas de taguás “brutos” e extrudados*. In: CONG. BRAS. CERÂMICA, 38, 1994, Blumenau. Anais... Blumenau; Sociedade Brasileira de Cerâmica, 1994, v. 1, p; 288-291.

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

DANA, J.D. 1944 – 1962. *A system of mineralogy*. 7th ed. 3 vols. New York: Wiley. Rewritten by C. Palache, H. Berman, and C. Frondel.

DEER, W.A. et al. *Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução*. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1966, 358 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTES – DNIT. 2009. *Mapa Multimodal de Minas Gerais*. Elaboração DPP/CGPLAN/IPR-DNIT.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTES – DNIT. 2009. *Mapa Multimodal de São Paulo*. Elaboração DPP/CGPLAN/IPR-DNIT.

ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. 1989. *Controles e fabricación. Pavimentos y revestimientos cerámicos*. Ed. AICE, 200p.

EYLES, C.H.; EYLES, N.; FRANÇA, A.B. 1993. *Glaciation and tectonics in an active intracratonic basin: the Late Palaeozoic Itararé Group, Paraná Basin, Brazil*. *Sedimentology*, 40:1-25.

EVENSEN, N.M., HAMILTON, P.J., O'NIONS, R.K., 1978. *Rare earth abundances in chondritic meteorites*. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 42, 1199-1212.

FLEET, A.J. 1984. *Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements*. In: P. Henderson & W.S. Fyfe (eds.) *Rare Earth Element Geochemistry*. New York, Elsevier, pp.:343-373.

FAURE, G. *Principles and applications of geochemistry*. 2nd Ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1998, 600p.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. *Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1)*. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 2, n. 2/4, p. 147-191, 1988.

FÚLFARO, V.J. 1972. *The Paraná Basin Upper Permian and Lower Mesozoic stratigraphic succession*. In: Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 44 (suplemento), p. 147-148.

FÚLFARO, V. J. e BJORNBERG, A. 1983. *Solos do Interior de São Paulo*. Ed. EDUSP, São Paulo, p. 1-39.

GASPAR JUNIOR, L.A.; SOUZA, M.H.O., MORENO, M.M.T. 2007. *Utilização de rochas metamórficas como aditivos às argilas de uma Mina do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP*. *Cerâmica Industrial*, 12(5), p. 36-39.

GOMES, C.S.F. *Argilas: o que são e que para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988, 457p.

GONÇALVES, J.C. *Proposta metodológica para utilização de argilas caulínicas da região de Mogi Guaçu (SP) na produção de placas cerâmicas tipo monoporosa*. 2000, 154p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2000.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. *Definition of clay and clay minerals*. Joint Report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 44, 5, p. 713-715, 1995.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP*. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 92 p. 2002.

JACKSON, M. L. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 498p, 1967.

KINGERY, W.D. 1960 *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley and Sons. 781p.

- LANDIM, P. M. B. *O Grupo Passa Dois (P) na bacia do Rio Corumbataí (SP)*. Boletim da Divisão de Geologia e Minas-Departamento Nacional de Produção Mineral, Rio de Janeiro, n. 252, p. 1-103, 1970.
- MELCHIADES, F.G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O. 1999. *A Curva de Gresificação: Parte I*. Cerâmica Industrial, Vol. 1, n.º 4, p. 30 - 31.
- MELCHIADES, F.G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O. 1999. *A Curva de Gresificação: Parte II*. Cerâmica Industrial, Vol. 2, n.º 1 - 2 , p. 23 – 26.
- MELLO, I.S.C.; CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J.F.M.; CUCHIERATO, G. *Pólos produtores de bens minerais de uso na construção civil no Estado de São Paulo*. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 5, 1997, Penedo. Atas... Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1997, p. 445-446.
- MILANI, E.J. 1992. *Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, S Brazil*. In: M. J. De Wit and I. D. Ransome (eds.) *Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern África*. Balkema, p. 101-108.
- MILANI, E.J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 255 p.
- MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; SCHNEIDER, R. L. *Bacia do Paraná*. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 69-82. 1994.
- MILANI, E. J. e RAMOS V. A. 1998. *Orogenias Paleozóicas no Domínio Sul-Occidental do Gondwana e os Ciclos de Subsidência da Bacia do Paraná*. Rev. Bras. Geoc. 28(4):473-484.
- MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos*. Cerâmica Industrial, 6 (2), 28-39. São Paulo, 2001.
- MOTTA, J.F.M.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; GARCEZ, L.L.; FLORÊNCIO, R.V. DE S.; BOSCHI, A.O.; MORENO, M.M.T.; DEL ROVERI, C.; ZANARDO, A. 2005. *Raw materials for ceramic tiles in the Santa Gertrudes Pole, Brazil*. Interceram, 24(3), p. 190-194.
- MURAD, E.; WAGNER, U. *Clays and clays minerals*. Hyperfine Interact, n.117, p. 337-356, 1998.
- NESBIT, H.W.; YOUNG, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based upon thermodynamic and kinetic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1523-1534.
- NESBIT, H.W.; YOUNG, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. F. Geol., 97, 129-147.
- OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILLEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. 2000. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. Fazendo Arte Editorial, São Carlos, 230 p.
- PERROTA, M.M.; SALVADOR, E.D.; LOPES, R.C.; D'AGOSTINO, L.Z.; PERUFFO, N.; GOMES, S.D.; SACHS, L.L.B.; MEIRA, V.T.; GARCIA, M.G.M.; LACERDA FILHO, J.V. 2005. *Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000*. Programa Geologia do Brasil – PGB, CPRM, São Paulo.
- PIPER, D.Z. 1974. *Rare earth elements in the sedimentary cycle: summary*. Chemical Geology, 14:285-304.
- PRADO, A.C.A. *Placas Cerâmicas para Revestimento de Baixa Absorção de Água e Estabilidade Dimensional Confeccionadas por Moagem a Seco Usando o Material da Formação Corumbataí*. 2007, 111p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007.
- REED, J.S. *Principles of ceramics processing*. 2.ed. Nova York: John Willey and Sons, 1995. 658p.

ROCHA, R.R. *Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da Formação Corumbataí*. 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007.

RODRIGUES, H.M. *Estudo das argilas do estado de Mato Grosso do Sul*. 1998. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Mato Grosso do Sul, 1998.

RODRIGUES, H.M.; SALVETTI, A.R.; *Estudos de Argilas de MS – Região Norte e Leste*. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999.

ROLLINSON, H. *Using Geochemical data (evaluation, presentation, interpretation)*. London: Longman Group, 1993, 102-170.

ROSER, B.P. & KORSCH, R.J. 1988. *Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data*. Chemical Geology, 67:119-139.

ROSER, B.P.; COOPER, R.A.; NATHAN, S.; TULLOC, A.J. 1996. *Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance, and tectonic setting of the lower Paleozoic terranes of the West Coast and Nelson, New Zealand*. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1996, Vol. 39: 1-16.

ROVERI, C.D.; GODOY, L.H.; ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T. 2009. *Matéria-prima cerâmica proveniente da Formação Aquidauana na região sul de Minas Gerais*. In: Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmico, 01-010, 11 p.

ROVERI, C.D. *Petrologia aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro – SP) e produtos cerâmicos*. 2010, 200p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2010.

RUSSELL, J.B., *Química Geral*. Volumes 1 e 2. Tradução Márcia Guekezian e colaboradores; 2ª Edição; São Paulo; Makron Books Editora do Brasil Ltda, 1994.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CASTELLÓ, J.B.C. *Enciclopedia Cerámica: Materias Primas y Aditivos Céramicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, S.L., 2003, 400p.

SANTOS, P.S. 1975. *Tecnologia de Argilas*. Edgard Blücher Ltda & Editora da Universidade de São Paulo, Vol. 1 e 2. 600p.

SANTOS, G.R.dos; FOGAÇA, D.S.; LENZ, C.M.; SALVETTI, A.R. *Propriedades Físicas de Corpos de Prova das Argilas do Município de Rio Verde de Mato Grosso/MS – Influência da taxa de aquecimento*. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 635-643, 2003.

SANTOS, G.R.dos; SALVETTI, A.R. *Propriedades físicas de corpos de prova de misturas realizadas com argilas das formações Ponta Grossa e Aquidauana*. Anais do 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 10 p, 2006.

SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. 1974. *Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná*. In: Cong. Bras. Geologia, 28, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, SBG, vol. 1, p. 41-65.

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B. *Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, v. 1, Aracaju. Anais. Aracaju: SBG, 1973, p. 243-256.

TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M., 1981. *The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks*. Phil. Trans. R. Soc., A301. 381-399.

TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell (Oxford), 312pp.

THIRY, M. *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux rayons X*. Strasbourg: Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Centre de Sedimentologie et Géochimie de la Surface, 1974, 25 p.

- TOMMASI, E. e RONCORATTI, H. 1970. *Geologia de semi-detalhe do nordeste de Santa Catarina e sudeste do Paraná*. Ponta Grossa, PETROBRÁS/DESUL, Relatório Interno.
- TOZZI, N. *Smalti Ceramic*. Itália: Ed. Faenza Editrice Ibérica, 1992.
- VAIL, P.R.; MITCHUM, R.M.; THOMPSON, S. 1977. *Scismic straligraphy and global changes of sca level, part 3: rlativc changes of sea level from coastal onlap*. In: C. E. Payton (cd.) *Seismic stratigraphy - applications to hydrocarbon exploration*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Memoir 26, p. 63-81.
- VAN VLACK, L.H. 1973. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 370 p.
- VELDE, B. *Clay Minerals: A Physico-chemical Explanation of Their Occurrence*. Amsterdam: Elsevier, 1985, 427 p.
- WORRAL, W.E.A. 1986. *Clay and Ceramic Raw Materials*. Elsevier Applied Science, N.Y., p. 14-24, 27-46.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; APPI, V.T.; NETO, E.V.S.; CERQUICIRA, J.R.; MARQUES, A. 1990. *The Paraná Basin, Brazil*. In: M. W. Leighton; D. R. Kolata; D. F. Oltz; J. J. Eidel (eds.) *Interior cratonic hasins*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Memoir 51, p. 681-708.
- ZANARDO, A. 2003. *Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do Centro-Nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças- Sistematização crítica da produção técnico-científica*. Livre-Docência, IGCE – UNESP, Rio Claro, 283 p.
- ZANARDO, A.; ROVERI, C.D.; BERNARDES, E.S.; MORENO, M.M.T.; MASSON, M.R. 2004. *Petrografia da Formação Corumbataí na região de Rio Claro-SP*. Congresso Brasileiro de Geologia, XLII, Araxá. v. digital.

9. APÊNDICE 1 – ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS MAIORES, TERRAS RARAS E TRAÇO

Tabela 14. Análises químicas de elementos maiores.

Método	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B	4A-4B
Análise	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI	Sum
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MDL	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	-5,1	0,01
L1	Rock	61,89	15,61	8,91	1,66	0,05	0,14	4,35	0,98	0,11	0,015	6,0	99,80
L1ALT	Rock	69,10	14,65	3,96	1,11	0,02	0,06	3,15	0,77	0,13	0,010	6,8	99,79
L2	Rock	76,61	11,38	2,78	0,69	0,03	0,15	2,60	0,58	0,09	0,013	4,8	99,78
L2ALT	Rock	74,79	9,44	6,01	0,59	0,06	0,02	2,28	0,61	0,17	0,018	5,8	99,86
L3	Rock	59,55	16,95	8,39	1,59	0,04	0,06	3,81	0,82	0,12	0,014	8,4	99,77
S2	Rock	59,31	13,31	4,97	4,39	0,15	2,32	3,19	0,71	0,16	0,012	9,5	99,77
J1	Rock	68,11	15,67	4,96	1,11	0,03	0,14	5,14	0,73	0,14	0,000	3,89	100,02

Tabela 15. Análises químicas de elementos terras raras.

Método	4A-4B												
Análise	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
Unidade	PPM												
MDL	0,1	0,1	0,02	0,3	0,05	0,02	0,05	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,01
L1	Rock	47,6	69,2	8,78	27,7	4,58	3,15	0,56	3,23	0,67	2,22	0,39	2,48
L1ALT	Rock	75,5	146,2	19,20	73,4	14,23	11,55	1,87	9,26	1,75	5,01	0,74	4,60
L2	Rock	77,6	138,3	17,64	60,4	11,04	9,54	1,62	9,56	1,93	5,62	0,82	4,89
L2ALT	Rock	14,4	36,4	3,57	15,3	2,70	2,70	0,52	3,35	0,83	2,65	0,42	2,88
L3	Rock	73,2	123,5	14,93	54,7	10,03	8,43	1,42	7,56	1,56	4,72	0,70	4,42
S2	Rock	38,2	83,4	8,99	34,7	6,07	4,71	0,85	4,92	1,03	3,06	0,51	2,90
J1	Rock	45,3	80,8	12,43	52,1	9,42	9,09	1,51	8,26	1,61	4,67	0,66	4,10

Tabela 16. Análises químicas de elementos traço.

Método	4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		
	Análise	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Ni	Rb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	Unidade	PPM	PPM	PPM
MDL	1	1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	20	0,1	1	1	0,5	0,1	0,2	0,1	8				
L1	Rock	685	2	6,5	7,8	23,1	6,6	18,4	24	180,2	18	4	40,6	1,5	17,2	3,4	129				
L1ALT	Rock	752	2	4,0	6,2	16,3	8,7	13,9	<20	127,7	13	3	80,3	1,1	11,8	3,5	58				
L2	Rock	663	<1	4,0	2,7	9,7	11,4	11,7	<20	89,2	7	2	74,4	0,9	8,2	2,1	38				
L2ALT	Rock	447	1	11,8	3,2	10,8	10,3	11,4	<20	80,7	8	2	30,1	0,7	8,1	3,0	66				
L3	Rock	703	2	10,7	6,0	21,0	5,7	16,6	32	151,8	16	3	79,3	1,2	15,4	2,6	110				
S2	Rock	439	2	15,0	4,8	16,7	6,2	14,1	32	117,1	16	3	90,1	0,9	12,8	2,5	103				
J1	Rock	824	2	11,0	4,5	15,6	5,7	15,0	-	117,9	-	3	177,9	1,1	10,3	1,6	59				

Tabela 17. Análises químicas de elementos traço.

Método	4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		4A-4B		
	Análise	W	Zr	Y	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	Zn	Unidade	PPM	PPM
MDL	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	1 <th></th> <th></th> <th></th>			
L1	Rock	2,2	215,3	18,9	<0,1	8,1	<0,5	0,4	<0,1	1,6	<0,01	0,8	11,0	18,3	0,5	<0,5	0,3	39			
L1ALT	Rock	1,6	306,0	50,8	<0,1	1,5	<0,5	0,2	<0,1	7,8	0,01	0,1	9,9	11,4	0,1	<0,5	0,2	39			
L2	Rock	1,4	425,3	57,0	<0,1	0,6	<0,5	<0,1	<0,1	1,4	<0,01	2,1	8,6	4,0	0,1	<0,5	0,1	24			
L2ALT	Rock	1,4	381,7	26,8	<0,1	7,1	<0,5	0,1	<0,1	2,8	<0,01	4,0	11,4	4,8	0,1	<0,5	0,1	26			
L3	Rock	1,6	179,3	48,2	<0,1	1,3	<0,5	0,3	<0,1	1,2	<0,01	0,2	15,5	15,1	0,4	<0,5	0,2	49			
S2	Rock	2,3	219,3	29,8	<0,1	2,4	1,1	0,3	<0,1	22,9	<0,01	1,3	26,2	10,0	0,2	<0,5	<0,1	45			
J1	Rock	1,5	199,0	50,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

10. APÊNDICE 2 – DISSERTAÇÃO EM FORMATO DIGITAL