

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro (SP)

ANDREZZA DE ALMEIDA AZZI

**A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SECAGEM FORÇADA DA
MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ NA
REGIÃO DO POLO DE SANTA GERTRUDES (SP).**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo
Coorientador: Mário Luiz de Sá Carneiro Chaves

Rio Claro – SP

2014

620.112 Azzi, Andrezza de Almeida
A999i A influência da temperatura na secagem forçada da
matéria-prima cerâmica da Formação Corumbataí na região
do Polo de Santa Gertrudes (SP) / Andrezza de Almeida Azzi.
- Rio Claro, 2014
102 f. : il., figs., tabs., fots.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo
Coorientador: Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves

1. Ciência dos materiais. 2. Argila. 3. Cerâmica. 4.
Argilominerais. I. Título.

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

ANDREZZA DE ALMEIDA AZZI

**A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SECAGEM FORÇADA DA
MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ NA
REGIÃO DO POLO DE SANTA GERTRUDES (SP).**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Antenor Zanardo (orientador)

Prof^a. Dra. Carolina Del Roveri

Dr. Rogers Raphael da Rocha

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Dr. José Francisco Marciano Motta

Rio Claro, SP, 13 de outubro de 2014

Resultado: Aprovada

DEDICATÓRIA

**Ao Prof. Dr. Antenor Zanardo,
... que me guiaste nessa caminhada geológica.**

AGRADECIMENTO

UNESP

GEOLOGIA

PÓS-GRADUAÇÃO

DPM

CNPq

CAPES

PDSE

FUNCIONÁRIOS

PROFESSORES

COMENIUS UNIVERSITY

DEPARTMENT OF GEOLOGY OF MINERAL DEPOSITS

SLOVAKIA ACADEMY OF SCIENCES

LABORATÓRIO DE CERÂMICA DO SENAI RIO CLARO

FAMÍLIA

AMIGOS

MURILO

ROGERS

CIBELE

FILIPE

MEYRE

MAREK

PETER

DU

Á TODOS VOCÊS, MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A produção de revestimentos cerâmicos no Brasil atingiu quase 1 bilhão de m² em 2013. Mais de 60% dos produtos foram produzidos no Polo Cerâmico de Santa Gertrudes (PSG). Neste polo, 73 % dos revestimentos cerâmicos foram fabricados pelo processo via seca tradicional. Na fabricação via seca do PSG são utilizadas apenas rochas da Formação Corumbataí extraídas da região, o que diminui os custos com o transporte da matéria-prima. Por outro lado, nesta região, a poluição atmosférica e o assoreamento dos rios são relacionados em parte à grande quantidade de poeira gerada nas etapas de secagem da matéria-prima cerâmica. Nesse sentido, as empresas do PSG necessitam substituir seus atuais pátios de secagens por secadores industriais ou quaisquer alternativas que não causem a dissipação de particulados no meio ambiente. No entanto, as matérias-primas que têm sido submetidas à secagem forçada têm produzido peças que quebram ou trincam durante o processo industrial. A fim de entender o comportamento das argilas expostas à secagem forçada, três tipos de matérias-primas utilizadas pelas indústrias cerâmicas, D (dura), I (intermediária) e M (mole) foram selecionadas para o presente estudo. A caracterização dos argilominerais foram feitas utilizando difração de raios X, petrografia, análise por infravermelho, análise termogravimétrica, MEV e MET. A análise quantitativa por difração de raios X mostrou que D, I e M contêm respectivamente 53, 63 e 64 % de argilominerais. Illita e esmectita são os principais argilominerais, provavelmente com uma pequena quantidade de interstratificados illita-esmectita. A amostra I e M contêm caulinita, que também se apresenta como interstratificados caulinita-esmectita. Tratamentos térmicos foram realizados em diferentes temperaturas (100°C, 200°C e 300°C) nas amostras D, I e M na fração < 2 µm. O difratograma após a secagem forçada indica um progressivo colapso das camadas das esmectitas a partir de 100°C. No entanto, o difratograma destas amostras após o tratamento com etilenoglicol mostra a recuperação dos picos da esmectita, exibindo o mesmo padrão das amostras que foram secas ao sol. Testes tecnológicos mostraram que as peças das matérias-primas D, I e M secas ao sol e a 100°C, 200°C e 300°C perderam retração linear de secagem com o aumento da temperatura. A resistência à flexão também diminuiu, assim como a consistência e o índice de plasticidade, principalmente para as temperaturas de 200°C e 300°C. Portanto, a perda de água intercamadas nos argilominerais expansivos implicou na perda de plasticidade e consistência, e modificou o comportamento tecnológico dessas argilas.

Palavras-chave: Formação Corumbataí, Cerâmica, Argilominerais, Secagem.

ABSTRACT

The ceramic tiles production in Brazil reached almost 1 billion m² in 2013. More than 60% of these tiles were produced in the Ceramic District of Santa Gertrudes (CDSG). The main advantage of ceramic industries from Santa Gertrudes district is an application of the dry grinding process, which is much more profitable than the wet grinding process, used worldwide. The dry grinding process accounted for 73 % of tiles production in the CDSG in 2013. For the dry route of tiles production, only rocks from Corumbataí Fm. in the region are used, which decreases costs for raw material transportation. On the other hand, the booming ceramic industry in the Santa Gertrudes district has caused air pollution and river silting due to large amount of dust generated by drying and transportation the raw material. Ceramic companies need to replace their current beneficiation areas by industrial dryers. However, the batch whose raw materials were drying forced has produced tiles that break or crack during the industrial process. Three types of raw materials, D (slightly weathered), I (weathered) and M (highly weathered) were examined in the present study in order to better understand the behavior of clays during the drying process. Clay minerals characterization were made using qualitative and quantitative XRD, petrographic studies, infrared spectroscopy (FTIR), thermo gravimetric analysis (DTA-TG-DTG), SEM e TEM. Quantitative XRD analysis showed that D, I and M contain 53, 63 and 64 wt.% of clay minerals, respectively. Illite and smectite are the main minerals, probably with a small amount of mixed-layered illite-smectite. Sample M contains also kaolinite that according to XRD analysis may be accompanied with mixed-layered kaolinite-smectite. Thermal experiment was realized in different temperatures (100°C, 200°C and 300°C) for fraction < 2 µm. Air dried XRD pattern indicated smectite collapses over 100°C. After 200°C and 300°C the ethylene glycol pattern presented the same behavior as samples with no thermal treatment. Technological tests with tiles made by D, I and M raw materials dried by sun, and at 100°C, 200°C and 300°C, showed that linear drying shrinkage decrease as temperature increase. Bending strength, plasticity and consistence also decrease and some tile shows cracks at 200°C and 300°C. Therefore, the raw material that was dried over to 100°C changed the ceramic behavior. Plasticity and consistence loss were caused by smectite interlayer dehydration. Such changes have modified the technological behavior of these raw ceramic materials.

Key-words: Corumbataí Formation, Clay minerals, Raw ceramic material, Drying.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Localização e acesso às áreas de estudo.....	13
1.2. Objetivos	14
1.3. Materiais e métodos	14
1.3.1. Levantamento Bibliográfico	14
1.3.2. Trabalhos de Campo e Coletas de Amostras	14
1.3.3. Análises Laboratoriais	16
2. GEOLOGIA REGIONAL	27
2.1. Estratigrafia Regional.....	30
2.2. Geologia Estrutural Regional.....	34
2.3. Matéria-Prima Cerâmica	35
3. RESULTADOS	43
3.1. Artigo 1	44
3.2. Artigo 2	71
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho, cujos resultados foram elaborados na forma de artigo, surgiu da necessidade de novos métodos de secagem da matéria-prima da Formação Corumbataí, utilizada pelas indústrias do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes - SP no processo de fabricação via seca. A etapa de secagem das matérias-primas cerâmicas é apontada pela CETESB como uma das principais responsáveis pela dispersão de particulados na atmosfera. Dessa forma, a repetição diária desta atividade acaba por afetar a qualidade do ar, as drenagens e a população nessa região.

A fim de tratar as questões relacionadas à poluição atmosférica na região central do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, o Ministério Público do Estado de São Paulo, em ata no dia 5 de abril de 2013, deliberou sobre a “necessidade de atuação constante, individualmente e em relação ao conjunto das fontes de emissão de material particulado, no tocante às áreas de secagem e do transporte de minério, que reconhecidamente causam impactos na atmosfera, vegetação e recursos hídricos, [...]” fazendo-se necessário o “estabelecimento/aprimoramento de planos de ação contemplando medidas que visem à cessação da atividade de secagem de argila a céu aberto nas áreas de secagem”.

Devido à conseqüente proibição da etapa de secagem a céu aberto, é indispensável promover alternativas que atendam às necessidades das indústrias e que ao mesmo tempo minimizem os impactos negativos à população e ao meio ambiente. Nesse sentido, a principal ação para obter tais mudanças é por meio dos estudos de caracterização e testes de secagem forçada da matéria-prima visando seu comportamento e implicações nos processos cerâmicos por via seca.

Dessa forma, o primeiro artigo, direcionado à Revista Applied Clay Sciences, visou os estudos de caracterização química e mineralógica das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

O segundo artigo, que também será submetido à Revista Applied Clay Sciences, discute os efeitos da secagem forçada do ponto de vista mineralógico e tecnológico.

Cabe ressaltar que os estudos laboratoriais apresentados neste trabalho foram realizados na UNESP e SENAI de Rio Claro, e também na Universidade de Comenius e na Academia de Ciências da Eslováquia em Bratislava, como parte do programa de Doutorado Sanduíche CAPES/PDSE processo: 2999/13-7.

Nesse contexto, a evolução do conhecimento geológico e tecnológico da matéria-prima atua como suporte para o avanço de novas alternativas para a secagem do minério, melhor aproveitamento dos recursos minerais e conseqüente minimização do impacto ambiental. Contudo, aspectos econômicos, técnicos e ambientais precisam ser devidamente avaliados para permitir alterações na prática de secagem atual.

1. INTRODUÇÃO

No interior do Estado de São Paulo localiza-se o principal aglomerado minero-cerâmico do país conhecido como Polo Cerâmico de Santa Gertrudes (PSG). Sua localização abrange os municípios paulistas de Rio Claro, Santa Gertrudes, Araras, Ipeúna, Cordeirópolis, Piracicaba, Limeira e Iracemápolis (Figura 1-1), e possui em torno de 30 minerações, 43 áreas de beneficiamento (sobretudo pátios de homogeneização e secagem de argila) e 34 indústrias cerâmicas especializadas na fabricação de placas cerâmicas para revestimentos pisos e paredes (IPT, 2012).

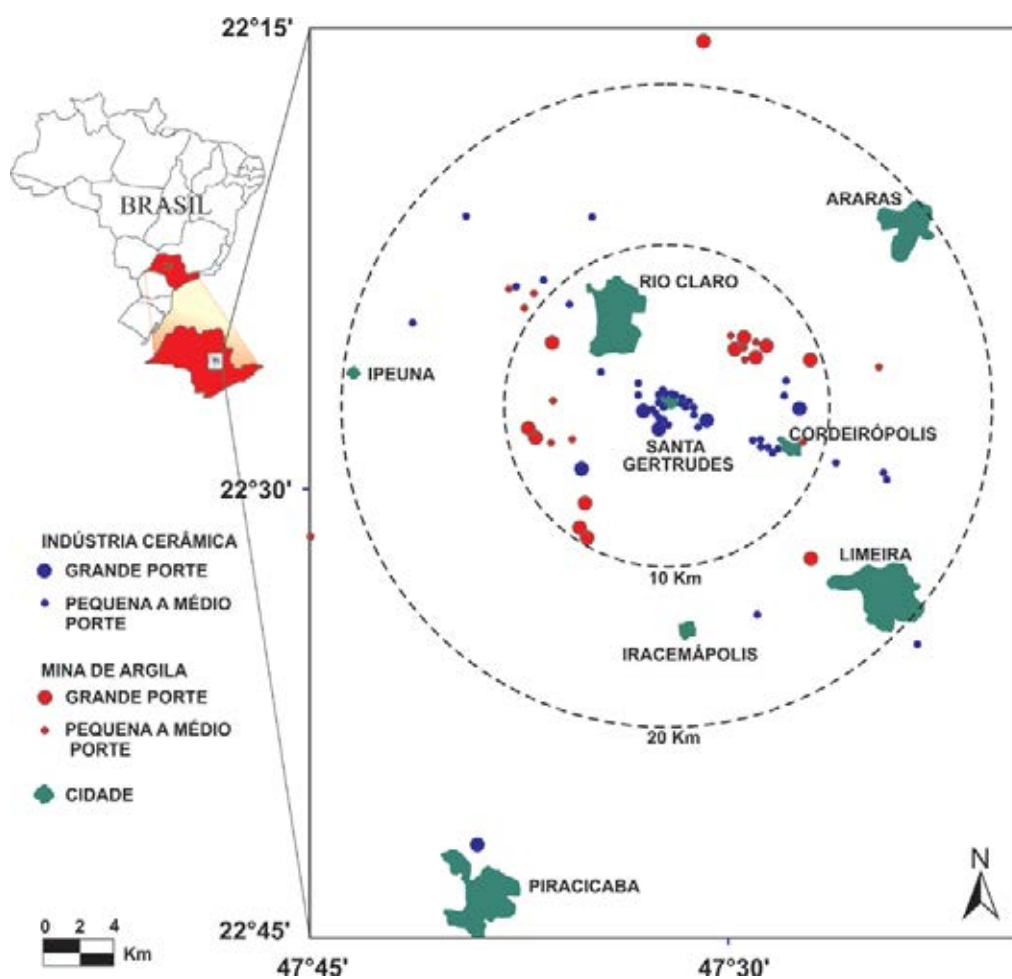


Figura 1-1 Mapa de localização esquemática do PSG em relação ao estado de São Paulo (MOTTA et al., 2004).

O Polo Cerâmico de Santa Gertrudes representa fundamental importância no desenvolvimento socioeconômico dos seus municípios, estado e país.

Segundo Cabral Jr et al., (2013), as principais atividades produtivas do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes estão concentradas dentro de um raio de 30 km a partir da área urbana de

Santa Gertrudes. Atualmente, as cerâmicas contam com avançados equipamentos de tecnologia com capacidade de produção acima de 500 mil m²/mês, sendo que algumas dezenas possuem capacidade instalada superior a 1 milhão de m². O Polo Cerâmico de Santa Gertrudes é responsável por cerca de 60% da produção brasileira de pisos e revestimentos cerâmicos, e para o estado de São Paulo esta relação é de 86% (IPT, 2012).

Esse volume expressivo da produção de pisos tem provocado uma elevada e crescente demanda por matérias-primas. No setor extrativo mineral, admite-se um consumo anual de matéria-prima superior a 8 milhões de toneladas, que são supridos por cerca de 30 minerações (CABRAL JR et al., 2013).

Das indústrias do PSG, 73% utilizam o processo de fabricação via seca, que produz pisos e revestimentos cerâmicos classificados como BIIb (absorção de água entre 6 e 10%). As demais indústrias fabricam produtos de maior valor agregado e utilizam o processo de moagem via úmida.

A fabricação via seca é resultado de um processo inovador que oferece grande vantagem competitiva às indústrias do PSG por ser economicamente mais vantajosa do que a via úmida (processo tradicional utilizado mundialmente). Na fabricação via seca utiliza-se apenas matéria-prima da Formação Corumbataí extraída na região, e o processo de moagem e granulação é mais simples e menos dispendioso em consumo de energia térmica e elétrica (IPT, 2012).

A etapa de secagem da matéria-prima é realizada ao sol, em grandes áreas abertas denominadas pátios de secagem. Nos pátios de secagem, as argilas (dura, intermediária e/ou mole) são espalhadas ao chão para o procedimento de cominuição e revolvimento, buscando a homogeneização e eliminação do excesso de umidade até valores inferior a 5,5 % (IPT, 2002). Só então a massa é transportada para a moagem realizada nas indústrias.

A utilização de secadores industriais ainda não é bem sucedida quando se trata das matérias-primas da Formação Corumbataí. Problemas na moagem são causados quando a massa contém muitos fragmentos que, aparentemente, secaram apenas por fora, mas o interior permaneceu úmido. No processo industrial, esse problema pode resultar em trincas e rachaduras nas peças que, conseqüentemente, se quebram durante a esmaltação ou decoração. Experimentos de secagem, realizados pelo IPT, (2008), mostrou que a matéria-prima da Formação Corumbataí, apresentou perda na resistência à flexão principalmente para temperaturas superiores a 250°C.

No processo via seca, a secagem adequada da matéria-prima é muito importante. Entretanto, o Polo Cerâmico de Santa Gertrudes enfrenta vários problemas ambientais, sofrendo sanções oriundas de diversas instituições estaduais e municipais devido à propagação de poeira. Os pátios de secagem (Figura 1-2) e estradas não pavimentadas foram apontados como os principais emissores de poeira na região. A emissão de particulados na atmosfera pode acarretar tanto problemas respiratórios à comunidade quanto turbidez e assoreamento de reservatórios de abastecimento de água. Estes problemas têm, respectivamente, particular destaque nos períodos mais secos, e nos de maior incidência pluvial.

Outro fator importante é a disputa por territórios entre a mineração, expansão urbana e ocupação agrícola, que reforça ainda mais a necessidade de novos métodos de secagem e homogeneização da matéria-prima que não utilizem os atuais pátios de secagem.

Nesse contexto, a produção e o consumo de produtos cerâmicos aumentaram, assim como as exigências quanto à qualidade das peças, melhorias no processo de formulação de massa, sustentabilidade dos recursos minerais, conflitos territoriais e a necessidade de se reduzir ao máximo o impacto ambiental decorrente das atividades de mineração.



Figura 1-2 Imagem de um pátio de secagem nas proximidades da cidade de Santa Gertrudes.

1.1. Localização e acesso às áreas de estudo

O Polo Cerâmico de Santa Gertrudes localiza-se na porção centro-sudeste do Estado de São Paulo na região administrativa de Campinas. No seu entorno tem-se um sistema viário privilegiado, como as Rodovias Washington Luís (SP-310), Bandeirantes (SP-348), Anhanguera (SP-330), Irineu Penteadó (SP-191) e Fausto Sautomauro (SP-127). A Figura 1-3 apresenta a localização das minas Alfagrês e Pieroni, onde foram coletados os materiais de estudo. As localizações dessas minas foram obtidas por GPSmap76CSx da Garmin em Datum SAD 69 nas coordenadas UTM e Geográfica.

	Alfagrês		Pieroni	
UTM	23K 227329	7518966	23K 232539	7512382
GEO	S 22°24'49.4"	W 47°38'55.3"	S 22°28'26.2"	W 47°35'57.3"

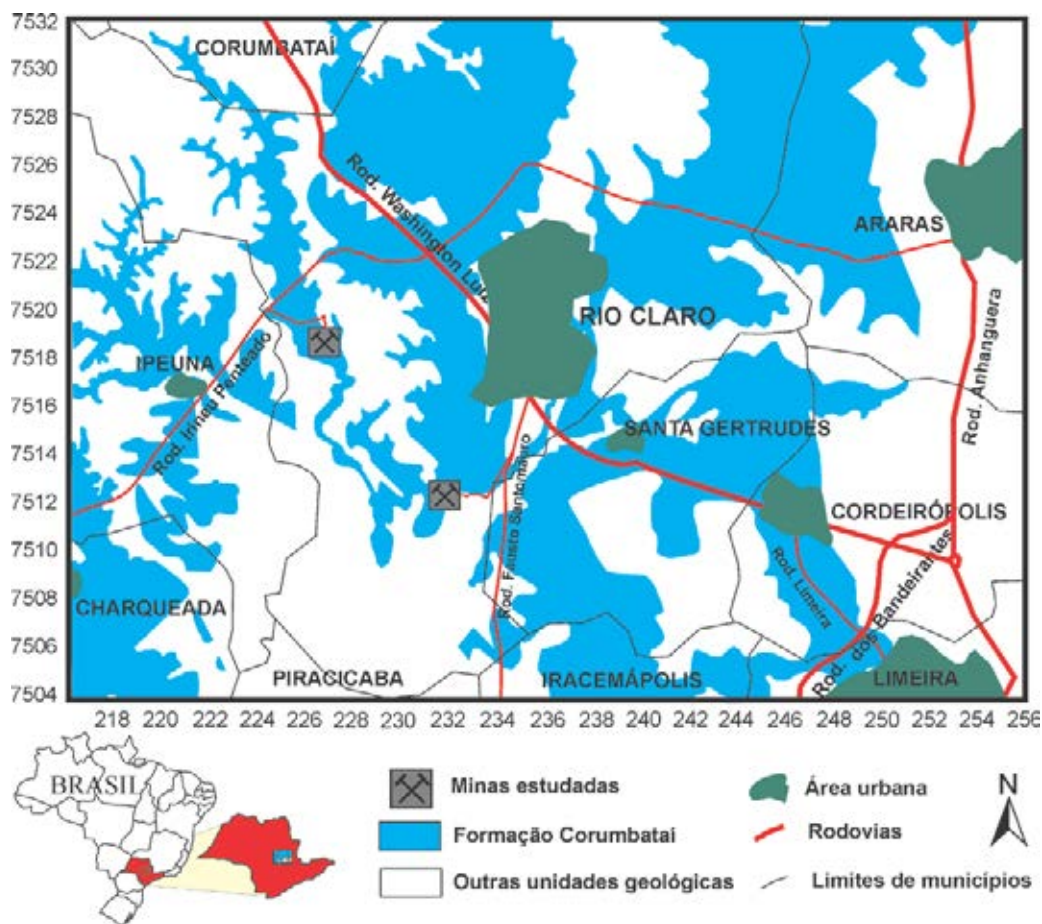


Figura 1-3 Área de abrangência do PSG destacando a localização das minerações onde foram coletados os materiais estudados, em azul os afloramentos da Formação Corumbataí, e em vermelho as principais rodovias na região (CHRISTOFOLETI; MORENO, 2011).

1.2. Objetivos

Tendo em vista a importância do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, o processo de fabricação via seca, o impacto ambiental nessa região e a necessidade crescente por matérias-primas, este trabalho tem como objetivos principais:

- A caracterização química e mineralógica de três diferentes matérias-primas da Formação Corumbataí, visando o conhecimento técnico-científico para dar suporte à secagem forçada da matéria-prima, sem prejuízos tecnológicos e de modo a priorizar o planejamento de lavras mais racionais;
- A caracterização tecnológica das matérias-primas cerâmicas da Formação Corumbataí após secagem natural (sol) e secagem forçada nas temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C, a fim de compreender o fenômeno da secagem de matérias-primas cerâmicas, identificar as modificações que causam a perda de resistência dos pisos, prever os efeitos positivos e negativos que cada tipo de matéria-prima, após a secagem forçada, implicará no processo cerâmico via seca, e concluir se a secagem forçada é viável nas diferentes matérias-primas da Formação Corumbataí.

1.3. Materiais e métodos

1.3.1. Levantamento Bibliográfico

A análise de dados existentes sobre a secagem e caracterização de matérias-primas cerâmicas provenientes da Formação Corumbataí teve como principal referência os estudos realizados pelos membros e colaboradores do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, criado em 1996 pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP de Rio Claro, que visa atender às necessidades das indústrias cerâmicas da região do PSG. Dentre os inúmeros artigos, teses, dissertações e trabalhos apresentados em encontros científicos referentes às matérias-primas e aspectos ambientais da Formação Corumbataí, receberam especial atenção as publicações de Masson, (1998); Christofolletti et al. (2003); Zanardo (2003); Souza Costa, Zanardo e Moreno (2007); Candida et al. (2007); Rocha, Zanardo e Moreno (2008); Prado et al. (2008); Ibrahim, (2008); Roveri (2010); Zanardo et al. (2011) e Rocha (2012).

1.3.2. Trabalhos de Campo e Coletas de Amostras

Os estudos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica” foram as primeiras fontes de referência na escolha dos materiais a serem utilizados para este estudo. A prioridade foi estudar as matérias-primas apontadas como de difícil secagem e materiais

provenientes de novas minas e frentes de lavras. Ainda, visou-se a representatividade entre os diferentes tipos de materiais: duro, intermediário e mole, (assim classificados por representarem maior ou menor dificuldade à exploração) e à maior dificuldade de secagem das matérias-primas que atualmente compõem as massas utilizadas pelas indústrias do PSG.

Com base nesse princípio, duas minas foram selecionadas: A Mina Pieroni, por apresentar um nível mole de aproximadamente 3 metros de espessura contendo um argilito maciço de difícil secagem, e a Mina Alfagrês, por ser uma mina recente e não estudada pelos integrantes da linha de pesquisa “Qualidade em Cerâmica” e que possui um nível duro e um intermediário com dificuldades de secagem acima do normal.

A sistemática de amostragem foi feita do mesmo modo como a matéria-prima é coletada para a indústria cerâmica, que leva em consideração a divisão por tipo de bancada: dura, intermediária e mole. Para a coleta sistemática das amostras utilizou-se de máquinas escavadeiras para amostrar de forma uniforme toda a bancada (amostragem tipo canal). O material coletado em campo foi cuidadosamente armazenado em sacos plásticos devidamente identificados e vedados.

A Mina Pieroni (Figura 1-4) está situada no município de Rio Claro e ocupa posição basal a intermediária na estratigrafia da Formação Corumbataí. Nessa mina coletou-se 35 kg da bancada mole, composta por argilitos de textura maciça, cor vermelha a roxa, alta umidade (em torno de 19%) e que é utilizada para compor a massa de algumas indústrias do PSG.



Figura 1-4 Foto da Mina Pieroni. Nível Mole – no qual foi coletado material de estudo.

Na Mina Alfagrês (Figura 1-5), foram coletados 35 kg do material duro, predominantemente avermelhado e com umidade inicial em torno de 8%, situado a 10 metros da base da mina, e 35 kg de um material com características menos resistentes (intermediário) e com umidade em torno de 17%, situado logo acima do material duro. A mina Alfagrês está situada no município de Rio Claro e ocupa a porção basal na estratigrafia da Formação Corumbataí, logo acima do contato com a Formação Irati.

Cabe ressaltar que, nesta mina, o material coletado como duro não demandou explosivos para ser explotado, portanto se encontra quase na interface entre duro/intermediário.



Figura 1-5 Foto mostrando os diferentes níveis da Mina Alfagrês, com destaque para os níveis intermediário e duro onde foram coletados os materiais para estudo.

1.3.3. Análises Laboratoriais

Preparação das amostras

No laboratório de Ensaio Cerâmicos do DPM/UNESP – Rio Claro, 35 kg de cada amostra (D, I e M) foram cominuídas a mão com o auxílio de um martelo, a fim de se obter fragmentos em torno de 2,5 cm e preservar a umidade dos materiais. A homogeneização foi feita utilizando o método de quarteamento, e posteriormente o material foi ensacado em porções de 1 kg em sacos plásticos devidamente vedados para preservar a umidade natural das

amostras. Estes procedimentos foram executados separadamente para os três diferentes materiais coletados (duro, intermediário e mole).

Secagem das amostras

Como temática principal deste trabalho, 1 kg de cada material (D, I e M em fragmentos inferiores a 3 cm) foram destinados à secagem ao Sol e em forno tipo mufla da marca MAITEC por 24 horas e em diferentes temperaturas (100°C, 200°C e 300°C). Como resultado, foi obtido um total de 12 amostras: D sol, D100°C, D200°C, D300°C, I sol, I100°C, I200°C, I300°C, M sol, M100°C, M200°C e M300°C. As amostras que foram submetidas ao forno resfriaram em estufa durante 1 hora em 30°C, temperatura compatível com o ambiente do laboratório. Em seguida, foi verificado o peso e a umidade de cada amostra.

Moagem a seco em moinhos de martelos

Após o resfriamento das amostras, as mesmas foram moídas em moinho de martelos modelo CT-058 do fabricante Servitech no Laboratório de Ensaio Cerâmicos do DPM/UNESP – Rio Claro. Utilizou-se uma peneira metálica acoplada ao moinho com abertura de 1 mm. Seguindo o padrão de corte granulométrico utilizado pelas indústrias cerâmicas, as amostras também foram peneiradas em peneira malha 45 mesh ABNT (355 µm de abertura).

Preparação dos corpos de prova

No Laboratório de Ensaio Cerâmicos do DPM/UNESP – Rio Claro, 700 g dos materiais previamente secados e moídos foram separados para serem umidificados a 9,5 %, homogeneizados e prensados. A umidade foi controlada por uma balança determinadora de umidade da marca OHAUS MO200. Na homogeneização do material foram utilizadas peneiras de malha 8 ABNT (2,36 mm de abertura) para peneirar o material por três vezes. Em seguida, o mesmo foi colocado em saco plástico por 24h para a devida homogeneização. Após as 24 horas, aproximadamente 50 g de material foi prensado a seco em molde tamanho 10,0 x 3,2 cm e pressão em torno de 250 kgf/cm². Para cada material a pressão foi devidamente ajustada de modo a produzir peças cerâmicas com densidade de 2,0 g/cm³. Foi utilizada prensa hidráulica manual marca Servitech CT320 e produzidas 10 peças cerâmicas para cada amostra.

Caracterização da massa, corpos de prova e matéria-prima

Para as diferentes temperaturas de secagem, as amostras D, I e M, após a moagem a seco, foram analisadas quanto à consistência e plasticidade, distribuição granulométrica por difração a laser e verificação do formato dos grãos com o auxílio de microscópio óptico. Das 10 peças cerâmicas produzidas por amostra, cinco foram secadas em estufa por 24h a 105°C. Em seguida, as amostras secas foram resfriadas em dissecador com sílica gel durante 5 horas. As peças cerâmicas foram caracterizadas quanto à densidade aparente (DA), retração linear a seco (RLs) resistência mecânica à flexão (MRF), e análise em lupa estéreo microscópica para a verificação de trincas e rachaduras. As matérias-primas foram caracterizadas por análise química, petrografia, tratamento térmico à 100°C, 200°C e 300°C, difração de raios X (DRX), análises térmicas (*TG/DTA/DTG*), espectroscopia de infravermelho (IV) e microscopia eletrônica (MEV-EDS e MET).

Análise da consistência plástica por penetração de cone (Vicat-cone).

Em linhas gerais, o funcionamento deste dispositivo baseia-se na queda de um cone de massa m e ângulo do cone α , anotando-se o valor da penetração do cone. No mínimo, deve ser realizados 4 ensaios para diferentes teores de água, de forma a obter um gráfico linear de penetração (mm). Para os ensaios de consistência foram utilizados 80g de cada amostra após a secagem, moagem e peneiramento em malha 45 mesh ABNT. Calculada a umidade inicial de cada material por meio de uma balança determinadora de umidade, foram adicionadas diferentes porcentagens de água às amostras com o auxílio de uma bureta. A massa formada pela mistura do material com a água foi colocada em um cilindro de polipropileno de 3,8 cm de diâmetro interno, 3,1 cm de altura e 1,8 mm de espessura, que por sua vez foi posto em suporte de acrílico de 0,3mm de espessura. Para a leitura dos valores de consistência foi utilizado o equipamento Vicat-Cone da marca Soloteste com ângulo de cone = 30° e peso do conjunto cone + suporte aluminoso de 115 g. A ponta do cone foi ajustada na altura da superfície da massa e as leituras foram realizadas 5 segundos após a haste ter sido solta. Para cada amostra, foram realizados entre 3 e 4 leituras, e os resultados foram plotados em gráficos em função da umidade (%) *versus* profundidade de penetração do cone (mm). O alinhamento dos pontos obtidos para cada amostra gera uma reta que, segundo Vaillant, (2008), o coeficiente linear representa o Limite de Plasticidade (LP). Além disso, os dados obtidos foram organizados a fim de comparar os grupos de amostras nas diferentes temperaturas de secagem e submetidas a uma mesma porcentagem de água.

Análise da plasticidade (limites de Atterberg).

O limite de plasticidade (LP) consistiu na determinação da umidade das amostras após o seguinte procedimento desenvolvido por Terzaghi em 1926 e modificado mais tarde por Atterberg: prepara-se uma pasta de solo (10 g de argila e água destilada), moldando a partir dela quatro porções de forma esférica e volume idêntico com pressão suficiente na palma da mão, de modo a formar um cilindro de aproximadamente 3 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento até que o material comece a fissurar. Nesse momento, determina-se o teor em água do mesmo. Para a determinação do limite de liquidez (LL) utilizou-se do equipamento Casagrande no Laboratório de Cerâmica do SENAI – Rio Claro, no qual o limite de liquidez é dado pela porcentagem de umidade correspondente a 25 golpes; e do equipamento Vicat-cone no Laboratório de Ensaio Cerâmicos do DPM/UNESP – Rio Claro, onde o limite de liquidez para este modelo é dado pela penetração do cone a 25 mm. Souza (2011) descreve alguns modelos de Fall cone utilizado em vários países, assim como as correlações e comparações entre os métodos de Fall cone e da concha de Casagrande. Cabe ressaltar que neste trabalho os resultados obtidos em ambos os equipamentos foram correlacionáveis. O índice de plasticidade (IP) foi calculado com base na diferença aritmética entre o LL e o LP de cada material analisado.

Determinação da distribuição granulométrica por difração a laser

Na fabricação de placas cerâmicas é importante que a distribuição granulométrica da massa seja ampla, ou seja, que esteja composta de grãos finos, médios e grossos, para um melhor fator de empacotamento dos grãos (BIFFI, 2000). Na caracterização da granulometria de moagem para cada material, 3 gotas de hexametáfosfato de sódio e aproximadamente 1g de amostra após secagem, moagem e peneiramento em malha 45 mesh ABNT (355 μm), foram colocados em 800 ml de água destilada previamente calibrada pelo equipamento (medida do *background*). A distribuição e tamanho das partículas foram verificados através de difratometria a laser, em analisador de partículas Malvern MSS Mastersizer 2.000 no laboratório de Ensaio Cerâmicos pertencente ao DPM/UNESP – Rio Claro. Os seguintes parâmetros foram utilizados: Pump speed, 2400 RPM; Ultrasonic displacement, 12:50 s e Ultra sonic timer, 00:30 s.

Análise do formato dos grãos

A análise do formato dos grãos gerados pela moagem consiste em obter informações que auxiliem na compreensão do empacotamento do material durante a prensagem. O formato

dos grãos está diretamente relacionado com a porosidade, plasticidade, fluidez da massa, empacotamento dos grãos, densidade, resistência mecânica, grau de sinterização e estabilidade dimensional do produto. A análise do formato de grãos consistiu na elaboração de lâminas de pó utilizando a água como líquido de imersão (n= 1,333). Seguindo o procedimento de homogeneização por quarteamento, 5 gramas do material D, I e M, após secagem, moagem e peneiramento em malha 45 mesh ABNT (355 µm), foram analisados em luz transmitida, utilizando o microscópio óptico monocular Leitz do Laboratório de Petrografia do DPM/UNESP – Rio Claro.

Densidade aparente (DA)

A densidade aparente, ou massa específica aparente (MEA), é o resultado entre a massa do sólido e o volume aparente das peças (g/cm³). O volume aparente do material é composto do volume ocupado pelo sólido mais a porosidade do material. Foi verificada a DA da peça a verde (logo depois de prensada) e também a seco (após a secagem das peças em estufa da marca Fanem modelo 315SE a 105°C por 24 horas). Essas medidas foram lançadas no *software* Excel para o tratamento dos dados, cálculo da média, desvio padrão e confecção dos gráficos.

Retração linear a seco (RLs)

A retração linear (RL) representa a diminuição do comprimento da peça após a eliminação da água de conformação. Este parâmetro permite avaliar o encolhimento das massas argilosas perante a perda de umidade após a secagem. A RLs foi determinada pela medida do comprimento dos corpos de prova logo após a prensagem e pela medida dos mesmos após 24 horas de secagem em estufa da marca Fanem modelo 315SE a 105°C. Para a padronização das medidas foi utilizado um paquímetro digital da marca DIGIMESS e as medições foram feitas levando em consideração o mesmo posicionamento das peças.

Módulo de resistência à flexão (MRF)

A resistência mecânica é uma propriedade inerente a qualquer material, e está relacionada à composição mineralógica, empacotamento dos grãos, processo de fabricação e tratamento térmico do material. O MRF é definido como a força por unidade de área necessária para romper a peça cerâmica. A resistência que a peça oferece à aplicação desta força é dada em MPa (N/mm²). Os corpos de prova prensados foram ensaiados a verde e a seco, utilizando um flexímetro da marca Nannetti modelo FM/96 do Laboratório de Ensaios Cerâmicos do DPM/UNESP – Rio Claro. Os ensaios de módulo de resistência à flexão

tiveram como base os procedimentos da norma técnica ABNT-NBR 13818/1997 (ABNT, 1997). Entretanto, a distância entre apoios foi ajustada para 60 mm.

Análise química

As amostras D, I e M, ainda naturalmente úmidas, foram enviadas à empresa Acme Analytical Laboratories Ltda. em Vancouver (Canadá). Os pacotes de análises escolhidos foram os Grupos 4A e 4B *Full Suite*. O Grupo 4A analisou os principais óxidos e vários elementos menores detectados por *ICP/AES*. O Grupo 4B compreende duas análises separadas. Terras raras e elementos refratários foram determinados por *ICP/MS*. Em adição, parte do material foi decomposto em Água Régia para a análise dos metais base e preciosos. A perda ao fogo (LOI) foi feita por diferença de massa após aquecimento a 1000 ° C.

Análise Petrográfica

Fragmentos de rocha das amostras D, I e M com consistência suficiente para possibilitar as atividades de laminação foram selecionados e encaminhados ao Laboratório de Laminação do DPM/UNESP - Rio Claro, para a preparação de seções delgadas, com aproximadamente 30 µm de espessura. As análises foram realizadas sob luz transmitida em microscópio óptico monocular da Leitz e em Microscópios Binoculares Olympus D1600 e Zeiss XT200.

Tratamento Químico segundo Jackson (1969) modificado por Šucha et al., (1991).

Esta etapa foi necessária para preparar amostras para um melhor resultado da difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise termal e microscopia eletrônica. No laboratório do Departamento de Geologia e Depósitos Minerais da Universidade de Comenius em Bratislava, aproximadamente 800g dos materiais D, I e M foram desagregados em almofariz e pistilo de ágata e peneirados de modo a obter uma granulometria inferior a 160 µm. Após o peneiramento, 50g da fração inferior a 160 µm foram separadas para cada amostra, e o restante foi colocado em beakers de 2 litros durante 24h para a decantação e separação da fração menor que 2 µm, segundo a lei de Stokes. Posteriormente, 800 ml contendo a fração inferior a 2 µm foi colocada em estufa por 44 horas a 50°C.

Para a remoção de carbonatos, matéria orgânica e óxido de ferro das amostras, foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução Tampão de Acetato de Sódio (NaOAc) – 82 gramas de Acetato de Sódio (CH₃COONa) misturado com 27 ml de Ácido acético (CH₃COOH) e 1 litro de H₂O destilada.

- Solução Tampão de Citrato – 8,4 g de carbonato de sódio hidrogenado (NaHCO_3) misturado com 70,4 g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e 900 ml de H_2O destilada.
- ✓ Remoção do carbonato - 10 ml de Solução Tampão de Acetato de Sódio foram adicionados para cada 1 g de amostra e deixado em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, a mistura foi centrifugada por 10 minutos em velocidade de 4.000 RPM de modo a eliminar o líquido. Foi adicionada nova solução na mesma proporção. O frasco foi colocado em ultrassom entre 3 e 5 minutos para misturar a solução e a amostra. Essa mistura foi aquecida em 80°C por 30 minutos. Após resfriada, foi feita a centrifugação nas mesmas condições para eliminar o líquido. Por três vezes, foi adicionada nova solução tampão de acetato de sódio à amostra, na sequência, foi utilizado o ultrassom e a centrífuga.
- ✓ Remoção da matéria orgânica – 10 ml de solução tampão de acetato de sódio foram adicionados para cada 1 g de amostra. 1 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi também adicionado para cada um grama de amostra. A solução resultante foi aquecida a 70°C até a completa reação. Em seguida, foi adicionada a mesma quantidade de H_2O_2 à solução em aquecimento, de modo reativar a reação. Finalmente, mais 2 ml de H_2O_2 para cada grama de amostra foi adicionada à solução, que permaneceu em aquecimento a 70°C por 3 horas. Após resfriada, a solução foi centrifugada por 10 minutos em 4.000 RPM para a eliminação do líquido residual.
- ✓ Remoção do óxido de ferro – 9 ml de solução tampão de citrato foi adicionado para cada 1g de amostra. Essa mistura foi aquecida a 75°C em agitação contínua. Após 5 minutos foi adicionado Ditionito de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) em 3 fases. Primeira e segunda fase foi adicionado 1 grama de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) para cada 5 gramas de amostra, e na última fase foi adicionado o dobro (10 gramas) de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Depois de adicionado o ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 2 ml de NaCl supersaturado foi também adicionado a solução para cada 1 g de amostra tratada. A centrifugação eliminou o líquido residual. 10 ml de 1M NaCl para cada grama de amostra foi adicionado ao frasco e centrifugado novamente. Após a centrifugação, água destilada foi adicionada às amostras e o excesso de sal foi eliminado através de diálise. O progresso da diálise foi periodicamente controlado utilizando 0,1 mol de AgNO_3 .

15 g das amostras (D,I e M) foram submetidas aos tratamentos acima citados. Após a eliminação do carbonato, matéria orgânica e óxidos de ferro restaram aproximadamente 14 g de cada amostra. Ao restante do material foi adicionado água destilada para 10 g de amostras, que foram colocadas em ultrassom por 5 minutos e então centrifugadas em 4.000 RPM por 16 minutos para a obtenção de partículas menores que 0,2 μm e partículas entre 2 – 0,2 μm . Em seguida, as frações <2 μm , 2- 0,2 μm e < 0,2 μm foram divididas pela metade de modo a formarem duas alíquotas, dos quais um grupo foi supersaturado em Ca^{2+} e o outro em Na^+ . Outras instruções sobre os procedimentos aqui mencionados podem ser encontrados em Moore; Reynolds (1997).

Tratamento Térmico (100°C, 200°C e 300°C)

Para este experimento, 1,2 g das amostras D, I e M na fração < 2 μm (sem tratamento) foi colocada em estufa a 105°C por 24 horas de modo a eliminar a umidade natural das amostras. Nesse procedimento, amostras foram colocadas em pequenos recipientes de vidro, sem tampa, e já inseridas no dissecador, também sem tampa, dentro da estufa. Para cada amostra foi colocada uma duplicata. Após saírem da estufa, as amostras permaneceram por 4 horas no dissecador com CaCl_2 , a fim de proporcionar iguais condições de temperatura e umidade às amostras. O CaCl_2 foi previamente aquecido a 240°C por 2 horas no dia anterior a cada experimento. Para a próxima etapa, as amostras foram pesadas novamente, dessa vez 1 g de amostra para cada material, e novamente em duplicata, foram levados ao forno a 100°C por 24 horas, em recipiente cerâmico, e posteriormente resfriadas em dissecador com CaCl_2 por 5 horas. O mesmo procedimento foi feito realizado para as amostras que foram ao forno nas temperaturas de 200°C e 300°C. Um termohigrômetro digital foi colocado dentro do dissecador a fim de verificar se a temperatura e umidade no mesmo apresentavam as mesmas condições em todos os experimentos (22°C e 3% respectivamente). O procedimento seguinte foi calcular a reabsorção de umidade dessas amostras após 1 hora, 14 horas e 24 horas em atmosfera laboratorial controlada por termohigrógrafo (20°C de temperatura e 30% de umidade).

Difração de Raios X – (XRD)

Foi utilizado o Difratômetro de Raios X da marca Phillips PW1710 com radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite em 20 mA e 35 kV. O tamanho do passo para todas as análises foi de 0,02° 2 θ e tempo de análise de 0,80 s por passo (qualitativa) e 2 s por passo (quantitativa) percorrendo um *range* de 2 – 40° 2 θ (qualitativa) 5 – 65° 2 θ (quantitativa). As

amostras foram tratadas em ultrassom por 5 minutos. A preparação das amostras (normal e glicolada) para análise qualitativa utilizou-se do método Millipore™ (que produz agregados homogêneos e orientados pelo plano basal). Foram utilizados 150 mg de amostra para a preparação das análises qualitativas das diferentes frações argilosas (< 2 µm, 2-0,2 µm e < 0.2 µm, após a remoção de carbonatos, matéria orgânica, óxidos de ferro e troca de cátions Ca²⁺); assim como para as amostras ao natural na fração < 2 µm secas ao sol e após os testes de secagem em diferentes temperaturas (100°C, 200°C e 300°C). Para a análise quantitativa das amostras D, I e M, estas foram moídas com o auxílio de um amofariz e pistilo de ágata, e acrescentando-se 0,250 g de coríndon em 1 g de amostra. Nesta mistura, foram adicionados 4 ml de etanol e, em seguida, foi moída em moinho McCrone por 5 minutos. Após a secagem e eliminação do etanol, as amostras foram misturadas por 10 minutos utilizando um recipiente plástico e três pequenas bolas de plástico. As amostras foram preparadas de modo a não exibir uma orientação preferencial. Os difratogramas das amostras foram então processados pelo programa Rockjock (EBERL, 2003). Para a interpretação dos difratogramas utilizou-se o software X'Pert Highscore Plus e a Inorganic Crystal Database Structure (ICDS).

Análise Térmica (TG/DTA)

O método de análise térmica diferencial (até 1050°C) tem tido larga aplicação no estudo de argilas desde os trabalhos de Grim; Rowland, (1942). No caso das argilas, isto significa separar o quanto possível os vários tipos de água presente nos argilominerais. A principal separação pode ser feita entre a água presente na argila como água molecular e em grupos hidroxilas. A água molecular pode existir como água entre camadas (nos argilominerais expansivos) água zeolítica (na sepiolita), em cavidades ou canais, ou como água adsorvida na superfície externa dos argilominerais. A água adsorvida na superfície externa dos argilominerais costuma escapar em temperaturas menores que 100°C. As hidroxilas, que são parte da estrutura dos minerais, não escapam sem produzir maior ou menor mudança irreversível na estrutura das argilas durante o aquecimento. Em função da temperatura ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas; estas aparecem como deflexões em sentidos opostos no termograma.

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada no Instituto de Química Inorgânica da Academia de Ciências da Eslováquia, em um TA Instrumentos - 2690 TG / DTA / DSC com simultânea análise em STA 449 F1 Jupiter (Netzch gerätebau GmbH) em atmosfera de ar (50 cm³ min⁻¹), termopar tipo S, cadinho de Pt-Ir, 30,01 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C / min, faixa de temperatura de 30-1000°C. Foram feitas as análises

para as amostras D, I e M na fração < 2 µm (ao natural), fração 0,2-2 µm e < 0,2 µm (após o tratamento para eliminação de carbonatos, óxidos de ferro, matéria orgânica e troca de cátions – Na⁺). Os dados gerados foram trabalhados no software NETZSCH Proteus.

Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma técnica baseada na vibração dos átomos na molécula ou em um mineral. O espectro infravermelho de um mineral de argila é sensível à sua composição química, substituição isomórfica, ordem de empilhamento das camadas, ou modificações estruturais.

Russel e Fraser (1994) e Madejová et al., (2011) apresentaram vários tipos de espectros de argilominerais e minerais associados. A espectroscopia de infravermelho é utilizada como suplemento à difração de raios X, pois detecta impureza mineral, fase amorfa e minerais mal cristalizados.

Os espectros de infravermelhos foram obtidos no Instituto de Química Inorgânica da Academia de Ciências da Eslováquia em um Nicolet 6700 *Fourier Transform Infrared* (FTIR) espectrometro da Thermo Scientific. Foi utilizada a técnica do KBr pressionado em que 1 mg de amostra e 200 mg de KBr foram usados para obter os espectros na região do infravermelho médio (IVM, 4000-400 cm⁻¹). Para cada amostra, 128 scans foram gerados com resolução de 4 cm⁻¹ para a obtenção dos espectros. Manipulações espectrais foram realizadas utilizando o pacote de *software* Thermo Scientific OMNIC TM (Nicolet Instruments Corp). Para encontrar o local onde a absorção aparece no espectro como um ressalto, foi utilizado o *Fourier Self Deconvolution* (FSD) em operações de rotina ou segunda derivada (com OMNIC *default parameters*). A atribuição das bandas de absorção das argilas naturais na região do IVM segue (Farmer, 1974). Foram feitas as análises para as amostras D, I e M na fração < 2 µm (ao natural); fração 0,2-2 µm e < 0,2 µm (após o tratamento para eliminação de carbonatos, óxidos de ferro, matéria orgânica e troca de cátions – Na⁺); e fração < 2 µm (após aquecimento nas temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C).

Microscopia eletrônica (MEV e MET)

Na Universidade de Comenius em Bratislava, fragmentos amostras prensadas (com material D, I e M seco ao sol) foram analisados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL JXA-840A em modo de elétrons secundários (ES) na tensão de aceleração de 15 kV e corrente de feixe 3,10⁻¹⁰ nA. A distância de trabalho utilizada foi de 8 mm. Todos os fragmentos foram revestidos por carbono de modo a potencializar a condutividade elétrica.

No laboratório do DPM/UNESP-Rio Claro, rochas das amostras D, I e M, na forma de lâmina polida foram cobertas com carbono e analisadas em MEV/EDS JEOL JSM 6010 LA com filamento de tungstênio. As imagens foram adquiridas em modo de elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE) e energia dispersiva por espectrômetro de raios X (EDS) na aceleração de voltagem de 15 kV e distância de trabalho entre 10 e 13 mm.

As amostras D e M nas frações 2 – 0,2 μm e < 0,2 μm preliminarmente tratadas para eliminação de carbonatos, óxidos de ferro, matéria orgânica e troca de cátions Na^+ , foram preparadas na forma de suspensão. Dessa forma, o material foi disperso em água destilada em concentração de 1 mg/ 30 ml para as amostras D e M na fração entre 2-0,2 μm e 1 mg/ 40 mL para as amostras D e M na fração < 0,2 μm . Essa lama resultante foi colocada em tubo de vidro em banho ultrassônico por 5 minutos para dispersar totalmente as argilas na suspensão. Uma gota da solução foi, em seguida, colocada sobre uma pequena superfície revestida de carbono, em grade de cobre. As amostras foram examinadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM FX-2000 operado a 160 kV. A abertura da objetiva de 50 μm foi utilizada para selecionar o feixe transmitido e para obter imagens de campo claro (BF) das amostras. Padrões para a área selecionada na difração de elétrons (SAED) foram registrados a partir de cristais que exibem boa cristalinidade ou para distinguir fases amorfas e cristalinas. Os formatos das partículas de argila nas imagens obtidas foram então examinados.

Secções ultrafinas foram preparadas utilizando fragmentos das amostras D, I e M na fração < 0,2 μm tratadas para eliminação de carbonatos, óxidos de ferro, matéria orgânica e troca de cátions Na^+ . Os sólidos foram revestidos com agar e imersos em água durante uma semana. Em seguida, as amostras foram embebidas em resina, utilizando o método de Elsass et al. (1998). Neste método, a amostra já revestida com agar foi imersa sequencialmente em água, metanol, óxido de propileno e, finalmente, em resina Spurr para garantir a impregnação de todos os poros e espaços livres. Após a polimerização da resina, secções ultrafinas foram cortadas utilizando um micrótomo Reichert Ultracut e faca de diamante. As fatias ultrafinas foram colocadas em superfície de cobre revestida com carbono. A microscopia eletrônica de alta resolução (MET) foi realizada utilizando um microscópio JEOL 2010 FX.

2. GEOLOGIA REGIONAL

A Formação Corumbataí é a principal unidade geológica utilizada como fonte de matéria-prima nas indústrias do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes. Em termos geológicos, a Formação Corumbataí está inserida no Grupo Passa Dois, de idade neopermiana e pertencente à Bacia do Paraná.

A Bacia do Paraná foi classificada como uma bacia intracratônica (ZALÁN et al., 1987) e seus limites atingem o centro-sul do Brasil, norte do Uruguai, nordeste da Argentina e leste do Paraguai (Figura 2-1). No Brasil, a Bacia do Paraná abrange parte dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. Possui uma área de aproximadamente 1.100.000 km² de extensão e foi preenchida por rochas ígneas e sedimentares, podendo atingir até 8.000 m de espessura (MILANI et al. 1995).



Figura 2-1 Mapa de localização esquemática do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes na Bacia do Paraná (TEIXEIRA et al., 2009)

A estratigrafia da Bacia do Paraná foi dividida por Milani, França e Schneider, (1994) em seis grandes seqüências crono-estratigráficas que variam em idade, do Ordoviciano ao Cretáceo (Figura 2-2), e são denominadas pelo período de tempo no qual a maior parte da sedimentação ocorreu. Essas seqüências são limitadas por discordâncias no topo e na base e constituídas por uma ou mais unidades litoestratigráficas.

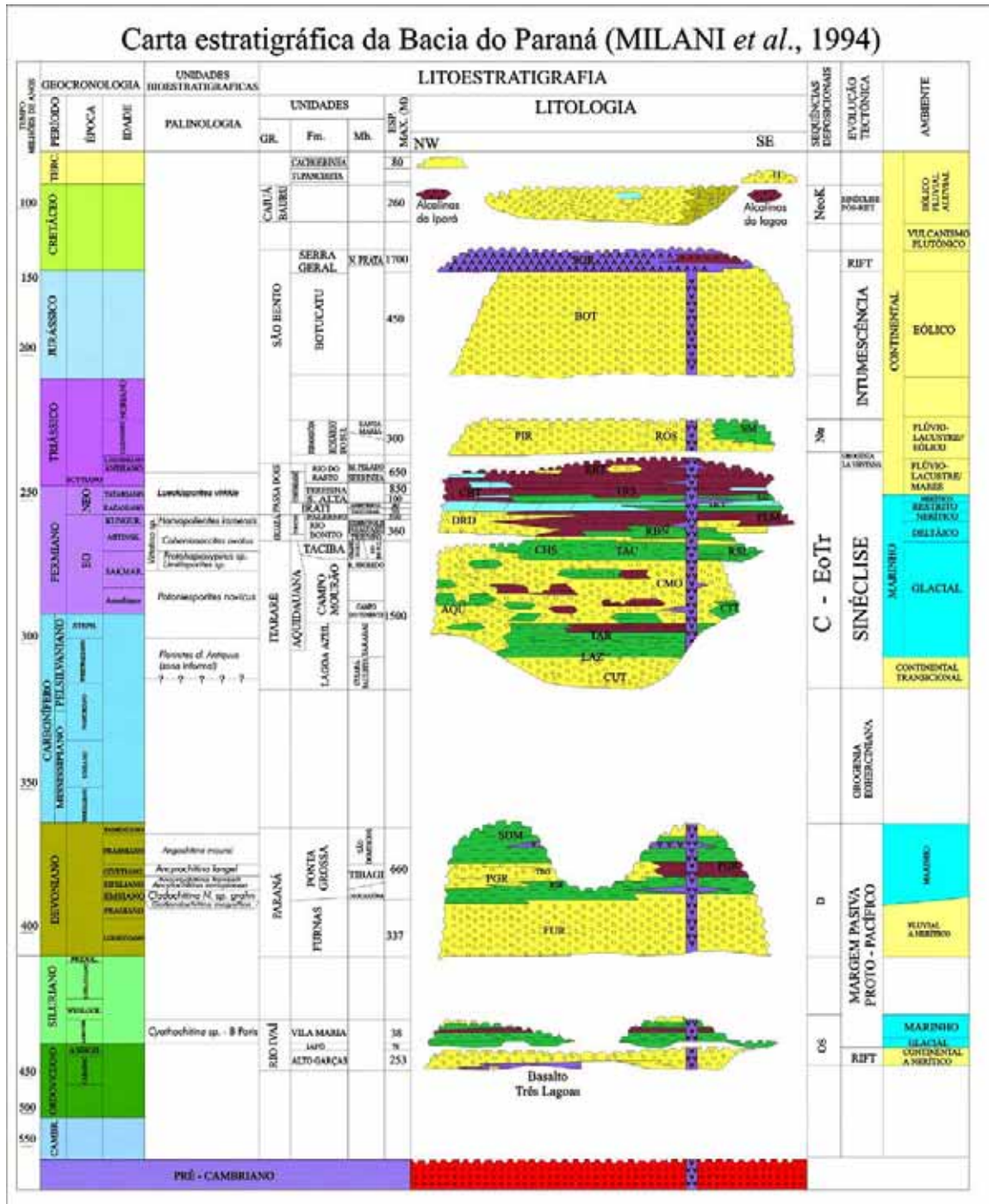


Figura 2-2 Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná, segundo Milani, França e Schneider, (1994).

A sequência litoestratigráfica basal tem idade entre Neo-Ordoviciano a Eo-Siluriano e corresponde aos depósitos continentais do Grupo Ivaí. Três unidades constituem o Grupo Rio Ivaí: as formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria (ASSINE; SOARES; MILANI, 1994). Segundo Milani et al., (2007) a sucessão de fácies no pacote Rio Ivaí documenta o primeiro ciclo transgressivo-regressivo da sedimentação cratônica da Bacia do Paraná. Segundo Zalán et al., (1987), a paleogeografia indica que essa sequência foi depositada em um golfo aberto para oeste, numa margem passiva para o proto-Pacífico.

A partir de Tavares et al., (2014) tem prevalecido a denominação litoestratigráfica de Grupo Paraná, empregada ao pacote devoniano da Bacia do Paraná que perfaz duas unidades: a Formação Furnas e a Formação Ponta Grossa, essencialmente constituídas por arenitos e pelitos respectivamente.

O Permocarbonífero é composto na base pelos depósitos continentais do Grupo Itararé. Este grupo, na metade setentrional da bacia indica a entrada do mar epicontinental ao sul. Nesse período, a bacia sofreu forte influência glacial, inibindo a sedimentação durante um longo período (DAEMON; QUADROS, 1970). Embora o nível do mar continuasse a subir cobrindo toda a bacia, uma retrogradação é registrada no mar Itararé (ZALÁN et al., 1987) e, cessado esse influxo, volta à transgressão marinha representada pelo Grupo Guatá/Formação Tatuí constituídos, essencialmente, por sedimentos de granulação fina.

De idade Eopermiano, representada pelo Grupo Passa Dois, ocorrem as Formações Irati e Corumbataí, indicativos de uma bacia igualmente complexa, em que se configuravam golfos e baías de profundidades e salinidades variáveis, lagunas e plataformas (MILANI; FRANÇA; SCHNEIDER, 1994).

As sequências mesozóicas são exclusivamente continentais, representadas por arenitos de variada alternância de ambientes lacustres, fluviais e eólicos da Formação Pirambóia, de idade triássica, e pelo mar de dunas da Formação Botucatu da sequência Juro-cretácea, sendo essas cobertas pelo imenso derrame de lava basáltica da Formação Serra Geral. No estágio rift da separação da América do Sul com a África, a evolução estratigráfica da Bacia do Paraná ficou restrita. A subsidência provocada pelo derrame basáltico eocretáceo e eventual soerguimento da região costeira proporcionou a deposição da totalidade do Grupo Bauru, fortemente influenciado por falhas de *trends* NO-SE e E-O (MILANI; FRANÇA; SCHNEIDER, 1994).

2.1. Estratigrafia Regional

Na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, a Bacia do Paraná apresenta uma litoestratigrafia composta pelas seguintes unidades: Grupo Itararé e Formações Tatuí, Iratí, Corumbataí, Pirambóia, Botucatu, Serra Geral e Rio Claro (Figura 2-3).

COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ NA REGIÃO								
ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Média (Metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO	
CENOZOICA	QUATERNÁRIO		RIO CLARO		30	ARENITOS POUCO CONSOLIDADOS COM LENTES DE ARGILAS E NÍVEIS CONGLOMERÁTICOS NA BASE <i>(Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços rasos da região de Rio Claro)</i>	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRES. COLUVIÕES	
	TERCIÁRIO		MARÍLIA ADAMANTINA		50	ARENITOS COM MATRIZ ARGILOSA OU CIMENTO CALCÍFERO, SILTITOS	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRE	
MESOZOICA	CRETÁCEO	BAURU	SERRA GERAL		100	DERRAMES DE BASALTOS COM LENTES DE ARENITO NA BASE. DIQUES E SOLEIRAS DE DIABÁSIO <i>(Basalto e diabásio = matéria-prima para brita - pavimentação e construção civil - na região de Rio Claro)</i>	MAGMATISMO FISSURAL	
		SÃO BENTO	BOTUCATU		100	ARENITOS SEMEADONADOS COM GRÃOS BEM ARREDONDADOS E SEM ESPERCO, POUCO ARGILA	CONTINENTAL DESÉRTICO	
	JURÁSSICO		PIRAMBÓIA		150	ARENITOS COM GRÃOS ARREDONDADOS E ESPERCOIS DIVERSOS NÍVEIS DE LAMITOS	CONTINENTAL: FLUVIAL E DESÉRTICO	
	TRIÁSSICO		CORUMBATAÍ		100	SILTITOS CONTENDO LENTES DE ARENITOS FINOS ARGILITOS, SILTITOS, ARENITOS FINOS, NÍVEIS DE CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS E COQUINAS <i>(Argilitos = matéria-prima para a indústria cerâmica da região de Rio Claro)</i>	CONTINENTAL: LACUSTRE MISTO: PLANÍCIE DE MARÉ	
PALEOZOICA	PERMIANO	PASSA DOIS	IRATI		40	SILTITOS, POLMELOS PROBETUMINOSOS, CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS <i>(pedreiras de calcário na região de Assistência e Ipeúna)</i>	MISTO: LAGUNA/PLATAFORMA	
			PALERMO		50 (Tatuí)	SILTITOS E SILTITOS ARENOSOS	MISTO: PLANÍCIE COSTEIRA/PLATAFORMA	
			TATUI		20 (Pal+IR)	ARENITOS E SILTITOS COM INTERCALAÇÕES DE DELGADAS CAMADAS DE CARVÃO	CONTINENTAL: FLUVIAL / COSTEIRO MISTO: DELTAICO/MARINHO RASO	
			RIO BONITO					
			ITARARÉ		900	ARENITOS, SILTITOS, VARVITOS E DIAMICTITOS (ALGUNS VERDADEIROS TILITOS) <i>(Arenitos = reservatórios de água subterrânea em poços profundos da região)</i>	CONTINENTAL: GLACIAL FLUVIAL LACUSTRE MISTO MARINHO (GLACIO-MARINHO)	
			AQUIDAUANA					
CARBONÍFERO			EMBASAMENTO			GRANITOS, MIGMATITOS, GNAISSES, XISTOS, QUARTZITOS		
Pré-Cambriano								

Perinotto (2008), com base em Soares & Landim (1975)

Figura 2-3 Quadro estratigráfico mostrando a Formação Corumbataí e demais unidades que afloram na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes - SP (PERINOTTO et al., 2008).

Grupo Itararé

Na porção basal do Supergrupo Tubarão ocorre o Grupo Itararé, interdigitado à Formação Aquidauana (localizada ao norte da bacia). Na região, o Grupo Itararé aflora na porção leste e a sudoeste do PSG (Figura 2-4), especialmente ao longo do Rio Corumbataí devido à influência do alto estrutural Domo de Pitanga. Segundo Perinotto et al. (2008), este grupo é constituído por: arenitos imaturos, localmente conglomeráticos, siltitos, ritmitos, argilitos cinza, creme e vermelho, varvitos, lamitos de cor creme a cinza e diamictitos predominantemente de cor cinza, localmente avermelhados (alguns verdadeiros tilitos). Essa

unidade foi depositada na alternância de ambientes glacial, fluvial e lacustre, por vezes misto (glacio-marinho). No contexto paleontológico, o Grupo Itararé possui Foraminíferos, Acritarcas, Licófitas, Pterófitas, Coniferófitas, Braquiópodos Articulados, Gastrópodos e Bivalves.

Formação Tatuí

Na porção superior do Grupo Tubarão ocorre a Formação Tatuí cobrindo em concordância os sedimentos do Grupo Itararé. Na parte inferior, a Formação Tatuí é composta basicamente por intercalações de lamitos com arenitos finos de cor arroxeadada apresentando estratificação cruzada hummocky. Siltitos e arenitos micáceos de cor esverdeada são comuns na porção superior. Localmente tem-se pirita, níveis de sílex e carbonatos. Ocorrem ainda algumas intercalações de calcários e folhelhos, além de lentes conglomeráticas representativos de “fan delta”, referidos na região de Rio Claro como Fácies “Ibicatu” (PETRI; FÚLFARO, 1983). A Formação Tatuí tem como principais ocorrências fossilíferas os Acritarcas e Coniferófitas.

Formação Irati

Pertencente à porção basal do Grupo Passa Dois, a Formação Irati é subdividida nos membros Taquaral (base) e Assistência (topo). O Membro Taquaral é de natureza predominantemente pelítica. É constituído por argilitos, folhelhos de cor cinza claro a escuro e siltitos, frequentemente contendo pirita. O Membro Assistência apresenta litotipos bem mais variados, destacando-se a presença de dolomitos e folhelhos pirobetuminosos e piritosos. A espessura do Membro Assistência alcança de 30 a 50 m no estado de São Paulo. A composição mineralógica da Formação Irati é essencialmente carbonática, com possível contribuição autigênica na formação de argilominerais. Os argilominerais presentes, segundo Ramos e Formoso, (1975) são: illita, clorita e camadas mistas de illita-esmectita. Os répteis *Mesossaurus brasiliens* e *Steroternum tumidium*, e os crustáceos *Paulccaris* e *Clarkecaris* são os fósseis mais característicos da Formação Irati.

Formação Corumbataí

Pertencente à porção superior do Grupo Passa Dois, esta unidade aflora continuamente no divisor de águas dos rios Tietê e Piracicaba para Norte, até próximo ao limite com Minas

Gerais. Apresenta contato concordante com a unidade subjacente (Grupo Irati) e discordante erosivo com a Formação Pirambóia, unidade sobrejacente (ZANARDO, 2003).

A espessura da Formação Corumbataí, é da ordem de 130 m, adelgçando para norte até se anular próximo ao limite com Minas Gerais. Já nas proximidades das cidades de Leme, Pirassununga e Limeira a espessura da Formação Corumbataí não ultrapassa 60 metros (LANDIM, 1970). Segundo Perinotto et al., (2008) a Formação Corumbataí depositou-se em ambiente continental-lacustre, em planície de maré. A ocorrência de domos estromatolíticos indica regressão marinha em ambiente estressante, de águas rasas e quentes. Zanardo (2003) com base em estudos petrográficos na região de Rio Claro sugere a hipótese de que a deposição dos sedimentos da Formação Corumbataí tenha ocorrido em ambiente marinho raso, em condições climáticas de grande aridez.

Landim, (1970) descreve as rochas da Formação Corumbataí como siltitos maciços seguidos de pelitos laminados, lentes de arenitos e bancos de calcários, ocorrendo aumento gradativo de arenitos para o topo. As cores mais freqüentes para os depósitos mais arenosos são tons de cinza, amarelo, cinza e vermelho claro; e para as fácies argilosas predominam tonalidades de cinza na parte inferior e tons de vermelho e roxo na parte superior.

No Polo Cerâmico de Santa Gertrudes as minerações de argilas preferem as porções estratigráficas basais da Fm. Corumbataí, onde se encontram rochas maciças, laminadas, às vezes bandadas, ou variegadas de granulação fina (ROCHA, 2012). Porém, praticamente toda a Formação Corumbataí é aproveitada, com exceção das camadas muito intemperizadas ou muito contaminadas por veios de sílica e/ou carbonato, concentrações biogênicas, intrusões basálticas e intercalações de fácies extremamente siltosas a arenosas (ZANARDO, 2003).

Formação Pirambóia e Botucatu

A sequência neotriássica representada pela Formação Pirambóia, na região, é constituída por arenitos médios a finos, localmente conglomeráticos, com estratificação cruzada acanalada e planar, acumulado por sistemas continentais fluvio-eólicos associados a lagos rasos e localizados. Um extenso campo de dunas, no Jurássico, cobriu inteiramente esta porção do continente, constituindo a Formação Botucatu. Assine, Piranha e Carneiro (2004) descrevem a Formação Botucatu como constituída quase que inteiramente de arenitos de granulação fina a média, uniforme, com grãos bem selecionados e com alta esfericidade. O ambiente de deposição destes arenitos foi tipicamente desértico, com forte influência eólica.

Formação Serra Geral

No eocretáceo ocorreu um dos mais volumosos episódios de extravasamento intracontinental de lavas básicas no planeta, resultando na Formação Serra Geral. Essas rochas ígneas na região ocorrem sob a forma de sills, diques de diabásio e outras estruturas mais complexas. Localmente, geraram metamorfismo de contato e hornfels de pequenas espessuras (GIRARDI; MELFI; AMARAL, 1978). Além da elevação do grau geotérmico regional, as intrusões influenciaram na diagênese dos sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná e na movimentação de fluidos ao longo de descontinuidades.

Formação Rio Claro

Composta por sedimentos não muito litificados, esta unidade Neo-Cenozóica capeia de forma descontínua e indiscriminada as demais formações anteriormente citadas. Na base do pacote ocorrem estratos arenosos e conglomeráticos com leitos argilosos intercalados, além de arenitos finos e argilosos. No topo, os estratos são mais argilosos com muitas brechas intraformacionais, entretanto as camadas de argila são relativamente pouco espessas, quando comparadas com os estratos basais arenosos (PETRI; FÚLFARO, 1983).

Aluviões e Paleoluviões

Completando o quadro estratigráfico local aparecem os depósitos atuais e/ou pré-atuais associados às principais calhas fluviais existentes, onde estão presentes materiais desde fracamente arenosos, normalmente com níveis ou lentes de cascalho, até bem argilosos e normalmente ricos em matéria orgânica, apresentando cor preta, cinza, esbranquiçada e creme. A fração areia é constituída basicamente por quartzo, tendo como acessórios, magnetita, goethita, zircão, turmalina, estauroлита e rutilo, enquanto que na fração argila domina caulinita, com participação em grau variado de illita, gibbsita e esmectitas (ZANARDO, 2003).

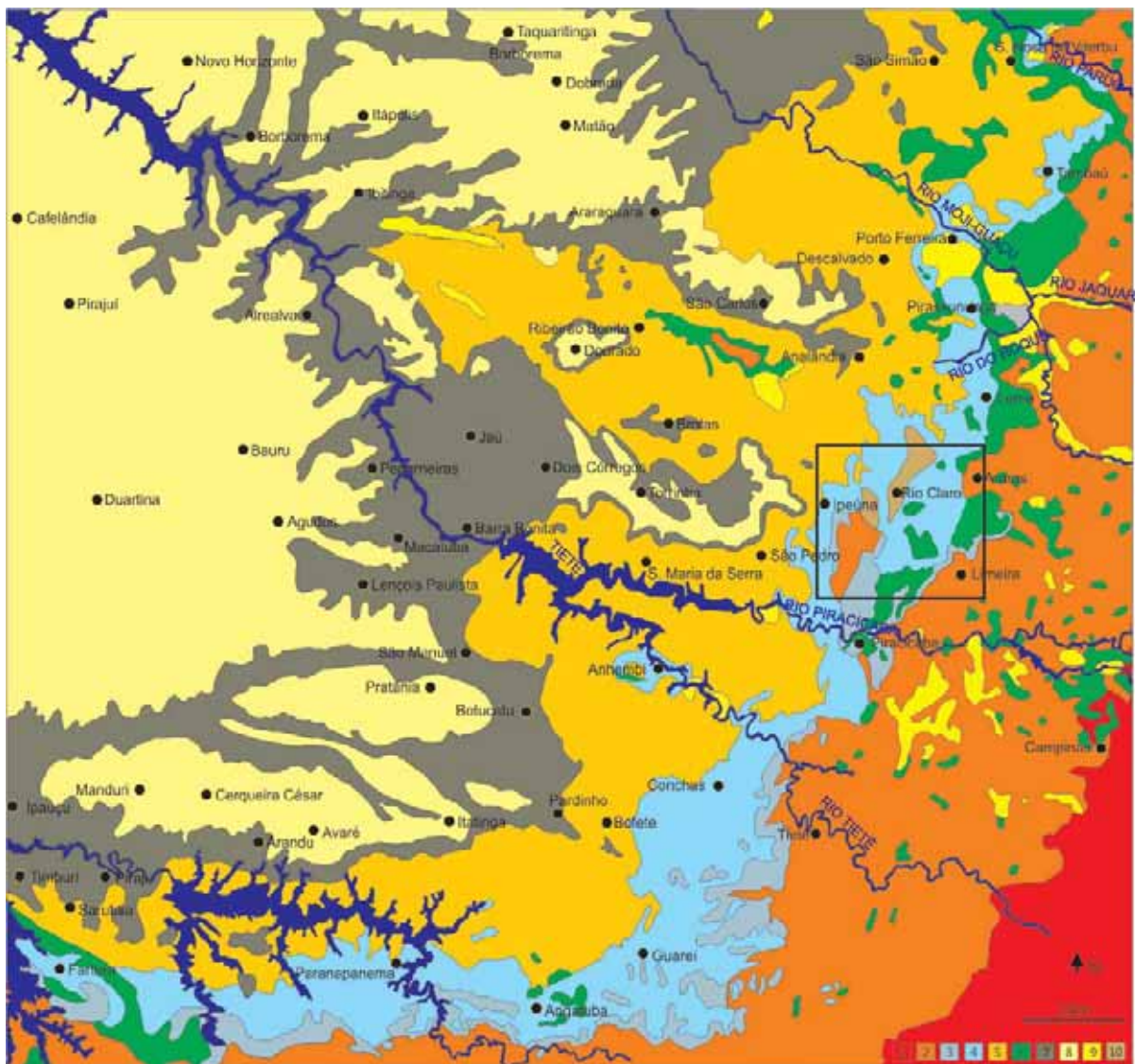


Figura 2-4 Mapa Geológico simplificado da borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, no qual está inserida a área investigada. IPT (1982). Legenda: 1 – Embasamento Cristalino; 2 – Supergrupo Tubarão; 3 – Formação Irati; 4 – Formação Corumbataí; 5 – Formações Pirambóia e Botucatu; 6 – Rochas Intrusivas associadas a Formação Serra Geral; 7 – Derrames de lava associados a Formação Serra Geral; 8 – Bacia Bauru; 9 – Sedimentos aluvionares; 10 – Formação Rio Claro.

2.2. Geologia Estrutural Regional

O desenvolvimento estrutural da Bacia do Paraná foi influenciado durante a maior parte de sua história por estruturas de direção NW que refletem feições antigas do embasamento (PIRES NETO, 1996). Em função dessas estruturas, se desenvolveram os altos estruturais que ocorrem na borda leste da Bacia do Paraná (SOARES, 1974).

Soares, (1974) sugere um arqueamento nas estruturas provocadas por intrusivas concordantes e por compactação diferencial sobre irregularidades paleotopográficas.

Segundo Petri e Fúlfaro, (1983) as estruturas dômicas são contemporâneas ao soerguimento Jurássico-Cretáceo da região costeira adjacente à Bacia de Santos, além de considerarem a existência de fase tectônica compressiva ativa no final do Permiano que originou a Estrutura de Pitanga e as falhas inversas associadas, reativadas no neojurássico-eocretáceo.

O Domo de Pitanga (Figura 2-5), situado no baixo vale do Rio Corumbataí, entre as cidades de Rio Claro e Piracicaba, é um dos mais belos testemunhos da tectônica que afetou a Bacia do Paraná na região (SOARES, 1974). O domo é levemente assimétrico, com mergulhos mais fortes em todo flanco oeste, onde localmente atingem 12°, predominando valores em torno de 2°.

O arranjo das falhas gerou feições do tipo *horsts* e *grabens*, na porção central da estrutura através do jogo de blocos, estando a inclinação dos estratos associada aos blocos limitados por falhas, o que provoca um alçamento do bloco SW, atuando como um limite tectônico de alto ângulo na Estrutura de Pitanga (SOUSA, 1997).

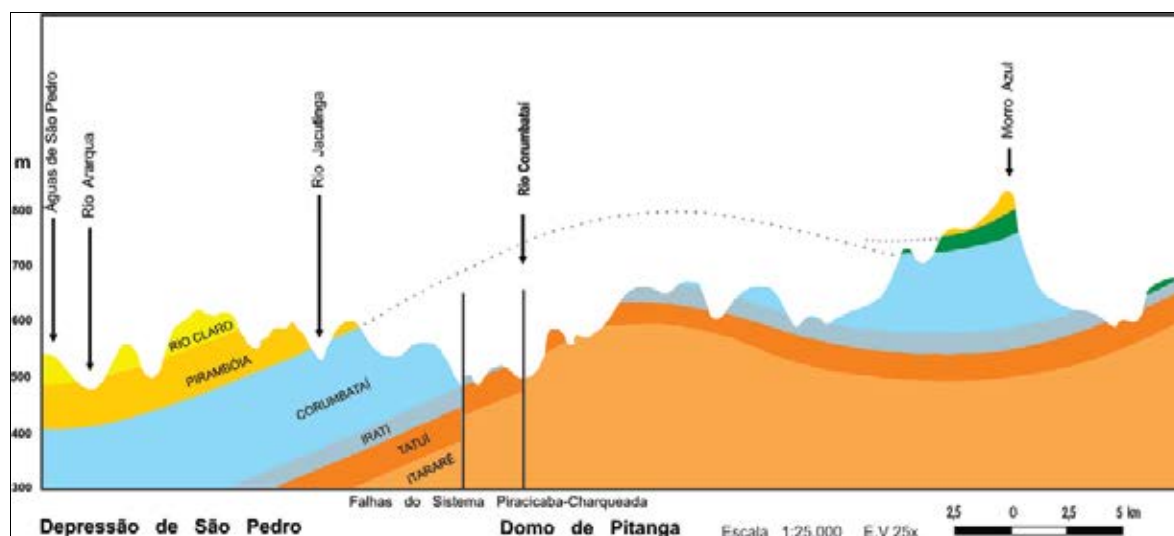


Figura 2-5 Domo de Pitanga: Corte Geológico N80° E, de Águas de São Pedro e Morro Azul, extraído de (SOARES, 1974).

2.3. Matéria-Prima Cerâmica

Este tópico almeja introduzir algumas características estruturais dos argilominerais formadores da matéria-prima cerâmica da Formação Corumbataí, presentes nas amostras deste estudo. Para tanto, é conveniente retomar algumas terminologias e definições que facilitem a compreensão das características estruturais dos argilominerais.

Argila é um termo amplo, usado para designar uma rocha e também uma faixa de dimensão de partículas. De um modo geral, o termo argila significa um material de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (SANTOS, 1975). O termo argila não tem significado genético. No âmbito da granulometria, a maior dimensão das partículas da “fração argila” é definida de maneira diferente em diferentes ramos da ciência. Em geologia, a escala de Wentworth tem sido amplamente utilizada. Nesse sentido, para a geologia, sedimentologia e engenharia, a fração argilosa é correspondente à fração $< 4 \mu\text{m}$, enquanto que na pedologia esse limite é inferior a $2 \mu\text{m}$ (MOORE; REYNOLDS JR., 1997).

No setor industrial, por exemplo, alguns argilominerais são reconhecidos por suas diferentes aplicações: (i) bentonitas, em que a montmorillonita é o principal argilomineral constituinte, (ii) caulim, predominantemente composto por caulinitas, (iii) palygorskita e sepiolita, (iv) amianto, constituído por crisotilas principalmente e (v) argilas comuns, que frequentemente apresentam illita e interstratificados illita-esmectita, sendo amplamente utilizadas na indústria cerâmica (BERGAYA; LAGALY, 2013).

Conforme Roveri, (2010) o êxito das matérias-primas da Formação Corumbataí na produção de revestimentos cerâmicos via seca está relacionado com a composição mineralógica e textural dos litotipos, no qual predominam os argilominerais. A illita é o filossilicato mais abundante (em torno de 50%), mas também podem estar presentes cloritas, micas, caulinitas e interstratificados. Entre os minerais não argilosos tem-se o quartzo (em torno de 25%), e a significativa presença de albita diagenética, que ocorre em vários litotipos em porcentagens em torno de 25%.

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados pertencentes ao grupo dos filossilicatos. Este grupo apresenta variações nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e tecnológicas, mas predominantemente possui aspectos morfológicos semelhantes e clivagem (001) perfeita por consequência de suas estruturas atômicas em camadas. A definição de silicatos em forma de “folhas” advém dessa propriedade, onde as ligações mais fortes entre os átomos segundo os eixos a e b, e ligações mais fracas segundo o eixo c.

As camadas fundamentais, com as quais são construídas as estruturas cristalinas dos argilominerais, são formadas por grupos tetraédricos e grupos octaédricos.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas, assim como os grupos octaédricos.

As folhas formadas por tetraedros possuem como cátion dominante na posição T o Si^{4+} , em substituição a este, tem-se o Al^{3+} (frequentemente) e o Fe^{3+} (ocasionalmente). A proporção de oxigênio presente é T_2O_5 . Esta estrutura é também referida como superfície de siloxana. O formato hexagonal dessas folhas é dado quando as mesmas não apresentam distorções, onde Si-O distam 1,62 Å e O-O distam 2,64 Å, aproximadamente. Porém, quando o Al substitui o Si, essa distância aumenta para 1,77 Å (Al-O).

Nas folhas formadas por octaedros, os cátions mais comuns são Al^{3+} , Mg^{2+} Fe^{2+} ou Fe^{3+} , sendo que quase todos os elementos de transição podem ser identificados como cátions nas folhas octaédricas. As estruturas da gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] e da brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] se encaixam na descrição de uma folha octaédrica, exceto por apresentarem dois planos de íons de hidroxilas em vez de íons de oxigênio. Porém, o diâmetro dos íons de hidroxilas é tão semelhante aos de oxigênio que essencialmente não há diferença. Contudo, de acordo com a AIPEA (Nomenclature Committee of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles) os termos a serem utilizados para se referir aos materiais de natureza dioctaédrica e trioctaédrica respectivamente devem ser: folhas tipo-gibbsita e tipo-brucita.

Neste sentido, tem-se que: a taxa de cátion-ânion das folhas octaédricas nos argilominerais determina se o mineral é referido como dioctaédrico ou trioctaédrico.

Nas folhas tipo-gibbsita a taxa de cátion-ânion é 1:3. Para possuir neutralidade elétrica, apenas dois cátions de Al^{3+} são necessários. Dessa forma, apenas duas das três posições do octaedro em torno de cada hidroxila precisam ser preenchidas. Esse arranjo é chamado dioctaédrico.

Nas folhas tipo-brucita, devido ao cátion ser divalente, a taxa de cátion-ânion é de 1:2. Dessa forma, são necessários três cátions de Mg^{2+} , e as três posições do octaedro devem ser preenchidas para garantir a neutralidade elétrica. Esse arranjo é chamado trioctaédrico.

As dimensões iônicas das folhas octaédricas e tetraédricas são praticamente iguais. A união de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica é chamada de camada 1:1. A camada 2:1 é composta por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, como em um sanduíche: tetraedro-octaedro-tetraedro.

A maneira como as folhas estão empilhadas é diferente entre os vários tipos de argilominerais, e vários tipos de sequências regulares e irregulares podem existir. Nota-se que os argilominerais 2:1 diferem entre si nos cátions intercalados (potássio nas illitas, cátions (Ca, Na, K, Mg) e água nas montmorillonitas e hidróxido de magnésio nas cloritas).

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas se unem em uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente. A variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes dos filossilicatos 2:1 e das micas porque induzem a ocupação do espaço intercamadas por cátions trocáveis. Nos filossilicatos 2:1 a camada com carga (negativa) varia de 0,2 nas montmorillonita e hectorita a 2,0 nas micas quebradiças, calculada em função de suas fórmulas estruturais. Nos filossilicatos 1:1 a carga nas camadas é geralmente próxima de zero (Tabela 2-1).

Tabela 2-1 Esquema de classificação dos filossilicatos (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Tipo de camada	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	caulinita-serpentina (z=0)	caulinita (Di) serpentina (Tr)	caulinita, dickita, halloisita crisotila, antigorita, lizardita
2:1	talco-pirofilita (z=0)	talco (Tr) pirofilita (Di)	saponita, hectorita montmorillonita, nontronita
	esmectita (z=0.2-0.6)	Tr esmectitas Di esmectitas	
	Vermiculita (z=0.6-0.9)	Tr vermiculitas Di vermiculitas	
	illita (0.6>z<0.9)	Tr illita? Di illita	illita, glauconita
	mica (z=1)	Tr micas Di micas	biotita, flogopita, lepidolita muscovita, paragonita
	mica quebradiça (z=2)	Di micas quebradiças	margarita
	clorita (z=variável)	Tr, Tr cloritas Di, Di cloritas Di, Tr cloritas Tr, Di cloritas	clinocloro, chamosita, nimita donbassita sudoíta, cookeíta

Tr = trioctaédrica e Di = dioctaédrica; z = carga por fórmula unitária

Devido à grande diversidade estrutural, os argilominerais são difíceis de identificar e quantificar. Ainda, deve-se levar em consideração que, na natureza, espécies de argilominerais puros são mais raros, predominando os argilominerais interestratificados (ŚRODONÍ et al., 2001).

A difração de raios X (DRX) continua como a principal ferramenta para identificação dos argilominerais. Moreno (2000), apresenta na Tabela 2-2 algumas informações obtidas por difração de raios X em argilominerais ao natural, em atmosfera de etilenoglicol, após aquecimento a 350°C e após aquecimento a 600°C.

Tabela 2-2 Efeitos de alguns tratamentos diagnósticos da primeira reflexão de baixo ângulo (001) dos principais argilominerais. Os dados de espaçamento são apresentados em angstrom (Å), em valores aproximados (MORENO, 2000).

Mineral	PRIMEIRA REFLEXÃO (Å)				TEMPERATURA
	Natural	Etilenoglicol	300°C	600°C	Reflexão desaparece
Caulinita	7	7	7	–	500-550°C
Caulinita desordenada	7	7	7	–	500-550°C
Halloisita 7Å	7	7	7	–	450-520°C
Halloisita 10Å	10	11	7	–	450-520°C
Mica (illita)	10	10	10	10	800-1000°C
Montmorillonita Mg-Ca	15	17	10	10	700-1000°C
Montmorillonita Na	12.5	17	10	10	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
Clorita Fe	14	14	14	14	800°C
Clorita-expansiva	14	16-17	14	14	
Sepiolita	12.2	12.2	12.2+10.4	10.4	700°C

Segue abaixo uma breve descrição dos argilominerais presentes nas matérias-primas em estudo, conforme apresentado em Brigatti, Galán e Theng, (2013), Środoń e Eberl (1984), Santos (1975) e Moore e Reynolds (1997).

Caulinita

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, dioctaédrica. Cada camada consiste de uma folha de tetraedro Si_2O_5 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ligadas entre si através dos oxigênios em comum (o que resulta em uma estrutura fortemente polar). A fórmula estrutural da célula unitária (menor volume representativo do cristal) é de $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e as composições percentuais em peso de SiO_2 e Al_2O_3 são de 46,54% e 39,50%, respectivamente. Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra.

O espaçamento basal (001) da caulinita é de 7,15 Å. Porém se analisada em detalhe, pode conter de 0,1 a 10% de camadas esmectíticas, vermiculíticas ou micáceas.

Os planos entre as camadas 1:1 geram um plano de clivagem, mas essa clivagem não é fácil de ser rompida devido às pontes de hidrogênio.

Illita

Środoń et al. (1992), determinaram a seguinte fórmula estrutural média para illita: $\text{Cátions fixos}_{0,89}\text{Al}_{1,85}\text{Fe}^{3+}_{0,05}\text{Mg}_{0,10}\text{Si}_{3,20}\text{Al}_{0,80}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. A illita possui uma estrutura cristalina semelhante à da montmorillonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de silício por alumínio, o que provê maior carga à estrutura cristalina que são neutralizadas pelo cátion potássio. Como consequência dessas diferenças, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não se expandem, fator que provê uma distância interplanar basal fixa de 10,1 Å. Alumínio é o cátion octaédrico dominante, mas magnésio e ferro podem estar presentes. Análises químicas indicam menos potássio e mais água do que na muscovita. Comumente, a illita ocorre em partículas muito pequenas de dimensões coloidais e se encontra intimamente relacionada com outros argilominerais, como esmectitas, podendo ocorrer com vermiculita ou talvez clorita.

Moore e Reynolds Jr. (1997), inserem a illita como membro final pertencente a uma série composicional, uma vez que este mineral pode conter até 5% de um componente interstratificado (comumente montmorillonita); ou talvez exista apenas um mineral, e não dois, que se comporta mais como illita nos empilhamentos mais espessos e como esmectita nos empilhamentos mais finos.

Politipos de illita refletem as condições do ambiente onde foram originados; dentre os estudos realizados sobre a gênese dos diferentes politipos foi observado que a sequência 1Md-1M-2M1 pode corresponder a intervalos com aumento progressivo de temperatura e pressão. O politipo 2M1 pode encontrar-se na zona de incerteza quanto à origem detrítica ou autigênica. O predomínio do politipo 1M e ausência de 2M1 na fração < 2µm indica zona diagenética. O aparecimento do politipo 2M1 nessa fração condiciona o limite da zona metamórfica, com temperatura entre 280°C e 360°C. Na epizona 100% das illitas foram identificadas como 2M1 em todas as frações granulométricas, correspondendo à completa perda das camadas expansivas das illitas.

O politipo 2M1 é considerado como de origem detrítica, ou seja, muscovita de granulação argilosa. O politipo 1Md, chamado de illita desordenada, apresenta camadas com empilhamento irregular por possuir pequena porcentagem de camadas expansivas interstratificadas. A origem autigênica do politipo 1Md poderia ser por atração de partículas coloidais, transformação e recristalização de outros argilominerais como a montmorillonita e a caulinita, ou reconstituição de estruturas de micas degradadas através da oxidação, onde se teve a lixiviação do potássio em algumas camadas interplanares, seguido de hidratação.

O índice de cristalinidade da illita ou índice de Kubler é utilizado como indicador de metamorfismo incipiente em rochas pelíticas para caracterizar a transição entre diagênese e metamorfismo de baixo grau. Kubler (1967), utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, definiu os valores de $0,42^\circ \Delta 2\theta$ para o limite diagênese/anquizona e $0,25^\circ \Delta 2\theta$ para o limite anquizona/epizona, valores obtidos da medida à meia- altura da reflexão do pico.

A reflexão 001 da illita nos difratogramas é composta por duas fases de illitas em proporções diferentes, causando geralmente uma assimetria no lado do baixo ângulo. Uma das fases com pico próximo a $10,30\text{\AA}$ e largura da reflexão à meia-altura do pico- FWHM $> 0,60^\circ 2\theta$ é identificada como illita mal cristalizada. Quanto maior a assimetria da reflexão 001, maior o conteúdo de camadas esmectíticas interestratificadas. A outra fase, com pico próximo à $10,00\text{\AA}$ e FWHM $> 0,3^\circ 2\theta$, é identificada como illita bem cristalizada. Nesse contexto, como o componente expansivo se colapsa apenas no fim da anquizona, até as temperaturas da epizona atingirem em torno de 360°C , a largura do pico 001 da illita varia principalmente em função da quantidade e composição do componente expansivo interestratificado à illita. Ibrahim (2008) utilizando o trabalho de Kubler (1964) aplicou os princípios da determinação dos politipos da illita em algumas argilas da Formação Corumbataí.

Esmectita

Esmectita é o nome dado ao grupo de argilominerais 2:1, dioctaédrico e trioctaédricos que exibem a propriedade surpreendente de serem capazes de expandir e contrair as suas estruturas, mantendo a integridade cristalográfica bidimensional. São constituídos por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios em comum. As folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e no eixo c estão empilhadas em ordem ou ao acaso uma sobre as outras. A fórmula teórica do grupo da esmectita é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ (n = água intercamadas). No entanto, os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. A fórmula estrutural pode ser também considerada como intermediária entre as fórmulas estruturais do talco e da pirofillita.

A ligação frouxa entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem em meio líquido; há uma tendência muito grande (especialmente quando os cátions saturantes são Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) à separação das camadas estruturais em meio aquoso, podendo ir até a monocamada estrutural. É importante ressaltar que a forma “anidra” da montmorillonita pode atingir um espaçamento basal de cerca de 10\AA (por exemplo, por

aquecimento a 300°C). Ainda, se o cátion trocável for potássio, a composição e a estrutura cristalina será próxima à da illita/muscovita K^+ , $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, de ligação iônica muito forte entre as camadas resultando em uma transformação irreversível.

Embora as esmectitas sejam consideradas mais discretas que as illitas, elas devem também ser vistas como membro final de uma série composicional (illita-esmectita).

Assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) das esmectitas (e também vermiculitas) é elevada em comparação aos minerais de argila que não se expandem. A expansão ocorre quando água ou algum composto orgânico polar, tal como o etilenoglicol, ocupa o espaço entre as camadas.

A propriedade única que as esmectitas têm de se expandir é, provavelmente, devido a baixa carga relativa entre camadas. Talvez a causa principal seja que não há uma atração suficientemente grande dos cátions intercamadas para mantê-las unidas. Em contradição a esta sugestão é observado que a pirofilita, que não possui carga entre camadas, não apresenta expansão. Como explicar isso? Talvez o espaço intercamadas das esmectitas se expanda devido à atração dos cations intercamadas pela água. Na presença de água, os cátions intercamadas puxam a água para esse espaço. Uma observação que justifica isso é que o comportamento expansivo é uma função tanto do tamanho, quanto da carga dos cátions intercamadas.

Clorita

Anteriormente, a clorita era referida como filossilicato em camadas 2:1:1 ou 2:2, mas a Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) determinou, em 1978, que a clorita deve ser vista como um mineral 2:1 com uma folha intercamada de cátions octaédricos coordenados por hidroxilas.

Há um considerável número de substituições de cátions nas cloritas, embora os cátions octaédricos mais comuns sejam Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al , e Fe^{2+} . Além disso, a grande predominância de espécimes de clorita são trioctaédricas em ambas as folhas octaédricas.

A composição da camada 2:1 pode ser $(Mg, Fe)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$ e a folha intercamada $(Mg, Al)_6(OH)_{12}$. Várias formas polimórficas existem, dependendo do tipo de empilhamento dessas camadas estruturais. Estudos do argilomineral clorita têm sido dificultados porque a clorita é encontrada na natureza intimamente misturada com outros argilominerais.

A espessura da camada estrutural da clorita é em torno de 14 Å, ou seja, aproximadamente o dobro do espaçamento basal da caulinita, o que torna difícil a diferenciação entre a clorita e a caulinita por difração de raios X. Isso é particularmente verdadeiro para as cloritas ricas em ferro, em que a reflexão basal de primeira ordem é pouco intensa (JOHNS; GRIM; BRADLEY, 1954).

Argilominerais Interestratificados

Em geral, o que emerge a partir de estudos de minerais interestratificados é que as transformações tendem do metaestável, altamente imperfeito, e arranjo desordenado de todas as variedades componentes, para fases bem ordenadas, livres de defeitos, homogêneas.

As camadas são empilhadas em sequências aleatórias, parcialmente regulares ou regulares. Os argilominerais interestratificados de modo regular são constituídos por proporções iguais dos dois componentes e empilhados regularmente numa sequência tipo ABABAB... (R=1); apenas esses recebem nomes específicos.

Os argilominerais interestratificados de modo irregular são denominados de acordo com os tipos de camadas envolvidas. Usualmente, o nome que vem em primeiro lugar é o do componente com menor valor de $d(001)$, podendo ser adicionado, entre parênteses após o primeiro nome, a fração decimal presente desse componente.

Uma grande variedade de argilominerais interestratificados parece mais sensível ao empilhamento de forma aleatória, especialmente quando um componente é expansível e perfaz menos da metade da mistura. Interestratificados com mais de dois componentes são menos frequentes (talvez pela própria dificuldade em identificar o terceiro componentes nas misturas).

Dessa forma, o reconhecimento do carácter interestratificado de uma sequência requer uma análise precisa da intensidade e posição da largura das reflexões basais, e se possível o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

3. RESULTADOS

Conforme o modelo de tese escrito no formato de artigo segue os resultados divididos em dois artigos a serem, preferencialmente, submetidos à revista Applied Clay Sciences.

3.1. Artigo 1

Characterization of clays from Corumbataí Formation used as raw ceramic material in the Santa Gertrudes district, Brazil.

Andrezza A. Azzi ^a, Peter Uhlík ^b, Mária Čaplovičová ^b, Marek Osacký ^b, Antenor Zanardo ^c, Jana Madejová ^d

^a CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília – DF 70040-020, Brasil

^b Department of Geology of Mineral Deposits, Comenius University in Bratislava, 842 15, Slovakia

^c Department of Petrology and Mineralogy, University of Sao Paulo State UNESP, Rio Claro –SP, 13506 900, Brasil

^d Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava, 842 12 Slovakia

Abstract.

In this work, chemical properties and quantitative mineralogical analyses are discussed about clay rocks used as raw ceramic materials in the Ceramic District of Santa Gertrudes. Three differently weathered samples were selected for the investigation. Slightly (D), partially (I) and very weathered (M) samples were analyzed by X-ray diffraction on bulk and clay (< 0.2 μm and 2-0.2 μm) fractions to identify the mineralogical assemblages and their relation to the weathering processes. Until the present moment, the ceramic industries of the Santa Gertrudes district have been utilized the clay rocks based on their mining resistance and their technological characterization results. Mineralogical aspects of the Corumbataí Formation rocks have been mostly focused on the phyllosilicates and carbonate content as well as the quartz and feldspar amounts. Moreover, the results presented in this paper show the distinction of clay minerals in the samples, their quantification and possible effects on ceramic products.

Keywords: clay minerals, Ceramic District of Santa Gertrudes, Corumbataí Formation

Introduction

The Ceramic District of Santa Gertrudes (CDSG) is the largest ceramic producer in Brazil accounting for floors and wall tiles. The production of ceramic tiles in Brazil almost reached 1 billion m² in 2013 and the CDSG was responsible for 60% of this amount (ANFACER, 2014). Such large productions have required high demand for raw materials. In 2013 the raw material annual consumption almost reached 9 million tons, assuming that tile average weight is 13 kg/m² (CABRAL JR et al., 2013). The main characteristic of Brazilian tile production is the dry route process. In the CDSG, 73 % of industries are using this process. To produce tiles by the dry route process, the raw material is homogenized and dried by sunlight energy until it reaches less than 5.5% of moisture. This step is made in large beneficiation areas. Then, in the industries, the

batch is dry grinding, sieving and granulating at around 10% of moisture. A production line consists of shaping the batch by hydraulic press to produce the green tile (moisture around 10%), then, drying of the tiles (moisture less than 1%), glazing, decorating and fast firing (20 minutes) up to 1150°C. The results are products of reddish color, glazed surface, and water absorption between 6 and 10%, classified by the ISO 13006 as BIIB type (MOTTA et al., 2007). In the CDSG, the industries that produce tiles by the dry route process use all raw materials from a single geological unit (Corumbataí Formation), that perfectly fulfill all technological requirements (MASSON et al., 2000; MOTTA et al., 2004).

The main minerals in the clay rocks from Corumbataí Fm. are the clay minerals, with a major presence of illite, minor amount of chlorite, mixed layered clay minerals, smectite, kaolinite and detrital micas. Non clay minerals such as quartz, feldspar and hematite are also present (ZANARDO et al., 2011). Around 5% of iron oxides content in these rocks gives the ceramic product a reddish color. Moreover, constituents such as CaO, MgO, MnO and TiO₂ can also modify the tile color during the firing stage. It causes tile devaluation, assuming that the market discriminates tiles with body color (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014).

The Corumbataí Fm. has been a target for researches since the fifties (MENDES, 1952), (ALMEIDA; BARBOSA, 1953), (BARBOSA; GOMES, 1958), (LANDIM, 1970), (GAMA JR., 1979), (PETRI; COIMBRA, 1982), (PETRI; FÚLFARO, 1983), (SUGUIO; SOUSA, 1985), (ROHN, 1994). However, their studies used to be mainly about lithostratigraphic characterization and depositional environment. Since 1996 due to the ceramics development in the Santa Gertrudes region, the researches started to aim the chemical and technological characterization, in order to differentiate the types of raw materials and the proportion required to each type in the industrial process (MASSON, 1998); (ZANARDO, 2003); (CHRISTOFOLETTI, 2003); (BERNARDES, 2005), (COSTA, 2006); (SOUZA COSTA; ZANARDO ; MORENO, 2007); (ROCHA; ZANARDO; MORENO, 2008); (ROVERI; ZANARDO; MORENO, 2007); (ZANARDO et al., 2011);(ROVERI, 2010), including many thesis and dissertations. However, the information related to this subject has been mostly published in Portuguese.

The large area of the Corumbataí Fm. implies in a relative abundance of clay reserves with ceramic applicability, as well as other potential geomaterials. Determining the ceramic properties of clays may involve a plethora of approaches, ranging from the

mineralogical characterization of fresh clayey outcrops as well as their weathering modifications (GLIOZZO; IACOVIELLO; FORESI, 2014).

Regarding ceramics benefits, the CDSG needs to solve some environmental problems related to the air and river pollution. In this scenario, the unpaved roads and clay beneficiation areas are pointed out as the main causes of the dust emissions. This paper about characterization of clays is the first step to understand raw materials and predict their behavior during the forced drying. Thereby to eliminate the beneficiation areas that will solve partially the dust problem. Hence, bulk chemical, bulk and clay mineralogical content, minerals particle size, and thermal analysis have been investigated, in order to compare the samples' similarities and differences.

Geological settings

The Corumbataí Fm. belongs to Paraná basin, a huge sedimentary region in the South American platform, located in southern Brazil and part of Uruguay, Paraguay and Argentina (Fig. 1). The Paraná Basin has an igneous-sedimentary fill, composed by sea and continental sediments intercalated with cretaceous basaltic flows. It covers migmatites, granites and gneisses that belong to the South American Platform. The Paraná basin sedimentary fill was conditioned by tectonic-eustatic cycles linked to the evolution of west Gondwana during Palaeozoic and Mesozoic times (MILANI; FRANÇA; SCHNEIDER, 1994).

In general, the Corumbataí Fm. comprises siltstones and claystones of reddish color. Differences such as decreasing on the thickness, less carbonate rocks, highly oxidized rocks, increasing of sandstones to the top, and the presence of shell layers and bone beds on the bottom have been used to distinguish the Corumbataí Formation from its equivalents Serra Alta and Teresina formations (HOLZ et al., 2010).

In the Santa Gertrudes region, the Corumbataí Fm. can achieve around 100 m of thickness, containing claystone, shale, siltstone and fine sandstone (Fig. 2). It is underlain by carbonate rocks and dark shale at the bottom (Irati Formation) and overlaid by fluvial-aeolian sandstone units (Piramboia and Botucatu Formation), which forms a coarsening upward sequence characterizing a regressive sedimentary cycle (MOTTA et al., 2007). In some places near Rio Claro city, the Corumbataí Fm is overlaid by Rio Claro Formation, which is a Cenozoic unit composed mainly by poorly sorted sandstones (PERINOTTO et al., 2006).

The Corumbataí Fm. depositional environment is controversial; some authors defend the hypothesis of sedimentation in shallow sea with a relatively flat substrate, under the influence of storm waves (SCHNEIDER et al., 1974), (ROHN, 1994) and (MEGLHIORATTI, 2006). Other hypotheses are related to delta system (GAMA JR. 1979) and lacustrine (SANFORD; LANGE, 1960). Rare *charophyte oogonia* may indicate low salinity conditions, but stromatolites, as well as chemical analyses of some carbonate rocks, suggest hypersaline conditions (RODRIGUES; QUADROS, 1976). Rohn (1994) and Fanton et al., (2006) suggest that in context of gradual aridization, during the Corumbataí deposition, climatic changes occurred alternating from dry conditions to humid conditions. The aridity of the depositional environment is also indicated by clay minerals, in which the montmorillonites were predominant in that time (RAMOS; FORMOSO, 1976). Petrographic and mineralogical studies performed in rocks from Corumbataí Fm. have shown that primary mineralogy was affected by diagenetic activity and especially by dyke swarms (Serra Geral Formation). This igneous event, during Cretaceous, led to part of the Corumbataí formation rocks a contact metamorphism with temperatures around 200 °C.

Costa (2006) and Zanardo et al. (2011) described hydrothermal zones in the Corumbataí Formation. The hydrothermal activities altered the rocks close to the dyke swarms. The size of each hydrothermal zone was conditioned by mineral composition and permeability of the rocks. The hydrothermal fluids from the igneous event promoted dissolution and new minerals phases, assuming that primary clay minerals were totally modified to illites and chlorites. Costa, (2006), Roveri, Zanardo and Moreno (2007), suggest that hydraulic collapse structure in this rocks indicates that the warming may have reached temperatures above to 250 °C. It explains the almost total elimination of organic matter in these rocks, its density around 2.6 g/cm³ and closed micro porosity, particularly in the pelitic levels, leading to crack behavior when these rocks were exposed to weathering on the surface.

The weathering process started at the end of Tertiary, after the exposure of the Corumbataí Fm. At this time, the weathering caused mineral heterogeneity and changes on physical and chemical properties too (ZANARDO et al., 2011).

Accordingly, Corumbataí Fm. rocks from different mines have also different behavior. Even in the same mine, rocks can present different degrees of supergenic alteration. These aspect modify the grain size after grinding, plasticity, bending strength and the sintering of the raw material (ROCHA, 2012).

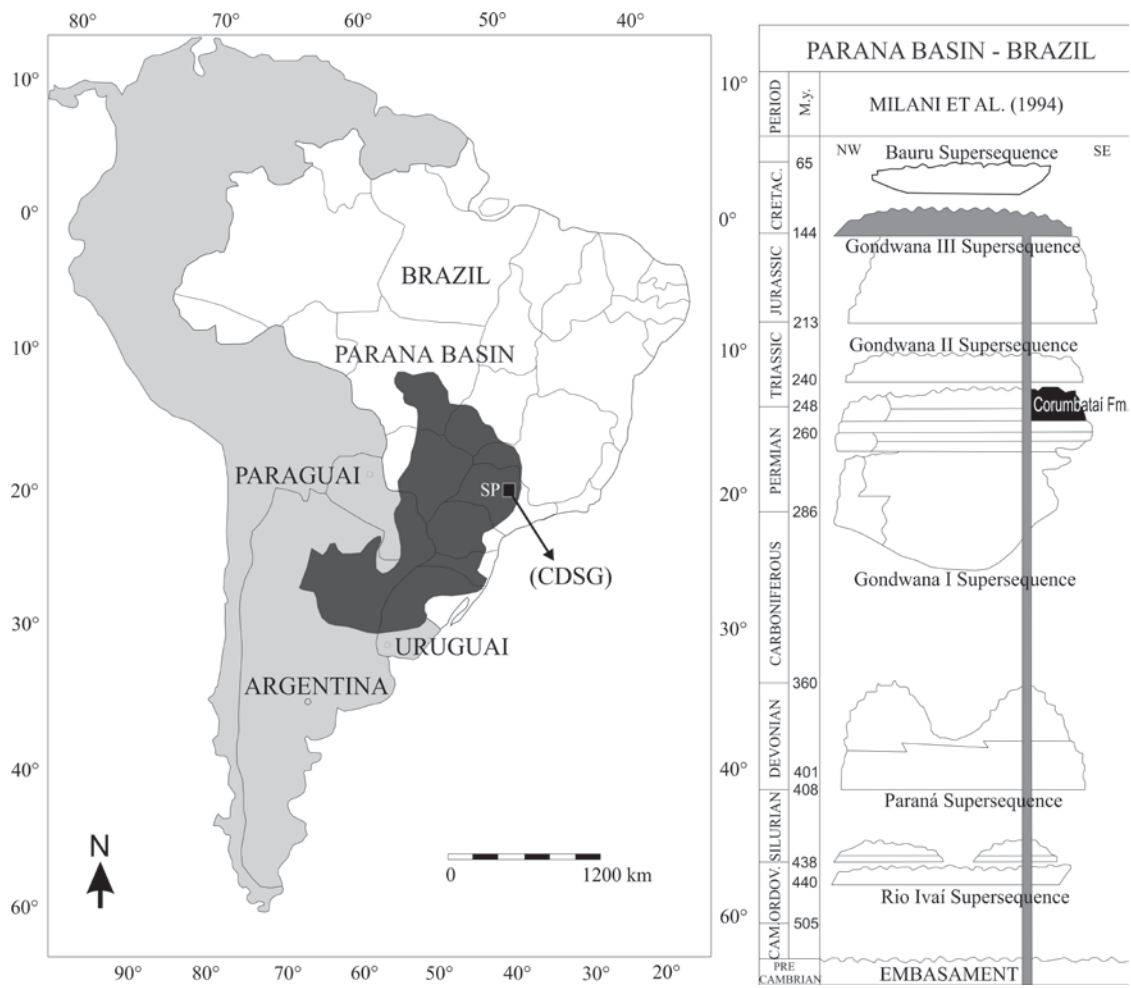


Fig 1. The Parana Basin location and its Stratigraphic column in Brazil (MILANI; FRANÇA; SCHNEIDER, 1994).

STRATIGRAPHIC SECTION

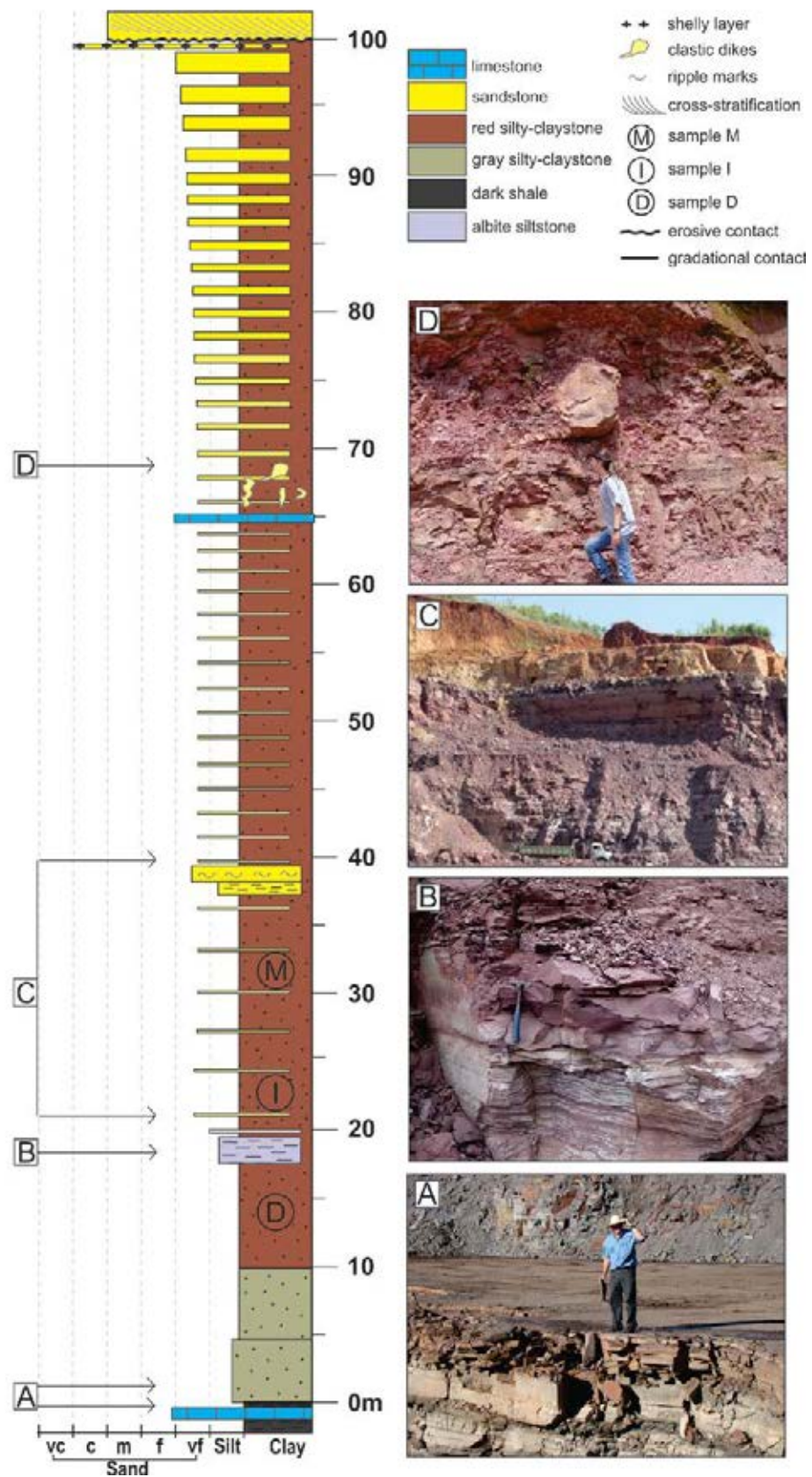


Fig 2. Stratigraphic section of Corumbatai Formation in Santa Gertrudes region – SP.

Materials and methods

Materials

Raw materials of the Corumbataí Fm. are divided into three categories according to weathering degree: hard or slightly weathered, intermediate or partially weathered and soft or very weathered. All raw material categories (hard - D, intermediate - I and soft -M) were collected for this study. Samples D and I belong to the Alfagres mine, located at the bottom of the Corumbataí Fm. Sample D is located in stratigraphic layer below the sample I. Sample M belongs to Pieroni mine that is stratigraphically located in the bottom to middle part of the Corumbataí Fm. column.

Sample preparation

Samples D, I and M were dried at room temperature and crushed to pass in a 0.16 mm sieve, then particle size fraction were isolated by settling ($< 2 \mu\text{m}$) and centrifugation ($0.2 - 2 \mu\text{m}$ and $< 0.2 \mu\text{m}$) of solids suspended in distilled water. The samples were treated with sodium acetate buffer, hydrogen peroxide and sodium dithionite (Jackson treatment modified by Šucha et al.,(1991)) before the fraction $0.2 - 2 \mu\text{m}$ has been separated by centrifugation. Then, samples D, I and M were divided into two groups to prepare the Ca^{2+} and Na^+ saturated form of clays. In order to prepare the Ca^{2+} and Na^+ -saturated form of clays, part of the fine size fractions ($0.2 - 2 \mu\text{m}$ and $< 0.2 \mu\text{m}$) were treated four times overnight with a 0.1 M solution of CaCl_2 and part were treated with 1 M NaCl (MOORE; REYNOLDS JR., 1997). Excess soluble salts were removed by centrifugation followed by dialysis. The samples were dried overnight at 60°C , ground gently in an agate mortar and subsequently analyzed.

Instrumentation

Chemical analysis of bulk samples D, I and M was performed in the Acme Analytical Laboratories Ltda. in Vancouver. Chemical analyses of major elements were carried out in ICP – emission spectrometry, followed by lithium metaborate/tetraborate fusion and nitric digestion dilution. Loss on ignition (LOI) was obtained comparing the weight difference before and after ignition at 1000°C .

Thermo gravimetric analysis of the samples was performed in a TA Instruments – 2690 TG/DTA/DSC simultaneous analyzer STA 449 F1 Jupiter (Netzch Geratebau GmbH) in air atmosphere ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, temperature range

of 30–1000°C, sample mass of 30.01 mg and DTA/TG crucible Pt – Ir. DTA-TG curves were supported by a NETZSCH Proteus software.

Infrared spectra have been obtained on Nicolet Magna 750 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). For the MIR region (4000-400 cm^{-1}) a DTGS detector, a KBr beam splitter, and KBr pressed disk technique (1 mg of sample and 200 mg KBr) were utilized. For each sample, 128 scans with a resolution of 4 cm^{-1} were recorded. Spectral manipulations have been performed using the OMNIC software package (Nicolet Instruments Corp.). The assignment of absorption bands of natural clay minerals in the MIR region follows (FARMER, 1974).

XRD patterns of oriented and randomly oriented samples were recorded using a Phillips 1075 diffractometer, with Cu K α radiation, operating at 20 mA and 35 kV. The step size for all analyses was 0.02° 2 θ . XRD patterns of oriented preparations with an exposure time 0,80 s per step were utilized for clay minerals identification (by basal reflections 00l). Oriented samples were made by dispersing approximately 150 mg of Ca²⁺ saturated clays in 2 ml of distilled water. The suspensions were dispersed in an ultrasonic bath during 5 minutes. Then, oriented samples were prepared using the Millipore filter transfer method according to Moore and Reynolds Jr., (1997). Samples were analyzed in air dried and ethylene glycol saturated conditions.

Quantitative X-ray diffraction (QXRD) was performed on random orientation powders using Rockjock software (EBERL, 2003). Samples were passed through a 250 μm sieve. Then, 1 g of sample was mixed with 0.250 g of corundum and ground with 4 mL of ethanol in a McCrone micronizing mill for 5 minutes. The mixture was dried overnight about 70°C. The sample/corundum mixture was then shaken in a plastic vial (25 mL) with 3 plastic balls (9 mm diameter) using a Retsch MM 200 mill. DuPont™ Vetrel® XF was added to the mixture in the ratio of 0.5 mL vetrel to 1 g of pure clay and the vial was shaken for 10 minutes (Omotoso and Eberl, 2009). The powder was passed through the 250 μm again and side loaded into an XRD holder against the frosted glass by gently tapping the holder on a hard surface. Samples were scanned in the X-ray diffractometer from 4° to 65° 2 θ . The XRD pattern was carried out using the software X'Pert HighScore Plus which uses the Inorganic Crystal Structure Database (ICDS).

Rock fragments from samples D, I and M sufficiently hard to enable the petrographic studies, were selected and sent to Petrology and Metallogeny Laboratory at UNESP-Rio Claro for thin section preparation. Three thin sections of 30 μm thicknesses

were obtained for each sample. Samples were cut in parallel sections to linear stratification (S0). The immersion oil utilized was the Canada balsam refractive index ($n = 1.54$). Monocular Optical Microscope Leitz with magnification of $\times 630$ was utilized.

Small pieces of rocks from samples D, I and M were coated with carbon and placed on carbon tape supported by aluminum holder. Also, thin polish section of $30\ \mu\text{m}$ thickness from samples D, I and M were coated by carbon and investigated by scanning electron microscope (SEM-EDS) JEOL JSM 6010 LA/tungsten filament in mode of secondary electrons (SE) and backscattered electron (BSE) at accelerating voltage 15 kV and working distance 10 mm.

Samples were prepared for TEM analysis as dispersed and ultrathin sections. Preparation of the dispersed samples involved diluting clay solids with deionized water to a concentration of 1 mg/ 30 mL for samples D and M $2 - 0.2\ \mu\text{m Na}^+$ saturated and 1 mg/ 40 mL for samples D and M $< 0.2\ \mu\text{m Na}^+$ saturated. The resulting slurry was sonicated during 5 minutes to fully disperse clays in the slurry. One drop of the solution was then placed on a lacey, carbon-coated, copper grid. The dispersed samples were examined in transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM-2000 FX microscope operated at 160 kV. Ultrathin sections were prepared using D, I and M $< 0.2\ \mu\text{m Na}^+$ saturated fragments of dried solids samples at 45°C . The solids were coated with agar and immersed in water during one week, and then embedded in resin using the method of Elsass et al., (1998). In this method, agar-coated solid sample was sequentially immersed in water, methanol, propylene oxide and finally in Spurr resin to ensure impregnation of all pores and free spaces. After polymerization of the resin, ultrathin sections were cut using a Reichert Ultracut E microtome and diamond knife. Microtome slices were captured on a lacey, carbon-coated, copper grid. High-resolution TEM (HRTEM) was performed using a JEOL 2010 FX microscope. Most images were taken at magnification 60,000 x in underfocused conditions. Images measurements were made directly from negatives by binocular microscope, at magnification between 5 and 15x. Crystal thickness was measured between the centers of external fringes (SRODON et al., 1990), and d spacing was calculated of crystal thickness divided by interlayer numbers.

Results and discussion

Mineralogy and chemical analysis

A first analyses using optical microscopy follow the Shepard, (1954) classification, based on the Wentworth, (1922) scale, has classified samples D, I and M as a silty clay (Fig. 3). Sample D and I are red color and sample M is light purple. Rock structures are massive to faintly laminate. Textures are dominantly composed by pelitic levels containing phyllosilicates. Psammitic levels are less frequent and contain mainly quartz and feldspar in fragments less than 80 μm . According to Zanardo, (2003) the micro level orientation is enhanced by fluid passages along the layering and microfractures where iron hydroxide, chlorite and digenetic smectite were concentrated. Trace amounts of minerals such as muscovite, biotite, adularia, apatite, siliceous/phosphatic fossil, zircon, goethite and tourmaline were also found in these samples using optical microscopy. The visually estimated analysis by optical microscope indicated that clay minerals content in the samples D, I and M are respectively around 50, 60 and 65%. The quantitative X-ray diffraction (QXRD) of D, I and M bulk samples were determined using the Rockjock software (Table 1). The bulk samples are mainly composed of illite (24-33 wt%), quartz (25-28 wt%), smectite (15-24 wt%), kaolinite (non-detectable to 14 wt%), K-feldspar and albite (4-15 wt%), hematite (4-5 wt%) chlorite (1-4 wt%) and around 1 wt% of biotite (Fig. 4). However, the interstratified clay minerals such as illite-smectite could be represented in partial or total sum of illite and smectite content, once it was not discriminated by the quantitative Rockjock analysis. The phyllosilicates prevails over quartz in all samples. Regarding clay fraction, the ternary diagram in the Fig. 2 shows the relative abundances of phyllosilicates at samples D, I and M. The mineral composition of clay fraction diagram represented in the Fig. 3 is correlated to Dondi, Raimondo and Zanelli, (2014) classification of dark-firing clays. Beside small differences, such as the chlorite content be represented together to kaolinite instead of smectite and mixed layers, it might not affect the diagram position due to the chlorite content be less than 5%.

The chemical composition of samples D, I and M are in Table 2. The predominant oxides are SiO_2 (62-65 wt%), Al_2O_3 (14-16 wt%) and Fe_2O_3 (5-6 wt%). Comparing the QXRD results, with chemical composition of the samples and major oxide content from minerals in Deer, Howie and Zussman, (1966) it indicates a non totally agreement in some major oxide content such as SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 wt.%. Indeed, according to Gliozzo, Iacoviello and Foresi, (2014) the exclusion of mixed-layers mineral phases from program calculations induce an unquantifiable computational error, especially when those minerals exceed 10%. In this point of view,

there was an attempt to minimize the error in percentage of some mineral content (QXRD/C) in order to correlate both quantitative and chemical analyses (Table 1). Comparing the chemical results with QXRD the total SiO_2 wt.% in sum of minerals calculated by QXRD was overestimated, while other minerals such as hematite, and kaolinite were underestimated for samples. Although, beside the cation exchanges may provide some difference between minerals analyzed by Deer, Howie and Zussman, (1966) and the minerals present in the samples D, I and M we have taken into consideration that SiO_2 and Al_2O_3 content may not be so different. The ternary diagrams (Fig. 5) were used to classify the samples according to the variance of LOI and major oxide content in order to distinguish the samples. Regarding major oxides, samples could not be distinguished by their CaO abundance once all they are Ca-poor samples. Comparing samples D, I and M, sample D has highest CaO content 0.90 wt.% (table 2, Fig 5). The higher amount of MgO in sample D is explained mainly by the chlorite content. Mg or Ca – carbonates were not verified in these samples. Fe_2O_3 was attributed to illites, chlorites, smectites, biotite and mainly by existing Fe oxide/hydroxide identified by XRD as hematite (Fig 4). The high loss ignition - LOI (6.4 – 8.6%) is due to the clay mineral content. In addition, the higher LOI usually indicates lower values of Na_2O and K_2O (Fig 5). From this viewpoint, alkali reduction might indicate an increase in batch refractoriness (ROCHA, 2012). The comparative chemical composition of samples showed that SiO_2 and Al_2O_3 content indicate the weathering degree. Lower percentage of silica and alkalis and higher percentages of aluminum and LOI, point out a higher weathering degree. It was verified by the albite alteration and smectite and kaolinite formation, and the correlation to the rock structure (hard to soft) from sample D to sample I.

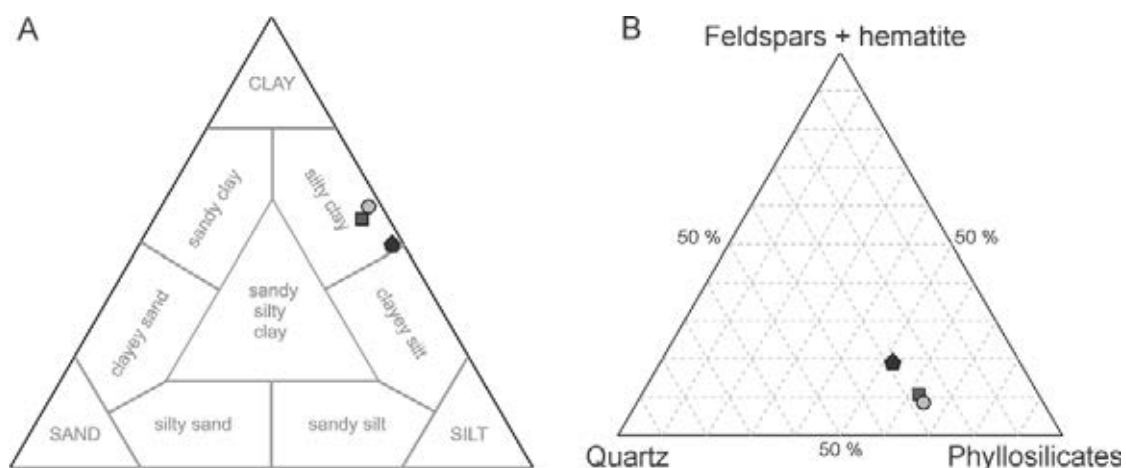


Fig 3. A- Particle size distribution, and B- bulk mineralogical composition of samples D (black pentagon), I (gray square) and M (light gray circle).

Table 1. Quantitative analyses based on bulk XRD analyses (QXRD) and mixing of quantitative XRD results with chemical composition results correlated to mineral composition (QXRD/Q) analysed by Deer, Howie and Zussman, (1996). Mineralogical composition (wt. %).

D	Quartz	Albite	Feldspar	Hematite	Illite	Smectite	Kaolinite	Chlorite	Biotite
QXRD	32	10	5	3	33	13	0	3	1
QXRD/C	27	10	6	4	33	15	0	4	1
I	Quartz	Albite	Feldspar	Hematite	Illite	Smectite	Kaolinite	Chlorite	Biotite
QXRD	30	1	6	2	35	22	2	1	1
QXRD/C	25	1	7	4	33	22	6	1	1
M	Quartz	Albite	Feldspar	Hematite	Illite	Smectite	Kaolinite	Chlorite	Biotite
QXRD	34	0	4	2	24	24	8	3	1
QXRD/C	28	0	3	5	24	24	14	1	1

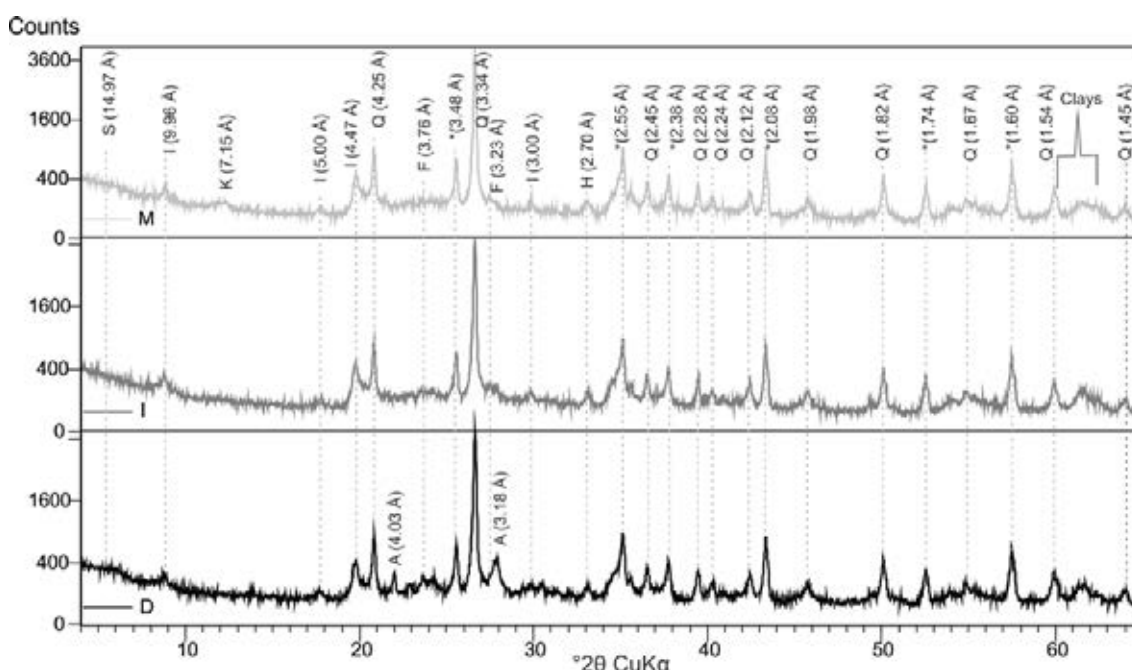


Fig 4. XRD patterns for random preparations of bulk D, I and M samples. S – smectite, I - illite, K – kaolinite, A – albite, F – K-feldspars, H – hematite, Q – quartz, * - corundum (internal standard).

Table 2. Bulk chemical composition of the samples D, I and M. Oxides and LOI are expressed in wt.%.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	Total
M	62.74	16.53	6.24	0.08	2.98	1.67	0.16	0.05	0.07	0.68	8.6	99.8
I	63.16	15.30	5.85	0.38	3.86	2.20	0.24	0.06	0.07	0.65	8.0	99.8
D	65.47	13.96	5.07	1.36	3.41	2.42	0.90	0.06	0.17	0.58	6.4	99.8

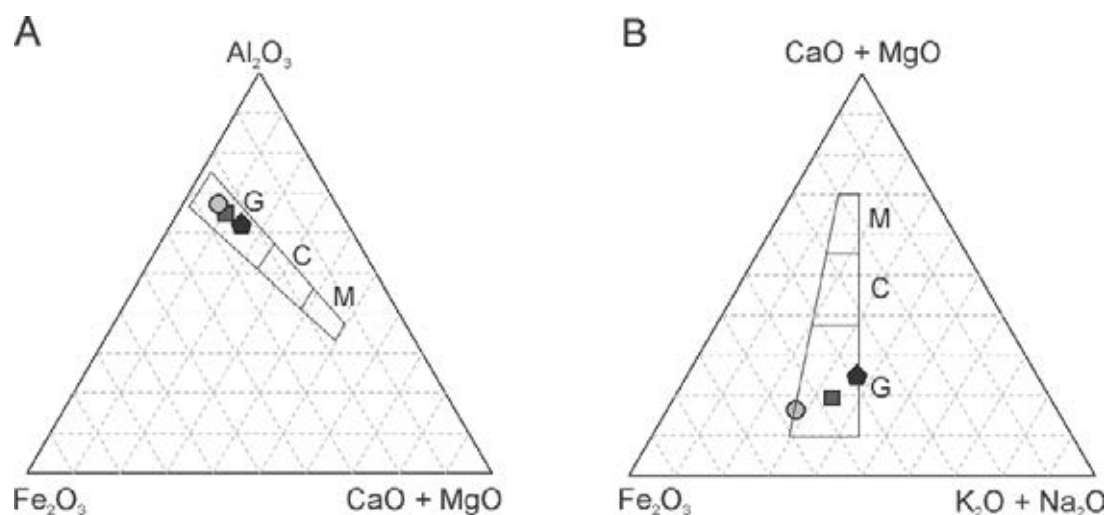


Fig 5. Ternary diagrams from samples D (black pentagon), I (gray square) and M (light gray circle). G stands for gres, C for cottoforte (i.e. semigres) and M for majolica according to Vincenzini and Fiori (1976).

Figs. 6 and 7 show respectively the XRD patterns from samples D, I and M in the fractions $< 2\mu m$ (air dried, ethylene glycol solvated and heated at $550^\circ C$) and fractions $< 0.2\mu m$ and $2 - 0.2 \mu m$ after Jackson treatment (air dried and ethylene glycol solvated). The XRD patterns from samples D, I and M less than $2 \mu m$, in air dried condition show smectite (about 15\AA and $6^\circ 2\theta$) and illite (about 10\AA and $9^\circ 2\theta$). Interstratified kaolinite-smectite (about 7.5\AA and $12^\circ 2\theta$) is apparently present only in sample M. Nevertheless, the sample I also present a feeble intensity pick at 7\AA that probably indicates some kaolinite content. The ethylene glycol solvation (EG-solvation) produced a very strong (001) reflection at about 17\AA and $5^\circ 2\theta$ correspond to smectite expandability. It was also observed a slight change occurred by the layers expandability at about 8\AA and $11^\circ 2\theta$ referent to kaolinite-smectite. In XRD profiles after heating, the peak of smectite was collapsed at about 10\AA and $9^\circ 2\theta$, the same position of illite peak. It justifies the small increased in illite peak intensity.

The 7.2\AA kaolinite-smectite peak also disappears after heating at $550^\circ C$. In addition, only sample D shows low intensity peak at 14\AA after heating, it may confirms the small presence of chlorite (Fig.6). The highest and sharp intensity peak of smectite was observed in sample D. However, the QXRD analysis in the Table 1 indicates that sample D contain smaller amounts of smectite when compared to sample I and M. In this view point, sample D could contain minerals with higher crystallinity, once samples I and M were more affected in the weathering process.

The qualitative XRD analysis of clay (0.2-2 μm) and ultrafine clay ($< 0.2\mu\text{m}$) fractions after Jackson treatment and Ca^{2+} - saturated form were essential to determine the clay minerals (Fig.7). Samples D, I and M in the fraction 0.2-2 μm are mainly composed of illite, with small amount of smectite, feldspars and quartz. According to Hooshiar *et al.*, (2012) and many other authors the presence of quartz in clay size fraction is a common phenomenon. Kaolinite and chlorite also appear in this fraction. The air dried preparation of samples D, I and M in the fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ show peaks at around 15 \AA , 10 \AA , 5 \AA and 3.3 \AA . Hence, samples M and I show a 7.5 \AA peak. The EG-solvation pattern show the shift of the 15 \AA peak to around 17 \AA /5.2 2θ , the 5 \AA peak to 5.65 \AA /15,7 2θ , a small peak at 10 \AA /9 $^\circ$ 2θ and 5 \AA and a high intensity peak at 3.3 \AA (comparing the XRD patterns of both air dried and EG-solvated). The shifting of peaks determined the presence of smectite. In addition, an increase in asymmetry of the illite 001 peak in the low-angle direction indicates the presence of illite-smectite of low (10% or less) expandability (Fig.7). Notice that samples present a very sharp and intense reflection at 5 \AA for air dried structure. It is due to the almost perfect superposition of smectite (003) component on illite (002). Thus, both members of interstratification have a peak there, so the amplitudes are additive. After EG-solvation the smectite 003 component is no longer coincident with illite 002 position resulting in a shift in peak position away from the (002) peak of illite.

Detected change in diffraction pattern after EG-solvation shows that the air-dried 7.5 \AA peak present in the samples M and I corresponds to kaolinite-smectite. According to Moore and Reynolds Jr., (1997), peak position for EG-solvated kaolinite-smectite produce conventional Mering-type migrations with changing compositions. The $\text{CuK}\alpha$ position of useful reflections (7.9 \AA /11.2 $^\circ$ 2θ) and (3.47 \AA /25.7 $^\circ$ 2θ) were used to estimate the percentage of the R0 kaolinite (0.7)/smectite from sample M. Therefore, traces of kaolinite-smectite are present at least in the sample I, but the accuracy for estimate its percentage was not reliable due to the too broadened peaks. However, presence of kaolinite was also determined by stable position of peaks at 7 \AA and 3.55 \AA in sample M.

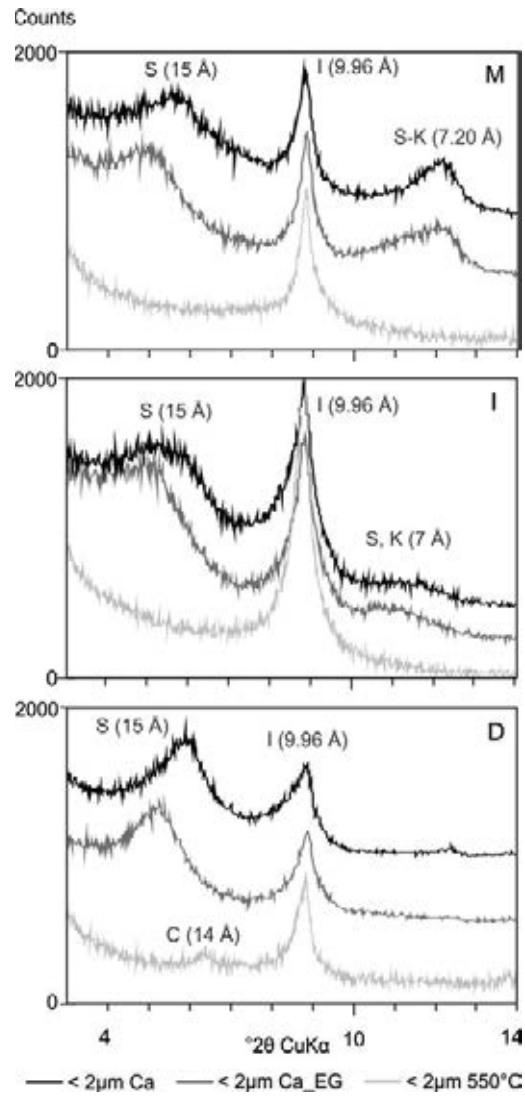


Fig 6. XRD patterns of oriented specimens. S – smectite, I - illite, K-S – kaolinite-smectites mixed layered, K - kaolinite, C – chlorite.

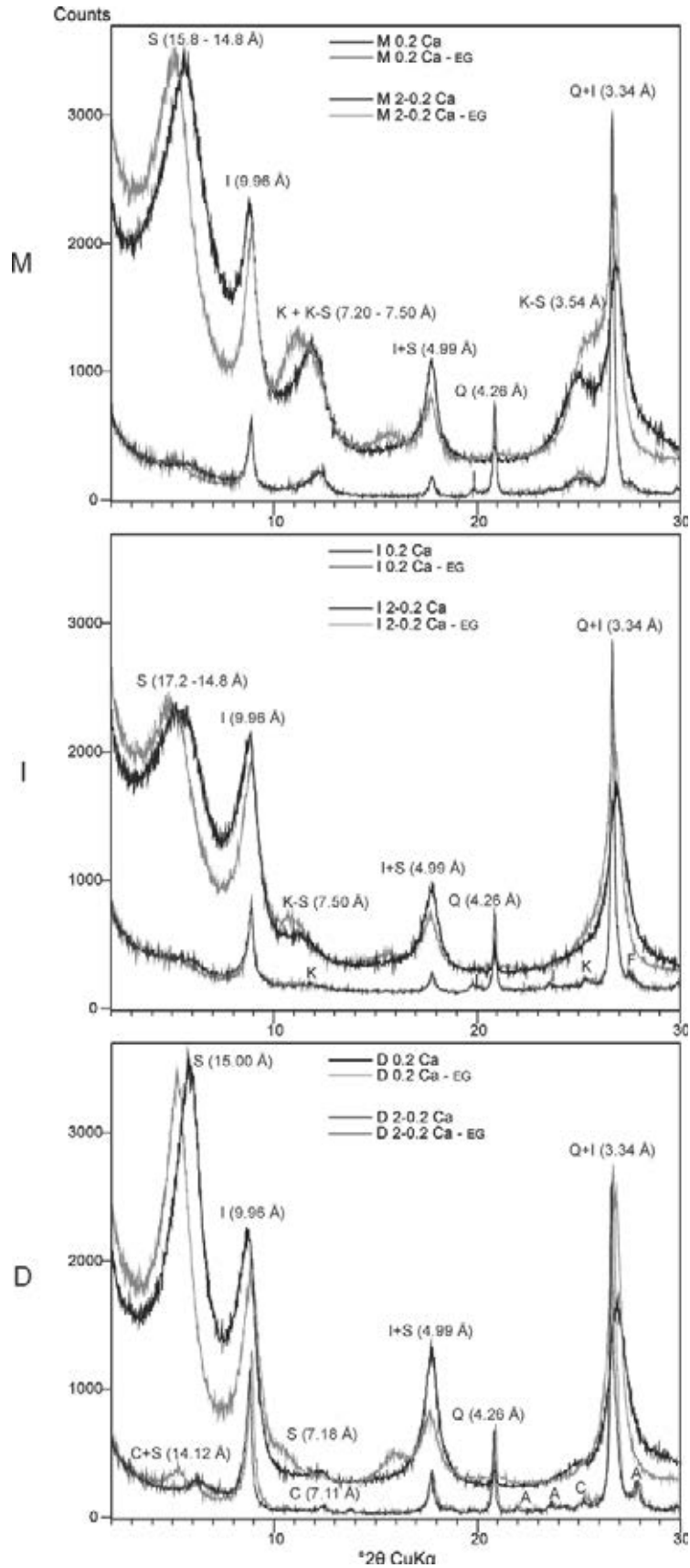


Fig 7. XRD patterns of D, I and M oriented specimens Ca^{2+} -exchanged for fractions < 0.2 μm and 0.2-2 μm . S – smectite, I - illite, S-K –smectite-kaolinite mixed layered, K - kaolinite, C – chlorite, Q – quartz, A – albite, F – K-feldspar.

Infrared analysis

The MIR spectrum from samples D, I and M at Fig. 8 are separated into the fractions $< 0.2\mu\text{m}$ and $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$ after Jackson treatment and Ca^{2+} - saturated form of clays. According to Farmer, (1974), the stretching vibrations of hydroxyl groups (νOH) of clay minerals appear in the $4000\text{--}3500\ \text{cm}^{-1}$ region. The adsorption band at $3700\ \text{cm}^{-1}$ corresponds to the stretching vibrations of surface hydroxyl groups of kaolinite. This band is present in the samples I and M, correlating to the XRDs results. The band at $3625\ \text{cm}^{-1}$ results from adsorption of both inner OH groups of kaolinite and OH groups of Al-rich illite or mica and montmorillonite (STYRIAKOVÁ et al., 2012). It has been verified for samples D, I and M. Characteristic vibrations of quartz and clay minerals appear in the $1300\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ region. For all samples, the infrared spectra displayed the most intensive bands near 1095 and $1033\ \text{cm}^{-1}$. The Si-O bands of quartz are seen at 1166 , 1095 , 800 and $781\ \text{cm}^{-1}$ for the fraction $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$. Assuming that intensity of the quartz band is particularly dependent on the grain size (KAUFHOLD et al., 2012). The absorption band at $1033\ \text{cm}^{-1}$ is attributed to Si-O stretching vibration for tetrahedral sheets. The OH bending band at $912\ \text{cm}^{-1}$ (Al_2OH) is pronounced in all samples in the fractions $< 0.2\ \mu\text{m}$ suggesting that octahedral positions in clay minerals were occupied mainly by aluminium (STYRIAKOVÁ et al., 2012). The characteristic illite (muscovite) band at $759\ \text{cm}^{-1}$ has low absorbance. The bands related to Si-O- Al_{oct} and Si-O-Si bending vibrations occur at 532 and $470\ \text{cm}^{-1}$ respectively. In addition the Al-O-Si ($516\ \text{cm}^{-1}$) and Fe-O-Si ($430\ \text{cm}^{-1}$) are also present in samples. The bands near $640\ \text{cm}^{-1}$ that appears for sample D and I (fraction $2\text{-}0.2\ \mu\text{m}$) and the bands $592\ \text{cm}^{-1}$ for sample D (fraction $2\text{-}0.2\ \mu\text{m}$), could be respectively related to albite and chlorite, once according to XRD results these minerals are not present in sample M.

The pronounced difference between the fraction $< 0.2\ \mu\text{m}$ and $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$ is the band near $1095\ \text{cm}^{-1}$ that are present in all samples in the fraction $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$ and the band near $1033\ \text{cm}^{-1}$ that has great intensity in the fraction $< 0.2\ \mu\text{m}$ could be explained due to higher to total amount of quartz in the fraction $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$ and smectite in the fraction $< 0.2\ \mu\text{m}$.

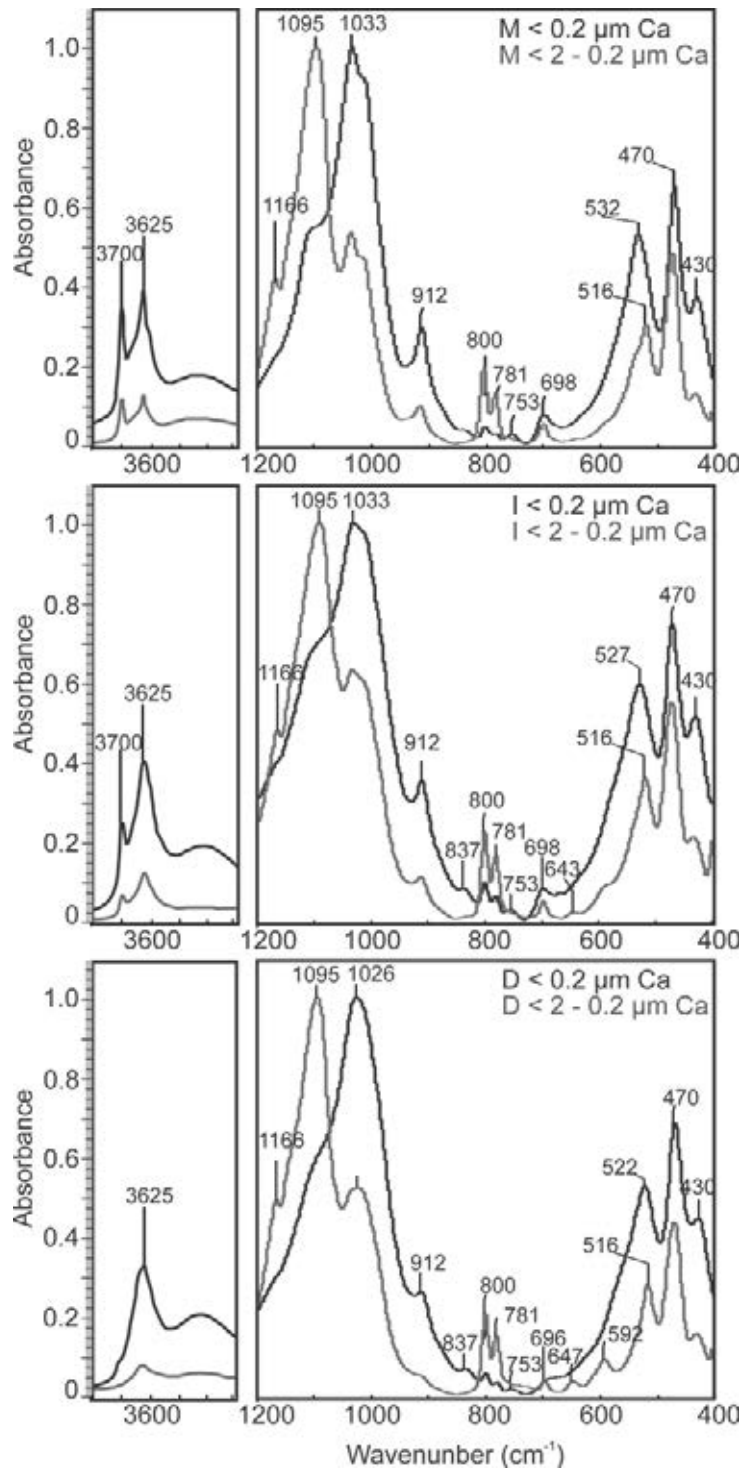


Fig 8. MIR spectra of samples D, I and M for fractions < 0.2 and $0.2\text{-}2 \mu\text{m}$ Ca^{2+} -exchanged.

Thermal analysis

The thermal behavior of samples D, I and M in fractions $< 0.2 \mu\text{m}$ and $0.2\text{-}2 \mu\text{m}$ after Jackson treatment and Ca^{2+} -saturated form of clays was studied with the DTA-TG-DTG curves (Fig 9). For all samples in fractions $< 0.2 \mu\text{m}$ the first endothermic

reaction has their maximum occurring approximately at 90°C. Its reaction can be attributed to the removal of adsorbed and interlayer water, mainly due to the presence of smectites. The mass loss associate to this dehydration accounts for about 7 wt.%. For samples in the fraction 0.2-2 µm, the first endothermic reaction has their maximum about 70°C. Its reaction may be attributed mainly to the removal of adsorbed water, once the XRD pattern of samples D, I and M in the fraction 0.2-2 µm shows very low amount of smectites. The partial weight loss associates to the reaction of dehydration in the fraction 0.2-2 µm accounting for about 1%. Between 200°C and 350°C DTA, graphics in the samples D and I for fraction < 0.2 µm show the same behavior. In addition, the DTG curves have no mass change during this temperature range. The second endothermic reaction for samples I and M in the both fractions < 0.2 µm and 0.2-2 µm have their maximum occurring about 500°C. It is probably related to the kaolinite dehydroxylation (SOUZA; SANCHEZ; HOLANDA, 2003), once sample D is the only one that has no kaolinite and its maximum occurs at around 570°C. In addition, samples I and M show an endothermic peak around 570°C that could be attributed to dehydroxylation of smectites and illites. The mass loss corresponding to the dehydroxilation reactions for fraction < 0.2 µm was around 7 % for sample M, and around 5 - 6% for samples D and I. In the DTA curve of samples D, I and M, fraction 0.2-2 µm, the same peak stretched for illite and smectite dehydroxylation masks the quartz transformation that is also around 570°C (DRITS; MCCARTY; DERKOWSKI, 2012). The mass loss corresponding to the reaction of dehidroxilation for samples in the fraction 0.2-2 µm was around 4% for sample M and I, and 2 % for sample D. The common clay minerals dehydroxylation generally ranges between 500 and 800°C, depending on the type of clay mineral and its octahedral sheet structure (DRITS, BESSON; MULLER, 1995). In addition, the residual mass in samples D, I and M was 86.63%, 86.36%, and 84.38% respectively (for fraction < 0.2 µm) and 94.6%, 97% and 94.33% (for fraction 0.2-2 µm). Take into consideration that illite has no interlayer water and its superficial area is smaller than in the smectite, it explains the difference of lower weight loss for samples in fractions 0.2-2 µm.

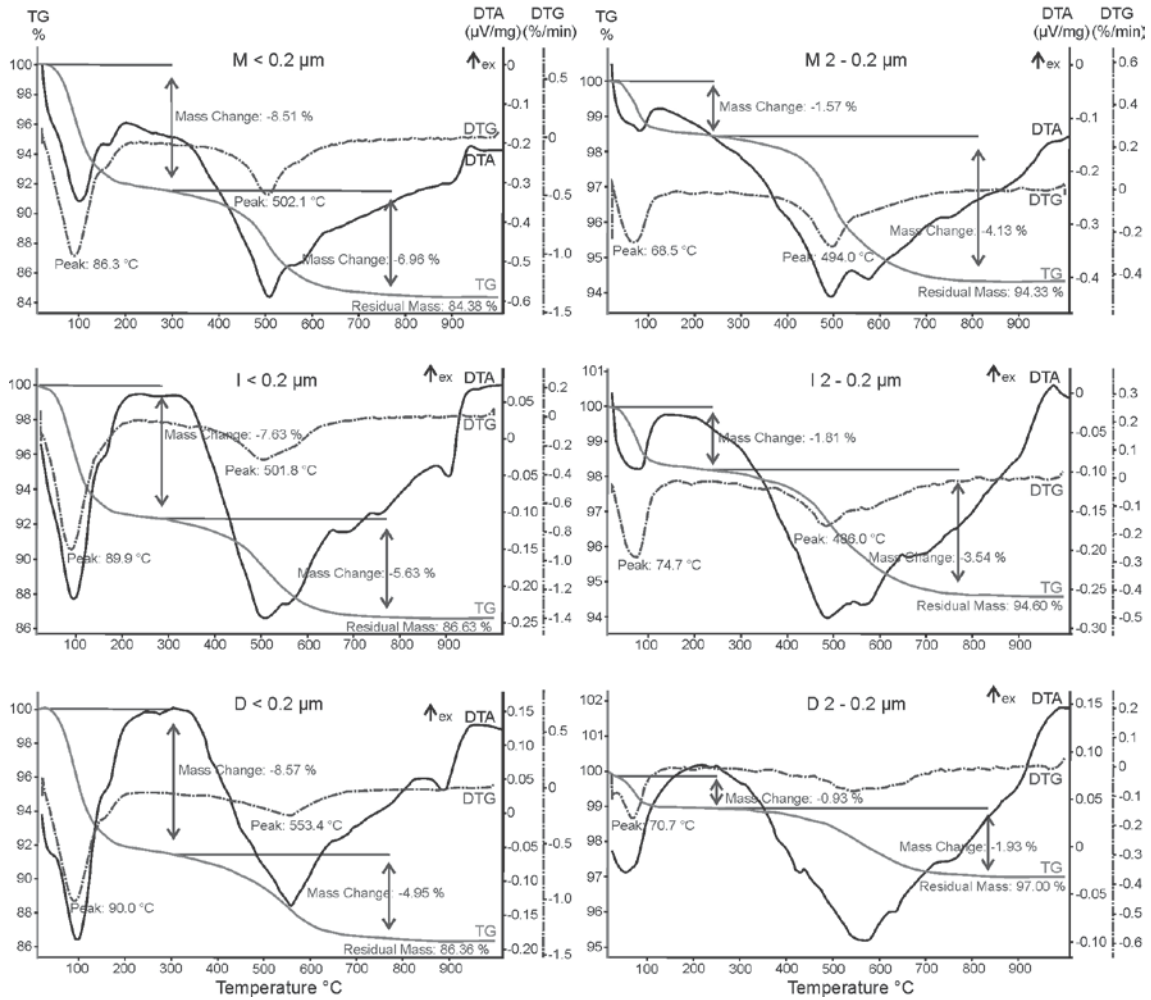


Fig 9. Thermoanalytical (TG, DTA, DTG) curves of the samples D, I and M for fractions < 0.2 and $2-0.2 \mu\text{m}$ Ca^{2+} -exchanged.

Morphology of clay minerals particles

Scanning Electron Microscopy (SEM) investigations (Fig.10) showed the clay minerals particle arrangement and associated minerals such as quartz, albite, K-feldspar, hematite and micas. Sample image surfaces are rough and with holes caused by the loss of some quartz and feldspar grains. BSE images showed that in all samples the hematites are mainly present as microcrystal in clay fraction. Its distribution is dominantly heterogeneous although it also occurs in concentrations originating fillets that evidence the iron mobilization during diagenesis. Quartz and feldspar grains mostly present anhedral shape with the exception of those in fractions about less than $2 \mu\text{m}$. They were dispersed homogeneously by phyllosilicates and also found as agglomerate forming psammitic areas. Beside their similarities the EDS images of Si and Al were able to differentiate them (Fig. 10d-e). In sample D, for example, the EDS image of Na

highlights the albite grains (Fig. 10c). The muscovite are present as thin pellets that mingling to illite when they are less than 10 μm . On the other hand, the size of muscovite sometimes reaches over 100 μm . The biotite also present pellets with shapes and dimensions similar to the muscovite. Moreover, are common the appearance of iron oxidation around the biotites. To differentiate these micas, the EDS of Mg highlights the biotite and other clay minerals from trioctahedral group (Fig. 10f). In addition, the BSE images also highlight the biotite because its association with iron oxides (Fig. 10b).

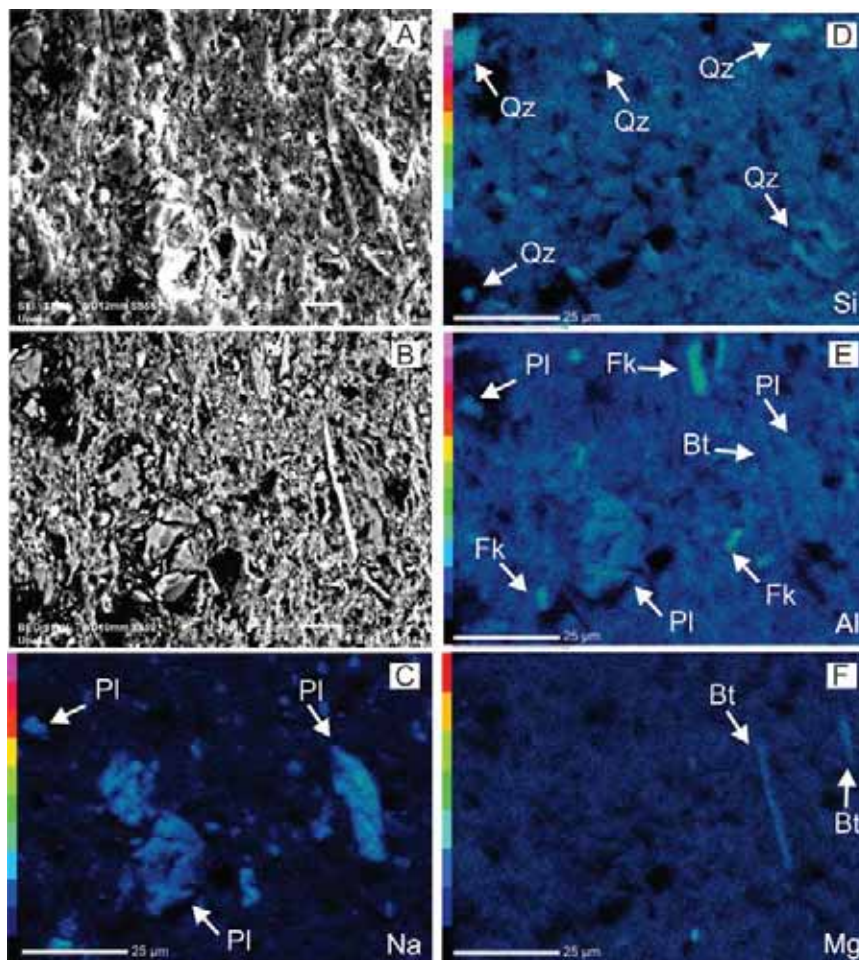


Fig 10. Scanning Electron Microscopy (SEM) of sample D. A- secondary electron (SE) image, B- backscattered electron (BSE) image, C, D, E and F- energy-dispersive spectrometer (EDS) image of Na, Si, Al and Mg respectively. Pl – plagioclase, Qz – quartz, Fk – feldspar and Bt – biotite.

TEM images of samples D and M in the fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ and $0.2\text{-}2 \mu\text{m}$ were shown in the Fig.11. In general, particles were found as aggregate. The distinguishing particle shapes were most pseudo-hexagonal, lath-like, subhedral and anhedral, although

occasionally were observed some very elongated lath-like particles. A final trend noted in dispersed particles examination was that even after Jackson treatment, to eliminate iron oxides, it seems that sample D in the fraction 0.2-2 μm still present some black dots characteristic of iron oxides.

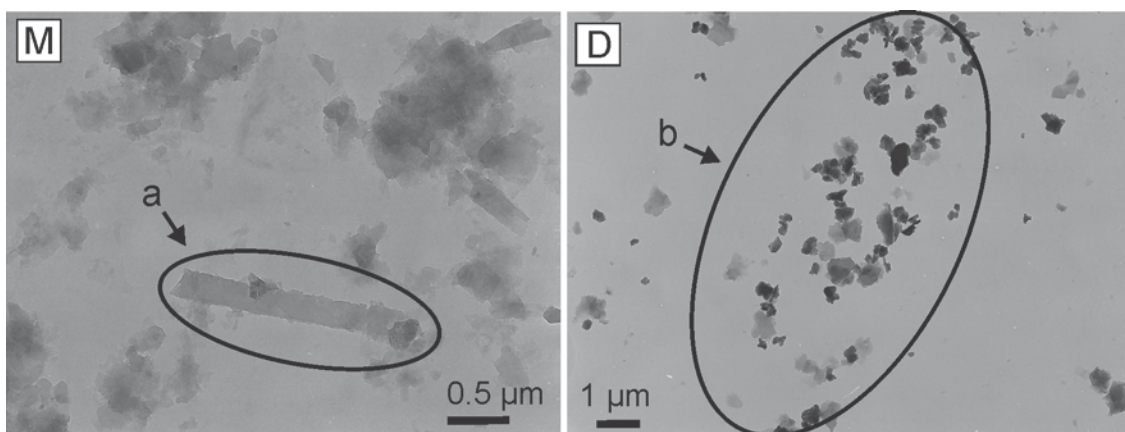


Fig 11. TEM images of dispersed samples M and D showing in “a” a very elongated lath-like particles and in “b” clay particles with some black dots characteristic of iron oxides.

HRTEM investigation of fine fraction less than 0.2 μm in samples D, I and M was done for additional characterization of mixed-layered clay minerals. Unfortunately, any images of kaolinite-smectite or kaolinite were obtained. It was probably due to electron beam damage of kaolinite structure (Roberston and Eggleton, 1991). According to d-spacing calculation, illite, smectite and illite-smectite were observed by HRTEM. Values of d-spacing were ranged from about 1 nm to more than 1.3 nm for, respectively, illite and smectite crystals (Vail and Köster, 1986; Środoń et al., 1990). Amount of crystals with average d-spacing from 1.05 to 1.25 nm account for about one third of all crystals (Fig. 12a). Those crystals should be mixed-layered illite-smectite with increasing expandability to higher d-spacing values (Środoń et al., 1990). However, only illite-smectite, with less than 10% of smectite interlayers, was detected by XRD. One explanation could be due to embedding procedure, enlarging d-spacing of some very weathered illite or illite-smectite.

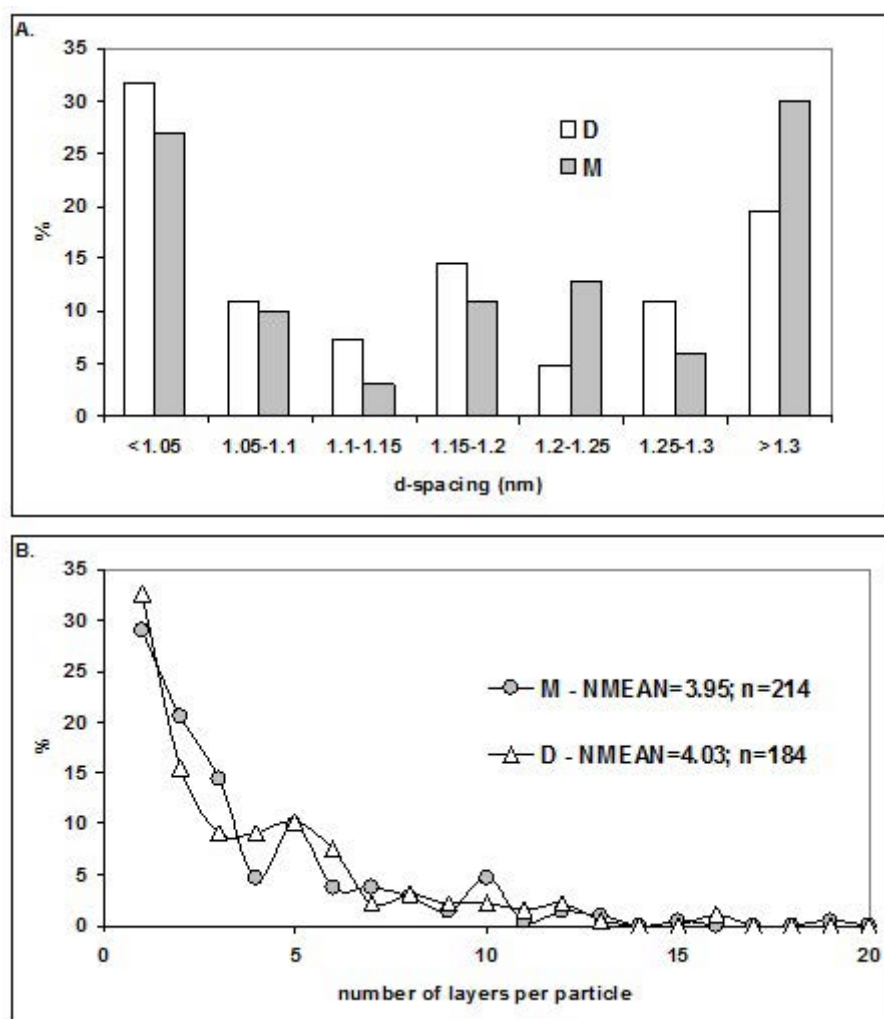


Fig. 12 Distribution of measured d-spacing (A) and number of layers per particle (B) from HRTEM images of studied samples. NMEAN – average amount of layers per particles; n – number of measured particles.

Crystal thickness measured in the studied samples range from short monolayer in few illite crystals, to several hundred nm long with 20-30 layers per crystal, and fully uniform layer spacing (Fig. 12b, 13). Crystal thickness distribution is polymodal with dominance of very thin crystals and monolayer (Fig. 13c). The second, intensive maximum of crystal thickness distribution is at number 5. Usually these crystals were illite-smectites (Fig. 13a, d) but also illite and smectite with such thickness were determined. Crystals with more than 8 layers usually belonged to illite.

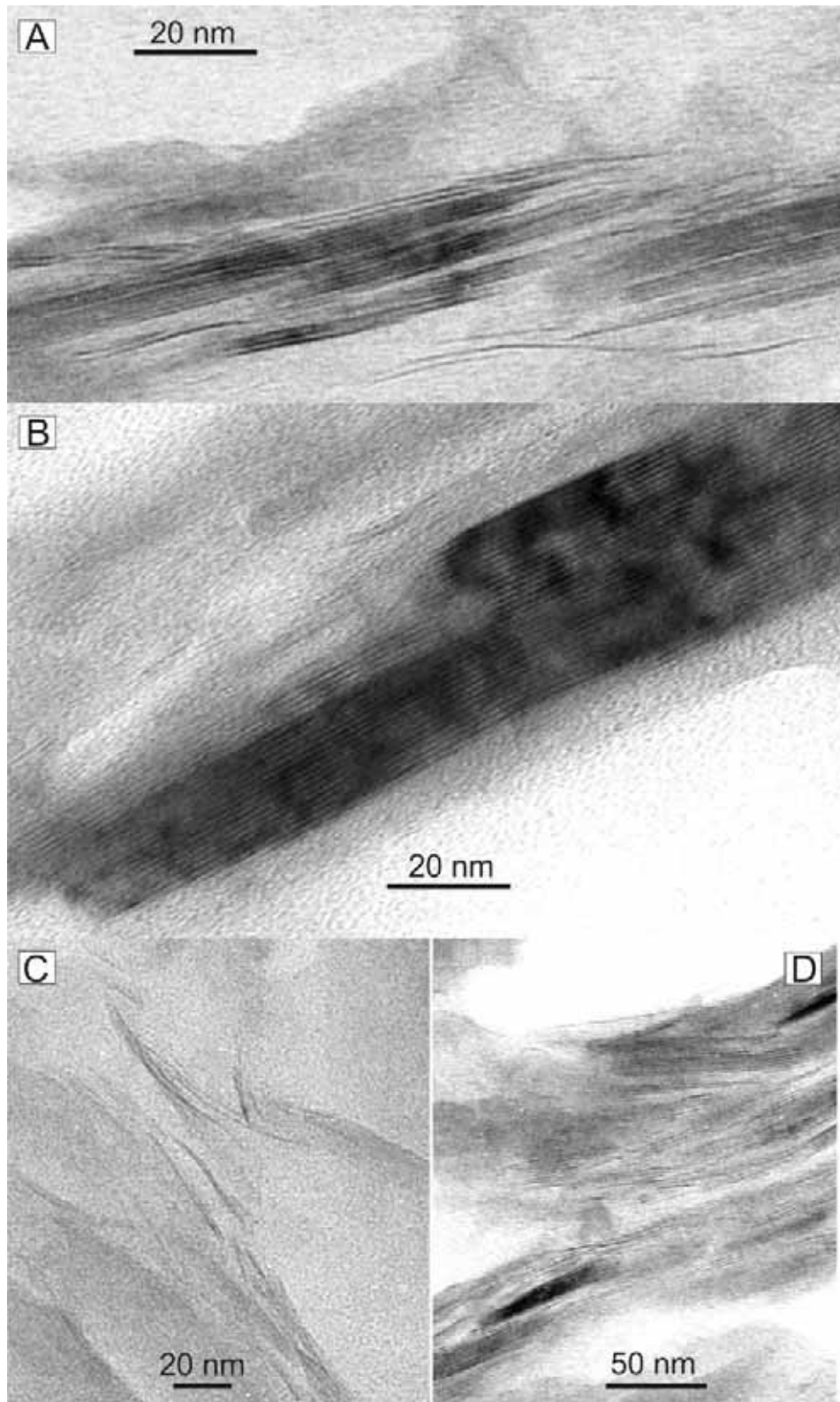


Fig. 13 HRTEM images of different types of clay minerals. A. – illite-smectite (left side) and illite (right side) crystals with 4 to 7 layers that are cleaved to thin smectite particles and monolayer (sample D < 0.2 μm). B. – long 30 layers thick illite crystals (sample D < 0.2 μm). C. – loose, short mono- and bi-layers (sample I < 0.2 μm). D - illite-smectite crystals with 4 to 7 layers that are cleaved to thin smectite particles and monolayer (sample I < 0.2 μm).

Origin of clay minerals from Corumbataí Formation

Environmental conditions during deposition, data from Ramos and Formoso, (1975;1976), and Rodrigues and Quadros (1976), allow to deduce that smectite minerals group and illite were the main constituents of the sediments that formed the Corumbataí Formation.

After deposition, minerals from Corumbataí Fm., especially smectites, had their composition significantly affected by diagenesis and hydrothermal activities (Costa, 2006; Roveri et al., 2007). Illite remained or became the main clay mineral, while chlorite, after various intensity of weathering, presents only few percentages in studied samples. The direct secondary products from chlorite weathering have not been observed. However, Aspandiar and Eggleton (2002) described goethite and kaolinite as one of final products from chlorite during weathering.

In studied samples, smectite and illite-smectite, together with illite, were determined as major clay minerals. Kaolinite and kaolinite-smectite were identified predominantly in sample M, which weathering process was more intense. Sample I contain lower kaolinite content as well as weathering degree. Chemical composition of bulk rocks has also confirmed small differences between studied samples. Lower percentage of silica and alkali, and higher percentages of aluminium and LOI, point out a higher weathering degree. HRTEM investigations indicate illite disintegration to smectite through illite-smectite (Fig. 12). It is in agreement with Romero et al. (1992) work. They described mica weathering to smectite monolayer through the leaching of interlayer cations and octahedral Fe oxidation, aspect that also this research indicated has occurred.

The climatic and topographic conditions necessary for the kaolinite formations are basically the opposite of those that favour the formation of smectite. Kaolinite is typical product of lateritic weathering in areas with warm climate where precipitation is greater than 800-1200 mm per year (Chamley, 1989; Weaver, 1989). Besides the good draining, that was only possible in the Corumbataí Formation lithologies, after the opening space by surface leaching. This aspect, associated with possible climate variations in the Quaternary, enabled the formation of smectite minerals group, kaolinite-smectite and kaolinite, respectively mainly from illites. This inference finds support in a number of papers that presented smectite transformation to kaolinite through kaolinite-smectite (e.g.: Środoń, 1980; Hughes et al.1993; Dudek et al., 2006;

Cuadros et al., 2009). Weathering is one of processes that affect this transformation. Smectite is unstable in the conditions where the mean annual precipitation is >2000 mm and the dry season is less than 3 months (Fisher and Ryan, 2006). When climate changed to a more humid one, or the porosity increased facilitating the water percolation, kaolinite-smectite was formed as an intermediate compound of the smectite in transition to kaolinite (Ryan and Huertas, 2009; Hong et al., 2012). We suppose that smectite, as a product of illite weathering, was the initial phase for kaolinite-smectite creation, followed by development of kaolinite as end-members of the transformation. Theoretically, kaolinite could be also formed from illite (Han et al., 2014) but transition phases as mixed-layered illite-hydroxyl-intercalated vermiculite (HIV), HIV, kaolinite-HIV were not investigated in the samples, neither by XRD nor HRTEM. Note that part of the kaolinite may have originated from feldspars (albite and potassium feldspar), indicated by the lithochemical data.

Conclusion

Three types of ceramic raw materials have been collected from Corumbataí Fm. mines in the Santa Gertrudes region. In spite of samples D, I and M have been used in the ceramic industry, there is not proper knowledge about the clay minerals present in these rocks. Hence, the chemical composition of samples has shown that SiO₂ and Al₂O₃ content indicate weathering degree. The weathering process yielded low NaO and higher LOI associated to the albite alteration and illite-smectite, smectite, kaolinite-smectite and kaolinite formation. Percentages of LOI were associated with clay minerals present in these rocks, since carbonates were not identified in these samples.

Quantitative mineralogical analysis of bulk and clay fraction showed that illite and quartz are the major minerals present with significant amounts of smectite. Kaolinite-smectite and kaolinite were associated with high weathering degree, so it is not present in the sample D. Oxides such as titanium, manganese and phosphorus, presented low levels and probably association with detrital biotite and fossil remains.

Qualitative analyses of studied samples have shown a series of clay minerals: illite as primary minerals, illite-smectite and smectite as product of medium weathering of illite; and kaolinite-smectite and kaolinite of more intensive weathering of smectite.

Expandable clay minerals, such as the smectite group are advantageous in small percentage providing good plasticity to the batch. Conversely, higher plasticity index implies in higher linear drying shrinkage and consequently cracks. It supports the

importance of having an ideal percentage of each different type of raw materials to compose the batch, preferring partially weathering layers and non weathering layers to mix and create a perfect batch. Therefore, the results obtained in this work enable us to envisage new research programmes focused on forced drying the raw materials to eliminate the smectite shrinkage effect.

Acknowledgments

The authors are grateful to the PDSE-CAPES scholarship, grant number 2999/13-7 for providing research funding. The authors would like to thank Hanka Pošvancová and Gabika Zatloukalová for their help with sample preparations.

3.2. Artigo 2

Drying properties of clays from Corumbataí Formation used as raw ceramic material in the Santa Gertrudes district, Brazil.

Andrezza A. Azzi ^a, Marek Osacký ^b, Peter Uhlík ^b, Antenor Zanardo ^c, Helena Palková ^d

^a CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília – DF 70040-020, Brasil

^b Department of Geology of Mineral Deposits, Comenius University in Bratislava, 842 15, Slovakia

^c Department of Petrology and Mineralogy, University of Sao Paulo State UNESP, Rio Claro –SP, 13506 900, Brasil

^d Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava, 842 12 Slovakia

Abstract

This study focuses on the mineralogical and geotechnical characterization of clays from Corumbataí Formation used as raw ceramic materials in the Ceramic District of Santa Gertrudes - Brazil. Industries that produce tiles by dry route process have been researched new technologies to dry the Corumbataí Fm. raw materials. It is due to environmental problem relate to the dust emission in the air, produced by beneficiation areas where the raw material has been dried. Three raw materials (D, I and M) already used to compose the ceramic batch were dried by sunlight and forced drying at 100°C, 200°C and 300°C. The aim of this study is to compare changes in the raw material after forced drying. Moreover, X-ray diffraction on fractions < 2 µm, infrared, thermal analyses, particle size distribution, the Atterberg limits, and technological tests were made in these samples. Results have shown important changes mainly related to consistency and plasticity loss. Tiles presented decreasing in linear shrinkage values, loss in their bending strength and horizontal cracks in some tiles whose raw materials were forced to dry at 200°C and 300°C. In addition, XRD patterns for samples D, I and M < 2 µm ethylene glycol treatment showed that smectite collapses could be recovered up to 300°C.

Introduction

The Ceramic District of Santa Gertrudes (CDSG), located in Sao Paulo state, has its main productive activities concentrated around 30 km from the urban area of Santa Gertrudes (Fig. 1), including the municipalities of Rio Claro, Cordeirópolis, Limeira, Ipeúna, Piracicaba and Araras.

Nowadays, the CDSG account for about 30 mines, 34 ceramic industries and more than 40 beneficiation areas. Estimated annual consumption in the CDSG is over 8 million tonnes of clays. High technology equipments have been used to produce ceramic tiles. Most industries are producing over 500,000 m²/month. Indeed, more than ten ceramic industries have installed capacity over 1,000,000 m²/month (CABRAL JR et al., 2013).

As far as production in 2013 totalized 871 million m²/year, Brazil continues to rank as the second largest ceramic tile producer in the world (ANFACER, 2014).

The main advantage of ceramic industries from Santa Gertrudes district is due to the body preparation by dry route, which is much more profitable than the wet route, used worldwide. In the CDSG 73 % of tile production in 2013 was accounted for the dry route production process (ANFACER, 2014). The whole batch is constituted only by rocks from the Corumbataí Fm. in the region, which decreases costs for raw material transportation (MOTTA et al., 2004). Furthermore, in the dry route process sunlight has been utilized to dry the raw materials before gridding, while in the wet route process, after wet gridding the batch, thermal energy is used to the powder agglomeration.

Low production costs guarantee cheap products. This industry scenario is important under the economic point of view, supporting urbanization needs and development of construction sector. Regarding the CDSG, it is the main producer district in the Western Hemisphere, and second one in the world, surpassed only by the huge Chinese industry (CABRAL JR. et al., 2013).

In the Santa Gertrudes district the tiles produced by dry route have red-firing ceramic bodies. According to Dondi, Raimondo and Zanelli, (2014) red-firing clays are commonly gathered in a single category that implying a very wide variation rang in terms of mineralogical behavior.

The clays used as raw material have special characteristics in terms of particle size, mineralogy, low content of organic matter and high fusibility, which impart an unique ceramic performance to these clays (ROCHA; ZANARDO; MORENO, 2008).

Mineralogy and argillaceous texture of rocks from Corumbataí Fm. are perfect to the dry route process. The quartz content is less than 30% and its size is usually less than 120 µm. Feldspars (albite and microcline) are often as the same amount or more than quartz. Illite is the main clay mineral. Chlorite, montmorillonite and mixed-layered clay minerals, when are present, are frequently in an amount less than 15%. The hematite and carbonate content are generally less than 5 %. Kaolinite is not common, appearing only in very weathered layers (ZANARDO et al., 2011). In addition, particle size distribution can span from silty clays to clayey silts. Thus, the texture and mineralogy of clays from Corumbataí Fm. provide low refractoriness to the raw ceramic material. Therefore, at temperatures around 1000 °C the raw material starts to melt (illite and montmorillonite) and at 1100 °C the amount of molten is already high (PRADO, et al., 2008).

The morphology and size distribution of the raw material after dry grinding determine the main properties of the final product such as porosity, pore size and bending strength (ROCHA, 2012).

In the ceramic district of Santa Gertrudes, and also in every tilemaking district around the world, the commercial success of ceramic tiles is due to a continuous increase of product quality from mainly technical performance and esthetic appearance viewpoints (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014). Indeed, the quality improvement stems from the product and process innovation took place during the last decades (NASSETTI, 1989);(CORMA, 2008).

Conversely, the booming in ceramic industries of Santa Gertrudes district has caused some environmental problems. Nowadays, the raw material is dried by sunlight. This procedure is made in extensive beneficiation areas at the same time with homogenization. Different types of raw materials, according to weathering degree, need to reach less than 5.5 % of moisture. Among the main problems be the dust arising from drying and transportation of the raw materials. The proximity between beneficiation areas and unpaved roads to urban centers increases the problem. Emission of particles into atmosphere can cause respiratory problems to community and the lack or poor quality of water in the rivers. These two problems are respectively emphasized during periods of drier weather and rainy incidence. In this context, environmental control agencies are pressing the industries to replace their current beneficiation areas by industrial dryers. However, the batch whose raw materials have been forced drying has produced tiles that break or crack during the industrial process. The loss of plasticity implies in tiles with not enough strength to withstand the treadmill transportation until the fire step.

Research about new alternatives to dry the raw material satisfying the criteria of ceramic manufacturers is essential for keeping the dry route process. Also new perspectives in current ceramic sector that attempts to low production costs.

To better understand the temperature effect in the clays and clay minerals in the current tile production process, we performed the present research to compare ceramic properties from raw materials dried by sunlight with those exposed to drying forced at different temperatures such as 100°C, 200°C and 300°C. Overall, the expectation is to find the best temperature which the forced drying of clays could achieve similar or higher ceramic performance than the clays dried by sunlight.

Establish the technical limits of the raw materials after forced drying is interesting from a technological viewpoint. Particle size distribution, geotechnical properties, mineralogical content, thermal analysis and ceramic properties have been investigated, in order to recognize the samples based on their greater or lesser suitability for ceramic production.

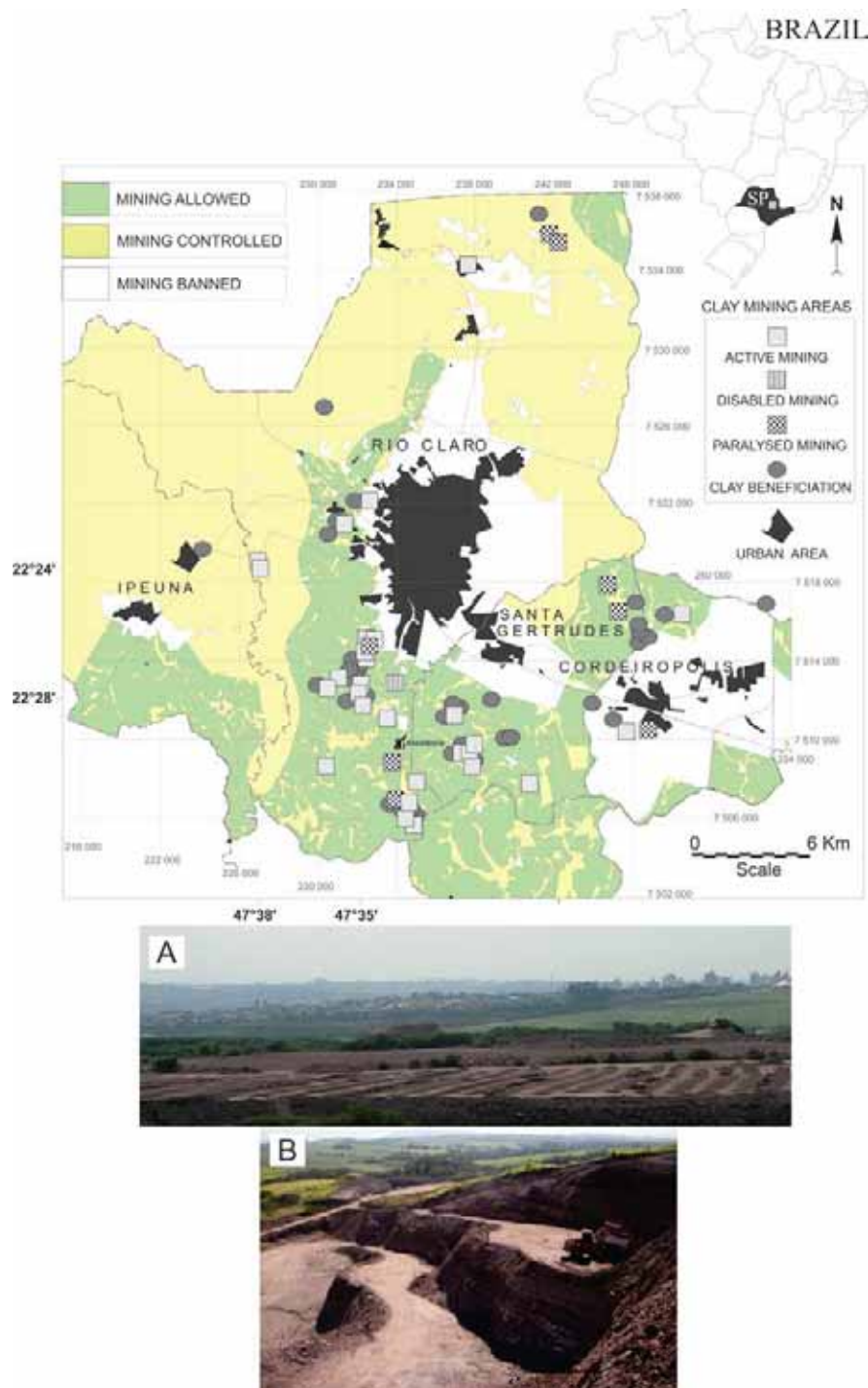


Fig 1. Schematic figure showing the location of clay mining and clay beneficiation area in the Ceramic District of Santa Gertrudes-Brazil. (A) Clay beneficiation area and (B) Alfagres mine.

Materials and methods

Raw materials of the Corumbataí Fm. are divided into three categories: hard or slightly weathered, intermediate or partially weathered and soft or very weathered. All raw material categories (hard - D, intermediate - I and soft -M) were collected for this study. Sample D and I belong to the Alfagres mine, located at the bottom of the Corumbataí Fm. Sample D is located in the stratigraphic layer below the sample I. Sample M belongs to Pieroni mine that is stratigraphically located in the bottom to middle part of the Corumbataí Fm. column. These samples were chosen for this study due to their natural moisture content (8% - D, 17% - I and 19% - M) and their higher difficulty to drying, when compared to the other rocks from the same category.

Samples D, I and M were crushed to pass in a 0.16 mm sieve, then fraction less than 2 μm was separated by sedimentation in distilled water. The drying experiment was performed in 1.2 g of samples for fractions less than 2 μm . The samples were dried at 105°C during 24h. After that, samples were cooled in desiccators with CaCl_2 for 4 hours. The CaCl_2 was activated during 2 hours at 240°C, one day before. Then, 1 g of these samples was put in the oven at 100°C for 24 hours and subsequently cooled for 5 hours. The samples weights were measured in a Sartorius BP 210 S balance. The same procedure was done for temperatures 200°C and 300°C. A hygrometer Teste 608-H1 was placed inside the desiccators to monitor if temperature and humidity were in the same conditions during each procedure (22°C and 3% of humidity). After the weight measurement, samples stayed in the laboratory atmosphere (20°C and 30% of humidity during 24 hours to monitor the moisture absorption.

Thermo gravimetric analysis of samples D, I and M in the fraction less than 2 μm were performed in a TA Instruments – 2690 TG/DTA/DSC simultaneous analyzer STA 449 F1 Jupiter (Netzch Geratebau GmbH) in air atmosphere (50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). Parameters such as heating rate of 10°C/min, temperature range of 30–1000°C, sample mass of 30.01 mg and DTA/TG S crucible Pt – Ir were utilized. DTA-TG Collected dates were supported by a NETZSCH Proteus software.

The XRD patterns of oriented samples (air dried and ethylene glycol saturated) were carried out using a Philips 1075 diffractometer operating at 20 mA and 35 kV. Oriented preparations were accomplished with the Millipore filter transfer method (MOORE; REYNOLDS JR., 1997). To XRD patterns interpretations was utilized the software X'Pert HighScore Plus with the Inorganic Crystal Structure Database (ICDS).

Infrared spectra have been obtained on Nicolet Magna 750 Fourier transform infrared spectrometer. For the MIR region (4000-400 cm^{-1}) a DTGS detector, a KBr beam splitter, and KBr pressed disk technique (1 mg of sample and 200 mg KBr) were utilized. For each sample 128 scans with a resolution of 4 cm^{-1} were recorded. Spectral manipulations have been performed using the OMNIC software package (Nicolet Instruments Corp.).

For technological tests the samples D, I and M (30 kg each), in natural moisture content of 8%, 17% and 19% respectively, were manually homogenized and reduced to a pebble size. After that, part of the samples were dried by sunlight and the other part dried in the MAITEC oven at different temperatures (100°C, 200°C and 300°C) during 24 hours.

After drying, the samples were ground in hammer mill CT-058 SERVITECH, and fractions < 355 μm were obtained by sieving. Powder agglomeration was prepared by granulation, adding water until the batch achieves 9.5% of moisture. Then, it was homogenized during 24 hours in closed plastic bags. The batch from D, I and M raw materials dried by sunlight and force dried at different temperatures were shaping in hydraulic press SERVITECH CT320. Tiles were produced using 50 g of the batch, 10 x 3.5 cm mold and pressing values around 250 kgf/cm^2 , in order to achieve tiles with density of 2 g/cm^3 . Subsequently, the green tiles bending strength were measure using a CC 96-2006 Nannetti Fleximeter. Part of the tiles were put into a hothouse during 24 hours at 105°C. After the tiles have been dried, they were put into cooling during 5 hours in glass desiccators with silica gel. Bending strength was also measured for the dried tiles according to the ABNT-NBR 13818/1997 (ABNT, 1997). However, the distance between the cylindrical support was set to 60 mm. Linear drying shrinkage was calculated from dimensional changes of the ceramic bodies before (green tiles) and after drying (dried tiles).

To measure the workability of the batch, consistence analysis was made using a fall cone penetrometer (30° cone and 80 g of samples). Liquid limit (LL) determination was carried out with a Casagrande apparatus and the fall cone penetrometer (Christaras, 1991) while the plastic limit (PL) was determined using the 3 mm thread method. In addition, the plasticity index (Ip) was calculated based on the arithmetic difference of the LL and PL. Tests were performed in duplicates at a room temperature of 25°C.

The grinding particle size distribution was carried out by laser diffraction technique using the Malvern MSS Mastersizer 2000. An aliquot of the sample was

placed in 800 ml of distilled water and dispersed with 3 drops of sodium hexametaphosphate – 10%. Measurement was done according to the following parameters: Pump speed 2400 RPM, Ultrasonic displacement 12:50 and Ultrasonic timer 00:30.

A magnifying glass was used to study the grain morphology after grinding and to identify the tile cracks. Also, small pieces of ceramic bodies were coated with carbon and investigated by scanning electron microscope (SEM) JEOL JXA-840A in a mode of secondary electrons (SE) at accelerating voltage 15 kV, beam current 3.10^{-10} nA and working distance 8 mm.

Results and discussion

According to the optical microscopy, these rocks consist of silty clay with faintly laminated structure (Azzi et al., in preparation). Texture has dominantly pelitic levels consisting of minerals with less than 5 μm and also some psammitic levels composed by quartz and feldspars that is usually in fragments less than 80 μm . According to XRD quantitative analyses, based on RockJock program, samples D, I and M are mainly composed of clay minerals (53, 63 and 64%) predominantly by 2:1 dioctahedral clay minerals (illite, smectite and mixed layered illite-smectite in total amount of 48, 57 and 49%), and non clay minerals such as quartz (27, 25 and 28%), feldspar (16, 8 and 3%) and hematite (4, 4 and 5%) respectively (Azzi et al., in preparation). Due to the higher weathering process, samples I and M contain kaolinite-smectite and kaolinite (6 and 14% respectively). 4% of chlorite was verified in the sample D. Trace amounts of minerals such as muscovite, biotite, adularia, apatite, siliceous/phosphatic fossil, zircon, goethite and tourmaline can also be found in these samples using optical microscopy. Samples D, I and M have natural moisture of 8% - D, 17% - I and 19% - M. Weathering process yielded low NaO and higher LOI associated to the albite alteration and illite-smectite, smectite, kaolinite-smectite and kaolinite formation, respectively. Samples D, I and M chemical analyses were also published in (Azzi et al., in preparation).

Thermal analysis was done for samples D, I and M in fraction less than 2 μm , this size fraction was chosen in order to concentrate the clay minerals and study their behavior under different temperatures in DTA-TG curves (Fig 2). DTA-TG curves of all clay samples show the maximum loss of adsorbed water occurring at temperatures around 80°C. Interlayered water loss rang mainly from 100°C to 200°C. Dehydroxylation

reaction occurs over to 300°C and has the maximum loss around 500°C. The large temperature range in the dehydroxylation reactions is related to more than one clay minerals phase present in the samples, such as illite, illite-smectite, smectite, kaolinite-smectite and kaolinite (sample I and M) and as illite, illite-smectite, smectite and chlorite (sample D). According to this information, thermal experiment at 100°C, 200°C and 300°C was performed on the samples. Samples D, I and M in fraction less than 2 µm were dried at 105°C and putting on desiccator with 2.5% of humidity, providing to the samples the same moisture to start the forced drying.

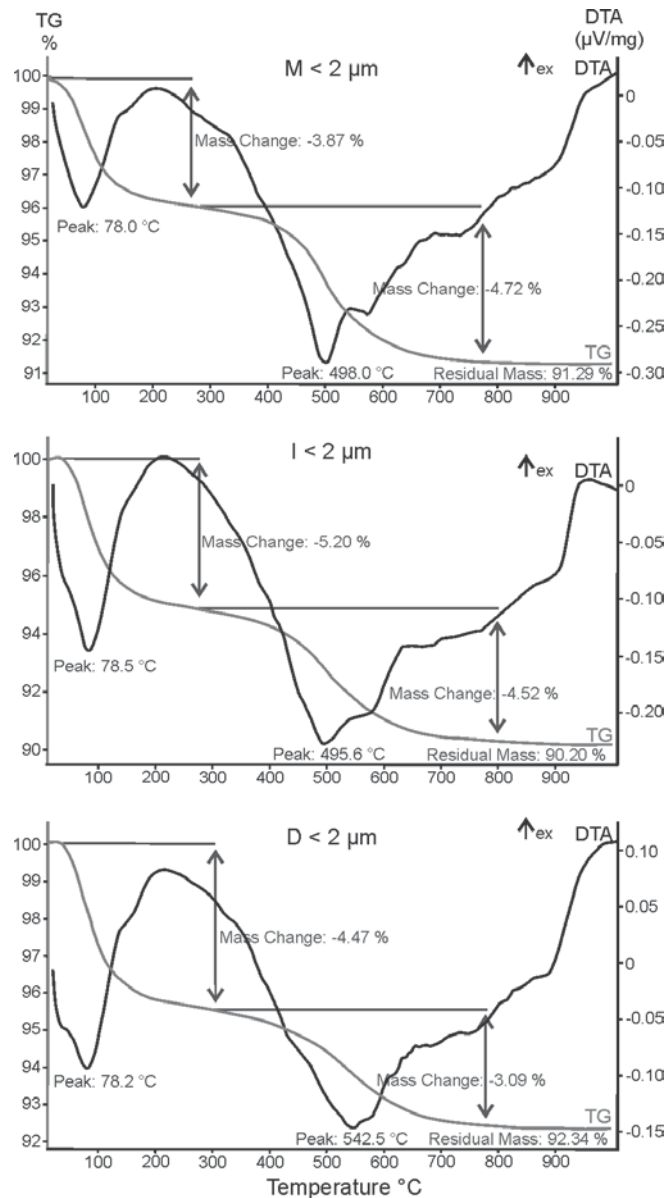


Fig 2. Thermoanalytical (TG-DTA) curves of the samples D, I and M, fractions < 2 µm.

Results in Fig. 3 show the initial and final weigh for the experiment in each temperature. After that, the samples were left in the lab under the same air conditions (30% of humidity and 20°C) monitored by a hygrometer. Fourteen hours later samples

D, I and M dried at 200°C and 300°C have reached equilibrium with a gain in the moisture content of respectively 2% and 1,5%. Although, for samples D, I and M dried at 100°C the equilibrium have not happened during one day, and the moisture contents in 24 hours have a gain of about 3%. It correlates to the fact that at 100°C the dehydration has caused no structural damages in the clay minerals compared with samples exposed to higher temperatures.

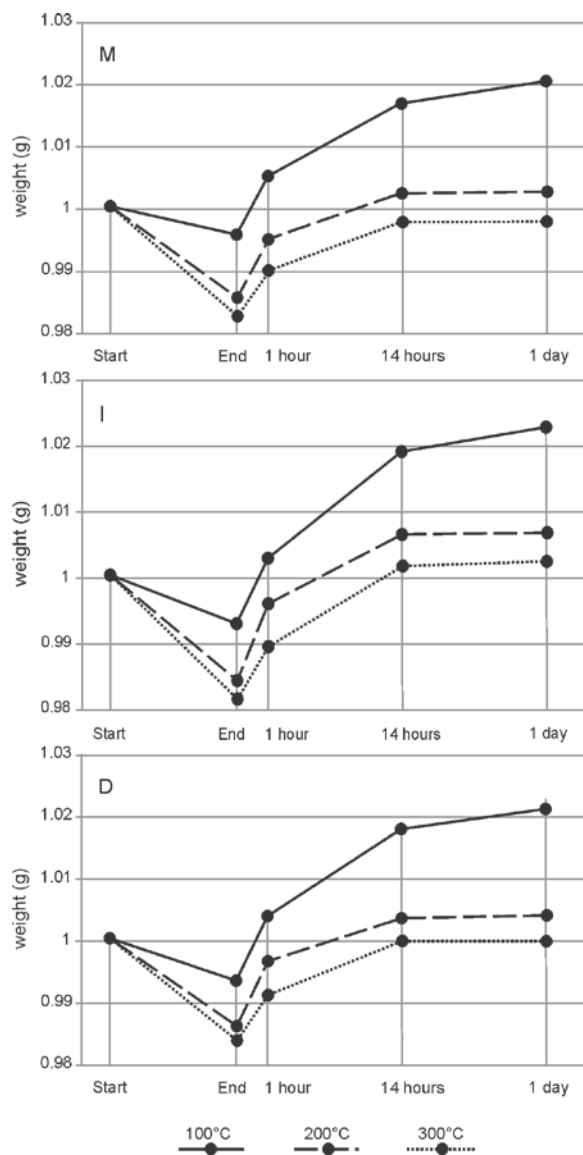


Fig 3. Samples M, I and D weight before and after 24 hours heating at 100°C, 200°C and 300°C and their rehydration in air conditions (30% of humidity and 20°C) during 24 hours.

Fig 4 shows the XRD patterns for samples D, I and M after drying by sunlight and at 100°C, 200°C and 300°C. A noticeable decrease in the intensity $d = 15 \text{ \AA}$ of the expandable clay minerals occurs from 100°C to 300°C related to smectites interlayer space collapse. However no increase has been observed in the $d = 9.96 \text{ \AA}$ peak as result

of smectite interlayers breakdown to illite interlayers. Furthermore XRD patterns of samples that were ethylene glycol solvated show the same behavior for samples dried by sun and forced to dry at 100°C, 200°C and 300°C, indicating that interlayer collapse was repaired by ethylene glycol solvation which may suggest a reversible damage.

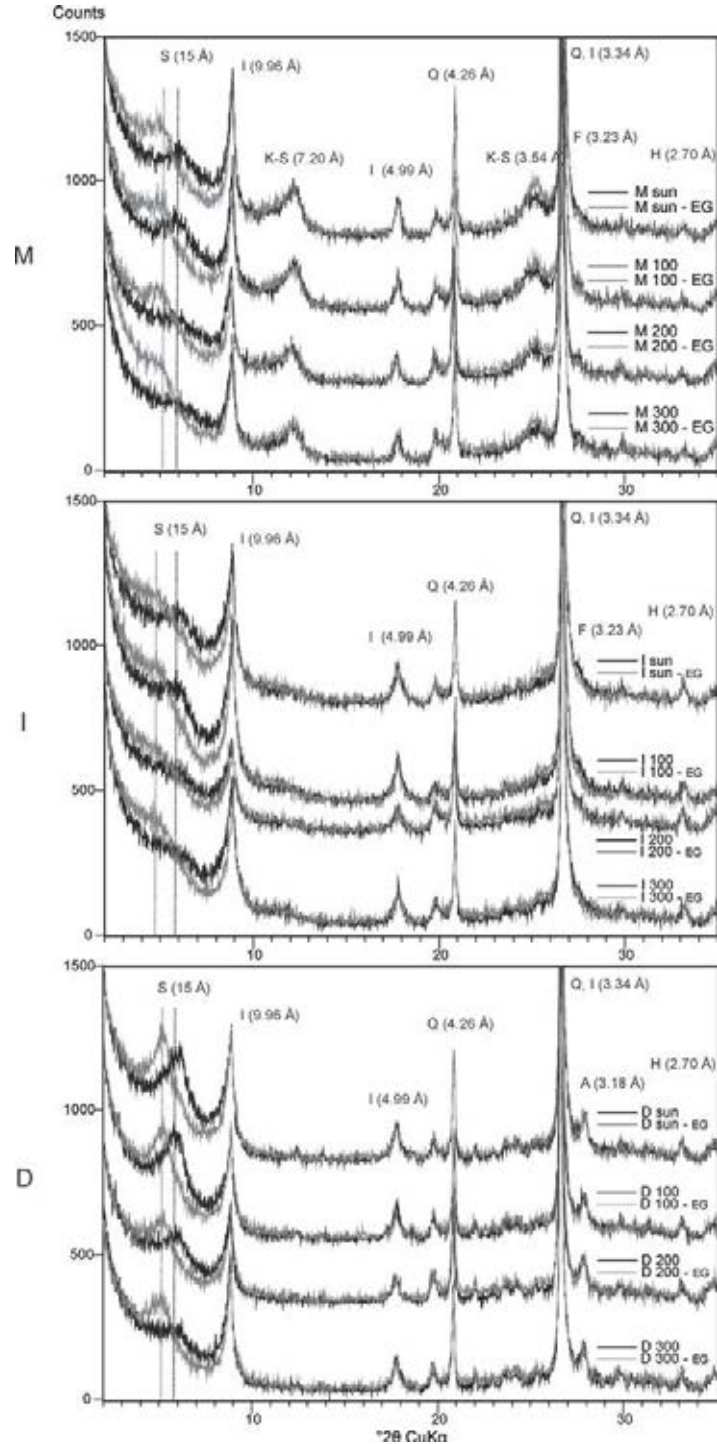


Fig 4. XRD patterns of oriented specimens < 2µm air dried and after ethylene-glycol salvation from samples dried by sunlight, and forced dried at 100°C, 200°C and 300°C, . S – smectite, I - illite, K – kaolinite, Q – quartz, A – albite, F – k-feldspar and H – hematite.

Simultaneously with major clay minerals (illite and smectite), kaolinite and mixed layered kaolinite-smectite, predominately in sample M, and low amount of mixed layered illite-smectite and chlorite were determined in clay fraction (Azzi et al., in preparation).

The MIR spectrum results (Fig 5). of samples D, I and M fraction $< 2\mu\text{m}$ dried by sunlight and forced drying at 100°C , 200°C and 300°C show that in all samples the infrared spectra have no changes between the different drying temperatures. Even for the OH groups the intensity of absorbed bands has not decreased. It suggests that dehydroxylation reactions have not occurred up to 300°C , correlating with DTA-TG analysis, and any others structural changes too.

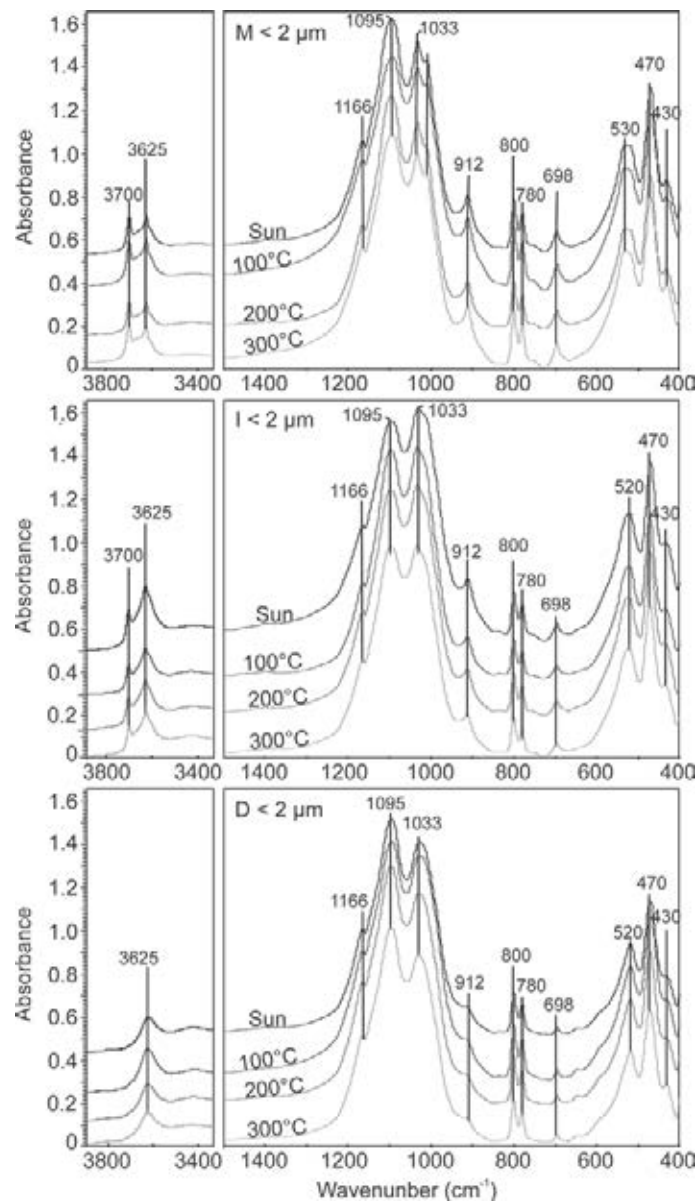


Fig 5. MIR spectra of samples D, I and M for fractions $< 2\mu\text{m}$ after dried by sun, and forced dried at 100°C , 200°C and 300°C .

Technological tests using these raw materials dried by sunlight and forced drying at 100°C, 200°C and 300°C have shown important changes during the body preparation and ceramic tile manufacturing. Particle size analysis of the raw materials after grinding (Fig. 6) showed that samples D, I and M that were sun-dried have the highest concentration of particle sizes in the range 8 - 62 μm presenting 45, 58 and 60% respectively. The second most abundant particle size fraction is between 1 - 8 μm which the samples D, I and M have respectively 28, 26 and 32%. The fraction between 0.1 - 1 μm account for about 3% in all samples. The particle size between 62-125 μm are present in percentages around 10% in the samples D and I, and only 5% in the sample M. Sample D has the largest number of coarse grains > 125 μm which account for 13%, while sample I and M have respectively 3 and 0%. In addition, all samples showed an increase in the coarse fraction curve correlated to the increase of the drying temperature. However the shape of the curves did not change, keeping the bimodal particle size distribution in the sample D and unimodal particle size distribution for samples I and M. The bimodal pattern curves are characteristic of hard materials. Low resistance to grinding produce unimodal particle size distribution and higher amount of fine grains as verified to sample I and M. In addition, particle shapes were studied by the magnifying glass. Grains with needle shape were recognized, especially in the coarse grains. Hence, particle size distribution showed a few percentages of particle size over the cutting sieve (355 μm). Such phenomenon increased when samples were dried at higher temperatures suggesting that raw materials could have started sintering.

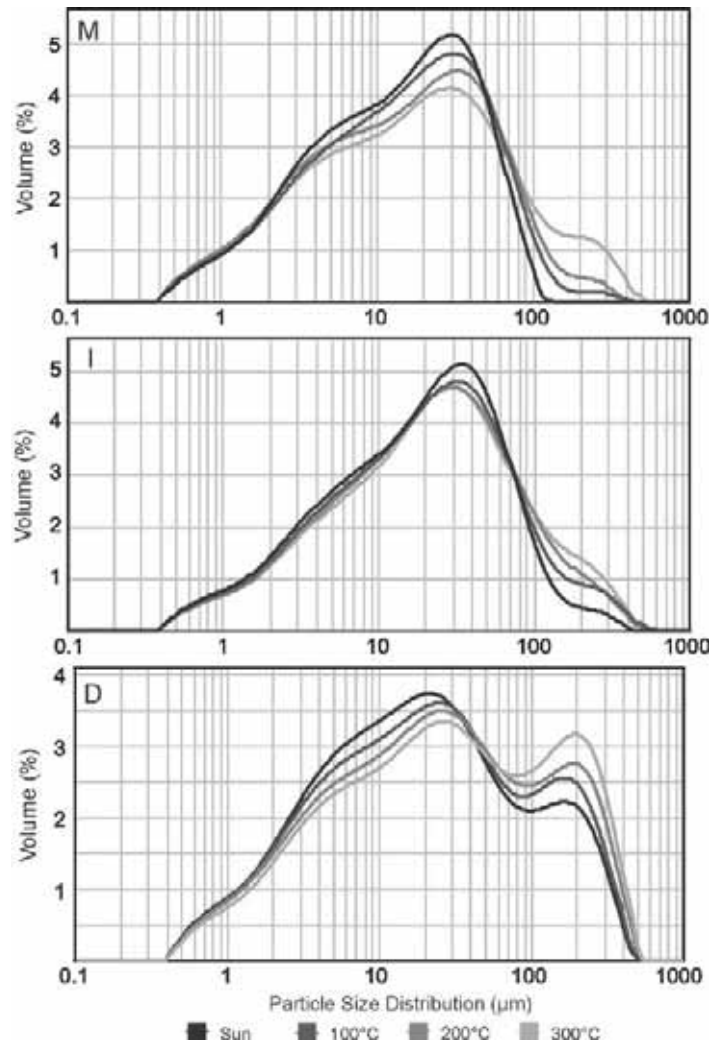


Fig 6. Particle size distribution curve of samples D, I and M whose raw materials were dried by sunlight and forced dried at 100°C, 200°C and 300°C, dry grinded in hammer mill and sieved at 355 µm.

According to Sherwood and Ryley, (1970) the fall cone penetrometer yields liquid limit results comparable with those obtained by the Casagrande Method and also offering the advantage of less variability due to operator technique. Beside the Casagrande liquid limit might be correlated to the correct fall cone penetration depth, samples with different particle size cause a variation between the two methods (Christaras, 1991). Liquid limit, plasticity index and consistency analyses were done with samples D, I and M after grinding and sieving (< 355 µm). Fig. 7 and 8 show respectively the plasticity chart and the consistency results for the tested samples. Due to the high phyllosilicates content, samples M dried by sunlight showed a superior liquid limit (37.7%) and plasticity index (9.9%). After forced drying, the raw material showed a slight change for 100°C (LL= 37.9%, PI=9.8%) and decreasing values of

liquid limit and plasticity index to 200°C and 300°C (LL=35.6%, PI=7.4% and LL=33.4%, PI=4.7%). The same behavior was observed for samples I and D. Sample I dried by sunlight showed an intermediate liquid limit (34.4%) and plasticity index (9%). After forced drying at 100°C, 200°C and 300°C sample I values have changed to (LL=34.8%, PI=8.8). (LL=32.8%, PI=6%) and (LL=30.1%, PI=3%) respectively. Samples D dried by sunlight showed lower liquid limit (29.1%) and plasticity index (6.5%). Its properties compared to the samples I and M indicate not only less content of phyllosilicates but also confirm the higher particle size content. After forced drying LL and PI values of samples D have also changed to LL=29.4%, PI=6.4% at 100°C, LL=28.1%, PI=4.6% at 200°C and LL=25.6%, PI=1.6% at 300°C.

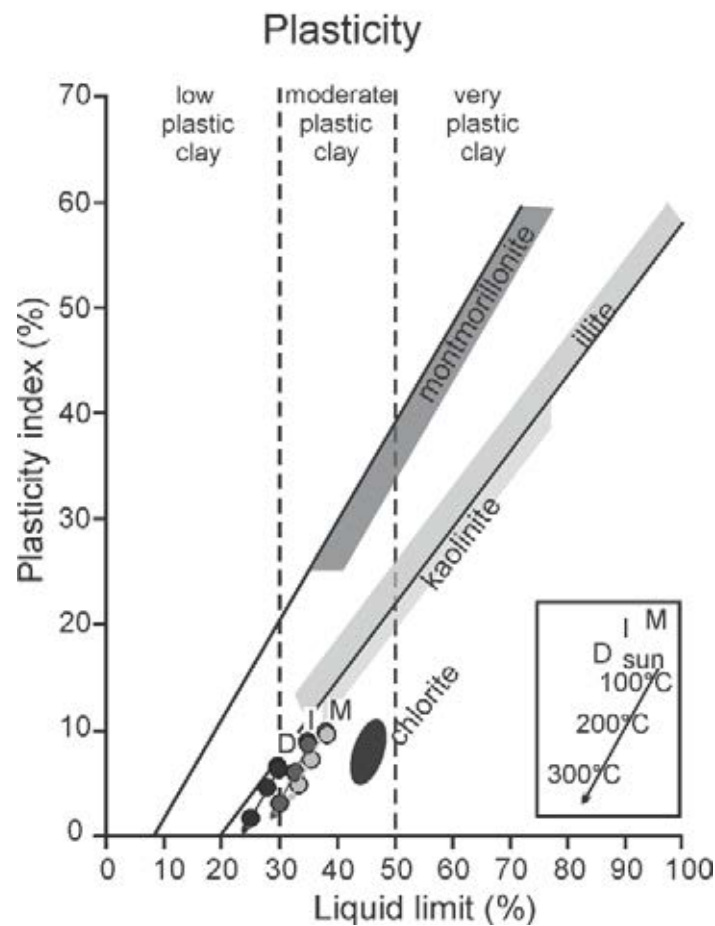


Fig 7. Plasticity chart, after Holtz and Kovacs (1981) for samples D, I and M whose raw materials were dried by sun and forced dried at 100°C, 200°C and 300°C.

Consistency analyses have shown that the same moisture content of samples D, I and M forced drying in different temperatures, presented different consistency. In samples D, I and M dried by sunlight were added respectively 27%, 32.7% and 35.4%

of moisture content to result in the same cone penetration value, in this case 17 mm. The same moisture content was kept also for samples that were forced to dry at 100°C, 200°C and 300°C (Fig 8). Comparative analysis of samples forced to dry and those dried by sunlight indicates that at 100°C samples consistency was slightly higher; D (14.9 mm), I (16 mm) and M(16.2 mm). However the opposite behavior was verified for samples dried at 200°C and 300°C. For samples I and M, the loss of consistency almost reached the liquid state after forced drying at 200°C. Furthermore, the loss of consistency for those samples forced to dry at 300°C was higher than the cone penetration measurement capacity (31 mm). Those values for samples dried at 300°C were calculated by the straight line equation. Such behavior was probably due to the clay minerals which stopped to retain interlayer water.

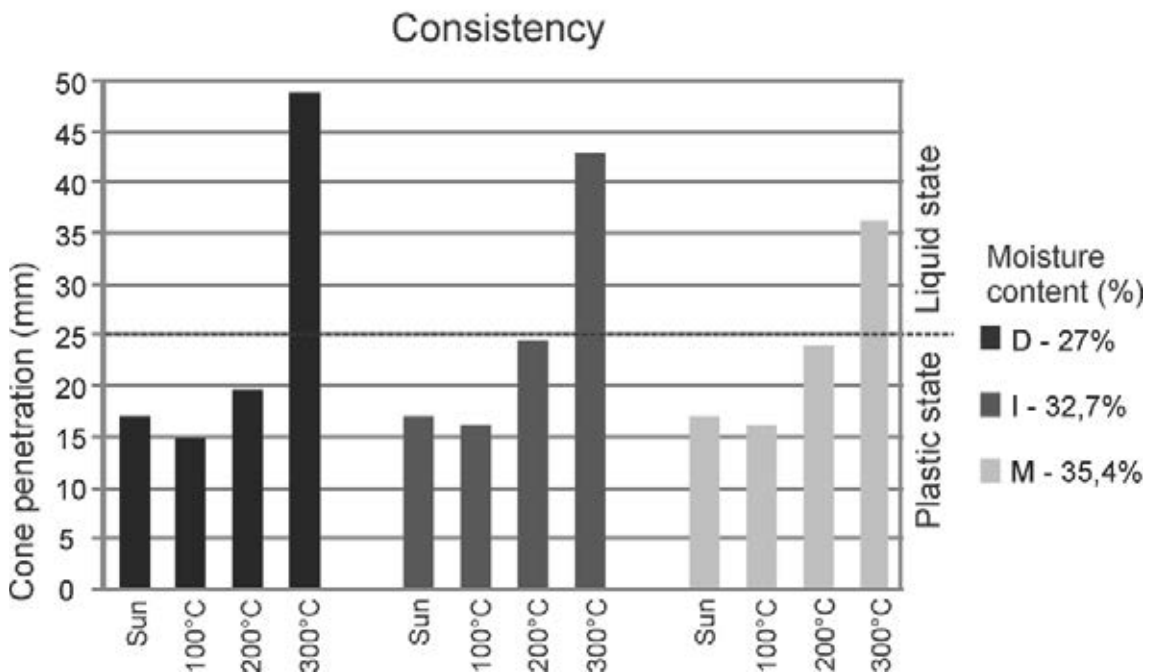


Fig 8. Cone penetration analyses for samples D, I and M whose raw materials were dried by sunlight and forced dried at 100°C, 200°C and 300°C.

Tiles of the study samples were prepared, and their technological parameters were tested (Table 1). Sample I produced tiles that presented the highest linear shrinkage. It indicates a high content of smectite clay minerals (Azzi et al., in preparation). Sample M has the lowest linear shrinkage from all three studied samples in spite of higher amount of phyllosilicates than in sample D and a similar amount of phyllosilicates as in the sample I. It is probably due to the higher amount of kaolinite and kaolinite-smectite (about 10 wt.%) in sample M. Sample I and D respectively contain small or any amount of kaolinite. Tiles which were forced to dry presented

continuous decreasing in linear shrinkage values as temperature increased. Probable explanation could be related to phyllosilicates dehydration during the forced drying and their non rehydration during the body preparation. According to XRD pattern of samples exposed to ethylene glycol atmosphere, restoring of swelling properties was verified in all samples that were forced dried at 100°C, 200°C and 300°C temperatures. Although linear shrinkage, plasticity and consistency analyses did not indicate similar behavior between samples dried by sunlight and forced drying. It suggests that the smectites did not recover the water interlayer, even after 24 hours of homogenization in 9.5% of water.

Table 1. Technological properties of the processed tiles

Sample	Linear shrinkage cm m ⁻¹ (%)	Bending strength green tiles (Mpa)	Bending strength dried tiles (Mpa)
D sun	0,471 ± 0,01	1,220 ± 0,12	4,751 ± 0,22
D 100°C	0,368 ± 0,01	1,075 ± 0,05	2,896 ± 0,19
D 200°C	0,329 ± 0,01	1,187 ± 0,06	3,677 ± 0,28
D 300°C	0,290 ± 0,01	1,098 ± 0,09	3,247 ± 0,16
I sun	0,590 ± 0,01	1,767 ± 0,18	6,224 ± 0,62
I 100°C	0,552 ± 0,01	1,157 ± 0,05	5,551 ± 0,17
I 200°C	0,511 ± 0,01	2,049 ± 0,02	5,786 ± 0,42
I 300°C	0,410 ± 0,01	1,742 ± 0,10	5,424 ± 0,08
M sun	0,379 ± 0,01	1,605 ± 0,17	5,723 ± 0,27
M 100°C	0,312 ± 0,01	2,010 ± 0,24	5,139 ± 0,21
M 200°C	0,240 ± 0,01	2,073 ± 0,11	4,963 ± 0,14
M 300°C	0,191 ± 0,01	2,015 ± 0,16	5,341 ± 0,36

Bending strength results of samples D, I and M for green and dried tiles are in Table 1. Test results for green tiles whose raw materials were forced to dry have not presented significant changes when compared to the samples dried by sunlight. The exception is sample I dried at 100°C, which presented 0.61 Mpa lower than sample I dried by sunlight. Bending strength for dried tiles whose raw material were forced to dry presented relevant changes for sample D, when compared to the raw material dried by sunlight. Samples forced to dry showed a loss in their bending strength ranging from D (1.86 – 1.07 Mpa), I (0.8 – 0.43 Mpa) and M (0.76 – 0.38 Mpa). In addition sample M which raw material was dried at 200°C and 300°C had produced tiles that showed fragile edges and horizontal cracks (Fig. 9). Also, sample M tiles have changed the color from light purple (material dried in the sunlight) to light red (material after drying at 300°C). This change may suggest a slight oxidation, despite the non expressiveness in

the thermal analyses curves (DTA-TG). Comparing the samples, lower bending strengths of both, green and dried tiles were measured for sample D. According to the particle size distribution sample D contains higher amount of coarse grains produced by grinding (Fig 6). The hardness of sample D gave rise lower amount of fine particles. During the tile pressing, particles arrangement probably produced more empty space/porous that directly affected the bending strengths.

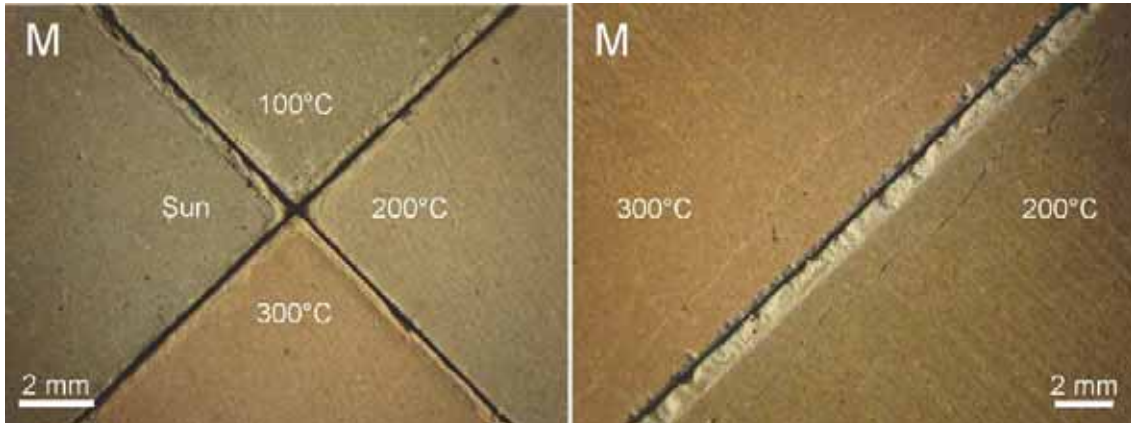


Fig 9. Tiles from sample M showing the color change in the different temperatures and the cracks produced at 200°C and 300°C.

SEM images of D, I and M green tiles dried by sunlight (Fig. 10) showed the arrangement of grains that form the body tiles. The arrangement is similar for all samples. Usually the biggest grains or aggregates do not exceed 20 μm . On the other hand the smallest particles are less than 0.5 μm . Stacks of pseudo-hexagonal platelets of clay particles were chaotically distributed.

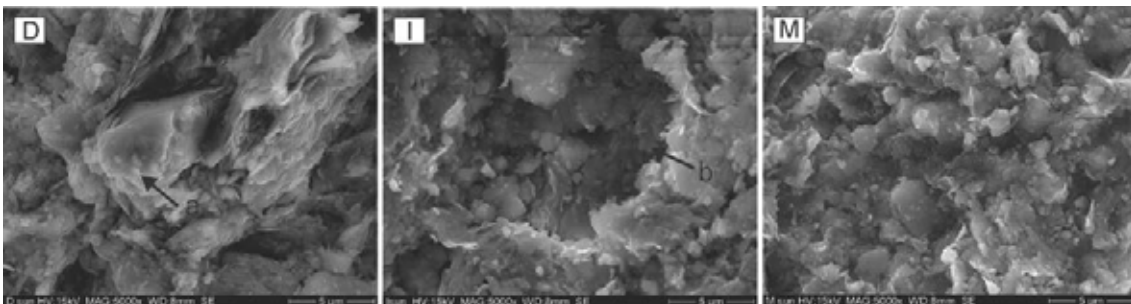


Fig 10. SEM analyses in the Ceramic bodies of samples D, I and M dried by sunlight show in “a” the arrangement between clays and the silty grain, and “b” show a missed silty grain.

Conclusion

Clays from Corumbataí Formation have different mineral composition due to weathering process, which imparts different physical and mechanical properties. Samples M and I showed the greater amount of clay minerals, whereas sample D showed the greatest content of feldspars, mainly albite. In all samples, the fraction less than $2\mu\text{m}$ are dominated by illite, illite-smectite and smectite, with minor kaolinite-smectite, kaolinite and chlorite phases.

Samples D, I and M were forced to dry to evaluate their properties to produce ceramic red tiles by dry grinding process. Parameters as plasticity index, liquid limit, and consistency were similar or even slightly better for samples dried at 100°C in comparison with samples dried by sunlight. On the other hand, consistency and plasticity analyses indicated that at 200°C and 300°C the raw materials presented a decrement at consistency, liquid limit and plasticity index comparing to samples dried by sunlight and forced dried at 100°C . XRD results after drying forced samples at 100°C , 200°C and 300°C have shown a continuous decrease in $d = 15 \text{ \AA}$ intensity occurring from 100°C to 300°C relative to smectite interlayer collapse. However, XRD patterns after ethylene glycol solvation recovered the smectite peaks, showing the same behavior as samples that were not forced dried. In addition, drying forced experiment indicates that at 200°C and 300°C the samples have taken less time to reach an atmosphere equilibrium and also the gained of moisture related to adsorbed water were lower than for samples dried at 100°C .

DTA-TG thermal analyses showed that up to 100°C the clay minerals dehydration have reached their maximum. After 300°C started to initiating the dehydroxylation reactions. Particle size distribution showed that, after forced drying, coarse grain fraction in samples D, I and M have increased. Ceramic tiles obtained from samples D, I and M after forced drying, have shown lower bending strength than the raw materials dried by sunlight. Moreover, some tiles from sample M dried at 200°C and 300°C showed cracks and fragile edges.

Clays from Corumbataí Formation were forced dried to evaluate their properties to produce ceramic red tiles by dry grinding process. According to laboratory tests, if those clayey rocks get temperatures around 100°C , the forced drying results will be similar as natural drying process. However, test with simulation of drying in real processing line is needed, once temperature and time should be enough to reduce the

samples' moisture to less than 5.5 %. Higher temperature at shorter time with bigger amount of raw materials could bring economical results, for example, in rotary dryer.

According to mineralogical and technological characterization, swelling clay minerals, such as smectite, illite-smectite and kaolinite-smectite, helps the batch to generate tiles with good plasticity. Conversely, higher plasticity implies in higher linear drying shrinkage which might cause tile's cracks. On the other hand, after forced dried at 200° and 300°C, the raw materials have lost plasticity and increased the size particle after gridding. These changes could be advantageous to the ceramic industries, once a higher amount of very weathering layers could be forced dried and used to compose the batch without impair the batch plasticity, decreasing the mine waste.

Acknowledgments

The authors are grateful to the PDSE-CAPES scholarship, grant number 2999/13-7 for providing research funding. SENAI Rio Claro, Slovakia Academy of Sciences and Comenius University of Bratislava for sample analyses. The authors would like to thank Murilo Zaine, Cibele Montibeller and Rogers Rocha for their help with sample preparation.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para buscar melhorias no beneficiamento e na formulação da massa cerâmica, a caracterização detalhada das diferentes matérias-primas por meio de análises mineralógicas, químicas e tecnológicas tem sido de fundamental importância.

As análises petrográficas mostraram que as amostras representativas dos diferentes tipos de matérias-primas da Formação Corumbataí D (dura), I (intermediária) e M (mole) são constituídas por minerais na fração argila, silte e areia muito fina. A argila é a fração dominante, seguida por silte muito fino. Os maiores grãos terrígenos raramente ultrapassam 100 μm . Na fração silte e areia predominam grãos de quartzo, feldspatos alcalinos, muscovita, biotita e raros grãos de minerais opacos e minerais pesados. A hematita e os argilominerais estão predominantemente presentes na fração argila.

A análise quantitativa por difração de raios X mostrou que as amostras D, I e M contêm respectivamente 53, 63 e 64 % de argilominerais, predominando filossilicatos 2:1 como Illitas (24-33%) e esmectitas (15-24%), e em menor quantidade caulinita (0-15%) e clorita (0-4%). A análise mineralógica da fração <0,2 μm e 0,2-2 μm mostrou a dominante presença dos argilominerais expansivos na fração < 0,2 μm . Nessa fração, também foi possível identificar a presença de interestratificados illita-esmectita e caulinita-esmectita, esta última apenas na amostra I e M. Na fração 0,2-2 μm predomina illita para todas as amostras, seguida da clorita (presente na amostra D), e caulinita (na amostra M).

A análise química indicou o maior grau de intemperismo da amostra M, que possui menor porcentagem de SiO e álcalis e maior quantidade de Al₂O₃ e LOI. A ausência de albita e baixo teor de feldspato potássico, assim como a maior quantidade de esmectita e formação da caulinita/esmectita reforçam a maior influência da atividade intempérica na amostra M. Por sua vez, amostras mais intemperizadas, são correlacionadas também quanto à maior umidade natural, moagem mais fina, maior retração linear das peças e maior refratariedade.

Após os experimentos de secagem forçada nas temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C a difração de raios X indicou o progressivo colapso da estrutura dos argilominerais expansivos a partir de 100°C. Porém, após o tratamento com etilenoglicol o padrão dos gráficos glicolados para as amostras submetidas à secagem forçada em 100°C, 200°C e 300°C foi igual ao das amostras secas ao sol.

Essa recuperação das estruturas das esmectitas não é condizente com os resultados dos testes tecnológicos.

O teor de umidade natural presente nos diferentes materiais está relacionado à mineralogia (principalmente minerais do grupo da esmectita) e porosidade da rocha que constitui o minério, aspectos decorrentes de processos diagenéticos e, principalmente, do grau e do tipo de alteração supérgena. Nos níveis inferiores das minas, no material duro, a umidade é inferior a 8%, e nos níveis mais alterados atinge valores superiores a 18%. As amostras D, I e M na fração menor que 2 μm , após a secagem forçada, mostrou que para 100°C os argilominerais quando expostos ao ambiente buscaram o equilíbrio com o meio mesmo após 1 dia, e reabsorveram umidade em torno de 3% nas devidas condições de umidade (30%) e temperatura (20°C). Para as temperaturas de 200°C e 300°C o equilíbrio com o ambiente foi atingido antes de 14 horas, e os valores de absorção da umidade foram em torno de 2% e 1,5% respectivamente.

Os testes tecnológicos mostraram que as peças produzidas com as matérias-primas D, I e M secas ao sol e a 100°C, 200°C e 300°C diminuíram a retração linear de secagem com o aumento da temperatura. Tal comportamento evidencia a gradual perda de reabsorção de água das esmectitas, assim como a não recuperação dessa propriedade após 24 horas de homogeneização a 9,5 % de água. A resistência à flexão também diminuiu, mas de modo irregular, sugerindo que a granulometria/empacotamento dos grãos influenciaram diretamente no ensaio de resistência mecânica à flexão. A distribuição granulométrica pode gerar porosidade nas peças, que interfere no resultado de avaliação dos efeitos da secagem forçada nos argilominerais, mas realça que a fração granulométrica é uma variável que apresenta mudanças na secagem forçada, mostrado pela distribuição granulométrica que nas maiores temperaturas de secagem houve um perceptível aumento na granulometria de moagem da fração maior que 100 μm .

O estudo da consistência e índice de plasticidade das matérias-primas indicam que após a secagem forçada, para um mesmo volume de água, as amostras apresentaram diferentes comportamentos. A perda de consistência é evidente a partir de 100°C, sendo que a 300°C todas as amostras ultrapassaram o limite de liquidez. Essa mudança no comportamento está diretamente relacionada aos resultados da análise termal (DTA-TG-DTG) onde se tem a perda de água adsorvida superficialmente nos argilominerais em temperaturas inferiores a 100°C. Após a

perda dessa água ocorre o aumento da temperatura e tem-se o processo de desidratação, eliminando a água entre as camadas dos argilominerais expansivos. E só a partir de 300°C ter-se-á as reações de desidroxilação da estrutura dos argilominerais. Devido à desidratação dos argilominerais presentes nas amostras D, I e M estas passaram a exibir comportamento similar às frações silte e areia, demonstrando que a plasticidade, devido à perda na retenção de água pelos argilominerais, diminuiu significativamente.

A secagem forçada em temperaturas acima de 100°C, promove mudanças na estrutura dos argilominerais expansivos, que resulta na consequente perda de plasticidade e retração de secagem, e modifica a granulometria de moagem gerando uma diminuição na fração fina (principalmente entre 3 e 50 µm). Estas modificações podem ser úteis para controlar o excesso de plasticidade da matéria-prima e aumentar a proporção das camadas mais intemperizadas ou esmectíticas na massa cerâmica, diminuindo-se o rejeito nas minerações.

A interferência da secagem forçada nas propriedades plásticas da argila é devida principalmente à perda de adesão entre as partículas quando sujeitas à conformação. Este comportamento menos plástico se reflete na resistência mecânica das peças. Todavia a orientação dos constituintes causados pela prensagem, aparenta fazer com que a medida do módulo de ruptura à flexão (MRF) não seja o controle mais indicado para detectar a resistência mecânica das peças, decorrentes das modificações causadas pela secagem forçada. Desta forma, recomenda-se o desenvolvimento de ensaios que melhor simulem o transporte das peças verdes e secas pelas esteiras no processo de produção, tais como ensaios de vibração e choque. Isso é pertinente uma vez que a perda de adesão entre as partículas pode originar defeitos como trincas horizontais e pequenas lascas nas extremidades das peças.

Na pesquisa realizada, os ensaios que melhor evidenciaram as modificações nos três tipos de matérias-primas foram os ensaios de consistência e índice de plasticidade. O vicat-cone ou fall cone é um ensaio rápido e preciso. Por meio dele, foi possível verificar a proporção de água necessária para dar plasticidade ao material. Após a secagem forçada, a quantidade de água utilizada para promover plasticidade no material foi menor que para o mesmo material secado ao sol. E o *range* entre o limite de plasticidade e o limite de liquidez diminuiu.

Contudo, as pesquisas referentes às mudanças causadas pela secagem forçada possibilitaram melhorar o entendimento do comportamento das diferentes matérias-primas submetidas às diferentes temperaturas de secagem, para que meios alternativos de secagem, exploração e homogeneização da matéria-prima, possam ser implementados no Polo Cerâmico de Santa Gertrudes sem comprometer a qualidade do produto e de modo a evitar o aumento do custo de produção. Também mostrou que os três tipos de matéria-prima pesquisados possuem sensibilidades diferentes às modificações, causadas pela secagem forçada, decorrentes dos aspectos texturais do material, quantidade e tipos de argilominerais susceptíveis a modificações em função da temperatura (esmectitas). Em decorrência dos ensaios e resultados obtidos tem-se que a forma mais racional de preparar as diferentes matérias-primas da Formação Corumbataí, para o processo via seca, é através da extração seletiva (lavra em bancadas), de acordo com as propriedades que cada tipo de matéria-prima apresenta, principalmente, quanto às diferenças na umidade e mineralogia. Desta forma, será possível obter maior eficiência na secagem ao sol ou forçada, bem como um controle mais preciso das modificações causadas pela secagem forçada de modo a minimizar as perdas na produção de pisos e revestimentos cerâmicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **Placas cerâmicas para revestimentos – especificação e métodos de ensaios, 13818**. Rio de Janeiro, 1997. 78p.

ALMEIDA, F. F. M. DE; BARBOSA, O. Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro. **Boletim Divisão de Geologia e Mineralogia - DNPM**, Rio de Janeiro, v. 143, p. 1–97, 1953.

ANFACER. **Revestimentos Cerâmicos do Brasil**. São Paulo, 2014. Disponível em < <http://www.anfacer.org.br> >. Acesso em: 05 maio 2014.

ASPANDIAR, M.F; EGGLETON, R.A. Weathering of chlorite: I. Reactions and products in microsystems controlled by the primary mineral. **Clays and Clay Minerals**, v.50, p. 685-698, 2002.

ASSINE, M. L.; SOARES, P. C.; MILANI, É. J. Sequências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 24, n. 2, p. 77–89, 1994.

ASSINE, M.L.; PIRANHA, J.L.; CARNEIRO, C.D.R. Os paleodesertos Pirambóia e Botucatu. In: NETO, V.M.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.; BRITO-NEVES, B.B.de. (Coordenadores), **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Editora Beca, p. 77-92, 2004.

BAILEY, S. W. Nomenclature for regular interstratifications. **American Mineralogist**, v. 67, p. 394–398, 1982.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A. Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, estado de São Paulo. **Boletim da Divisão de Geologia e Minas - DNPM**, v. 171, p. 1–40, 1958.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Eds). **Handbook of Clay Science**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2013. 1691 p. Part A,B

BERNARDES, E. S. **Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani, Rio Claro - SP**. Tese. UNESP Rio Claro, 2005.

BIFFI, G. **Defeito de fabricação das placas cerâmicas**. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2000. 120 p.

BRIGATTI, M.; GALÁN, E.; THENG, B. K. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Eds.). **Handbook of Clay Science**. 2 ed. Oxford: Elsevier, p.21-81, 2013.

CABRAL JUNIOR, M. et al. Potencial das Reservas de Argila para o Suprimento do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP: Onde o Recurso Mineral faz a Diferença. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 10–16, 2013.

CANDIDA, A. et al. Propriedades reológicas de matérias-primas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro – SP). **REM. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. 4, p. 613–620, 2007.

CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Springer, Berlin, 1989. 623 p.

CHRISTARAS, B. A comparison of the Casagrande and fall cone penetrometer methods for liquid limit determination in marls from Crete, Greece. **Engineering Geology**, v. 31, n. 2, p. 131–142, 1991.

CHRISTOFOLETTI, S. R. et al. Os Principais Contaminantes Minerais das Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí e sua Influência na Matéria-Prima Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 35–41, 2003.

CHRISTOFOLETTI, S. R. **Um modelo de classificação geológico/tecnológico das argilas da Formação Corumbataí utilizadas no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**. Tese. UNESP Rio Claro, 2003.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Sustentabilidade da Mineração no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, São Paulo - Brasil. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 35–42, 2011.

CORMA, P. **Innovations and innovative processes in the Castellón ceramic district**. Qualicer. P.BA. p. 59-78, 2008

COSTA, M. N. D. S. **Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares da Formação Corumbataí, Permiano Superior, Mina Granusso, Cordeirópolis/SP**. Tese. UNESP Rio Claro, 2006.

CUADROS, J.; NIETO, F.; WING–DUDEK, T. Crystal–chemical changes of mixed-layer kaolinite–smectite with progressive kaolinization, as investigated by TEM–AEM and HRTEM. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, p. 742–750, 2009.

DAEMON, R. F.; QUADROS, I. P. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. **XXIV Congresso Brasileiro de Geologia**, Brasília, v. 1, p. 359–412, 1970.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas - uma introdução**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. 558p.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91-109, 2014.

DRITS, V. A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 718 – 731, 1995.

DRITS, V. A.; MCCARTY, D. K.; DERKOWSKI, A. Mixed-layered structure formation during trans-vacant Al-rich illite partial dehydroxylation. **American Mineralogist**, v. 97, n. 11-12, p. 1922–1938, 2012.

DRITS, V.; ŚRODOŃ, J. A. N.; EBERL, D. D. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the sherrer equation. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 3, p. 461–475, 1997.

DUDEK, T.; CUADROS, J; FIORE, S. Interstratified kaolinite-smectite: Nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. **American Mineralogist**, v. 91, p.159-170, 2006.

EBERL, D. D. **User's guide to RockJock - a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data.** U. S. Geological Survey. USGS (Rel. USGS 03-78). 2003. 56p.

ELSASS F. et al. Changes in layer organization of Na- and Ca-exchanged smectite materials during solvent exchanges for embedment in resin. **Canad. Miner.** v.36, p. 1475-1483, 1998.

FANTON, J. C. M. et al. Reinvestigação da conífera permiana Krauselcladus (Formação Teresina, Bacia do Paraná, Brasil): novas interpretações morfológicas e anatômicas. **Revista Brasileira Paleontologia**, v. 9, n. 2, p. 221 – 234, 2006.

FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals.** Mineralogical Society, London, UK, 1974.331 p.

FISHER, G.B.; RYAN, P.C. The smectite to disordered kaolinite transition in a tropical soil chronosequence, Pacific Coast, Costa Rica. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, p. 571–586, 2006.

GAMA JR., E. A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati) - um modelo geomórfico. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 1 –16, 1979.

GIRARDI, V. A. V.; MELFI A. J.; AMARAL S.E. Efeitos termiais associados a diabásios Mesozóicos da Bacia do Paraná. **Boletim do Instituto de Geociências USP**, São Paulo, v. 9, p. 47–55, 1978.

GLIOZZO, E.; IACOVIELLO, F.; FORESI, L. M. Geosources for ceramic production: The clays from the Neogene–Quaternary Albegna Basin (southern Tuscany). **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 105–116, 2014.

GRIM, R. E.; ROWLAND, R. A. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. **American Mineralogist**, n. 27, p. 746 – 761, 1942.

GUGGENHEIM, S. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 761–772, 1 dez. 2006.

HAN, W. et al. Pedogenic alteration of illite in subtropical China. **Clay Minerals**, v. 49, p. 379-390, 2014.

HOLZ, M. et al. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 29, n. 2, p. 381–399, 2010.

HONG, H. et al. Kaolinite–smectite mixed-layer clays in the Jiujiang red soils and their climate significance. **Geoderma**, p. 75-83, 2012

HOOSHIAR, A. et al. Clay minerals in nonaqueous extraction of bitumen from Alberta oil sands. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 183–194, 2012.

HUANG, W. L.; BASSET, W. A.; WU, T. C. Dehydration and rehydration of montmorillonite at elevated pressures and temperatures monitored using synchrotron radiation. **American Mineralogist**, v. 29, p. 1071–1086, 1994.

HUGHES, R.E.; MOORE, D.; REYNOLDS JR., R.C. The nature, detection, occurrence, and origin of kaolinite/smectite. in: Kaolin Genesis and Utilization.(Murray et al. editors), Special Publication: **Clay Minerals Society**, v. 1. Clay Minerals Society, Boulder. p. 291–323, 1993.

IBRAHIM, L. **Argilominerais da porção basal da Formação Corumbataí (Bacia do Paraná) na região de Rio Claro/SP**. Tese. UNESP Rio Claro, 2008.

IPT. Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo de Santa Gertrudes - SP. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 2002. 92p.

IPT. Formulação do plano diretor de mineração dos municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemápolis e Rio Claro. IPT/SDECT (Rel. IPT 129345-205). 2012. 273p.

IPT. Uso do gás natural para a secagem forçada de argila para placas cerâmicas no Polo Cerâmico de Santa Gertrudes e cogeração. IPT/CETAE. (Rel. IPT 99 358-205). 2008. 97p.

JOHNS, M. L.; GRIM, R. E.; BRADLEY, W. F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 24, p. 242–251, 1954.

KAUFHOLD, S. et al. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 59, p. 29–39, mar. 2012.

KUBLER, B. Les argiles, indicateurs de metamorphisme. **Revue de L’Institut Français de Pétrole**, Paris, v.19, n.10, p. 1093-1112, 1964.

KUBLER, B. La cristallinité de l’illite et les zones tout a fait supérieur du metamorphisme. **Neuchatel**, Suisse, p. 105-121, 1967.

LANDIM, P. M. B. **O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí**. DNPM, Divisão de Geologia e Mineralogia, v. 252, p. 103, 1970.

MADEJOVÁ, J. et al. Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, p. 8–14, abr. 2011.

MASSON, M. R. et al. Mapeamento e Caracterização Geológica / Tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu Emprego na Indústria de Revestimentos Cerâmicos Parte I - Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 5, n. 6, p. 24–33, 2000.

MASSON, M. R. **Rochas da Formação Corumbataí como matéria prima para indústria cerâmica de revestimentos: sua influência na qualidade dos produtos**. Tese. UNESP Rio Claro, 1998.

MEGLHIORATTI, T. **Estratigrafia de seqüências das formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro (Permiano, Bacia do Paraná) na porção Nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo**. Tese. UNESP Rio Claro, 2006.

MENDES, J. C. Formação Corumbataí na região do rio Corumbataí: estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios. **Bol. Fac. Cien. e Letras**, São Paulo, v. 145, p. 1 – 19, 1952.

MILANI, E. J. et al. A seqüência ordovício-siluriana da Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 9, n. 2/4, p. 301–320, 1995.

MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; SCHNEIDER, R. L. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 69–82, 1994.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2nd ed. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. p. 378.

MORENO, M. M. T. et al. Matéria-prima da formação Corumbataí na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes , SP , com características naturais para fabricação de argila expandida. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 58, p. 342–348, 2012.

MORENO, M. M. T. **Melhoria da qualidade das massas cerâmicas básicas da UNICER (MASBAS)**. Relatório Interno. CNPQ/RHAE. 2000.

MOTTA, J. F. M. et al. Características do Pólo de Revestimentos Cerâmicos de Santa Gertrudes - SP , com Ênfase na Produção de Argilas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2004.

MOTTA, J. F. M. et al. Raw Materials for Ceramic Tiles in the Santa Gertrudes Pole, Brazil. **Interceram**, v. 56, n. 4, p. 263–267, 2007.

NADEAU, P. H. et al. Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. **Clay Minerals**, v. 19, p. 67–76, 1984.

NASSETTI, G. Technological and productive innovations in the ceramic industry with particular reference to ceramic floor and wall tiles. **Mater. Sci. Eng.**, v. 109, p. 417 – 425, 1989.

OMOTOSO, O.; EBERL, D. Sample preparation and data collection strategies for X-ray diffraction quantitative phase analysis of clay-bearing rocks. **46th Annual Meeting of The Clay Minerals Society**, Montana USA, 2009. 209 p.

PERINOTTO, J. A. DE J. et al. Diques clásticos na Formação Corumbataí (P) no nordeste da Bacia do Paraná, SP: análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. **Geociências**, Rio Claro, v. 27, n. 4, p. 469–491, 2008.

PERINOTTO, J. A. DE J. et al. Nova contribuição ao conhecimento da Formação Rio Claro (T) na folha Rio Claro (SP). **Geociências**, Rio Claro, v. 25, n. 3, p. 297–306, 2006.

PETRI, S.; COIMBRA, A. M. Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para a elucidação dos seus paleoambientes geradores. **Congresso Latino-Americano de Geologia**, Argentina, v. 2, p. 353 – 371, 1982.

PETRI, S.; FÚLFARO, J. V. **Geologia do Brasil**. São Paulo. T.A. Queiroz/EDUSP, 1983. 623 p.

PIRES NETO, A. G. **Estudo morfotectônico das Bacias hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari, Jundiá e áreas adjacentes no Planalto Atlântico e Depressão Perférica**. Relatório de Pós-Doutorado. UNESP Rio Claro, 1996.

PRADO, A. C. A. et al. Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 54, p. 466–471, 2008.

RAMOS, A. N.; FORMOSO, M. L. L. Clay mineralogy of the sedimentary rocks of the Paraná Basin, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 6, p. 15–42, 1976.

RAMOS, N. A.; FORMOSO, M. L. L. Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. **Petrobrás/CENPES/DINEP Série Científica-Técnica-Petróleo**, Rio de Janeiro, v. 9, p. 12, 1975.

ROBERTSON, I.D.M; EGGLETON, R.A. Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. **Clays and ClayMinerals**, v.36, p. 113-126, 1991.

ROCHA, R. R. **Propriedades químico-mineralógicas e cerâmicas de rochas da Formação Corumbataí: aplicação na diversificação de produtos**. Tese. UNESP Rio Claro, 2012.

ROCHA, R. R.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 54, p. 332–337, 2008.

RODRIGUES, R.; QUADROS, L. P. Mineralogia de argilas e teor de boro das formações paleozóicas da bacia do Paraná. **Congresso brasileiro de geologia**, Ouro Preto, v. 29, 1976, p. 351 – 379.

ROHN, R. **Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano do leste de Santa Catarina e do Paraná**. Tese. UNESP Rio Claro, 1994.

ROMERO, R. et al. Evidence by electron microscopy of weathering microsystems in soil formations developed from crystalline rocks. **Clay Minerals**, v. 27, p. 21-33, 1992.

ROVERI, C. D. **Petrologia aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro - SP) e produtos cerâmicos**. Tese. UNESP Rio Claro, 2010.

ROVERI, C. D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, (região de Piracicaba, SP) **Cerâmica Industrial**, São Paulo v. 53, p. 436–441, 2007.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared Methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 11–67.

RYAN, P.C.; HUERTAS, F.J.. The temporal evolution of pedogenic Fe–smectite to Fe–kaolin via interstratified kaolin–smectite in a moist tropical soil chronosequence. **Geoderma** 151, p. 1–15, 2009

SANFORD, R.M.; LANGE, F.W. Basin Study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, South Brazil. **AAPG Bull.**, Tulsa, v. 44, n. 8, 1960 p. 1316-1370,

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

SCHNEIDER, R. L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. **Congresso Brasileiro de Geologia**, Porto Alegre, v. 1, 1974, p. 41–65.

SHEPARD, F. P. Nomenclature based on sand silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 24, p. 151, 1954.

SHERWOOD, P. T.; RYLEY, M. D. An examination of cone-penetrometer methods for determining the liquid limit of soils. **Geotechnique**, v. 20, n. 2, p. 203-208, 1970.

SOARES, P. C. Elementos Estruturais da Parte Nordeste da Bacia do Paraná: Classificação e Gênese, **Congresso Brasileiro de Geologia**, Porto Alegre. 1974

SOUSA, M. O. L. **Caracterização estrutural do Domo de Pitanga**. Tese. UNESP Rio Claro, 1997.

SOUZA COSTA, D. M. N.; ZANARDO, A.; TORRES MORENO, M. M. Características químicas, mineralógicas e cerâmicas das argilas da mina Granusso, Cordeirópolis - SP, **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 22–26, 2007.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Thermal and structural characterization of Brazilian south-eastern kaolinitic clays. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 73, p. 293–305, 2003.

SOUZA, P. M. L. P. **Limite de Liquidez - Correlações e comparações entre os métodos de Fall cone e da concha de casagrande**. Dissertação. Universidade Nova de Lisboa, 2011.

ŠRODOŇ, J. EBERL, D.D. Illite. In BAILEY, S.W. (Ed.). **Reviews in Mineralogy**. Chantilly: Mineralogical Society of America, 1984, p. 495–544.

ŠRODOŇ, J. et al. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. **Clay Minerals**, v. 27, 137-42, 1992.

ŠRODOŇ, J. et al. Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 6, p. 514–528, 2001.

ŠRODOŇ, J. Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. **Clays and Clay Minerals**, v.26, p. 419–424, 1980.

ŠRODOŇ, J. et al. Direct high resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, 373-379, 1990.

STYRIAKOVÁ, I. et al. Bioleaching of clays and iron oxide coatings from quartz sands. **Applied Clay Science**, v. 61, p. 1–7, jun. 2012.

ŠUCHA, V. et al. Mixed layered illite/smectite: separation, identification, use. **Mineralia Slovaca**, v. 23, p. 267–274, 1991.

SUGUIO, K.; SOUSA, S. H. M. Restos de mesossaurídeos na Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo. **Acadêmia brasileira de ciências**, Rio de Janeiro, v. 57, n. 3, 1985, p. 339 – 347.

TAVARES, T. M. V. et al. Petrified Marattiales pinnae from the Lower Permian of North-Western Gondwana (Parnaíba Basin, Brazil). **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 201, p. 12–28, 2014.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. 2 ed. São Paulo: Editora Companhia Brasileira, 2009. 623 p.

TSIPURSKY, S. I.; DRITS, V. A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction. **Clay Minerals**, v. 19, p. 177–193, 1984.

VAIL, H; KOSTER, H.M. Expanding behavior, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2 : 1 layer-silicates studies by high-resolution images of transmission electron microscopy. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, 827-859, 1986.

VAILLANT, J. M. M. Cone de Penetração adaptado para determinação da plasticidade das argilas, Anais do 52º **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, p. 01-50, 2008.

VINCENZINI, P.; FIORI, C. Italian clays for the production of building material. Their characteristics and some technical properties. **Ceramurgia** 7, 119–134. 1976.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic-sediments. **Journal of Geology**, v. 30, 1922. 377 p.

ZALÁN, P. et al. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná, **Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia**, Curitiba, 1987.

ZANARDO, A. et al. Hidrotermalismo na Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na região de Rio Claro , estado de São Paulo – Brasil. **VII Congresso Ibérico de Geoquímica**, p. 1–6, 2011.

ZANARDO, A. **Pesquisa Geológica e de Matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças**. Livre Docência. UNESP Rio Claro, 2003.