

Caracterização da matéria-prima cerâmica da Mina Tabajara (Limeira, SP)

(Characterization of Tabajara Mine ceramic raw materials (Limeira, SP))

L. H. Godoy, M. M. T. Moreno, A. Zanardo

Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Av. 24 A 1515, Rio Claro, SP 13506-900

leticiahirata@gmail.com, mmoreno@rc.unesp.br, azanardo@rc.unesp.br

Resumo

O presente trabalho consiste no estudo das matérias-primas provenientes da Mina Tabajara (Limeira, SP), através da determinação das características químicas, físicas e mineralógicas, ensaios cerâmicos, métodos de controle, petrografia e influência do intemperismo, e em especial da mistura que vem sendo fornecida pela Mina para as indústrias da região. Esta foi elaborada a partir de tentativas e erros baseados na experiência dos ceramistas, o que despertou interesse no sentido de se averiguar os fatores que influenciam e/ou controlam seu comportamento. Individualmente as amostras representativas dos três níveis comercializados não apresentam resultados satisfatórios, ao contrário da mistura. Na mistura, os grãos mais grosseiros da amostra da porção do meio do perfil (L2; 20%) são acomodados na matriz formada pelo material da base (L1; 70%), e parte dos interstícios remanescentes são preenchidos por partículas da porção superior (L3; 10%), que é ligeiramente mais fina que a anterior, gerando peças cuja absorção de água é compatível com revestimentos do tipo BIII, a nível de laboratório. A partir da análise dos dados tem-se que a rocha fonte de sedimento juntamente com o ambiente deposicional possuem um papel importante na composição da mineralogia, granulometria e quimismo, que por sua vez relacionam-se diretamente com a capacidade de troca de cátions/ superfície específica e pH, e que todos esses fatores somados influenciam o grau de empacotamento dos grãos na conformação de peças cerâmicas, ocasionando mudanças tanto no grau de absorção de água como na resistência dos corpos de prova.

Palavras-chave: argilas, argilominerais, cerâmica vermelha, caracterização tecnológica.

Abstract

This work is based on the study of materials from Mina Tabajara (Limeira, S. Paulo), by determining the chemical, physical and mineralogical features, ceramic tests, control methods, petrography and weathering influence, and especially the mixture that has been provided by the Mine for the industries of the region. The mixture was elaborated from attempts based on experience, which sparked interest in order to verify the factors that influence and/or control the mixture. Individual samples that represents the three levels provide no satisfactory results, as opposed to the mixture. In the mixture, the coarser grains of the sample from the middle portion of the profile (L2; 20%) are accommodated in the matrix formed by the base material (L1; 70%), and part of the interstices are filled by the remaining particles of the superior portion (L3; 10%), which is slightly thinner than the previous one, creating pieces which water absorption is compatible with BIII products, in laboratory. Data analysis showed that the source rock of sediment along with depositional environment have an important role in the mineralogical composition, particle size and chemism, which in turn relate directly to the cation exchange capacity / specific surface and pH, and that all these factors together influence the degree of packing of the grains in the formation of ceramic pieces, resulting in changes of water absorption degree and in the pieces resistance.

Keywords: clay, clay minerals, red ceramic, technological characterization.

INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos e demanda crescente na produção de insumos pela indústria cerâmica na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP) exigem modificações no modelo existente de matéria prima cerâmica. Por outro lado, o alto custo do transporte tem levado algumas indústrias a pesquisar materiais em outras regiões visando a implantação de filiais, os quais podem diferir significativamente daqueles da Formação Corumbataí, que comumente são utilizadas no referido pólo. Além disso, o setor de cerâmica estrutural, atualmente, inicia mudanças com tecnologias modernas que demandam adaptação das matérias primas às novas condições

de produção, dessa forma, o conhecimento das mesmas é importante para produzir em maior quantidade e qualidade.

Nesse contexto, o trabalho desenvolvido tem por objetivo: aprofundar os conhecimentos sobre matérias-primas cerâmicas em uso, através da determinação das características químicas, físicas e mineralógicas, ensaios cerâmicos, métodos de controle, petrografia e influência do intemperismo em amostras da Mina Tabajara, que encontra-se próxima ao pólo cerâmico de Santa Gertrudes; auxiliar a diversificação de produtos e melhora da qualidade dos revestimentos produzidos pelo pólo cerâmico de Santa Gertrudes; confecção de novos produtos estruturais e melhora na qualidade dos produtos fabricados pela cerâmica estrutural; traçar a evolução

do ambiente diagenético de formação das matérias-primas da Mina Tabajara.

A Mina Tabajara (Limeira, S. Paulo), coordenadas UTM 7.507.335N/ 268.493E, está inserida no contexto geológico do Grupo Itararé, Permo-Carbonífero da Bacia do Paraná, como mostra a Fig. 1. A Bacia do Paraná é considerada uma bacia tipicamente intracratônica desenvolvida completamente sobre crosta continental [1], e está preenchida por aproximadamente 6.000 m de espessura de rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam do Neo-Ordoviciano ao Neo-Cretáceo [2].

Alguns autores [5-10] apresentam as rochas do Grupo Itararé como matéria-prima, comumente chamada de taguá, para cerâmica no estado de S. Paulo, citando entre outros os centros produtores de Tatuí-Sorocaba, Jundiaí, Itu-Campinas, Mogi Guaçu-Itapira, Santa Gertrudes-Cordeirópolis, Tambaú-Vargem Grande do Sul. Com destaque para os ritmitos (varvitos) extraídos no município de Itu, uma das tradicionais regiões produtoras de cerâmica vermelha do país e, no segmento de cerâmica branca, destaque para as fábricas de sanitários e de isoladores elétricos de Jundiaí e Campinas.

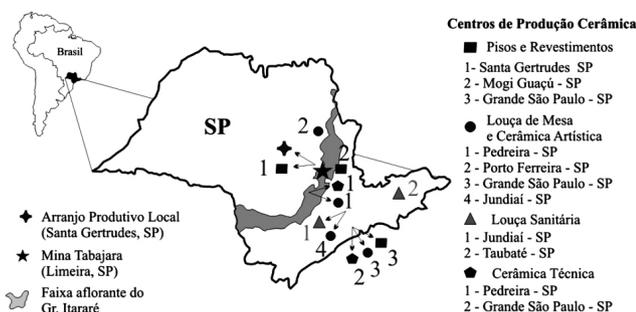


Figura 1: Mapa do estado de S. Paulo com a faixa aflorante de rochas do Grupo Itararé [3], a localização dos centros de produção cerâmica [4] e destaque para o ponto amostrado.

[Figure 1: Map of S. Paulo with the outcropping band of Group Itararé rocks [3], the location of the ceramic production centers [4] and the sampled point particularly.]

MÉTODOS

As amostras para este estudo foram coletadas nos níveis lavrados pela empresa para comercialização, sendo descritas suas particularidades com o intuito de correlacioná-las com os resultados de laboratório. Antes das amostras serem preparadas para os ensaios mediante secagem à temperatura de 60 °C em estufa, desagregação, quarteamento e moagem em moinho de martelo marca Servitec, com peneira 1 mm, foi determinada a umidade natural das mesmas. Visando obter a distribuição granulométrica das amostras, estas foram peneiradas via úmida, utilizando peneiras ABNT #100, #140, #200, #230, #270, #325, #400 e #500 (aberturas de 150 µm, 106 µm, 75 µm, 63 µm, 53 µm, 45 µm, 38 µm e 29 µm respectivamente). A fração menor que 29 µm foi assumida como toda a massa retida no fundo. Para a obtenção dos corpos de prova foi determinada a umidade das amostras em

balança de umidade (OHAUS), e depois desta ser corrigida para 8,5% as amostras foram granuladas fazendo-as passar por peneira de abertura de 2 mm, acondicionadas em sacos plásticos e estocadas por 24 h para homogeneização.

O pH foi determinado em água e cloreto de potássio (KCl), na proporção 1:5 (1 parte de amostra para 5 partes de água), as soluções foram agitadas durante uma hora e a leitura tomada depois de 60 s [11].

A determinação de carbono orgânico foi realizada seguindo a metodologia de Jackson [11] e a determinação da capacidade de troca de cátions/ superfície específica pela adsorção de azul de metileno [12].

As análises mineralógicas foram realizadas em difratômetro de raios X Siemens D5000, com radiação Cuka (1,542Å), filtro de Ni e velocidade 3°(2θ)/min. Foi feita análise na amostra total e fração menor que 2 µm, esta última na sua forma natural, tratada com etilenoglicol (caracterização dos argilominerais expansivos) e queima a 500 °C (observação de mudanças ocorridas como desidratação de esmectitas, desestruturação de caulinitas e identificação dos picos não afetados, entre outros).

As análises químicas dos elementos maiores foram realizadas pela *Acme Analytical Laboratories* no Canadá (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅), sendo que a perda ao fogo (LOI, Loss on ignition) foi medida por diferença de peso após calcinação a 1000 °C.

Os ensaios cerâmicos foram realizados baseados nas Normas ABNT 13818 e 15310 (Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio e Blocos para Cerâmica Estrutural - Especificação e Métodos de Ensaio, respectivamente). Os corpos-de-prova (CP) foram confeccionados em prensa hidráulica em moldes de 10 cm x 5 cm. As massas foram preparadas a partir das amostras puras e da mistura preparada em laboratório nas mesmas proporções que a fornecida pela Mina Tabajara (70% de material da base, L1; 20% da porção intermediária, L2 e 10% do topo, L3, da frente de lavra). Adotou-se o método de fixação de propriedades para comparação de outras variáveis de interesse (densidade ± 2 g/cm³ e umidade ± 8,5%, constantes).

Foram realizadas quatro queimas em forno de queima rápida nas temperaturas de 900 °C, 1030 °C, 1040 °C e 1050 °C. Os CP foram analisados quanto à densidade aparente após prensagem, secagem e queima, à retração linear após prensagem, secagem e queima, perda ao fogo, porosidade aparente, absorção de água e módulo de ruptura à flexão.

Para a confecção de gráficos e figuras foram utilizados: Origin v8, Microsoft Office, Minpet v2.02 e a Suíte de Aplicativos Gráficos Corel Draw X3. A interpretação dos difratogramas foi realizada no software X'Pert High Score Plus da Panalytical.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geologia, Mineralogia e Petrografia

A Mina Tabajara é constituída basicamente por siltitos argilosos e argilitos de coloração vermelha e, dependendo

do grau de alteração, passam por um alaranjado chegando até cores esbranquiçadas e acinzentadas (por lixiviação do Fe). O perfil esquemático com o modo de ocorrência dos diferentes tipos de materiais encontrados e respectivas mineralogias estão ilustrados na Fig. 2.

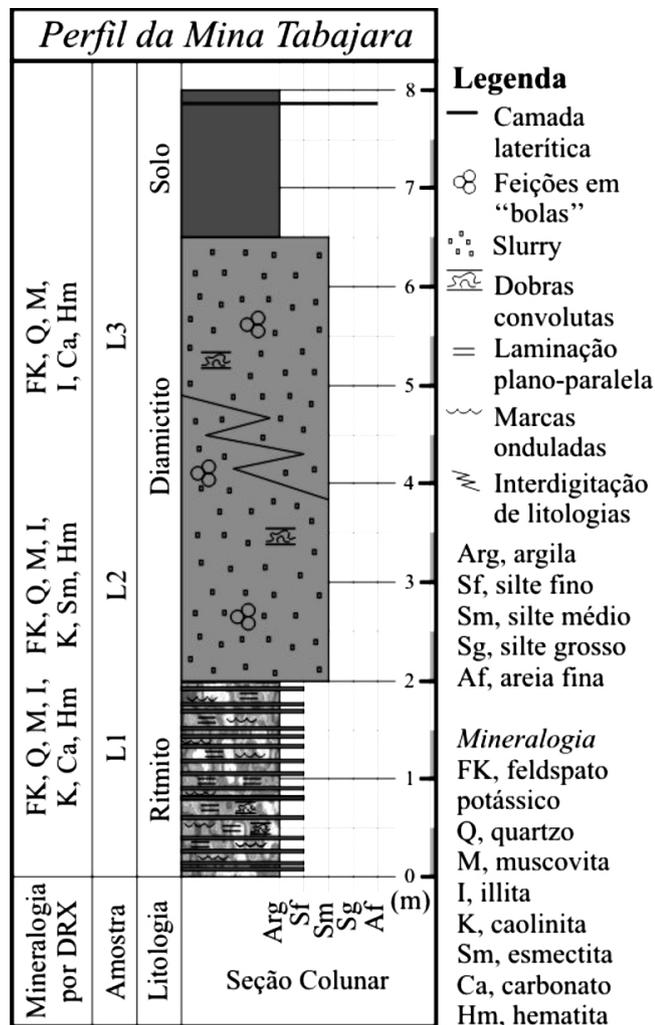


Figura 2: Perfil esquemático da Mina Tabajara e respectiva litologia, mineralogia obtida por difração de raios X, granulometria e estruturas sedimentares.

[Figure 2: Schematic profile of Tabajara Mine and the respective lithology, mineralogy obtained by X-ray diffraction, particle size distribution and sedimentary structures.]

De acordo com a análise mineralógica por difração de raios X, a amostra L1 é predominantemente composta de illita e quartzo (Fig. 3), apresentando ainda feldspato potássico (microclínio) e quantidades subordinadas de calcita, hematita e muscovita. Nas frações finas aparecem ainda picos de caolinita, sendo que na amostra mais alterada esses picos estão mais definidos sugerindo que esta é supérgena. Os picos 10Å e 5Å na amostra L1 estão mais definidos e simétricos sugerindo melhor cristalinidade e possivelmente maior quantidade de potássio intercamada, enquanto que na mais alterada estes picos mostram assimetria para valores maiores de distancia interplanar devido à alteração

que provoca a saída do K e entrada de água. A amostra L2 apresenta como composição básica illita e quartzo (Fig. 3). Em quantidades inferiores aparecem feldspato potássico (microclínio), hematita e caulinita. Observa-se ainda na fração fina a presença de esmectita (montmorillonita) e de estratificados irregulares com predominância de illita, indicada pela proximidade à esquerda do pico principal (I) e quando aquecida ocorre uma reestruturação, porém ainda irregular e não definida, possivelmente associada a unidades de brucita nas posições intercamada. Esta situação ocorre nas três amostras, sendo que em L2 a presença de unidades expansivas é significativa em relação às outras. Como será visto adiante, esta amostra apresenta granulometria mais grossa e a percolação de fluidos pode ter sido mais intensa fazendo com que a saída de potássio das posições intercamada fosse maior. A amostra L3 (Fig. 3) é composta por quartzo e illita/mica-muscovita, esta última observada no microscópio ótico. Em menor quantidade aparecem feldspato potássico (microclínio), calcita e hematita. O fato do microclínio aparecer na fração fina demonstra a presença de feldspato neoformado ou fragmentos do mesmo na fração argila e que pode ser explicado pelo tipo de processo de alteração à que a amostra foi submetida, no caso com predomínio de processos físicos sobre os químicos (quebra dos grãos de feldspato nas direções de clivagem). Observa-se também que na amostra total o pico das illitas é mais

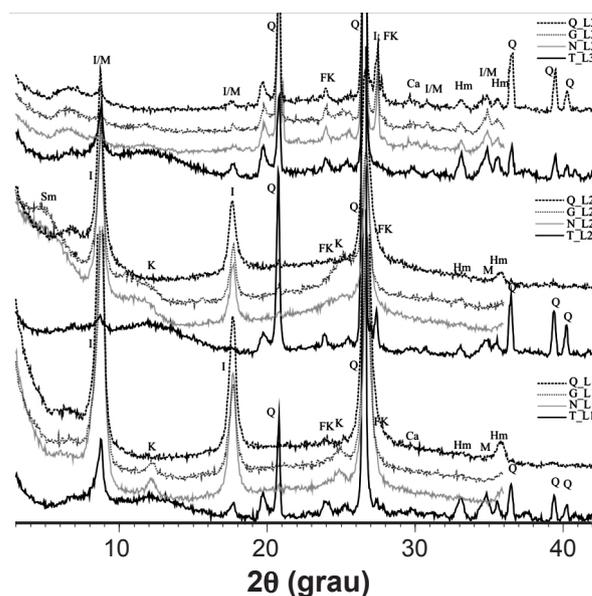


Figura 3: Difratomogramas, de baixo para cima respectivamente, das amostras L1, L2 e L3. Onde: T, amostra total; N, fração fina natural; G, fração fina glicolada; Q, fração fina queimada; I, illita/mica; K, caolinita; Q, quartzo; FK, feldspato potássico; Ca, carbonato (calcita); Hm, hematita; M, muscovita; Sm, esmectita; e *Reestruturação resultante do aquecimento da esmectita.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns, respectively from bottom to top, of samples L1, L2 and L3. T, total sample; N, natural fine fraction; G, glycol fine fraction; Q, burned fine fraction I, illite/mica; K, kaolinite; Q, quartz; FK, feldspar; Ca, carbonate (calcite); Hm, hematite; M, muscovite; Sm, smectite; and *Changes resulting from smectite heating.]

representativo, indicando que o tamanho médio dos cristais está na fração silte.

As amostras L1 e L3 apresentam distribuição granulométrica (de moagem) semelhante (Fig. 4), com teores de partículas menores que 29 μm de aproximadamente 95% e 99%, respectivamente, portanto, nestas amostras a fração predominante pode ser classificada como argila a silte fino. Já a amostra L2, diferente das outras, apresentou uma concentração de 41,24% de suas partículas na fração silte fino a grosso (menor que 53 μm e maior que 29 μm) (Fig. 4).

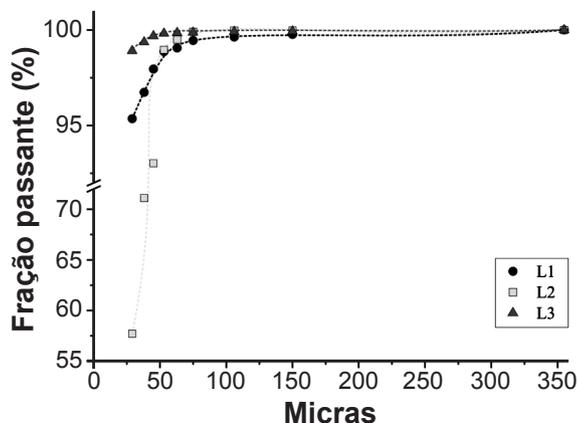


Figura 4: Distribuição granulométrica das amostras.
[Figure 4: Particle size distribution of samples.]

As frações silte médio a areia fina das amostras L1, L2 e L3 foram analisadas detalhadamente ao microscópio visando observar a presença de outros minerais que não foram detectados por DRX. Foram observados grãos de quartzo isolados e agregados argilosos. O teor de feldspato nas amostras é baixo e juntamente com o quartzo e agregados argilosos, estão frequentemente envolvidos por películas de óxidos e hidróxidos de ferro, que são responsáveis pela coloração vermelha das amostras. Os grãos de quartzo possuem formatos irregulares e inclusões de cristais prismáticos de rutilo, apatita e zircão. Em alguns cristais limpos pode-se observar a presença de inclusões fluidas bifásicas e inclusões fluidas organizadas em trilhas (Figs. 5a e 5b), que indicam rochas-fonte de origem magmática e metamórfica (temperatura moderada a alta). Estão presentes, embora que em pouca quantidade, grãos de microclínio e plagioclásio, muito pouco a pouco arredondados, bordas irregulares, chegando a apresentar localmente aspecto tabular devido à clivagem. Os agregados argilosos são constituídos por caulinita e illita/sericita (Figs. 5c e 5d) e a grande maioria está recoberta por hidróxidos de ferro. Os agregados levemente esverdeados, com relevo e birrefringência baixos foram identificados como caulinita. Já os agregados anedrais com bordas irregulares, relevo médio a ligeiramente alto e birrefringência alta foram identificados como illita/sericita. Aparecem ainda nas amostras clastos de biotita e de biotita parcialmente cloritizada, cristais de muscovita tabulares (na forma de palhetas) e de opacos (óxidos e hidróxidos de ferro), este último sob três formas, como grãos irregulares, agregados

pulverulentos e como películas recobrendo outros grãos. O formato irregular dos grãos indica pouco retrabalhamento, o que está de acordo com a gênese glacial atribuída à essas rochas, ou seja, fluxos de massa associados ao derretimento de geleiras. Petrograficamente, as amostras da Mina Tabajara são semelhantes, porém L2 e L3 se diferenciam da L1 quanto à quantidade de certos minerais na fração estudada. A amostra L2 possui maior quantidade de grãos de quartzo que, inclusive, apresentam-se recobertos por películas de óxidos e hidróxidos de ferro com mais frequência (Fig. 5d). Enquanto que a amostra L3 (Fig. 5e) se diferencia da L1 pela presença mais frequente de grãos de minerais opacos.

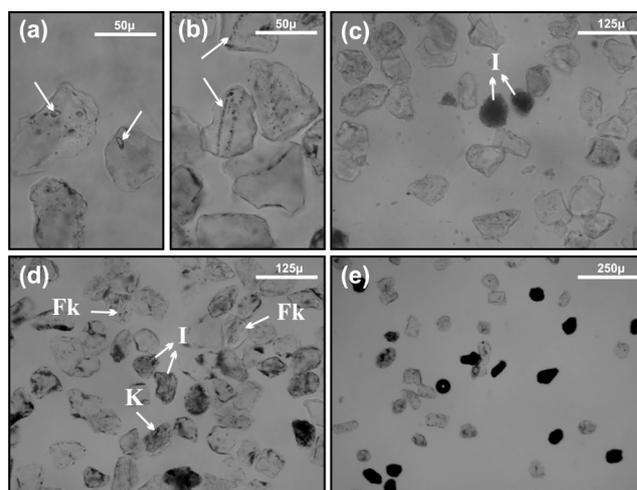


Figura 5: Fotomicrografias das amostras L1, L2 e L3, a polarizadores paralelos. (a) destaque para as inclusões fluidas bifásicas, presentes na amostra L1; (b) destaque para as inclusões fluidas organizadas em trilhas da amostra L2; (c) amostra L1, agregados argilosos (I, illita) e grãos de quartzo, que nesta amostra encontram-se mais "limpos", ou com menos películas de óxidos / hidróxidos de ferro; (d) amostra L2, grãos de quartzo, feldspato potássico (Fk), illita (I) e caulinita (K); (e) aspecto geral dos grãos da amostra L3, a qual apresenta maior quantidade relativa de opacos.

[Figure 5: Photomicrographs of L1, L2 and L3 samples, parallel polarizers. (a) highlights for the two-phase fluid inclusions present in L1 sample; (b) emphasis on fluid inclusions organized in tracks, L2 sample; (c) L1 sample, clay aggregates (I, illite) and quartz grains, which in this sample are more "clean" or with less films of iron oxides / hydroxides; (d) L2 sample, quartz, feldspar (Fk), illite (I) and kaolinite (K); (e) general appearance of L3 sample, which has a higher relative amount of opaque.]

Litoquímica

As análises dos elementos maiores (Tabela I) incluem outras duas amostras correlacionadas com os níveis inferiores (L1 e L2) em estados mais avançados de alteração e que não estavam sendo lavrados no momento da coleta, permitindo assim analisar a influência do intemperismo nas mesmas. Conforme é observado nos diagramas do tipo Hacker (Fig. 6), entre os óxidos mais abundantes (SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O e MgO) somente o SiO_2 apresenta tendência negativa, ou seja, redução com o aumento do teor do alumínio. Estes valores são maiores para as amostras L2 e L2ALT, confirmando o

Tabela I - Análises químicas de elementos maiores.
[Table I - Chemical analysis of major elements.]

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI	Soma
L1	61,89	15,61	8,91	0,98	4,35	0,07	1,66	0,05	0,14	0,11	0,015	6,0	99,79
L1ALT	69,10	14,65	3,96	0,77	3,15	0,06	1,11	0,02	0,07	0,13	0,010	6,8	99,83
L2	76,61	11,38	2,78	0,58	2,60	0,15	0,69	0,03	0,05	0,09	0,013	4,8	99,77
L2ALT	74,79	9,44	6,01	0,61	2,28	0,07	0,59	0,06	0,02	0,17	0,018	5,8	99,86
L3	59,55	16,95	8,39	0,82	3,81	0,06	1,59	0,04	0,04	0,12	0,014	8,4	99,78

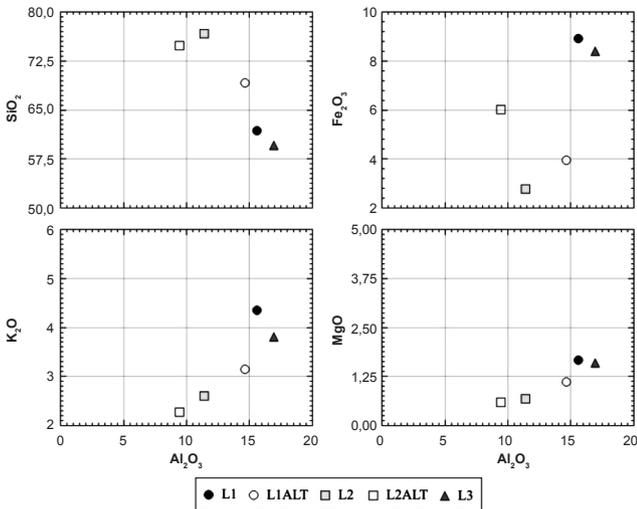


Figura 6: Diagramas do tipo Hacker, com os óxidos mais abundantes versus Al₂O₃.
[Figure 6: Hacker-type diagrams, with the most abundant oxides vs. Al₂O₃.]

caráter mais arenoso destas. Os valores baixos dos outros elementos, principalmente Na₂O e CaO são causados pelos processos de alteração atuantes no local, pois esses óxidos são os primeiros a serem removidos pelo intemperismo.

Os óxidos de ferro, manganês e titânio vão concentrando no perfil como películas ou agregados finos. Já o potássio está relacionado principalmente à presença de feldspato potássico, illita e muscovita, sendo que sua concentração aumenta devido à remoção de outros minerais mais sensíveis ao intemperismo.

Afim de se tecer considerações a respeito do comportamento das amostras estudadas frente ao intemperismo, foi utilizado o diagrama (Na₂O+CaO)-Al₂O₃-K₂O (Fig. 7) [13, 14]. O trend observado no gráfico representa os últimos estágios de intemperismo (degradação) do feldspato potássico, uma vez que os elementos mais móveis se encontram em baixa concentração, confirmando os aspectos vistos em campo, onde as rochas foram classificadas de acordo com o grau de alteração. As amostras ficam aglutinadas em um campo distante do eixo (CaO+Na₂O), portanto na região de menor concentração destes óxidos, como evidência da fácil movimentação dos mesmos. Entre estas amostras a L1, da base, é a menos alterada. Já outras amostras permanecem aglutinadas em um estágio mais avançado de intemperismo.

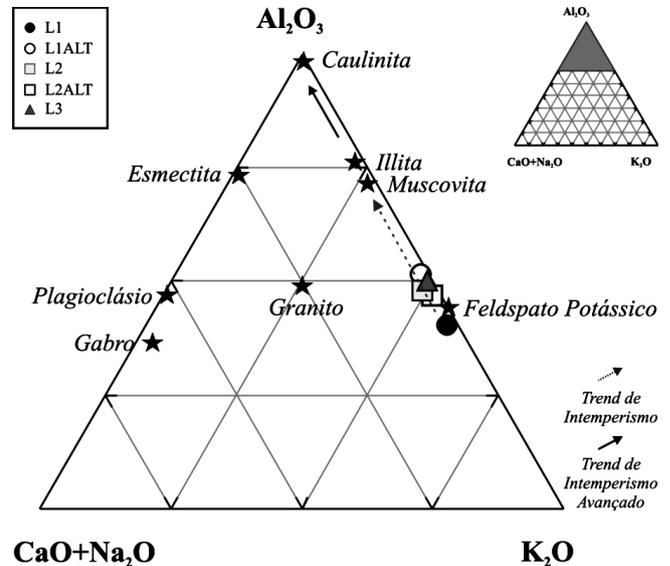


Figura 7: Diagrama (Na₂O+CaO)-Al₂O₃-K₂O mostrando trends de intemperismo.
[Figure 7: (Na₂O+CaO)-Al₂O₃-K₂O diagram, showing the weathering trends.]

Ensaio físicos e químicos

As análises de umidade natural (Un), carbono orgânico (C.O.), capacidade de troca de cátions (CTC) e superfície específica (S.E.) das amostras submetidas a ensaios cerâmicos são mostradas na Tabela II.

As amostras L1 e L3 apresentam os maiores teores de umidade natural (medida de umidade após coleta em campo), sendo que as duas apresentam granulometria mais fina (Fig. 4) e observando o difratograma (amostra total) as

Tabela II - Resultados de umidade natural (Un, %), carbono orgânico (C.O., %), capacidade de troca de cátions (C.T.C., meq/100 g) e superfície específica (S.E., m²/g).
[Table II - Results of natural humidity (N h., %), organic carbon (O.C., %), cation exchange capacity (C.E.C., meq/100 g) and specific surface (S.S., m²/g).]

Amostra	Un	C.T.C.	S.E.	C.O.
L1	19,43	12,8	30,2	0,11
L2	5,06	7,8	20,2	0,15
L3	10,97	14,9	38,7	0,15

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

[Table III - Results for the pH measurements, which were performed using osmosis water with a pH between 5.3 and 5.5.]

Amostra	pH		[H ⁺]	
	susp/H ₂ O	susp/KCl	H ₂ O	KCl
L1	6,36	4,54	0,46.10 ⁻⁵	2,88.10 ⁻⁵
L1ALT	5,66	3,94	0,28.10 ⁻⁵	11,5.10 ⁻⁵
L2	5,46	3,85	0,15.10 ⁻⁵	14,1.10 ⁻⁵
L2ALT	4,99	3,85	0,52.10 ⁻⁵	14,1.10 ⁻⁵
L3	4,98	3,75	0,55.10 ⁻⁵	17,8.10 ⁻⁵

concentrações relativas dos minerais são semelhantes qualitativa e quantitativa (Fig. 3). Apesar de ter granulometria ligeiramente maior que L3, a amostra L1 encontrava-se em local onde o solo estava saturado, por isso seu alto valor de umidade natural. A umidade de L2 está de acordo com a granulometria mais grossa mostrando menor C.T.C. e S.E.

A porcentagem de carbono orgânico (C.O.) permanece abaixo de 0,2% para todas as amostras e quando a concentração de matéria orgânica supera teores de 0,4% em rochas ílíticas podem ser gerados defeitos (“verrugas” e coração negro) na fabricação de peças cerâmicas [15, 16], devido à dificuldade de saída de gases no processo de queima (rápida e monoqueima) onde o vidrado impede a saída dos mesmos. O fato da amostra L3 apresentar uma capacidade de troca de cátions ligeiramente maior que a da amostra L1 pode estar relacionado ao valor do pH, visto que a quantidade de íons H⁺ em solução em L3, é maior (pH mais ácido), fato que ocorre devido à amostra L1 ser ligeiramente mais grossa e possuir uma quantidade maior de quartzo. Nas análises de solos comumente são adotadas, pelos pedólogos, as medidas de pH em água e KCl e estudado a variação do pH nessas soluções, pois o pH medido em água, não leva em conta todos os íons que são fixados pelos complexos de argila e matéria orgânica através da capacidade de troca [17]. Assim, os resultados de pH e [H⁺] em água e KCl podem ser observados na Tabela III.

De acordo com a nomenclatura de 1992 da French Référentiel Pédologique [17] as amostras de estudo podem ser classificadas como ácidas (L2ALT e L3) e fracamente ácidas (L1, L1ALT e L2), quando o pH é medido em água. Já quando as medidas são tomadas em KCl, as amostras são muito ácidas (L1ALT, L2, L2ALT e L3) e ácida (L1).

Analisando as medidas de pH das amostras menos alteradas e empilhando os dados no perfil, tem-se que a amostra L1, da base do perfil, possui valores fracamente ácidos a ácidos, seguida por L2 e L3 com valores ácidos a muito ácidos. O aumento de acidez em direção ao topo do perfil indica que a percolação de água superficial tem um papel importante durante a alteração influenciando inclusive os valores de pH.

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

Nota-se ainda a ligação entre o pH e a sua influência no processo de floculação das amostras. As amostras L1 e L1ALT não flocularam rapidamente quando misturadas com água, ao contrário das outras, o que está relacionado à menor quantidade de cargas positivas adsorvidas pelas partículas, as quais são liberadas quando colocadas em suspensão aquosa (pH menos ácido).

Caracterização cerâmica

Os ensaios cerâmicos foram realizados utilizando-se 5 corpos de prova, visando a representação de resultados através de média aritmética. Para os ensaios foram selecionadas as amostras puras (L1, L2 e L3) e a mistura (LM; 70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3) adotada na Mina. Depois de queimados a quatro temperaturas diferentes, os corpos-de-prova foram analisados quanto à densidade após a queima (Dq), perda ao fogo (P.F.), retração linear de queima (R.L.Q.), porosidade aparente (P.A.), absorção de água (A.A.) e quanto ao módulo de ruptura à flexão (M.R.F.). Os dados encontram-se sintetizados na Tabela IV.

A distribuição granulométrica (Fig. 4) influenciou diretamente o empacotamento dos grãos, quando da prensagem dos corpos-de-prova. No caso dos que foram confeccionados a partir das amostras L1 e L3, foi necessária uma pressão menor que para os da L2, visando obter uma densidade em torno de 2 g/cm³. A distribuição granulométrica em uma faixa de tamanho mais fino permite maior número de contatos entre as partículas e, portanto, maior superfície específica (Tabela II), resultando em uma melhor reatividade e menor porosidade aparente. Na amostra L2 os grãos se distribuem em duas frações distintas (silte e argila), sendo que a fração mais grossa pode ser dividida em outras três frações (silte fino, médio e grosso). Por apresentar esses grãos mais grossos e uma quantidade insuficiente de grãos finos para preencher os interstícios, a capacidade de troca de cátions e a superfície específica diminuem, a porosidade aparente aumenta e a reatividade diminui, dificultando o empacotamento dos grãos. Outro fator que deve ser levado em consideração é a presença de grãos de quartzo (Figs. 3 e 5), cujo empacotamento deixa vazios que não são preenchidos por partículas finas reduzindo a reatividade, resultando, portanto, em peças com maior absorção de água e menor resistência à flexão.

Durante a sinterização com o aumento da temperatura verificou-se a diminuição da absorção de água e o aumento da retração linear de queima, em proporções mais ou menos parecidas, conforme pode ser observado na Fig. 8.

Os valores de absorção de água para a temperatura de queima de 900 °C (cerâmica estrutural) ficaram abaixo do limite máximo admissível para bloco, de 20%, definido na Norma NBR 15310 – Anexo D [18]. Já os valores de absorção

Tabela IV - Resultados (média e desvio padrão) dos ensaios a diversas temperaturas de queima.
 [Table IV - Results (average and standard deviation) of tests at various firing temperatures.]

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

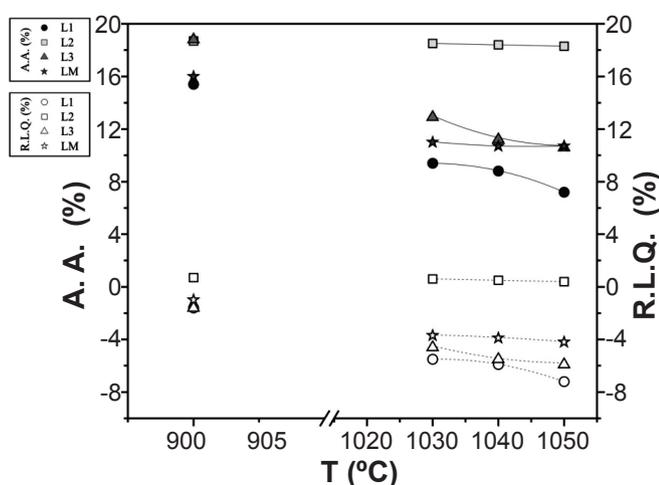


Figura 8: Curvas de gresificação das massas.
 [Figure 8: Vitrification curves of the masses.]

de água para as temperaturas de 1030 °C, 1040 °C e 1050 °C (cerâmica de revestimento) ficaram entre 7% e 19%. As massas provenientes de L2, L3 e LM apresentaram valores maiores que 10%, podendo ser classificadas como revestimento do tipo BIII (poroso) e as da amostra L1, com valores entre 6 e

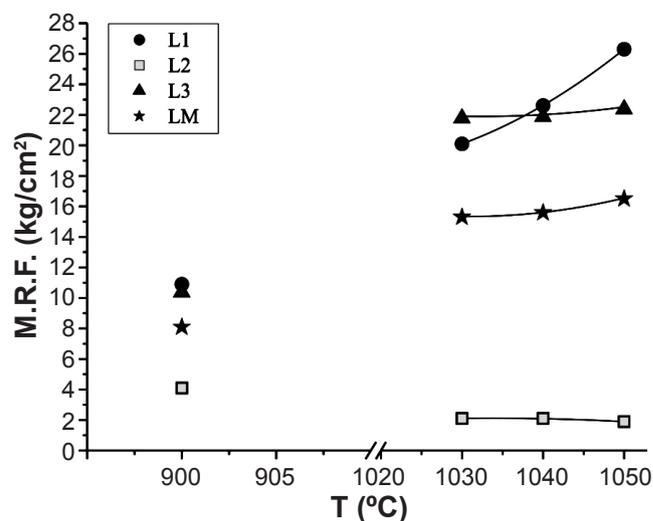


Figura 9: Módulo de ruptura à flexão versus temperatura.
 [Figure 9: Modulus of rupture vs. temperature.]

10%, como do tipo BIIb (semi-poroso) segundo a Norma NBR 13818 – Anexo B [19]. Os maiores valores de retração linear de queima são atribuídos às amostras L1 e L3, sendo que dois corpos-de-prova da amostra L1 apresentaram trincas depois

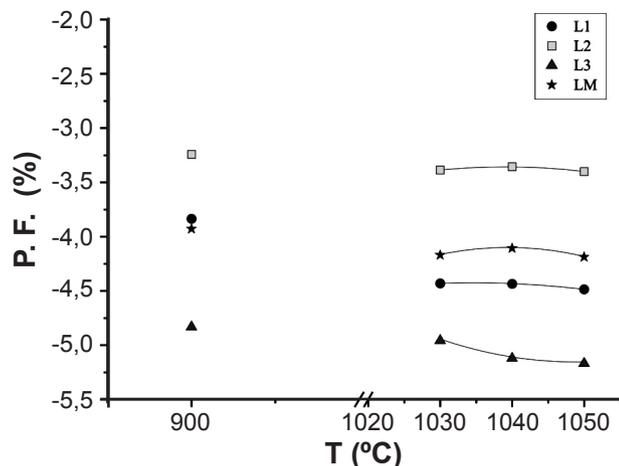


Figura 10: Valores de perda ao fogo versus temperatura.
 [Figure 10: Loss on ignition values vs. temperature.]

de queimadas à temperatura de 1050 °C, provavelmente em função do resfriamento, onde a transformação de quartzo beta para alfa pode ter influenciado este comportamento. Estas duas amostras mostraram semelhanças na granulometria fina e na composição mineralógica (Figs. 3 e 4). A amostra L2 apresentou ligeira expansão em todas as temperaturas, devido a sua granulação (maior) e principalmente à composição, pois o maior conteúdo de quartzo contribui para a dilatação durante a queima, não retornando completamente quando os corpos de prova esfriam. Essa expansão diminui conforme há o aumento da temperatura, pela entrada de outros mecanismos de sinterização, como formação de fase fluida.

Na temperatura de queima de 900 °C os valores de carga de ruptura para as amostras L1, L3 e LM estão acima de 100 kgf, ficando dentro dos padrões para cerâmica estrutural segundo a Norma NBR 15310 – Anexo C [18]. Já os valores da amostra L2 ficam abaixo do padrão, apresentando em média 64 kgf. Os valores de carga de ruptura para as temperaturas de 1030 °C, 1040 °C e 1050 °C (cerâmica de revestimento) das amostras L1, L3 e LM ficam dentro do padrão do tipo BIII (≥ 60 kgf) de acordo com a Norma NBR 13818 – Anexo C [19], com valores entre 78 e 485 kgf.

Como se pode observar na Fig. 10, a perda ao fogo ocorre em 900 °C e, considerando o erro analítico (Tabela IV), nas temperaturas de 1030 °C, 1040 °C e 1050 °C os valores permanecem constantes, não havendo praticamente mais perda à essas temperaturas.

CONCLUSÕES

Os ensaios cerâmicos mostram que as amostras L1 e L3 são as que apresentam os mais altos valores de retração linear de queima a altas temperaturas (1050 °C) e alguns de seus corpos-de-prova apresentaram defeitos sob a forma de trincas e deformações (curvatura). Portanto, as massas puras dessas amostras podem não ser viáveis como matéria-prima principal na fabricação de peças cerâmicas, em especial as de revestimento, cujo processo de queima envolve temperaturas mais altas. Os testes cerâmicos realizados com a amostra

L2 não apresentam um desempenho satisfatório quanto ao empacotamento dos grãos, devido principalmente à maior quantidade de quartzo e feldspato potássico que funcionam como estruturantes, reduzindo a reatividade do material. Como resultado foram obtidas peças com baixa capacidade de suportar esforços e alta absorção de água. Os resultados dos ensaios com a massa da mistura (LM) mostram que a formulação utilizada (70% de L1, 20% de L2 e 10% de L3) tem potencial para ser utilizada tanto na cerâmica estrutural (blocos) como na cerâmica de revestimento. Os valores de absorção de água (grupo BIII) e módulo de ruptura à flexão da mistura ficam dentro dos padrões das normas ABNT adotadas. Esta mistura já vem sendo usada nas indústrias da região para compor massa com o objetivo de dar plasticidade às mesmas, e com o controle adequado da matéria-prima (granulometria e composição principalmente), esta pode vir a ser otimizada a nível industrial, por exemplo para a produção de peças cerâmicas, em especial rústicas (como lajotas) devido a sua coloração avermelhada. A matéria prima dos níveis individuais também pode ser combinada com outros materiais escolhidos adequadamente, de acordo com a finalidade, por exemplo, introduzindo materiais com maior teor de elementos alcalinos, que podem ser liberados dentro da faixa das temperaturas de queima melhorando portanto a sinterização, e/ou controlando a distribuição granulométrica da mistura. As amostras L1 e L3 que possuem distribuição granulométrica com predomínio de grãos finos, valores de capacidade de troca de cátions e superfície específica maiores e maior quantidade de elementos alcalinos, possuem papel importante na mistura, no sentido de melhorar o empacotamento dos grãos, diminuir a porosidade aparente e aumentar a reatividade. A amostra L2 (20%) fornece grãos mais grossos que são acomodados na matriz de L1 (70%), parte dos interstícios remanescentes são preenchidos por L3 (10%), que é ligeiramente mais fina que a anterior, e nestas proporções geram peças cuja absorção de água é compatível com revestimentos do tipo BIII. A partir da análise dos dados tem-se que a rocha fonte de sedimento juntamente com o ambiente deposicional possuem um papel importante na composição da mineralogia, granulometria e quimismo, que por sua vez relacionam-se diretamente com a capacidade de troca de cátions/ superfície específica e pH, e que todos esses fatores somados influenciam o grau de empacotamento dos grãos na conformação de peças cerâmicas, ocasionando mudanças tanto no grau de absorção de água como na resistência dos corpos de prova (módulo de ruptura à flexão). Infere-se que a separação adequada dos níveis na frente de lavra e controle durante o avanço da extração é importante para fins de composição das massas para produtos cerâmicos, uma vez que as características citadas acima podem apresentar variações muito grandes e resultar em perdas em todas as etapas subsequentes nas indústrias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Proc. 132755/2009-2) e à FAPESP – Fundação de Amparo à

Pesquisa do Estado de S. Paulo (Proc. 2009/12616-0) pelo suporte financeiro e por incentivar o conhecimento científico.

REFERÊNCIAS

- [1] E. J. Milani, *Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, S Brazil*, in M. J. De Wit, I. D. Ransome (Eds.), *Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern África, Balkema* (1992) 101-108.
- [2] V. J. Fúlfaro, A. Bjornberg, *Solos do Interior de S. Paulo*, Ed. EDUSP, S. Paulo, SP (1983) 1-39.
- [3] M. R. B. Borghetti, J. R. Borghetti, E. F. R. Filho, *Aquifero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul*, Fundação Roberto Marinho/Itaipu Binacional (2004).
- [4] IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo, *Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP*, (Rel. IPT 64.402), IPT/SCTDET (2002) 1-92.
- [5] S. Cosin, H. S. Santos, P. S. Santos, *Anais do 37º Congresso Bras. Cerâmica*, **1** (1993) 207-215.
- [6] S. Cosin, P. S. Santos, *Anais do 38º Congresso Bras. Cerâmica*, **1** (1994) 288-291.
- [7] I. S. C. Mello, M. Cabral Junior, J. F. M. Motta, G. Cuchierato, *Atas do 5º Simpósio de Geologia do Sudeste*, Sociedade Brasileira de Geologia, Rio de Janeiro, RJ (1997) 445-446.
- [8] J. C. Gonçalves, Tese Dr., IGCE/UNESP, Rio Claro, SP (2000) 154p.
- [9] M. Cabral Junior, J. F. M. Motta, I. S. C. Mello, L. C. Tanno, A. Sintoni, E. D. Salvador, L. A. Chieregatti, *Geociências* **20**, 1 (2001) 105.
- [10] E. S. Bernardes, Diss. Mestrado, IGCE/UNESP, Rio Claro, SP (2001) 69p.
- [11] M. L. Jackson, *Soil Chemical Analysis*, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs (1967) 10-498.
- [12] T. J. Chen, P. Souza Santos, H. C. Ferreira, A. R. Zandonadi, S. F. Calil, L. V. Campos, *Cerâmica* **20**, 79 (1974) 305.
- [13] H. W. Nesbit, G. M. Young, *Geochim. Cosmochim.* **48** (1984) 1523.
- [14] H. W. Nesbit, G. M. Young, *F. Geol.* **97** (1989) 129.
- [15] R. R. Rocha, Diss. Mestrado, IGCE/UNESP, Rio Claro, SP (2007) 100p.
- [16] C. D. Roveri, Tese Dr., IGCE/UNESP, Rio Claro, SP (2010) 200p.
- [17] D. Baize, *Soil science analyses: a guide to current use*, John Wiley & Sons Ltd., Inglaterra (1993) 1-192.
- [18] ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15310: *Blocos para Cerâmica Estrutural - Especificação e Métodos de Ensaio*, Rio de Janeiro, RJ (1997).
- [19] ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13818: *Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio*, Rio de Janeiro, RJ (1997). (Rec. 30/01/2011, Rev. 21/02/2011, Ac. 28/02/2011)