

Reologia de diferentes litotipos da Formação Corumbataí

A.C.A.Prado¹, C.D. Roveri¹, A.Zanardo², M.M.T. Moreno², J.F.M.Motta³ & A.P.Menegazzo⁴

1 Pós-graduação em Geologia Regional - IGCE - UNESP, Av. 24A, 1515, Rio Claro-SP, acaprado@gmail.com

2 Departamento de Petrologia e Metalogenia – IGCE - UNESP, Av. 24A, 1515, Rio Claro-SP, azanardo@rc.unesp.br

3 Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária, São Paulo-SP, jfmotta@ipt.br

4 CITEC – CCB, Santa Gertrudes-SP, R. Nossa Senhora do Carmo, 96, Santa Gertrudes-SP, anapaula.ccb@terra.com.br

Abstract Extracted materials of the Corumbataí Formation are the raw material of Santa Gertrude's ceramic tiles industries. The used process of milling for the great majority of the industries is dry; however the milling wet leads to a bigger control of the properties of the finish item. Compositional variations occur mainly in the vertical direction and more uncommon in the horizontal direction. This work characterized the rheological properties of different lithotypes of the Corumbataí Formation and correlated these results with its composition. The lithotypes of the base are predominantly composites for illite, feldspar, quartz, hematite, interstratified, and formed by illite and esmectite or chlorite and esmectite. The lithotypes of the top beyond these minerals can present interstratified, carbonates, vermiculite and with this last one. Of studied group of benches, the lithotypes most basal of the formation deflocculated very well, almost not needing to add deflocculant. The majority of the lithotypes of the top deflocculated, however the ideal amount of deflocculant is superior to the added ones to the samples of the base. Viscosities found in the ideal points of deflocculation are compatible with the usual values in the industry. A sample collected in the top of the mine with evidences signals of intemperism did not deflocculated. The maximum amount of solids in the suspension is 66% for the lithotypes of the top of the formation. Clays of the base presents characteristics of aging of the suspension. The increase of the time of milling in 5 minutes increases viscosity in 0.1 Pa.s.

Palavras-chave: Argilas vermelhas, defloculação, placas cerâmicas para revestimento, Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, composição químico-mineralógica.

INTRODUÇÃO A Formação Corumbataí é um dos depósitos sedimentares da Bacia do Paraná e sua idade é permiana (Fig. 1). As principais fases minerais que compõem as argilas dessa formação em ordem decrescente de abundância são: illita, quartzo, feldspatos alcalinos, hematita, carbonatos (calcita e dolomita), cloritas, filosilicatos interestratificados, montmorillonitas, restos fósseis, biotita, muscovita, oxi-hidróxidos de ferro, analcima e caulinita (muito pouco observada) (Zanardo *et al.* 2006). Variações composicionais são evidentes, principalmente na direção vertical, ocorrendo diferenças de comportamento entre os materiais das minas do topo e da base da formação (Roveri *et al.* 2006). O material dessa formação é a principal matéria-prima do maior pólo produtor de placas cerâmicas para revestimentos localizado na região de Santa Gertrudes (SP).

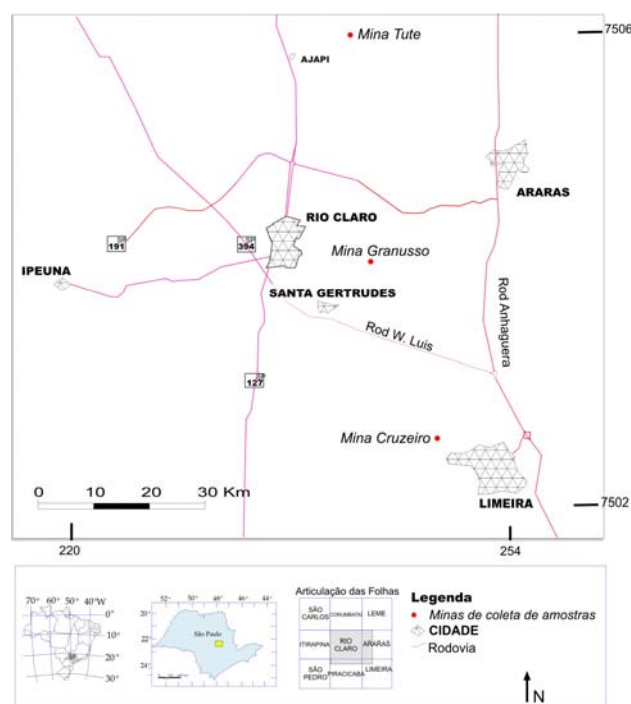


Figura 1. Localização da região onde aflora a Formação Corumbataí com destaque para as minas de coleta de amostras (modificado de Christofoletti 2003)

A moagem é a etapa inicial dentro da fábrica na produção de revestimento cerâmico. Basicamente, a moagem reduz os tamanhos das partículas e homogeneiza os diversos materiais presentes na massa cerâmica. A grande maioria das fábricas do pólo de Santa Gertrudes mói as argilas pelo processo a seco. Porém, a moagem a úmido é mais eficaz em reduzir o tamanho das partículas e, a posterior secagem por spray-drier gera um pó que preenche o molde mais eficazmente do que os pós obtidos por moagem a seco, isto se reflete em resistências mecânicas a seco maiores, intervalos de queima mais amplos com temperaturas menores e menor susceptibilidade à deformação pirolástica, caso as propriedades das peças cruas sejam iguais (Amorós *et al.* 1988, Amorós *et al.* 1990). Mas, entre os ceramistas do pólo existia a idéia de que as argilas da Formação Corumbataí não defloculavam, devido aos resultados dos primeiros ensaios realizados nas indústrias, provavelmente porque utilizaram argilas do topo da Formação (material muito alterado). Em estudos mais recentes, argilas mais sãs deflocularam muito bem (Thomazella *et al.* 2000, Prado *et al.* 2006, Roveri & Zanardo 2003, Coutinho Júnior 2005).

O comportamento reológico de diversos litotipos da Formação Corumbataí foram estudados neste trabalho, correlacionando a reologia com as composições químico-mineralógicas desses.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL Cinco amostras de uma mina, denominada Tute, locada nos níveis do topo da Formação Corumbataí foram coletadas. Outras cinco foram coletadas em minas que exploram a base da formação: duas amostras argilosas da mina Granusso e três da Cruzeiro.

As amostras Roxo Maciço (GRM) e Variegada (GV) foram coletadas na mina Granunssso; a primeira, GRM, está na base da mina, logo acima dessa encontra-se o nível onde foi coletada a amostra GV. As amostras da mina Cruzeiro pertencem a uma mesma bancada, porém observa-se diferenças de granulometria, cor e diagênese entre elas, essas foram denominadas de CR, CO e CV. Um levantamento da seção colunar da mina Tute foi realizado em sua principal frente de lavra, essa trabalha em um sistema de quatro bancadas, dentro das cinco amostras: quatro são referentes a cada uma das bancadas, TB1, TB2, TB3 e TB4 e uma proveniente do beneficiamento da matéria-prima (após britagem primária e secundária), denominada amostra TPátio.

A porcentagem dos óxidos dos elementos químicos maiores foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X. As argilas foram analisadas mineralogicamente em espectrômetro de difração de

raios X. O teor de carbono orgânico das amostras foi determinado.

A barbotina foi preparada com 34% de água deionizada e 66% em peso de argila (densidade igual $1,70\text{g/cm}^3$). Essa mistura foi homogeneizada e moída por 4 minutos em moinho periquito. As viscosidades foram medidas em viscosímetro Brookfield variando a quantidade do defloculante (silicato de sódio); a temperatura e o pH também foram controlados. Os percentuais de defloculantes ideais foram determinados.

Como ensaios adicionais, a concentração máxima de sólidos e a variação da viscosidade com o tempo de moagem (distribuição granulométrica) foram testadas nas amostras da mina Tute; já a variação da viscosidade da barbotina com o passar do tempo após o preparo foi medida nas argilas das minas Granusso e Cruzeiro.

RESULTADOS O contato concordante da Fm. Corumbataí com a formação inferior (Fm. Irati) está exposto na mina Cruzeiro, os litotipos coletados para este estudo nessa mina estão localizados a aproximadamente 10 metros desse contato. A mina Granusso apresenta uma bancada de 22 m e também explora os litotipos basais da formação. A Fig. 2 esquematiza a distribuição dessas amostras e das amostras advindas da mina Tute, pertencentes ao topo da Fm. Corumbataí. A análise de campo de TB4 demonstra sinais evidentes de alteração, com nítida lixiviação de carbonatos.

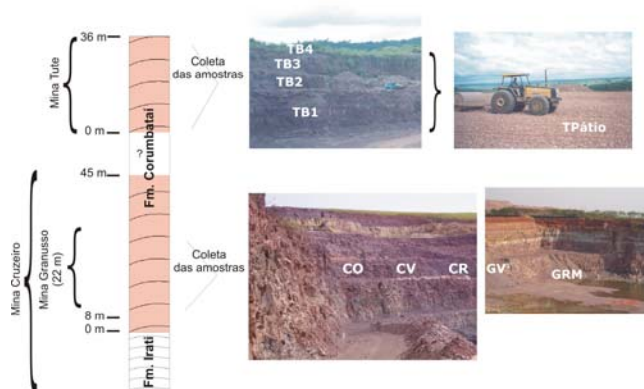


Figura 2. Esquema da coluna estratigráfica da Fm. Corumbataí, com as posições sem escala de coleta de amostra

Caracterização química-mineralógica e reológica Os resultados da análise química estão descritos na Tabela 1, assim como teor de carbono orgânico. Os minerais identificados na difração de raios X e, seus teores relativos, foram relacionados na tabela 2.

A análise química permite dividir as amostras em dois grandes grupos: as advindas da mina Tute que



apresentam altos teores de perda ao fogo, CaO e MgO e as da mina Cruzeiro e Granusso que apresenta percentuais de óxidos geralmente encontrados nos litotipos não carbonáticos da Fm. Corumbataí (67-69% de SiO₂, 13-14% de Al₂O₃, 4-6% de Fe₂O₃, 2-3% de Na₂O e 2-4% de K₂O).

Os teores de SiO₂ das amostras TB1, TB2 e TB3 são equivalentes, TPátio apresenta um teor intermediário e TB4 apresenta um teor parecido com as amostras do segundo grupo. TB3 se destaca pelos mais altos percentuais de PF e cálcio. Os maiores teores dos óxidos de ferro, alumínio e potássio da bancada mais basal, TB1, indicam uma maior quantidade de illita. O mais alto teor de SiO₂ de TB4 é devido à forte lixiviação sofrida, essa se localiza na

porção superior da mina, onde o material mostra-se afetado pelo intemperismo, que grada para o topo. Os percentuais dos elementos químicos maiores de TPátio são aproximadamente uma média entre os valores das outras quatro bancadas.

Comparando as amostras do segundo grupo, percebe-se que a ordem decrescente da porcentagem de SiO₂ é CV, GV, CR, GRM e CO. E, ao contrário, essa mesma ordem é crescente para o percentual de Al₂O₃. O que sugere que as amostras CO, GRM e CR contêm mais argilominerais do que as amostras GV e CV que por sua vez, contêm mais quartzo. A amostra CV é que possui maior quantidade de Na₂O, GV maior K₂O e, CO maior óxido de cálcio.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)											Carbono Orgânico
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
CR	2,69	68,18	14,20	5,31	0,61	0,06	0,72	1,88	2,66	3,59	0,20	840
CO	3,04	67,47	14,40	5,04	0,65	0,10	1,15	1,90	2,69	3,33	0,24	1340
CV	2,27	69,28	13,97	5,45	0,54	0,02	0,45	1,64	3,11	3,22	0,11	790
GV	3,58	68,18	14,08	4,81	0,65	0,03	0,64	1,88	2,29	3,71	0,20	1750
GRM	2,90	67,86	14,39	5,21	0,63	0,03	0,62	1,97	2,63	3,55	0,19	1440
TB1	5,23	61,44	14,46	5,19	0,58	0,09	2,68	3,60	2,39	4,16	0,17	1130
TB2	6,13	61,96	12,60	4,63	0,54	0,08	4,57	3,05	2,86	3,37	0,22	1130
TB3	9,50	60,05	10,82	3,01	0,39	0,09	8,81	2,66	2,52	2,00	0,17	1130
TB4	5,39	66,87	11,85	4,12	0,48	0,06	2,58	3,47	2,36	2,68	0,15	820
TPátio	6,43	63,68	11,48	3,84	0,48	0,09	5,20	2,84	2,99	2,71	0,28	1130

Tabela 1. Análise química, valores em porcentagem (* perda ao fogo)

Mineral	CR	CO	CV	GRM	GV	TB1	TB2	TB3	TB4	TPátio
Illita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Montmorillonita	--	x	--	--	--	--	--	--	--	--
Clorita	x	x	x	--	x	--	--	--	--	--
Corrensite	--	--	--	--	--	x	--	--	x	--
Interestratificado clorita/clorita expansiva	--	--	--	--	--	x	x	x	x	x
Quartzo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Albita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hematita/ Outros minerais de Fe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Calcita	--	--	--	--	--	x	x	x	x	x

Tabela 2. Mineralogia das amostras (-- = ausente; x = presente)

Parâmetro	CR	CO	CV	GRM	GV	TB1	TB2	TB3	TB4	TPátio
Percentual ideal de defloculante (%)	0,16	0,05	0,08	0,02	0,00	0,34	0,21	0,31	0,90	0,41
Viscosidade (cP)	190	160	155	110	35	200	200	200	5000	500
Viscosidade (Pa.s)	0,190	0,160	0,155	0,110	0,035	0,200	0,200	0,200	5,000	0,500

Tabela 3. Parâmetros reológicos determinados pelas curvas de defloculação

O teor de carbono orgânico é proporcional ao teor de matéria orgânica. A matéria orgânica, por sua vez, reveste a partícula de argila, reduzindo as forças de atração entre essas, auxiliando a defloculação (Souza Santos 1989, Barba *et al.*

1997). Apesar de nenhuma das amostras apresentarem teores excessivamente altos de carbono orgânico, as da mina Granusso e CR se destacam por teores relativamente mais altos. A amostra TB4 tem menos carbono orgânico do que as outras amostras da mina



Tute, pois essa é a bancada superficial da mina e está mais lixiviada.

Os minerais encontrados nas amostras também são freqüentes na Fm. Corumbataí. Em todas se identifica a illita (argilomineral predominante), quartzo, albita, hematita. TB1 também apresenta interestratificados do grupo da clorita e carbonatos. TB2 tem clorita e há grande percentual de albita neoformada e calcita. TB3 apresenta elevada quantidade de calcita e hematita, baixo teor de illita e teor relativamente mais alto de interestratificado do tipo corrensitita. TB4 apresenta mineralogia similar à bancada 3, diferindo somente do maior teor de argilas expansivas. TPátio apresenta, como na análise química, comportamento médio entre todas as bancadas. Na amostra GV identificou-se clorita e as argilas da mina Cruzeiro também contêm montmorillonita (CO) e clorita (CR, CO e CV).

Curvas de defloculação foram levantadas para determinar o percentual de silicato de sódio mais apropriada e a viscosidade da barbotina nesse ponto (Tabela 3). Os menores percentuais de silicato de sódio e viscosidades nos pontos mais adequados da curva de defloculação são das amostras da Granusso, sendo que não é necessário adicionar defloculante à amostra GV. A principal diferença entre essas amostras e as da mina Cruzeiro com as coletadas na mina Tute foi a presença de carbonatos nos litotipos da Tute.

A presença de carbonatos, liberando íons bivalentes (Ca^{+2} e Mg^{+2}), aumenta as forças de atração das partículas de argila (Souza Santos, 1989), assim a quantidade de defloculante ideal e a viscosidade nesse ponto dos litotipos da mina Tute são maiores do que para os outros litotipos.

Entre as amostras da mina Cruzeiro, a amostra CO se destaca pelo seu menor consumo do defloculante e menor viscosidade. O que aparentemente seria incoerente, pois reconhecidamente a montmorillonita, presente em CO geraria um maior consumo de defloculante. Porém, segundo Souza Santos (1989), a montmorillonita em granulometria muito fina pode revestir a lateral da camada do cristal de caulinita, tornando essa lateral carregada negativamente, nesse caso, posicionada na borda da illita. Essa lateral com carga negativa irá repelir a lateral e a face basal de outra partícula e, não há formação de grandes aglomerados que se precipitariam, ou seja, a montmorillonita atuaria como uma camada protetora que auxiliaria a defloculação. Os colóides como humatos e carboximetilcelulos também atuam pelo mesmo mecanismo de formação de uma camada protetora (Souza Santos 1989). Então, a montmorillonita e a matéria orgânica, presente em

CO, podem atuar como colóides protetores da illita e, assim, diminuir o consumo de defloculante necessário para o material permanecer em suspensão. O carbono orgânico presente em quantidade relativamente alta em GV também pode estar auxiliando sua ótima defloculação.

Apesar do alto teor de carbonatos presentes nos litotipos da mina Tute, as amostras das bancadas TB1, TB2, TB3 e TPátio com a adição de silicato de sódio diminuíram suas viscosidades a valores trabaláveis na indústria cerâmica. TB4 por já estar fortemente lixiviada, provavelmente, os componentes argilosos estão eletronicamente desequilibrados e a grande presença de íons em solução dificultaram muito a defloculação.

O valor do pH nos pontos de inversão da curva de defloculação é em torno de 9. A temperatura dos ensaios variou mais ou menos 2°C, o que não altera significativamente os valores de viscosidades encontrados.

Concentração crítica de sólidos O ensaio de concentração crítica sólidos mede a variação da viscosidade à medida que se adiciona mais material sólido à barbotina, sendo que a barbotina já contém a quantidade de defloculante ideal relatado na Tabela 3. Nesse ensaio (Fig. 3) observou-se que todas as amostras chegam a concentrações em torno de 66%, com viscosidades na faixa de 1000 cP. A amostra TB4 apresentou os piores resultados, com viscosidade elevadíssima (superiores a 3000 cP) e alto teor de defloculante.

As amostras do pátio e TB2 suportam um maior conteúdo de sólidos; TB4 aumenta radicalmente sua viscosidade ao aumentar a concentração de sólidos de 65 para 67%; TB1 e TB3 aumentam sua viscosidade com um conteúdo relativamente baixo de sólidos.

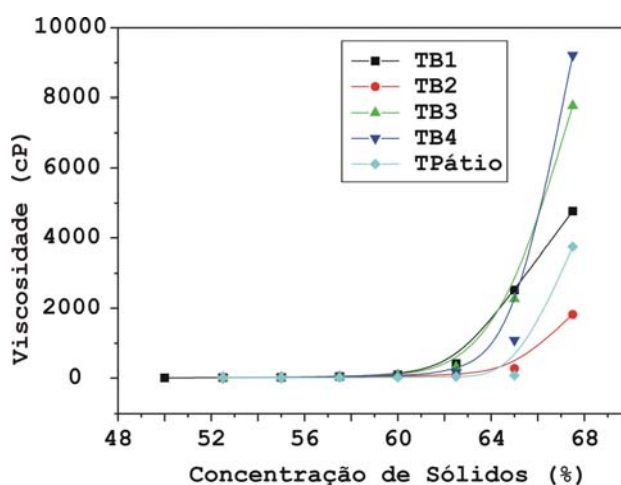


Figura 3. Curva de concentração crítica de sólidos

Varição da viscosidade com o tempo de moagem

O maior tempo de moagem gera um maior número de partículas mais finas, que, uma vez desequilibradas eletronicamente tendem a formar aglomerados, o que aumenta a viscosidade do sistema. Cinco minutos de moagem a mais no moinho periquito gerou no mínimo um aumento de viscosidade de 100 cP (0,1 Pa.s) nas amostras coletadas na mina Tute. A Fig. 4 mostra essa variação para a amostra TPátio.

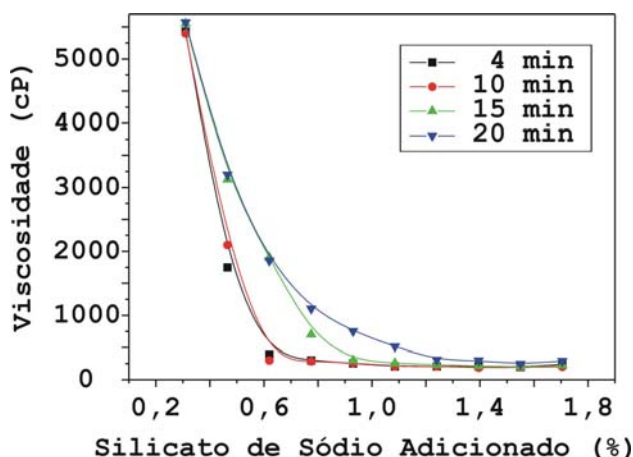


Figura 4. Curvas de defloculação variando o tempo de moagem da amostra TPátio

Varição da viscosidade com o tempo de preparo da barbotina

A variação da viscosidade com o tempo após o preparo da barbotina foi determinada, sendo que a argila foi agitada continuamente nas primeiras 6 horas, depois deixada em repouso e, após 24, 48, 72, 96 e 120 horas mediu-se a viscosidade, o pH e a temperatura dessa em repouso e depois de agitada por dois minutos (Fig. 5).

As viscosidades das argilas CO e GV permanecem aproximadamente constantes e de CV, CR e GRM diminuem ligeiramente nas primeiras 6 horas de ensaio; o pH de todas barbotinas diminuiu. A viscosidade das argilas em repouso aumenta progressivamente com o passar do tempo, mas com agitação por somente 2 minutos, essas voltam a diminuir; não para os valores iniciais, mas próximos. O pH de todas as amostras diminuiu com o passar do tempo, não apresentando variação entre a amostra em repouso e a mesma agitada por 2 minutos.

A diminuição da viscosidade nas primeiras horas do ensaio das argilas CV, CR e GRM é devida ao fenômeno da tixotropia.

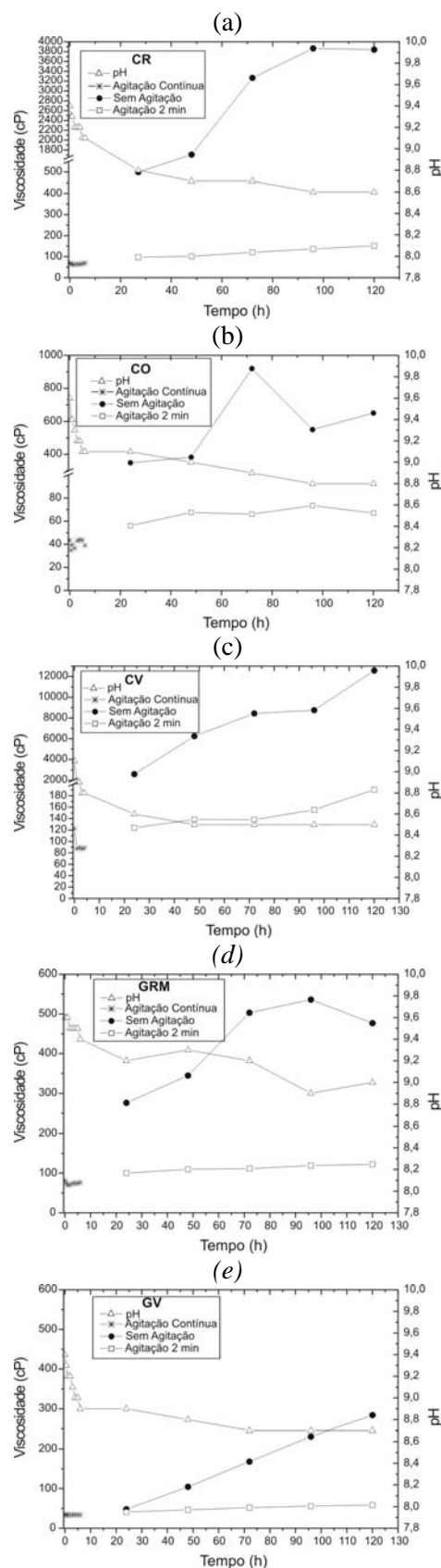


Figura 5. Variação da viscosidade, pH e temperatura com o tempo de preparo da barbotina: (a) CR; (b) CO; (c) CV; (d) GRM; (e) GV. As escalas do parâmetro viscosidade não são as mesmas para os diferentes gráficos



Ocorreu em todas as argilas o fenômeno de aumento da viscosidade com o tempo de preparo da barbotina, conhecido como envelhecimento, isto se deve ao rompimento dos aglomerados em partículas menores, aumentando a área específica desses, diminuindo a relação entre o conteúdo de defloculante e a área superficial e, assim, aumentando a viscosidade. Essa ruptura pode ser por agitação mecânica ou por penetração de água nos aglomerados (Barba *et al.* 1997).

CONCLUSÕES Com exceção do litotipo altamente lixiviado coletado na bancada do topo da mina Tute, todos os demais litotipos da Formação Corumbataí

deflocularam muito bem, tanto a quantidade de defloculante adicionada como a viscosidade determinada são condizentes com os valores usados pela indústria cerâmica.

A concentração crítica dos sólidos não é muito alta, mas os 66% encontrados são economicamente viáveis para a produção de placas cerâmicas. As barbotinas dos argilitos da Fm. Corumbataí apresentaram o fenômeno de envelhecimento.

Agradecimentos Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro por meio do projeto de pesquisa 03/01123-7.

Referências

- AMORÓS J.L., BAGAN V., ORTS M.J., ESCARDINO A. 1988. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción: I. influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en crudo. *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.*, **27**(5): 273-282.
- AMORÓS J.L., MORENO A., ORTS M.J., ESCARDINO A. 1990. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción: II. influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en cocido. *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* **29**(3): 151-158.
- BARBA A., BELTRÁN V., FELIU C., GARCIA J., GINÉS F., SÁNCHEZ E., SANZ V. 1997. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castañeda, Castellón, 1997, 292p.
- CHRISTOFOLETTI S.R. 2003. *Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 187f.
- COUTINHO JUNIOR T. A. 2005. *Estudo da reologia das argilas da mina Granunso no município de Santa Gertrudes/SP, visando a formulação de massas cerâmicas para a fabricação de pisos e revestimentos pelo processo via úmida*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 76 f.
- PRADO A.C.A., ZANARDO A., MENEGAZZO A.P.M., MORENO M.M.T., ROVERI C.D., COUTINHO JR. T.A. 2006. Rheology of clays from the Corumbataí Formation and their application in porcelain tile production. *In: Cámara Castellón e Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales QUALICER*, v. 3, p. 245-249.
- ROVERI C.D. & ZANARDO A. 2003. Estudo do comportamento reológico de argilas provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro/SP): resultados preliminares. *In: SBG, Simp. Geol. do Sudeste*, 8, *Anais*, p. 188.
- ROVERI C.D., ZANARDO A., PRADO A.C.A., MASSON M.R., MOTTA J.F.M., BERNARDES E.S., IBRAHIM L. 2006. Compositional variation of the Corumbataí Formation and mine locations in the ceramic pole of Santa Gertrudes-Brazil. *In: Cámara Castellón e Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales QUALICER*, **3**:185-188.
- SOUZA SANTOS P. 1989. Propriedades coloidais do sistema argila + água. *In: _____ Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 2 ed. v.1. pp. 92-125, pp.: 408.
- THOMAZELLA H.R. 1998. *A influência do sazonalismo nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de Rio Claro (SP)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 95f.
- ZANARDO A., MORENO M.M.T., ROVERI C.D., PRADO A.C.A., MASSON M.R., MOTTA J.F.M., IBRAHIM L. 2006. Mineralogical and textural characteristics of the raw material used in dry milling in the ceramic pole of Santa Gertrudes-Brazil. *In: Cámara Castellón e Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales QUALICER*, **3**:181-184.