

Viabilidade de uso de argilas provenientes da mina Tute (Rio Claro-SP) para a produção de revestimentos cerâmicos via úmida

C.D.Roveri¹, A. Zanardo¹, M.R. Masson² & J.F.M. Motta³

1 Departamento de Petrologia e Metalogenia – IGCE/UNESP Rio Claro, Avenida 24A, 1515 – Bairro Bela Vista, Rio Claro, SP, 13506-900, cdroveri@rc.unesp.br, azanardo@rc.unesp.br

2 GEOCAT – Serviços em Geologia, Caracterização Mineral & Ambiental Ltda., Rua 08, 2022, Bairro Santa Cruz – Rio Claro, SP, 13500-210, mr.masson@terra.com.br

3 Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT, Avenida Professor Almeida Prado, 532, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-901, jfmotta@ipt.br

Abstract The ceramic industries of Santa Gertrude's Pole are responsible for about 50% of the national production of tiles and use, in its great majority, materials of the Corumbataí Formation as base for the compositions produced. The Tute Mine is located in the upper part of this formation and the front mining arrives to display 40 meters of thickness of this unit. The base, bank 1, presents a level of shale black blue, with arenaceous aspect and crossed stratifications, followed for centimetric intercalations of silty argillites. Calcareous rock layer is followed massive, overlapped for 40 cm of brecciated carbonaceous. In the bank 2, carbonaceous layers are followed, with some banks with neoformed material concentration. In the bank 3, it has great occurrence of limy stream beds and colored siltites and argillites. In the top of the mine (bank 4) it is observed material modified, formed for expansive clays. In this context, it was objectified to carry through the characterization of the rheologic properties of materials proceeding from the Tute mine aiming at to determine the potential of these raw materials for use in milling processes it saw wet. For this, activities of bibliographical compilation, characterization of the mine's lithotypes had been executed, through rheology-chemistry-mineralogy-petrography analyses, showing resulted promising, where it verified that group of banks 1, 2 and 3 deflocculated moderate well, and that bank 4 deflocculated with much difficulty. It was still verified that this, when mixed to the mass can be used in the milling wet.

Palavras-chave: tecnologia cerâmica, mineralogia, reologia, Formação Corumbataí.

Keywords: ceramic technology, mineralogy, rheology, Corumbataí Formation.

As indústrias cerâmicas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (Fig. 1) são responsáveis por cerca de 50% da produção nacional de pisos e revestimentos cerâmicos e utilizam, em sua grande maioria, materiais da Formação Corumbataí como base para as massas de revestimentos cerâmicos produzidos na região, utilizando o processo via seca de produção (Roveri 2005).

Essa formação, de idade permiana, que ocorre na Bacia do Paraná, tem como litotipos predominantes lamitos, siltitos, ritmitos e folhelhos de cor cinza a vermelho arroxeado intenso (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT 2002) Em menores proporções, costumam ocorrer arenitos finos a muito finos, *bone beds* e ainda delgados veios de quartzo e/ou carbonatos (calcita e/ou dolomita) (Almeida 1964).

Na tecnologia de produção via seca praticamente todos os estratos desta unidade são utilizados, com exceção de um nível esverdeado, muito duro, da base e bancos arenosos que ocorrem dispersos pela coluna (Roveri & Zanardo 2003).

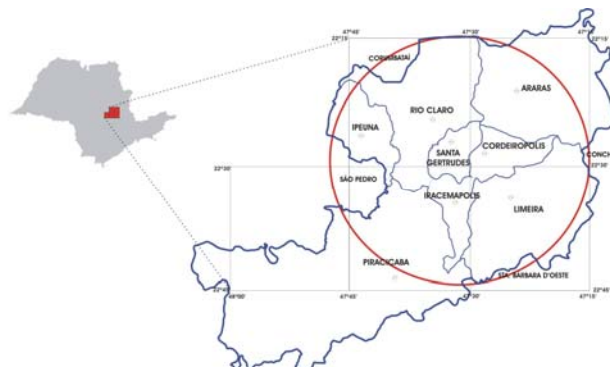


Figura 1. Localização do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (modificado de IPT 2002)

Porém, a moagem via úmida traria maior possibilidade de diversificação de produtos, maior homogeneidade da superfície da peça após prensagem, sinterização mais homogênea, entre outras características.

Essa tecnologia ainda não foi implantada porque os testes iniciais, realizados pelas empresas há alguns anos atrás, utilizou argilas do topo das minas, material mais alterado, que não forneceu resultados promissores. As pesquisas foram retomadas a pouco



mais de dois anos, em virtude da necessidade de se minimizar o passivo ambiental das empresas, gerar condições para a diversificação dos produtos e aumentar a competitividade dessas, principalmente frente à concorrência estrangeira.

Visto essa problemática, efetuou-se a caracterização geológica de uma mina fornecedora de matéria-prima para o Pólo, posicionada na parte superior da Formação Corumbataí, perfazendo 36 metros da estratigrafia do topo dessa unidade geológica (que na região chega a ter mais de 80 metros de espessura), com a finalidade de estudar a viabilidade do uso das argilas em moagem via úmida.

Foi realizado o levantamento de uma seção colunar, na principal frente de lavra da mina (que trabalha em sistema de quatro bancadas), gerando cinco amostras: quatro referentes a cada uma das bancadas, B1, B2, B3 e B4 e uma proveniente do beneficiamento da matéria-prima (após britagem primária e secundária), denominada amostra Pátio.

A base da mina, bancada 1, apresenta um nível de folhelho arroxado, capeado por material siltoso, de aspecto arenoso, com estratificações cruzadas, seguido por intercalações centimétricas de silito argiloso a arenoso. Segue-se camada de calcário maciço, sobreposto por 40 cm de brecha carbonática. Na bancada 2 seguem-se camadas argilo-siltosas carbonáticas, com alguns bancos com concentração de material neoformado. Na bancada 3 há grande ocorrência de leitos calcários e siltitos e argilitos avermelhados. No topo da cava (bancada 4) observa-se material alterado, formado por argilas expansivas.

Efetua-se análise química por Fluorescência de Raios X de elementos maiores, análise mineralógica por Difração de Raios X, petrografia, ensaios granulométricos por peneiramento a úmido e reológicos, que consistiram em: curvas de consumo de defloculante e concentração de sólidos (em viscosímetro Brookfield e Copo Ford) e variação no tempo de moagem, buscando abranger situações que poderiam ocorrer nas fábricas.

Verificou-se expressiva variação na análise química, entre as bancadas de trabalho, observando que a amostra relativa ao beneficiamento apresentou composição média entre as demais (Tabela 1).

A amostra B1, relativa a bancada mais basal da mina apresenta os mais elevados teores de óxidos de ferro, alumínio, manganês e potássio, indicando a existência de maior quantidade de illita, em relação aos outros níveis. O alto teor de potássio sugere que esse filossilicato deve estar praticamente saturado nesse elemento, ou seja, tratar-se de sericita. O teor de óxido de magnésio superior ao do cálcio, em associação com a constatação da presença de calcita por testes com ácido, evidencia que boa parte do

magnésio está formando filossilicatos (illita, clorita e filossilicatos interestratificados) e não apenas dolomita. Quase que a totalidade do cálcio está formando carbonatos, uma vez que o plagioclásio é albita. Como o teor de potássio é alto, pode haver a formação de feldspatos potássicos, como adulária.

Óxidos	Amostra				
	B1	B2	B3	B4	Pátio
SiO ₂	61,44	61,96	60,05	66,87	63,68
TiO ₂	0,58	0,54	0,39	0,48	0,48
Al ₂ O ₃	14,46	12,60	10,82	11,85	11,48
Fe ₂ O ₃	5,19	4,63	3,01	4,12	3,84
MnO	0,09	0,08	0,09	0,06	0,09
MgO	3,60	3,05	2,66	3,47	2,84
CaO	2,68	4,57	8,81	2,58	5,20
Na ₂ O	2,39	2,86	2,52	2,36	2,99
K ₂ O	4,16	3,37	2,00	2,68	2,71
P ₂ O ₅	0,17	0,22	0,17	0,15	0,28
P.F.	5,23	6,13	9,50	5,39	6,43

Tabela 1. Análise química de elementos maiores das amostras.

A amostra relativa à bancada 2 apresenta o segundo maior valor de alumina, seguido por ferro e potássio, indicando também elevada quantidade de illita e albita. O alto teor de sódio indica a presença significativa de albita, fase cristalina que os estudos microscópicos indicam ser predominantemente neoformada (autígena). A elevada perda ao fogo se deve à presença de carbonatos, confirmada pelo alto teor de cálcio e magnésio, formando-se calcita e dolomita.

A bancada 3 apresenta o mais baixo teor de sílica, assim como de alumina e de óxidos de ferro e potássio. Isto indica que a bancada é relativamente pobre em argilominerais da família das illitas. Apresenta ainda o mais elevado teor de cálcio, e a mais elevada perda ao fogo, sendo assim rica em carbonatos, predominantemente calcita. Em campo não foram observados leitos carbonáticos de espessuras significativas e sim, leitos centimétricos e irregulares, porém que ocupam um volume menor que 2%, evidenciando que a maior parte do carbonato, que é da ordem de 15%, ocorre disseminado na rocha, sob a forma de matriz ou cristais poiquilótípicos, em conformidade com a análise petrográfica. A bancada 4 localiza-se na porção superior da mina, onde o material mostra-se afetado pelo intemperismo (pedogênese), que grada para o topo. Apresenta os mais elevados valores de sílica, em função da lixiviação, que ocorre continuamente no material em função do intemperismo químico. Os teores de óxidos



de sódio, potássio, cálcio e magnésio são equilibrados, enquanto que o teor de ferro é elevado pela alteração ter ocorrido em ambiente oxidante, acima do lençol freático, onde ocorre o maior acúmulo desse elemento e da alumina. A amostra Pátio apresenta uma composição praticamente média, por ser a mistura das quatro bancadas.

As análises mineralógicas por Difração de Raios X mostram consonância com as análises químicas. A bancada 1 apresenta como mineralogia principal illita, quartzo, hematita e albita. Como minerais secundários observa-se filossilicato do grupo da clorita e, possivelmente, interestratificados, em função do deslocamento do pico 14Å para a direita (16Å após o glicolamento) e do que ocorre com o aquecimento a 500°C, onde esse pico desaparece ou diminui significativamente, realçando o pico de 10 Å. Também mostra a presença de minerais como carbonatos e zeólitas, mas os picos quase não se destacam do background.

Na bancada 2 foi detectada a presença de argilominerais do grupo 2:1, representados por illita, clorita e montmorillonita. Há grande percentual de albita neoformada e calcita. A bancada 3 apresentou elevada quantidade de calcita e hematita, baixo teor de illita e teor relativamente mais alto de montmorillonita. Há ainda certo percentual de zeólita (stellerita) e corrensite.

A bancada 4 apresentou mineralogia similar a bancada 3, diferindo somente do maior teor de argilas expansivas. A amostra Pátio apresentou, como na análise química, comportamento médio entre todas as bancadas. As análises de todas as bancadas mostram grande similaridade, todavia, evidenciam que a bancada 3 é a que apresenta maior quantidade de material expansivo, seguido pela bancada 4, que mostra, em campo, os sinais mais evidentes de alteração, com nítida lixiviação de carbonatos.

Com o objetivo de determinar a composição mineralógica e as reações diagenéticas, além de visualizar a distribuição granulométrica das fases presentes (textura/estrutura), foram realizados estudos com microscópio óptico, de diversas seções delgadas obtidas de amostras selecionadas por sua representatividade ou por representarem materiais anômalos. Assim, foram analisados siltitos, argilitos, ritmitos, diques clásticos, bancos calcários, bone beds e gretas de exposição subaérea.

Inicialmente, observa-se que não se pode classificar a frente de lavra da Mina Tute quanto à granocrescência, pois não há padrão definido. Ocorrem bancos e camadas de granulometria distinta por toda a coluna, fato constatado também na petrografia.

A análise microscópica mostrou que as rochas são constituídas predominantemente por: filossilicatos finos (3 a 95%), quartzo e feldspatos detríticos (5 a 30%), feldspatos autígenos (traço a 60%), carbonatos (traço a 95%), micas detríticas (menos que 3%), restos fósseis (traço a 60%) e óxidos/hidróxidos de ferro (2 a 6%). A distribuição dessas fases minerais gera estruturas laminadas, bandada, lenticulares a *flaser*, realçada pela concentração de hematita finamente granulada (argila a silte muito fino) nas porções mais ricas em filossilicatos. A textura varia de pelítica, normalmente com aspecto filítico, em função da orientação e granulometria micrométrica dos filossilicatos a granular sacaroidal ou poiquilótica.

Os argilominerais são representados por illita e secundariamente por clorita/corrensite, montmorillonita, saponita, outros interestratificados e caulinita apenas nas porções mais alteradas, como demonstra a difração de raios X. Esses exibem tamanho médio entre 2 a 10 µm, ocorrem dispersos entre os grãos equidimensionais exibindo leve isoorientação ou concentrados, formando lâminas ou bandas onde, normalmente, estão bem orientados gerando aspecto filítico.

Os grãos detríticos continentais exibem formas angulasas a subarredondadas (baixa esfericidade e arredondamento) e dimensões médias entre 50 e 70 µm, sendo que os maiores clastos de quartzo ou feldspato raramente ultrapassam 120µm, sendo que as micas, esporadicamente atingem cerca de 300 µm de comprimento. O quartzo ocorre em proporção de 5:2 a 3:2 em relação aos feldspatos e a biotita, normalmente ocorre com teor maior que o da muscovita. Os feldspatos autígenos, são representados principalmente por albita, possuem dimensões médias ao redor de 50 µm, exibem aspecto sujo, em função de minúsculas inclusões (argila, hematita/goethita e fluidos) e limites difusos, resultantes de interpenetrações ou sobrecrecimentos, aspectos que permitem diferenciar dos detríticos, que são bem mais límpidos e exibem contornos nítidos. Os carbonatos ocorrem dispersos pelas rochas ou formando concentrações, em especial nos níveis mais granulares onde aparece como cimento espático, chegando a ser o constituinte amplamente dominante, definindo estratos de calcário de espessuras centimétricas a decimétricas. Ocorrem sob a forma de cristais minúsculos a relativamente grandes, onde os maiores envolvem os demais gerando textura poiquilótica. São representados por calcita e dolomita, onde o primeiro tende a formar cristais maiores e mais anedrais. A hematita, nos níveis mais ricos em filossilicatos, ocorre sob a forma de minúsculos cristais isolados ou constituindo agregados pulverulentos, enquanto que nos níveis mais

granulares tende a formarem agregados mais compactos e filetes, essa última comum no contato entre leitos com texturas diferentes. Várias lâminas apresentam ainda fragmentos fósseis de natureza fosfática dispersos, com dimensões micrométricas a centimétricas e formas arredondadas a angulosas.

Esses restos fósseis também ocorrem concentrados formando lentes de espessuras milimétricas a centimétricas (*bone bed*). Como minerais pesados foram observados opacos, como magnetita e ilmenita, apatita, zircão, turmalina, rutilo, e mais raramente, granada e estauroлита (Fig. 2).

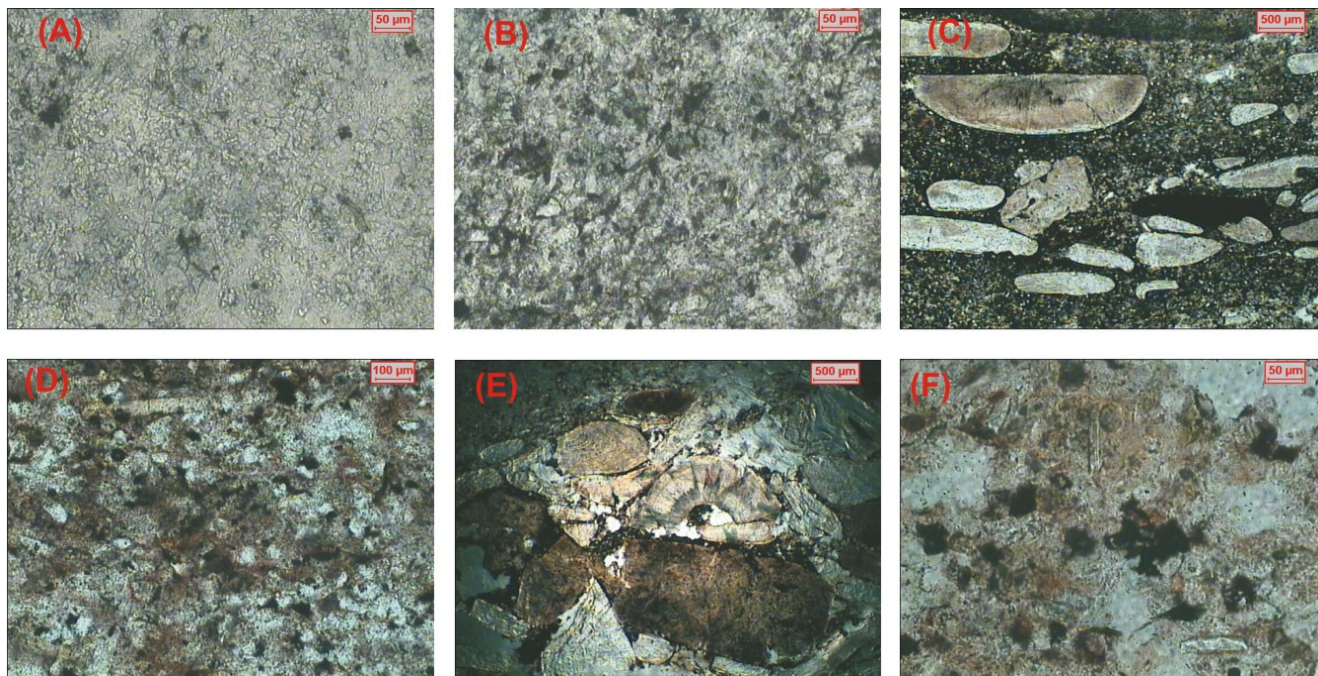


Figura 2. Fotomicrografias de materiais que ocorrem na Mina Tute – Formação Corumbataí. (A) Fotomicrografia a nicóis paralelos, da lâmina TT-05, representante de banco calcário, rico em calcita (bancada 3). (B) Fotomicrografia mostrando aspecto geral do material que preenche gretas de contração de ressecamento. Lâmina Greta-1, a nicóis paralelos. Pode-se observar a massa formada por argilominerais e grãos detríticos (bancada 1). (C) Fotomicrografia mostrando bone bed presente na amostra BB-03. Nicóis paralelos (bancada 2). (D) Fotomicrografia a nicóis paralelos da lâmina ND-02 mostrando a grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro observada na seção laminada (bancada 3). (E) Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando assembléia fossilífera presente na lâmina BB-01. Os fósseis são acompanhados por fragmentos fosfáticos de dimensões milimétricas (bancada 3). (F) Fotomicrografia mostrando concentração de ferro, lâmina BB-01 a nicóis paralelos (bancada 4)

As análises granulométricas, efetuadas em amostras retiradas do pátio de beneficiamento (soma das quatro bancadas), mostraram que 50% do material apresentam tamanho médio inferior a 0,05 mm, e que a segunda maior concentração de grãos se encontra entre 0,05 e 0,25mm. Assim, se a fração mais fina apresentar variação, poderá acarretar em defeitos nas peças durante o processo, principalmente dimensionais (Fig. 3).

O primeiro ensaio reológico realizado (Fig. 4) foi o de consumo de defloculante, onde se utilizou o silicato de sódio (concentração de 42%) como agente dispersante (OLIVEIRA *et al* 2000). A amostra bancada 2 apresentou os menores valores de viscosidade aparente (200 cP), utilizando pequenas

quantidades de defloculante (0,3%). A amostra B3, portadora de maior teor de montmorillonita apresentou viscosidade elevada no início do ensaio (próximo a 10000 cP), que diminuiu com a adição de silicato de sódio. A amostra B1 se comportou nos mesmos moldes da amostra B3, apresentando, porém viscosidade em torno de 6000 cP no início do ensaio. A amostra Pátio apresentou comportamento muito próximo ao de B1 (viscosidade inicial de 5500 cP e final de 200 cP), defloculando com a mesma quantidade de defloculante (0,5%). A amostra B4, da porção superior, mais alterada da mina, não respondeu bem à adição de defloculante, apresentando alta viscosidade (valores superiores a 2000 cP em todo o ensaio).

No ensaio de concentração crítica de sólidos (Fig. 5) observou-se que todas as amostras chegam a concentrações críticas de sólidos em torno de 66% de sólidos, chegando a viscosidades na faixa de 1000 cP. A amostra B4 apresentou os piores resultados, com

viscosidade elevadíssima (superiores a 3000 cP) e uso de alto teor de defloculante. No ensaio de variação do tempo de moagem (Fig. 6), observou-se uma tendência geral de piora na defloculação conforme houve o aumento de tempo de moagem.

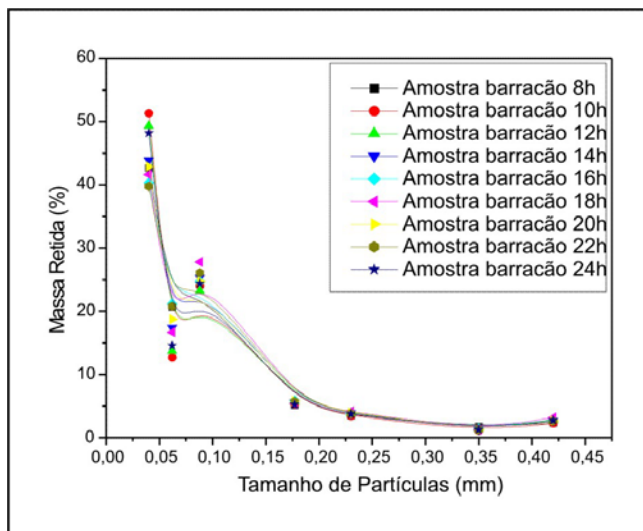


Figura 3. Distribuição do tamanho de partículas de amostras provenientes do trabalho de pátio

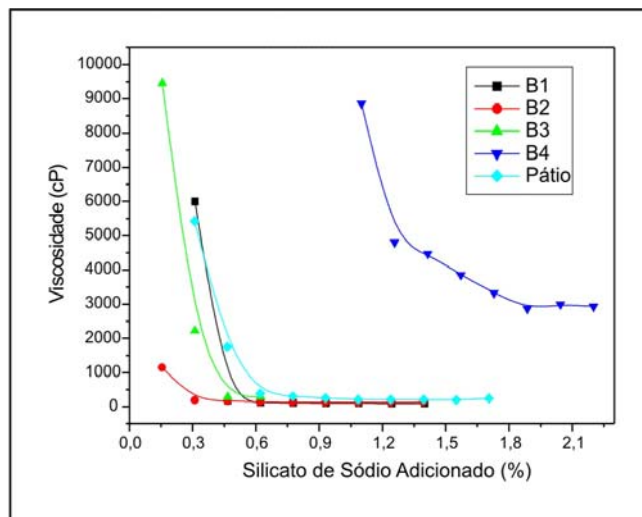


Figura 4. Curvas de consumo de defloculante para as amostras estudadas

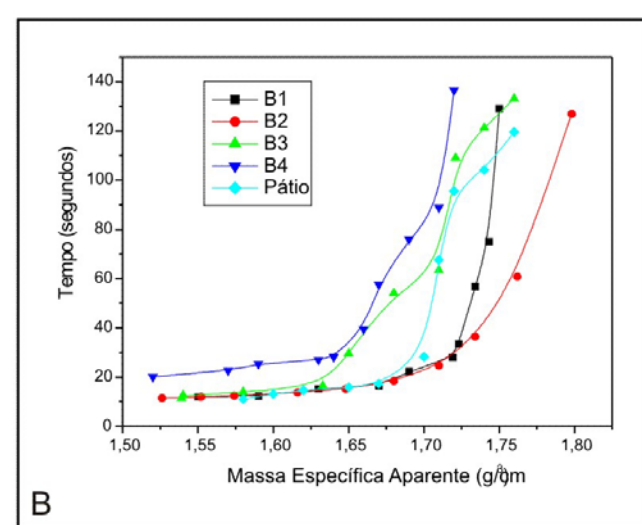
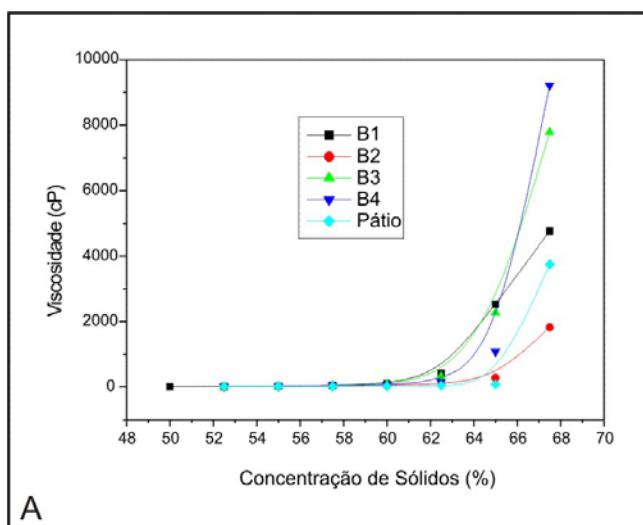


Figura 5. Curva de concentração crítica de sólidos. (A) Ensaio realizado em viscosímetro Brookfield, resultados em concentração de sólidos. (B) Ensaio realizado em viscosímetro Copo Ford, resultados em massa específica aparente

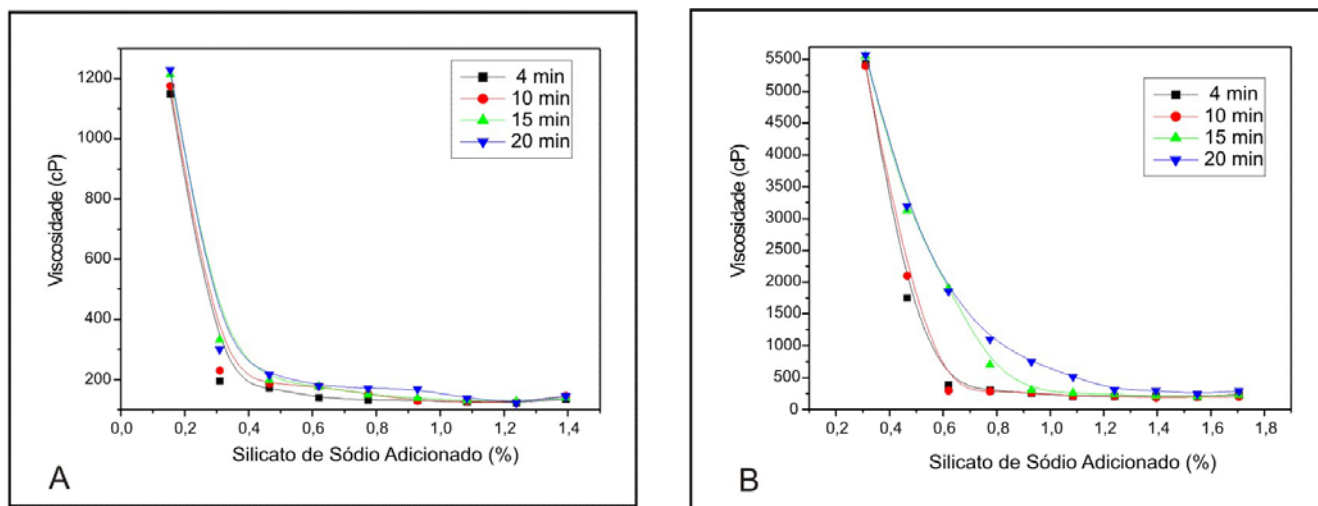


Figura 6. Curvas de defloculação variando o tempo de moagem em moinho periquito. (A) Amostra B2. (B) Amostra Pátio

Com base nos estudos realizados pode-se concluir que a matéria-prima proveniente da base (bancadas 1 e 2) e do topo (bancadas 3 e 4) da frente de lavra apresenta comportamentos químico-mineralógicos distintos, acarretando assim em propriedades cerâmicas e reológicas igualmente distintas, fazendo com que a generalização das bancadas por parte dos mineradores seja errônea.

Outros estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, da UNESP Rio Claro,

mostram ainda que os materiais provenientes de minas da base da Formação Corumbataí também apresentam grande variação em seu quimismo e mineralogia, que levam à propriedades diversas relativas à defloculação.

Agradecimentos Os autores agradecem ao fomento fornecido pela FAPESP, por intermédio dos projetos n.º 03/01123-7 e 2005/03683-5 e CNPQ, projeto GL-1C n.º 305815/2005-9.

Referências

- ALMEIDA F.F.M. 1964. *Os fundamentos geológicos do relevo paulista*. Boletim Instituto Geológico e Geográfico, São Paulo, 41, pp.: 169-263.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. 2002. *Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP*. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 92 p.
- OLIVEIRA I.R., STUDART A.R., PILLEGGI R.G., PANDOLFELLI V.C. 2000. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. Fazendo Arte Editorial, São Carlos, 230 pp.
- ROVERI C.D. & ZANARDO A. 2003. Estudo do Comportamento Reológico de Argilas provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro/SP) – Resultados Preliminares. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, VIII, São Pedro, p. 188.
- ROVERI C.D. 2005. *Caracterização Geológica das Minas Tute e Granusso (região de Rio Claro-SP) e Arredores visando o Estudo de Argilas para Produção de Revestimentos Cerâmicos Via Úmida*. Monografia de Conclusão de Curso. Geologia/IGCE-UNESP Rio Claro, Rio Claro, 104 p.