COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ COM UMA MASSA PARA REVESTIMENTOS CERÂMICOS VIA ÚMIDA

R. R. Rocha[(1)], A. Zanardo[(1)], M. M. T. Moreno[(1)], C. E. M. Souza[(2)]

Avenida 24-A, 1515 – 13506-900 – Rio Claro – SP – Caixa Postal 178

Fone: (19) 3526-2832– azanardo@rc.unesp.br

(1)Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP

Departamento de Petrologia e Metalogenia

(2) Colorminas Colorifício e Mineração S.A.

RESUMO

A mineralogia das matérias-primas utilizadas para a produção de massas nas indústrias cerâmicas é um assunto de grande importância quando há necessidade de encontrar alternativas para redução de custos ou para melhoria da qualidade do produto. O pólo cerâmico de Santa Gertrudes teve um grande crescimento devido às características naturais de suas matérias-primas que são adequadas para a produção de revestimentos cerâmicos via seca. Para entender a facilidade do uso dessas argilas, que são rochas sedimentares da Formação Corumbataí, foram identificados por DRX, seus componentes plásticos, constituídos basicamente por argilominerais (illita e esmectita) e seus componentes não-plásticos, entre eles o quartzo (inerte), feldspatos (fundentes) e alguns contaminantes. Através da comparação de propriedades cerâmicas de uma formulação de massa feita apenas com argilas da Fm. Corumbataí com as de uma massa para via úmida, verificou-se a praticidade e características relativas em ambos processos.

Palavras-chave: Argilas, Formação Corumbataí, Revestimentos Cerâmicos, Via Seca.

INTRODUÇÃO

As grandes mudanças que o setor de revestimentos cerâmicos está passando, devido ao aumento da produção, da concorrência com outros tipos de materiais alternativos e à recessão do mercado, fazem com que o controle e a redução dos custos das matérias-primas se tornem uma necessidade básica das empresas envolvidas na cadeia produtiva da construção civil para se manterem competitivas.

Existem diversas maneiras de se fazer o controle das matérias-primas, e cada uma delas vai priorizar uma propriedade ou um conjunto, que vão definir a necessidade de correção na dosagem das formulações, ou verificar se esta correção é viável. Para isto pode-se economizar tempo e investimento financeiro através das análises laboratoriais em oposição ao método da tentativa e erro.

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades de seus componentes permitem um maior entendimento das propriedades dos produtos obtidos pelas misturas de diversas matérias-primas. Duas fontes de informação podem ser utilizadas para esta caracterização, a análise química, que pode ser obtida pela técnica de fluorescência de raios X e a mineralogia por difração de raios X. Por meio da combinação da análise mineralógica qualitativa e da análise química quantitativa, onde os elementos são expressos na forma de óxidos para incluir o elemento oxigênio, reúnem informações que permitem determinar a composição mineralógica das fases presentes, essa técnica é conhecida como análise racional.(1)

Outros fatores, além da composição química, tais como a distribuição de tamanhos de partículas e especialmente a composição mineralógica das matérias-primas utilizadas como fontes dos óxidos de interesse, influenciam o comportamento das massas durante a queima (2) e através dos resultados obtidos pela análise racional pode-se entender a influência dos componentes minerais de cada matéria-prima em várias propriedades, como a plasticidade, facilidade de defloculação, fundência e brancura após queima.(3)

A matéria-prima extraída da Formação Corumbataí, de idade permiana, consiste em uma sequência de siltitos, folhelhos e argilitos avermelhados de origem marinha, que se distribuem, em afloramento, ao longo da Depressão Periférica Paulista, desde o sul de Piracicaba até as proximidades de Casa Branca.

Estas rochas sedimentares argilosas são constituídas por filossilicatos (illitas e cloritas, com menores quantidades de esmectita e caulinita), quartzo, feldspatos, hematita e hidróxido de ferro e calcita.(4)

De um modo geral os minerais granulares (representados principalmente por quartzo, feldspatos detríticos, albita autigênica e carbonatos) aumentam até o topo da sequência, evidenciando nítida variação vertical, também observada na direção lateral, porém menos expressiva (5). Dessa forma o controle das matérias-primas da

Formação Corumbataí e a homogeneização das mesmas vão promover uma melhora na eficiência do processo produtivo e na obtenção do produto final.

Os principais óxidos presentes e sua composição química aproximada são: SiO_2 (65 - 67%), Al_2O_3 (15 - 17%), FeO_{total} (4,5 - 6%), $Na_2O + K_2O$ (2,5 - 3%), MgO + CaO (2 - 2,5%), P_2O_5 (0,1%), TiO_2 (0,7%), MnO (0,15%) e LOI (4 - 6%). Entretanto, pontualmente, observam-se variações com as seguintes magnitudes: SiO_2 (18 - 76%), Al_2O_3 (4 - 23%), FeO_{total} (1 - 22%), Na_2O (0,1 - 10%), K_2O (0,5 – 4%), MgO (0,8 - 10%), CaO (0,05 – 47%), P_2O_5 (0,05 - 21%), TiO_2 (0,3 - 2%), MnO (0,05 - 1%) e LOI (3 – 40%). (6)

As matérias-primas utilizadas na massa via úmida provem de várias minas diferentes, na maioria são argilas cuja variação mineralógica vai de argilominerais cauliníticos até illíticos, também faz parte da composição o talco, mineral resultante de processos metamórficos ou hidrotermais e por último o filito, que é uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura de mica muscovita finamente granulada ou sericita, quartzo em proporções variáveis e caulinita resultante de intemperismo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas duas argilas da Formação Corumbataí, denominadas como COR1 e COR2 usadas para formular uma massa via seca para ser comparada com a formulação de uma massa via úmida composta por 5 argilas, denominadas BCO1, BCO2, BCO3, BCO8 e BCO9, um filito (BCO5) e um talco (BCO6).

Como ferramentas de caracterização química e mineralógica foram usadas respectivamente a técnica de fluorescência de raios X e a difratometria de raios X. A análise racional foi realizada com base nas fórmulas básicas, atribuindo contribuição de outros elementos na posição do alumínio e distribuindo os elementos comuns, conforme observações de representatividade nos difratogramas de raios X.

Para se estudar as propriedades cerâmicas, foram preparados corpos-de-prova, através da moagem a úmido, controlando o resíduo em malha ABNT n° 230 com resíduo próximo a 3%, granulação com umidade de 6,5%, prensagem com 260 kgf/cm^2 e temperatura de queima da via úmida de 1155°C, 1165°C, 1175°C com ciclo de 30 minutos, e a temperatura de queima da massa corumbataí de 1050°C, 1060°C e 1070°C com ciclo de 30 minutos em forno contínuo de laboratório, tendo

como objetivo a obtenção de corpos-de-prova com absorção de água abaixo de 6%, ou seja, que se situem no grupo BIIa segundo a norma técnica 13818 da ABNT.

Com as barbotinas obtidas na moagem a úmido foi medida a curva de distribuição granulométrica com um analisador de tamanho de partículas por difração a laser no equipamento Mastersizer 2000 da marca Malvern, com 30s de ultra-som para dispersão e bomba à 2100 RPM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química tem se mostrado uma ótima técnica tanto para caracterização como para controle das matérias-primas utilizadas nos processos cerâmicos. Na Tabela 1 encontram-se os resultados obtidos para as matérias-primas da massa corumbataí (COR1 e COR2) e da massa via úmida (BCO1, BCO2, BCO3, BCO5, BCO6, BCO8, BCO9).

As amostras BCO1, BCO2, BCO3, BCO8 e BCO9 são argilas, sendo que a BCO1 possui um alto teor de elementos fundentes, principalmente o potássio, as argilas BCO3 e BCO8 também seguem esta tendência, porém há maior teor de Fe em BCO8. As argilas BCO2 e BCO9 possuem maior teor de Al e baixo teor de Fe e potássio, apresentando desta forma características refratárias.

As amostras BCO5 e BCO6, são respectivamente um filito e um talco, onde o primeiro possui um alto teor de K e baixo de Fe, e o segundo contém alto teor de Mg.

As amostras COR1 e COR2 representam as matérias-primas da Formação. Corumbataí e possuem resultados muito semelhantes, diferenciando-se principalmente pelo teor de Ca e Na, sendo muito maior na amostra COR1, a qual representa uma camada que sofreu menos ação intempérica que a camada onde foi coletada a amostra COR2.

Tabela 1 - Análise química das matérias-primas utilizadas nas formulações das massas.

A.Química → / M.P. ↓	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P.F.
BCO1	64,74	12,22	2,96	0,47	1,99	2,39	6,95	1,69	5,84
BCO2	71,4	18,04	1,79	1,79	0,12	0,22	0,38	0,03	6,76
BCO3	72,53	15,08	2,42	0,61	0,34	1,68	1,58	0,03	5,48
BCO5	75,17	14,42	1,02	0,76	0,15	1,08	4,86	0,04	2,47
BCO6	72,52	1,29	0,66	0,01	0,09	21,26	0,13	0,01	3,86
BCO8	67,31	15,12	4,71	0,65	0,4	1,77	5,45	0,9	3,59
BCO9	71,52	17,77	1,29	1,62	0,08	0,16	0,45	0,03	6,81
COR1	67,3	13,6	5,32	0,5	1,8	1,52	3,34	2,87	3,51
COR2	64,05	15,61	5,94	0,66	0,43	2,04	3,74	0,4	7,01

Na Tabela 2, estão comparadas as mineralogias individuais das matérias-primas utilizadas nas formulações de massa corumbataí e via úmida. As amostras BCO2 e BCO9 são argilas cauliníticas e com baíxissimo teor de minerais fundentes, no caso o feldspato potássico. As amostras BCO1 e BCO8 são predominantemente illíticas e possuem uma quantidade razoável de feldspatos e também maior teor de hematita. A amostra BCO3, diferencia-se das demais principalmente pela presença de um argilomineral esmectítico. As amostras BCO5 e BCO6, caracterizam-se respectivamente pelo alto teor de mica muscovita (considerado um dos principais componenentes do filito) e a segunda pelo alto teor do mineral talco. As amostras COR1 e COR2 são consideradas argilas illíticas, sendo que a COR2 apresenta o argilomineral montmorillonita, mostrando novamente o fato de ser uma argila mais intemperizada que a COR1. Também, verifica-se uma diferença no teor de feldspatos e carbonatos entre essas duas amostras. Estas argilas são semelhantes à amostra BCO9.

Tabela 2 - Mineralogia das matérias-primas utilizadas na formulação da massa cerâmica via úmida e na massa corumbataí.

Matéria-prima→ / Componente↓	BCO1	BCO2	BCO3	BCO5	BCO6	BCO8	BCO9	COR1	COR2
Quartzo	24	49	66	55	30	35	50	30	24
Feldspato K	36	3	2	10		23	3	7	4
Albita	15		0,3		1	8		24	3
Calcita	4							3	
Hematita	3	2		1		4	1	4	5
Siderita					1				
Rutilo		2	1	1	0,01	1	2	1	1
Talco					64				
Clorita					4				6
Illita	18		21			24		30	40
Caulinita		45		5		5	44		
Montmorillonita			10						10
Muscovita				28					

A formulação da massa corumbataí adotada foi uma mistura de 50% da COR1 com 50% da COR2, sendo que esta é uma argila mais plástica que a primeira. A formulação da massa via úmida teve as seguintes proporções em massa (25% da BCO8, 10% da BCO1, 10% BCO3, 20% da BCO2, 20% a BCO5, 5% da BCO6 e 10% da BCO9).

Os dados químicos da tabela 3 foram obtidos através da ponderação dos resultados da análise química (Tabela 1) com a formulação proposta. Verifica-se que os valores obtidos em alguns elementos químicos são muito próximos, como no caso do Al, Ti e K, enquanto que o teor de Si e Mg é maior na massa via úmida, e o Fe, Ca e Na são maiores na massa corumbataí.

Verifica-se facilmente que o fato da massa corumbataí apresentar cor vermelha após queima é muito maior que a da via úmida, devido ao maior teor de Fe. Mas, por exemplo, se não houver uma análise da mineralogia é difícil prever a facilidade de defloculação da massa via úmida em relação à massa corumbataí, através dos dados da Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química das formulações das massas em porcentagem de óxidos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Corumbataí	65,68	14,61	5,63	0,58	1,11	1,78	3,54	1,64
Via úmida	70,65	14,84	2,44	0,94	0,40	2,19	3,31	0,42

Novamente, relacionando a formulação proposta, com a mineralogia obtida pela análise racional (Tabela 2) pode-se distinguir claramente a diferença nas quantidades de minerais plásticos dos minerais não-plásticos, que se encontra na Tabela 4. Assim, a cor vermelha da massa corumbataí permanece sustentada pelo Fe, representado pelo alto teor de hematita. E o bom comportamento reológico da massa via úmida pode explicado pelo maior teor do argilomineral caulinita, que permite maior estabilização da suspensão. O fato da massa corumbataí ser mais fundente pode ser visto pela grande quantidade de illita (fonte de potássio), pela presença de feldspato sódico, além do teor maior de ferro.

Tabela 4 - Formulação das massas em porcentagem dos componentes mineralógicos.

Componente	Massa Corumbataí	Massa Via Úmida
Quartzo	27	45,1
Feldspato K	5,5	12,5
Albita	13,5	3,6
Calcita	1,5	0,4
Hematita	4,5	2,0
Siderita		0,1
Rutilo	1	1,2
Talco		3,2
Clorita	3	0,2
Illita	35	9,9
Caulinita		15,7
Montmorillon.	5	1,0
Muscovita	0	5,6

Na Tabela 5 estão os parâmetros de controle da preparação de massa das amostras estudadas, tendo como principal característica a padronização da densidade da barbotina e do resíduo de moagem obtido na peneira de malha ABNT

n°230, nota-se que o tempo de escoamento obtido na massa via úmida foi muito menor que da massa corumbataí, devido à grande diferença na composição de argilominerais, considerando a mesma densidade e tipo de defloculante utilizado. Verifica-se que o tempo de moagem adotado e o controle por peneiramento permitiram um bom ajuste das curvas de distribuição granulométrica, embora a distribuição do tamanho de partículas da massa corumbataí apresente valores superiores, ou seja, partículas mais grossas.

Tabela 5 - Parâmetros de controle de preparação das massas

	Massa Corumbataí	Massa Via Úmida
Densidade (g/cm^3)	1,60	1,60
Tempo de escoamento (s)	100	24
Resíduo em #230 (%)	3,3	3,2
Tempo de moagem (min)	8	5
Tamanho	Massa Corumbataí (% Vol)	Massa Via Úmida (% Vol)
Abaixo de 1µm	8,09	6,39
Abaixo de 10µm	54,99	61,53
Abaixo de 100µm	99,03	99,63

Os valores de absorção de água obtidos para as massas cerâmicas atingiram os valores esperados (abaixo de 6%), e mostraram algumas diferenças nas propriedades físicas entre as duas massas. Primeiramente, verifica-se que a resistência mecânica da massa via úmida atingiu um valor de 542,6 kgf/cm^2 que é muito superior ao valor obtido para a massa corumbataí, o qual pode ser originado pela formação de fases cristalinas durante a queima. A resistência mecânica a seco é maior na massa corumbataí, a qual possui uma quantidade maior de argilominerais, aproximadamente 43% da massa.

Tabela 6 – Valores das propriedades cerâmicas das massas corumbataí e via úmida após queima a 1060°C e 1165°C respectivamente, com ciclo de 30 min.

Propriedades Cerâmicas	Massa Corumbataí	Massa Via Úmida
A.A. (%)	5,6	5,4
R.L. (%)	6,6	6,2
P.F. (%)	2,23	3,83
D.A.s (g/cm^3)	1,78	1,83
D.A.q (g/cm^3)	2,21	2,19
R.M.F.s (kgf/cm^2)	49,3	40,5

R.M.F.q (kgf/cm^2)	300,5	542,6
Dilat. Térmica (°C^{-1} x 10^7)	73,6	72,4

(A.A. = absorção de água, R.L. = retração linear de queima, P.F. = perda ao fogo, D.A.s = densidade aparente seco, D.A.q. = densidade aparente queimado, R.M.F.s = resistência mecânica à flexão a seco, R.M.F.q = resistência mecânica AA flexão queimado, Dilat. Térmica = dilatação térmica)

Os resultados apresentados pelas duas massas após queima de corpos-de-prova em três temperaturas são mostrados nas figuras 1, 2 e 3, onde pode ser observado que a variação das propriedades com a temperatura são mais acentuadas na massa corumbataí, onde ocorreu uma densificação mais rápida (0,2% de A.A./°C contra 0,1% de A.A./°C), devido ao maior volume de fase líquida formada numa faixa de temperatura de queima 105°C inferior à da via úmida. O feldspato sódico, abundante na massa corumbataí, libera o elemento sódio a temperaturas relativamente baixas e forma uma fase fluida menos viscosa que o feldspato potássico (3), por outro lado há liberação do potássio por parte das illitas e como pode ser observado na Tabela 2, estes minerais são mais abundantes na massa corumbataí. O quartzo, mineral mais resistente à temperatura, está em grande quantidade na massa via úmida, constituindo mais da metade da sílica medida na análise química.

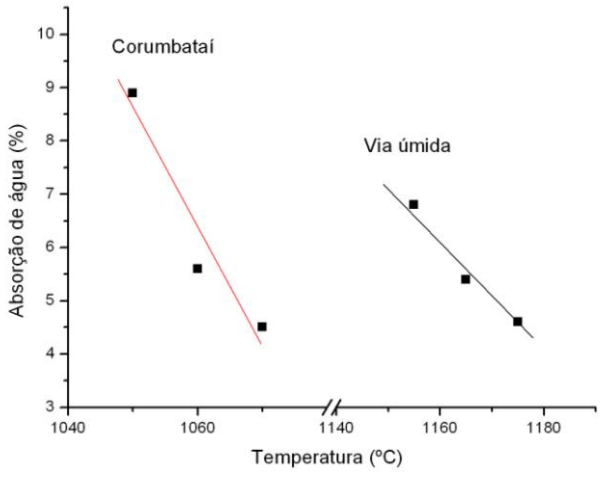

Fig.1 – Variação da absorção de água com a temperatura.

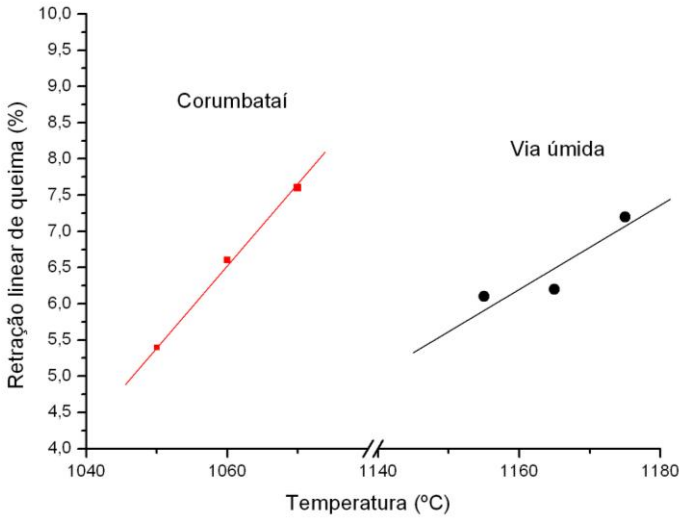

Fig.2 – Variação da retração linear de queima com a temperatura.

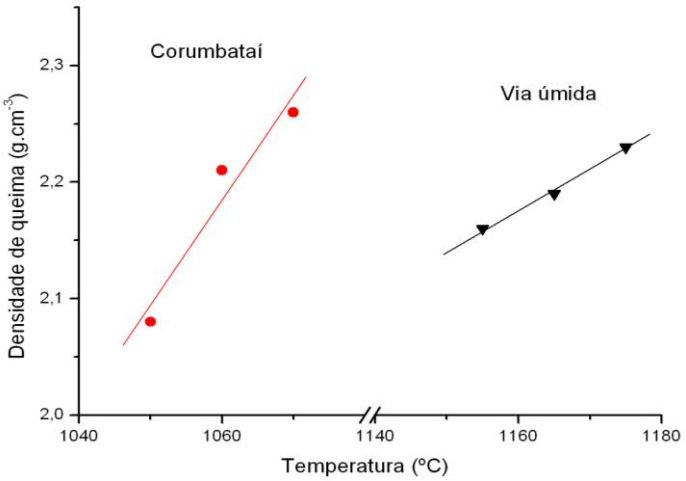

Fig.3 – Variação da densidade de queima com a temperatura.

CONCLUSÕES

Através da evolução de queima entre as duas massas constatou-se que, a maior fundência da massa corumbataí tem como principal origem os elementos alcalinos vindos do feldspato sódico e da grande quantidade de illita. Desta forma o consumo de energia nesta fase do processo representa um ganho superior da massa corumbataí em relação à massa via úmida.

Notas-se que a grande quantidade de materiais plásticos facilita a conformação das peças com a massa corumbataí, o que permite o seu uso no processo de moagem via seca, porem não possui facilidade de defloculação, a qual é imprescindível para o processo de moagem a úmido e granulação por atomização.

REFERÊNCIAS

(1) VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; HOTZA, D.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. Cerâmica, 51, p.387-391, 2005.
(2) XAVIER, R. Y.; SANTOS, R. G.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Estudo da validade da reformulação de massas baseada exclusivamente na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado. Cerâmica Industrial, 13 (1/2), p29 a 33, 2008.
(3) BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V.; BELTRAN, V. Materias primas para La fabricacion de soportes de baldosas cerâmicas. Castellón: Instituto de Tecnologia Ceramica – AICE, 1997.
(4) MOTTA, J.F.M.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; GARCEZ, L.L.; FLORENCIO, R.V.S.; BOSCHI, A.O.; MORENO, M.M.T, CUCHIERATO, G.; ZANARDO, A.

Características do pólo de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes – SP, com ênfase na produção de argilas.
Cerâmica Industrial, 9 (1), p.7 a 13, jan/fev, 2004.
(5) ROVERI, C.D.; ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T.; PRADO, A.C.A.; MASSON, M.R.; MOTTA, J.F.M.; BERNARDES, E.S.; IBRAHIM, L. Variación composicional de La Formación Corumbataí y La ubicación de lãs minas Del pólo cerâmico de Santa Gertrudes – Brasil. In: Qualicer 2006, Castellon, Espana, 2006. Anais
(6) ZANARDO, A. Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças – Sistematização crítica da produção técnico-científica. Livre-Docência, Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro, 283p., 2003.

COMPARISON OF MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF THE CORUMBATAI FORMATION WITH A MASS USED IN THE MANUFACTURE OF CERAMIC TILES THROUGH WET GRINDING PROCESS

ABSTRACT

The mineralogy of the raw materials used in the production of ceramic tiles is a matter of great importance considering the constant necessity of finding alternatives to reduce costs and to improve the product quality. The ceramic industry of Santa Gertrudes could see a dramatic growth due to reasons that include the natural characteristics of the raw materials found in the region which are suitable for the production of ceramic tiles through the dry grinding process. In order to understand the ease of use of such clays which are sedimentary rocks of Corumbataí Formation, their plastic components made up primarily of clay minerals such as illite and smectite, and non-plastic components, including quartz (inert), feldspars (fluxe) and some contaminants, were identified with the use of X-ray diffraction.
When comparing the properties of the formulation made with clays from Corumbataí Formation with that made with raw materials for the wet process, it was possible to note the ease of use and the relative characteristics of both processes.

Key-words: Clays, Corumbataí Formation, Ceramic tiles, Dry grinding.