

USO DO APARELHO DE VICAT PARA CLASSIFICAR ARGILAS DE ACORDO COM A GRANULOMETRIA DE MOAGEM

M. M. T. Moreno⁽¹⁾; R. R. da Rocha⁽¹⁾, S. R. Christofolletti⁽²⁾, L. H. Godoy⁽¹⁾, C. D. Roveri⁽¹⁾

⁽¹⁾ DPM-IGCE-UNESP – Rio Claro (SP) – mmoreno@rc.unesp.br

⁽²⁾ IF- Instituto Florestal-Secretaria do Meio Ambiente –SP

RESUMO

As argilas da Formação Corumbataí, utilizadas no processo via seca, para fabricação de revestimentos cerâmicos, apresentam variações significativas que se refletem no controle dos produtos cerâmicos. A distribuição das partículas resultante da moagem é influenciada fortemente pela alteração intempérica e para conseguir o empacotamento adequado ao processo industrial, procede-se à formulação de massas combinando argilas menos alteradas (duras) com argilas mais alteradas (moles). Como não existe um limite definido entre elas, esta pesquisa visou encontrar mecanismos de controle destas propriedades através da realização de testes com o Aparelho de Vicat (cone) que permite extrair informações sobre a relação argila/água, sendo possível estabelecer uma classificação relativa das mesmas. Desta forma, a seleção de matérias primas para compor massas cerâmicas contaria com critérios mais sólidos. As informações obtidas mostraram vantagens sobre a distribuição de partículas ou índice de plasticidade, sendo que a execução dos ensaios é mais simples.

Palavras chave: cerâmica, argilas, Vicat-Cone

INTRODUÇÃO

As rochas sedimentares da Formação Corumbataí, constituem a fonte principal de matéria prima para a indústria cerâmica de revestimentos na região de Rio Claro (SP)^(1,2,3,4). A constituição mineralógica básica destas argilas é composta pelas illitas, fase encontrada em maior proporção na porção basal da Formação. Entre outros minerais ocorrem feldspatos alcalinos, principalmente na porção intermediária, e carbonatos, que são mais frequentes na porção superior⁽⁵⁾. Esta variação é resultante de processos geológicos de diagênese, hidrotermalismo e intemperismo atuantes sobre os sedimentos.

Para conseguir uma distribuição de partículas adequada ao processo de fabricação de revestimentos, são combinadas matérias primas duras (porção basal)

e moles (porção superior), sendo estas extraídas de níveis estratigráficos diferentes de uma determinada frente de lavra ou de diferentes minas. Dada a importância do Pólo de Santa Gertrudes como centro produtor de matéria prima para produtos cerâmicos, é notória a necessidade de conhecimentos mais detalhados das propriedades fundamentais das mesmas, visando melhorar os planos de lavras e beneficiamento atuais, além de acompanhar as modernas e sofisticadas técnicas de fabricação. Atualmente, os testes de seleção e controle das matérias primas são basicamente empíricos e, nesse contexto, o presente trabalho caracterizou e estudou o comportamento de algumas argilas da Formação Corumbataí com a finalidade de obter informações práticas que contribuam na seleção das mesmas para compor massas, antes dos testes de queima, uma vez que nesta etapa outras variáveis, tais como o teor de fundentes, influenciam diretamente a sinterização das peças. A pesquisa foi conduzida através do estudo das características relacionadas à distribuição granulométrica resultante da moagem a seco de amostras selecionadas e representativas de diferentes minas, da análise química e mineralógica das mesmas e medidas de penetração de cone em pastas preparadas com teores variados de água (diferente consistência), mediante a utilização do Aparelho de Vicat-Cone ⁽⁶⁾

OBJETIVOS

Estudar as características de moagem de matérias primas distintas com a finalidade de fornecer parâmetros de referência que contribuam para a seleção de materiais adequados à composição de massas cerâmicas através da utilização do Aparelho de Vicat-Cone. Para tanto foram caracterizadas amostras do ponto de vista químico, mineralógico, granulométrico e cerâmico.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do trabalho foram coletadas amostras provenientes de quatro minas de argila da Formação Corumbataí, pertencentes ao Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes : Cruzeiro (Cr), Paganoti (Pg), Partezani (Pt) e Pieroni (P), distribuídas na área de estudo conforme mostra o mapa da figura 01 ⁽⁷⁾. As amostras das minas Paganoti (Pg) e Partezani (Pt) foram coletadas na porção superior das respectivas frentes de lavra, enquanto que as da mina Pieroni são provenientes da

porção intermediária (P3) e superior (P1 e P2). A amostra Cr, da mina Cruzeiro, foi coletada na porção basal. A distribuição granulométrica foi obtida, para cada amostra, via peneiramento a seco, para amostras moídas em moinho de martelos de laboratório, e por difração a laser “*Malvern*”, para as partículas com diâmetro menor que 0,074 mm (#200 ASTM).

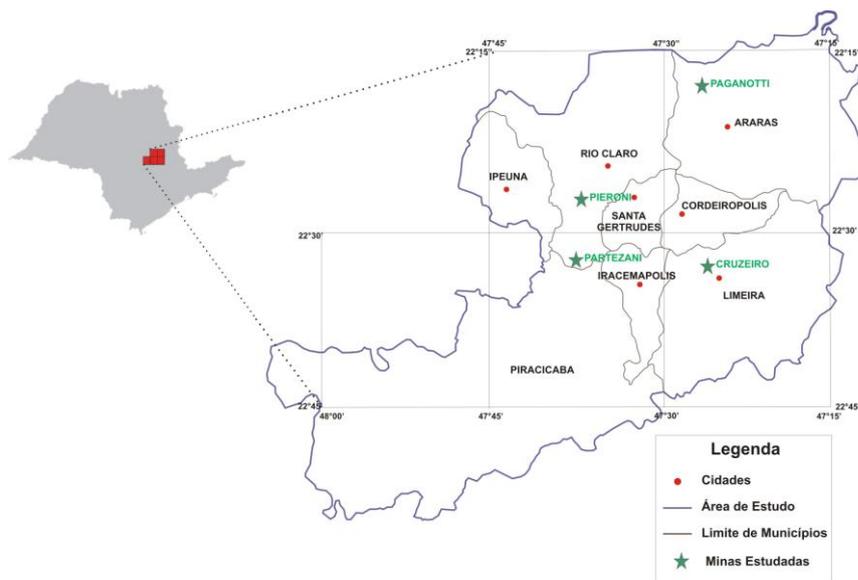


Figura 1. Localização das minas de argila na área de estudo, modificado de (IPT, 2002).

Moagem e Análise Granulométrica

A matéria prima foi moída em moinho de martelos fixos modelo CT-058 marca *Servitech*, com posterior controle granulométrico via peneiramento em malha 35 ASTM. Após a etapa, uma porção de 100 gramas do mesmo foi peneirada em malhas 35, 45, 80, 100, 140, 170 ASTM e fundo. O material passante foi submetido à quantificação granulométrica por difração a laser (*Malvern*), obtendo-se as frações granulométricas da ordem de 200, 230, 270 325 e 400 ASTM.

Análise Química e Mineralógica

A análise química consistiu na determinação dos óxidos dos elementos maiores por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (*Philips PW2400*). A mineralogia principal foi obtida por Difração de Raios X (*Siemens D5000*) na amostra

total e na fração menor que duas micras, por decantação segundo a Lei de *Stokes*⁽⁸⁾, após desagregação manual da amostra moída. As amostras úmidas da fração fina foram depositadas em lâmina de vidro (ficando orientadas), secas a temperatura ambiente e analisadas na forma natural, tratadas com etilenoglicol e queimadas a 500°C.

Medidas no aparelho de Vicat Cone

O equipamento de *Vicat* adaptado⁽⁶⁾, onde a sonda é substituída por cone de 30°, foi usado conforme indicado, sendo que a diferença é o fato de o molde original do equipamento ter sido substituído por cilindro de polipropileno de 4cm de diâmetro interno, 4,8cm de altura e 2mm de espessura. Para a amostra P2 foram realizadas medidas com o molde original (P2*), visando dimensionar as diferenças introduzidas com o uso de molde cilíndrico de menor volume.

Para cada ponto da curva foram pesados 100,0g de amostra seca a 70°C durante 24h e misturada com auxílio da espátula, inicialmente com 25ml de água (medidos com bureta de 25ml) e posteriormente pequenas adições até a obtenção de uma massa trabalhável que, após homogeneização foi transferida para o molde disposto sobre o vidro que acompanha o equipamento, sendo compactada adequadamente, com a finalidade de deixar a superfície uniforme e com o mínimo de vazios. A ponta do cone foi ajustada na altura da superfície da massa, e as leituras foram realizadas 30s após soltar a haste. As medidas foram repetidas, após virar o cilindro e reacomodar a massa (4 leituras). Os outros pontos foram feitos pesando novamente 100g de amostra e aumentando o volume de água em 1 ou 2 ml, medidos com a bureta. Também foi ensaiada uma massa preparada com as amostras Cr e P3 na proporção de 50%, pois esta mistura era usada rotineiramente numa fábrica na ocasião da coleta. Outras duas misturas foram preparadas de tal maneira que sua localização nos gráficos de consistência fosse próxima. Posteriormente as amostras e misturas foram queimadas em forno de queima rápida de laboratório INTI modelo FSQC-1300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seleção dos pontos de coleta foi orientada pelas diferentes características das argilas e por sua localização geográfica, que abrange ampla região do pólo cerâmico. Os resultados da análise química são mostrados na tabela 1, na qual se observa que a soma dos elementos mais facilmente lixiviados (CaO e Na₂O) diminuem de cima para baixo. Estes efeitos podem ser observados no diagrama triangular de Nesbitt⁽⁹⁾ na Figura 2. A amostra de rejeito P2 é a mais intemperizada tendo perdido, além dos elementos Ca e Na, boa parte do K. A amostra Cr é a menos alterada, com o maior teor de elementos alcalinos e as amostras Pt, P3 e Pg a pesar de conterem aproximadamente a mesma proporção de K₂O, apresentam menos Ca e Na. O teor mais alto de SiO₂ da amostra Pt pode indicar maior quantidade de quartzo livre, o que estaria relacionado com o valor baixo de perda ao fogo (P.F) e na amostra P2, mais alterada e onde a P.F. é maior, há um enriquecimento relativo de SiO₂ relacionado à perda de elementos por lixiviação e formação de caulinita. O teor relativo de ferro entre as amostras é pouco variável, exceto para a amostra Cr que apresenta alto Na-feldspato (Figura 3), sendo assim proporcionalmente menor

Tabela 1 – Composição química em % de óxido onde P.F. é a perda ao fogo a 1000°C

Am	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.*
Cr	66,06	13,42	4,58	3,51	1,65	2,64	3,50	0,61	0,11	0,13	3,79
Pg	66,76	15,27	5,63	1,65	0,21	2,73	1,18	0,72	0,03	0,05	5,77
Pt	70,28	12,87	5,10	2,78	0,45	2,88	1,71	0,58	0,03	0,13	3,19
P3	66,38	14,60	5,85	2,08	0,93	3,55	0,95	0,61	0,03	0,47	4,52
P1	65,02	16,40	6,03	3,03	0,07	2,64	0,67	0,55	0,03	0,07	5,47
P2	70,94	14,52	5,34	2,17	0,01	1,41	0,01	0,50	0,01	0,04	5,04

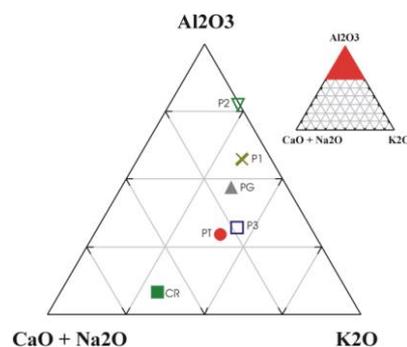
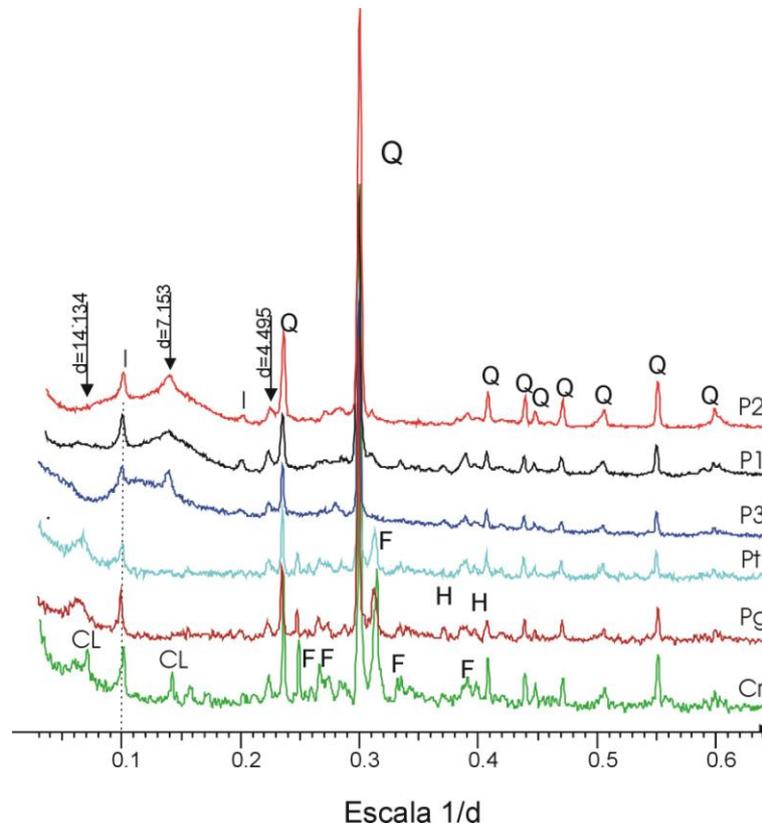


Figura 2 – Diagrama triangular de Nesbitt e Young ⁽⁶⁾**Figura 3** – Difração de raios X na amostra total. Dados coletados com radiação $CoK\alpha$, velocidade $3^\circ(2\theta)/min.$ e filtro de Fe (I=illita, CL=clorita, F=feldspato sódico, H=hematita, Q=quartzo)

A composição mineralógica (Figura 3) das amostras Cr, Pg e Pt mostra feldspato sódico (F), illita (I), quartzo (Q), hematita (H) e abundantes estratificados irregulares devido à degradação dos argilominerais illíticos que, com a saída gradativa de K dos espaços entre camadas são transformados a argilominerais de $d \sim 14 \text{ \AA}$ para o plano basal. A amostra Cr, além de seu maior conteúdo de feldspato sódico também apresenta o argilomineral clorita (7 e 14 \AA). Na amostra P3 foi detectada caulinita, sendo que para definir melhor os argilominerais foi analisada a fração menor que $2 \mu\text{m}$ (Figura 4). Nestes gráficos são feitas as seguintes observações ⁽¹⁰⁾:

Amostra Cr: A clorita ficou bem caracterizada com um pico em 14 \AA que não expande e permanece no lugar quando o material é queimado, o fato de este pico ter aumentado na queima está ligado à existência de cloritas muito alteradas que se reorganizam durante o aquecimento. A degradação das illitas aparece mais clara na

assimetria à esquerda do pico principal (10Å), delineada por pico de distancia interplanar maior resultantes da saída do K e entrada de água/outros íons;

Pg: As illitas mostram o mesmo comportamento que na amostra Cr, porém, o pico largo (em torno de 15 Å) mostrado no difratograma da amostra total, corresponde a uma sequência de estruturas próximas que possuem espaçamentos de 14 a 20Å e que permanece após queima, embora com picos de menor tamanho e que possivelmente correspondem a cloritas muito mal cristalizadas e apresentando pequena expansão; **Pt:** Nesta, semelhante à amostra Pg aparecem cloritas mal cristalizadas, porém em estado de alteração mais avançado, ocorrendo expansão, ainda mal definida; **P3:** As cloritas mal cristalizadas estão associadas à argilominerais expansivos em maior quantidade, o que pode ser visto pelo deslocamento para distancias interplanares maiores, entretanto há picos remanescentes após a queima. Observando o difratograma da amostra total nota-se a existência de pico em 7Å, que não aparece na fração fina, indicando que argilominerais caulíniticos encontram-se na fração granulométrica silte; **P1** Não foi detectado o argilomineral clorita sendo que esmectitas (14Å) e caulinita (7Å) dominam na fração menor que 2µm (ambos picos desaparecem a 500/C); **P2:** Corresponde ao topo da sequência onde o intemperismo é mais acentuado e a illita passa diretamente para caulinita, ou seja, as estruturas intermediárias são instáveis. Observar a assimetria do pico principal das illitas mostrando a alteração.

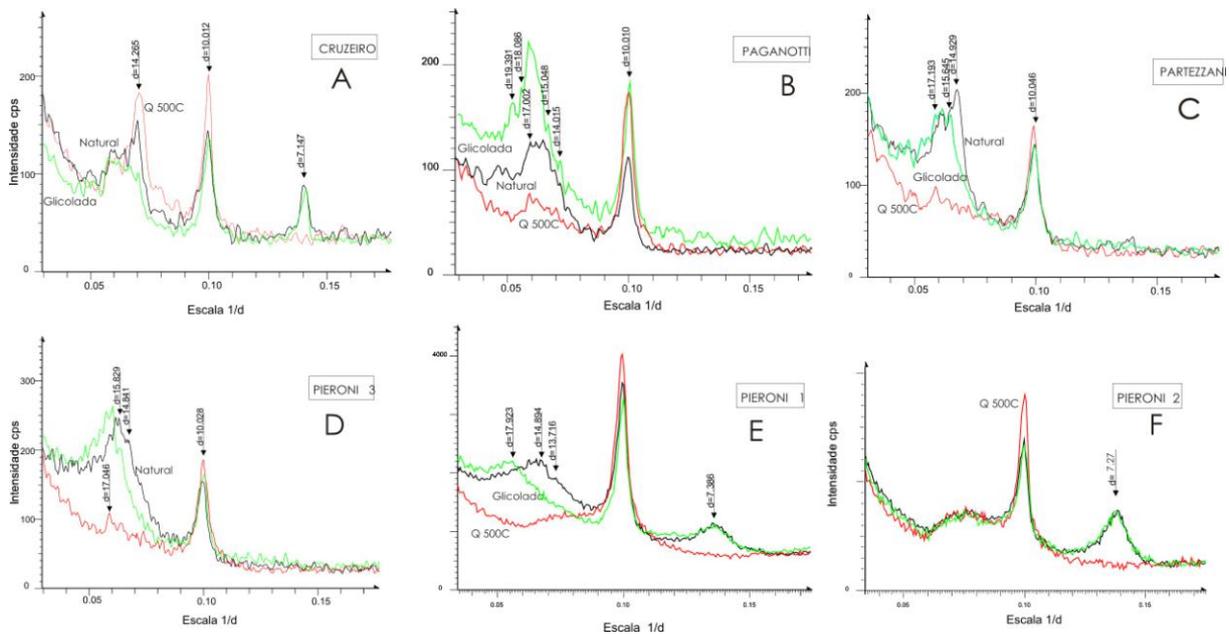


Figura 4 – Difração de raios X na fração $<2\mu\text{m}$, natural, tratada com etilenoglicol e queimada a 500°C . Radiação $\text{CoK}\alpha$ e velocidade $3^\circ(2\theta)/\text{min}$ (difratograma preto corresponde a amostra sem tratamento, verde é a glicolada e vermelho a queimada)

Do ponto de vista de distribuição de tamanho de partícula, as amostras com maior semelhança são a Cr e Pg, onde se observa que acima da malha 100 mesh a Cr tem maior proporção e entre 100 e 230 mesh é a Pg. Estas duas amostras são as mais duras entre as amostras estudadas.

As amostras Pt e P3 mostram distribuição intermediária, sendo que o maior teor de partículas grossas ocorre na amostra Pt (até 300 mesh), ou seja a distribuição de partículas na amostra P3 é menos variada, o que se acentua-se nas amostras P2 e P1 onde o teor de partículas acumuladas na malha 300 mesh é próxima de 40%.

Estas variações influenciam o empacotamento durante a prensagem e conseqüentemente, na eficiência da sinterização onde, na faixa de temperaturas de queima de peças para revestimento, a mineralogia participa formando uma fase fluída, maior com o aumento da temperatura e conteúdo de elementos fundentes. Da mesma forma, ocorre uma plasticidade diferente para cada amostra a qual depende, principalmente, da superfície específica total. Em suspensões argilosas, uma viscosidade mínima superior corresponde a amostras com granulometria mais fina.

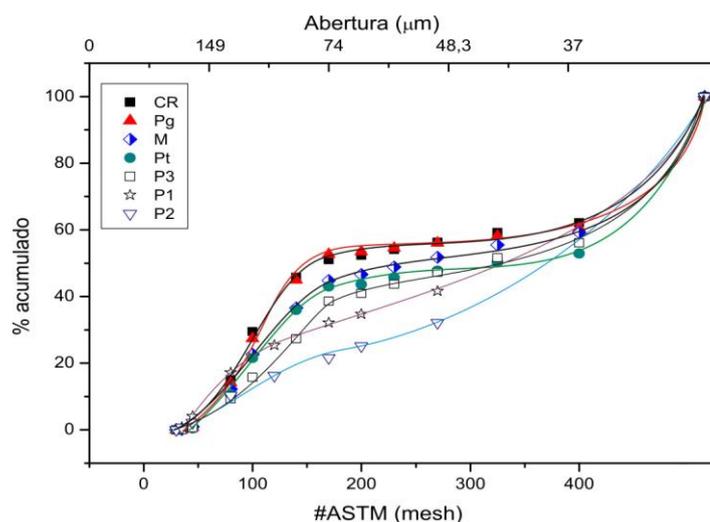


Figura 5. Distribuição granulométrica nas amostras

Análise de penetração com o Aparelho de Vicat-Cone

A figura 6 mostra a relação entre a penetração do cone e a % de água da massa, na qual observa-se que as amostras menos alteradas (duras) estão localizadas à esquerda, com inclinação próxima entre elas, porém bastante espaçadas (ao contrário de sua localização nos gráficos de distribuição de partículas) sugerindo diferenças nas propriedades cerâmicas antes da queima. Já as amostras Pieroni (P1,P2 e P3), que mostram distribuição granulométrica menos variada, se localizam à direita em sequência semelhante à distribuição granulométrica.

A amostra Pt, embora localizada próxima à **mistura M1** (usada como massa cerâmica, com bons resultados), tem inclinação e intercepto bastante diferente das outras amostras, significando que suas propriedades de empacotamento e plasticidade também são.

As amostras estudadas, provenientes da Formação Corumbataí, apresentam coeficiente angular (inclinação da reta) menor que 1 (Tabela 4), ou seja, são amostras com plasticidade relativamente baixa quando comparadas a alguns solos ou material utilizado em olarias, as quais, na maioria das vezes, são argilas superficiais ou de várzeas que estão sujeitas a processos de alteração mais intensos.

Tabela 2 .- Penetração do cone (mm) em função do conteúdo de água na amostra (%A), onde P2* corresponde aos valores obtidos com o molde original

Cr		Pg		Pt		P3		P1		P2		P2*	
%A	h												
22,0	18,9	25,2	16,4	25,6	12,6	29,6	13,0	33,5	18,6	34,3	17,7	34,8	21,3
22,6	21,5	26,4	23,6	26,7	15,0	30,1	15,6	34,5	21,0	35,2	19,5	35,8	25,0
23,2	23,5	26,9	28,0	27,8	18,9	30,6	16,2	35,3	26,4	36,1	23,5	31,1	25,1
23,8	29,6	27,5	31,4	28,9	25,1	31,5	19,5	36,2	29,9	36,9	27,0	36,4	28,3
24,4	31,8	28,0	35,9	29,4	27,2	32,5	24,8	36,9	32,8	37,8	30,6	36,9	30,0

Sendo que o índice de plasticidade (IP) está relacionado à inclinação da reta e definida em dois pontos fixos (respectivamente 2,5mm para LP e 25mm para LL)⁽⁴⁾, no caso de classificação por efeitos de alteração intempérica das rochas sedimentares estudadas, este parâmetro por si só não seria suficiente (Tabela 2),

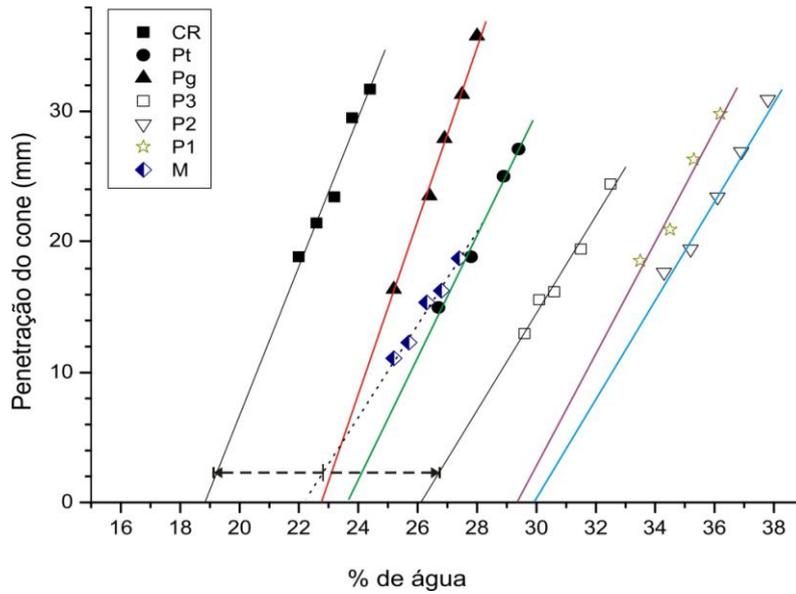


Figura 6 Profundidade de penetração do cone em função do conteúdo de água da massa, onde M representa a mistura das amostras Cr e P3 na proporção de 50% cada uma.

porém, os gráficos de consistência através da inclinação e distribuição das retas permitem fazer uma análise comparativa do comportamento das argilas antes da queima, uma vez que nesta, outros fatores influenciam a sinterização das peças cerâmicas, tais como o teor de elementos fundentes. A tabela 5 mostra as constantes das retas de consistência e o respectivo índice de correlação para as amostras.

Tabela 3.- Índice de plasticidade das amostras obtido a partir das retas de consistência⁽⁶⁾

Amostra	LL	LP	IP
CR	23,2	19,2	4,0
PG	26,5	23,3	3,2
PT	28,9	24,1	4,8
P3	32,8	26,8	6,0
P1	35,1	30,0	5,1
P2	36,3	30,9	5,4
M1	29,0	22,9	6,1
M2	30,5	24,4	6,1
M3	29,1	23,9	5,2
P2*	35,8	30,3	5,5

A Figura 7 mostra o efeito da mudança do molde do equipamento para um molde de dimensão menor, usado nesta pesquisa. Este foi realizado utilizando a amostra P2, cujos resultados correspondem respectivamente a P2* e P2. Nota-se que o deslocamento de P2 para valores maiores de % de água é em torno de meio ponto porcentual (Tabela 4) não afetando significativamente uma análise comparativa.

Os gráficos de consistência para as três misturas (figura 8), preparadas com o fim de analisar o comportamento de outras combinações de matérias primas posicionadas nas proximidades de M1, mostram que em M2 a introdução de (P2+Pt) em substituição a P3 e parte de Cr apresenta características semelhantes, inclusive no valor do índice de plasticidade (6,1), uma redução de P2 (amostra mais refratária e de granulometria menos variada) na terceira mistura (M3) provocou uma redução na inclinação da reta e portanto no índice de plasticidade aproximando as retas na região 28-29% de água onde mostram a mesma consistência. Este material ao ser queimado manteve características próximas quanto a absorção de água (Figura 9), sendo que M3 coincide com M1 a 1055°C, ao contrário de M2 que se afasta de M1 conforme aumenta a temperatura devido ao seu caráter mais refratário fornecido pelo maior conteúdo de P2.

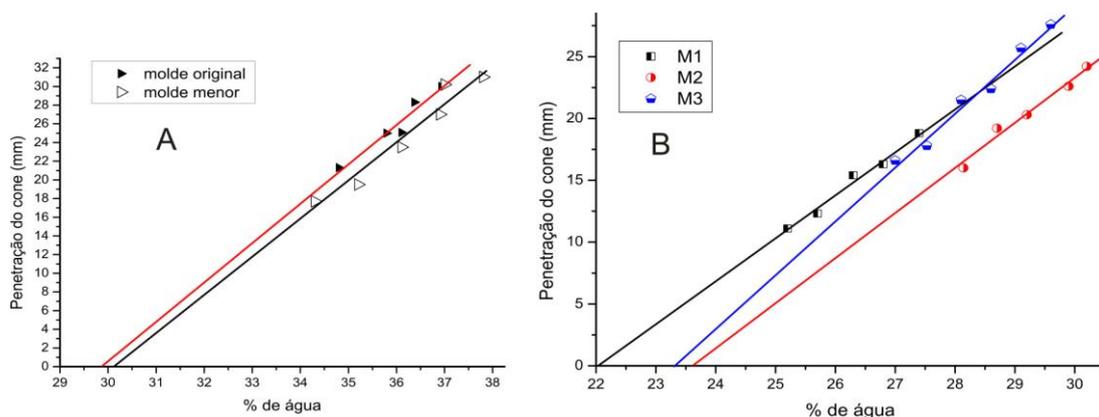


Figura 7 .- (A) Comparação entre o molde do equipamento e o usado neste estudo e (B) Misturas: M1 (50%Cr_50%P3). M2 (33%Cr_33%Pt_33%P2), M3 (35%Cr_40%Pt_25%P2)

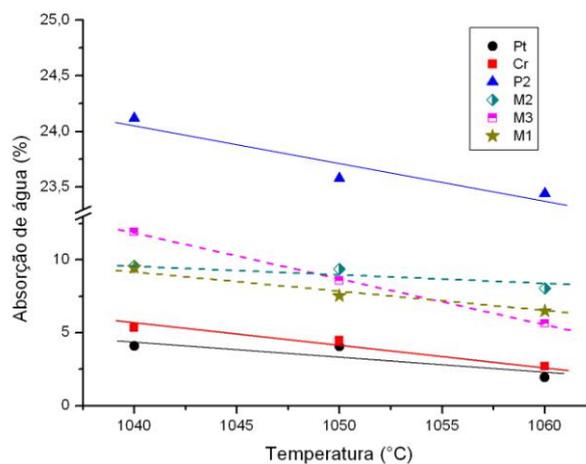


Figura 8. – Absorção de água das misturas (M1,M2,M3) e matérias primas componentes (Cr,Pt, P2) no intervalo de temperatura 1040 a 1060°C

CONCLUSÕES

As argilas estudadas, embora provenientes da mesma formação geológica, apresentam diferenças mineralógicas, químicas e granulométricas em função dos processos geológicos sofridos como já discutido por diferentes autores. Esta situação dificulta a escolha das matérias primas para compor as massas o que motivou o presente estudo que conclui que o uso do Aparelho de *Vicat-Cone* tem potencial para ser utilizado no controle de matérias primas cerâmicas, uma vez que permite uma diferenciação melhor que uma análise granulométrica, sendo de uso fácil. Com a redução do tamanho do molde conseguiu-se trabalhar cada ponto da reta com 100g de amostra sem variações significativas dentro dos objetivos da pesquisa o que facilita a realização dos ensaios. Este ensaio também permite obter valores de plasticidade relativos entre as amostras, além de visualizar possíveis combinações que levem à obtenção de uma mistura com características próximas de uma massa tida como referência.

No caso das argilas da Formação Corumbataí, as quais são utilizadas na fabricação de produtos por moagem a seco, a plasticidade pode ser considerada “intermediária” o que resultou em índices angulares baixos, sendo que a distribuição das retas se relaciona diretamente ao grau de alteração das argilas, isto por que a cimentação das partículas é afetada, resultando em melhor desagregação das partículas naturais durante a moagem.

AGRADECIMENTO: CNPq (56499/2008-0), FAPESP (2009/12616-0)

BIBLIOGRAFIA

- (1) IPT - Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP. IPT/SCTDEC (Rel. IPT 64.402). 92p. 2002.
- (2) CHRISTOFOLETTI, S. R. **Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003. 204p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.
- (3) MORENO, M. M. T.; ZANARDO, A.; JIMÉNEZ-RUEDA, J. R. Caracterização mineralógica de rochas sedimentares da base da Formação Corumbataí na mina Cruzeiro-Limeira (SP). In: XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Aracaju, 2006., **Anais...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia. 2006, p.1-4.
- (4) PRADO, A.C.A., ZANARDO, A., MENEGAZZO, A.P., MORENO, M.M.T., Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha, **Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica, **54**, 466-471, 2008.
- (5) ROVERI, C., ZANARDO, A., MORENO, M.M.T., ROCHA, R.R., GODOY, L.H., Diagénesis de la Formación Corumbataí (Pérmico de la Cuenca del Paraná) em la Región de Rio Claro, São Paulo, Brasil, In: XII Reunión Argentina de Sedimentología, **Anais**, Buenos Aires, Argentina, 2008, p.67
- (6) VAILLANT, J.M.M., Cone de Penetração Adaptado para Determinação da Plasticidade das Argilas, In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, **Anais...** Florianópolis, SC, 2008, p. 1-11
- (7) (IPT) – Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500 000. Vol 1. 1981.
- (8) REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, New York, Wiley-Interscience Publication, 1995.
- (9) ROLLINSON, H.R., **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**, Singapore, Longman Publishers, 1995.
- (10) DINAUER, R.C. **Minerals in Soil Enviroments, USA, Soil Science Society of America, 1977**

USE OF DEVICE VICAT-CONE TO SELECT CLAYS BASED ON MILLING GRANULOMETRY

The Clays from Corumbataí Formation are used in dry milling process for ceramic floor and wall tiles. They have variations that are reflected in the control of the products. The distribution of particles resulting from grinding is strongly influenced by the watering and to achieve the appropriate packaging for the industrial process, the masses are prepared by combining hard clays with more weathering clays (soft). As there is no definite limit between them, this research aimed at finding mechanisms to control these properties by conducting tests with the device Vicat-Cone to get information about the relationship clay / water, making it possible to classify these. Thus, the selection of raw materials to form ceramic masses would be based on more solid criteria. The information obtained was shown to have advantages over the distribution of particles or the plasticity index, and tests are simpler.

Keywords: ceramics, clay, Vicat-Cone