

POTENCIALIDADE DAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Souza, M.H.O.⁽¹⁾; Gaspar Jr., L.A.⁽²⁾; Varajão, A.F.D.C.⁽³⁾

¹Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Geografia, Avenida João Naves de Ávila, 2121 – Bloco 1H – *Campus Santa Mônica* – Uberlândia/MG. CEP: 38400-902.
E-mail: mhsouza@ig.ufu.br

²Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciências da Natureza.

³Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Ouro Preto-MG.

RESUMO

A unidade geológica denominada Formação Irati, parte integrante da Bacia Sedimentar do Paraná, estende-se desde o Estado de Mato Grosso (extremo setentrional) até a República Oriental do Uruguai (extremo meridional), e apresenta dois tipos dominantes de rochas: calcários (podendo variar para dolomitos) e folhelhos pirobetuminosos. O calcário da Formação Irati é considerado contaminante quando se encontra em contato próximo às argilas da Formação Corumbataí, matéria-prima primordial para as indústrias de revestimentos do Pólo de Santa Gertrudes; porém, podem ser utilizados inclusive como aditivos à massa cerâmica se misturados à massa cerâmica de maneira adequada e em pequenas quantidades; já os folhelhos pirobetuminosos são utilizados no Estado do Paraná

como aditivo à massa cerâmica empregada na fabricação de tijolos. O presente trabalho visa determinar a potencialidade das duas litologias predominantes da Formação Irati em dois setores da indústria cerâmica: revestimentos e tijolos. Tais tipos de rochas foram analisadas no que diz respeito às suas propriedades mineralógicas e químicas, e posteriormente as mesmas foram incluídas nas massas cerâmicas na forma de aditivos, a fim de se determinar os efeitos da introdução desses materiais no produto final. A metodologia utilizada abrangeu a Difração por Raios-X (amostra total e fração argila), Fluorescência por Raios-X e ensaios físicos cerâmicos.

Palavras-chave: Formação Irati, calcário, folhelho, cerâmica.

INTRODUÇÃO

A Formação Irati é uma importante unidade litoestratigráfica da Bacia Sedimentar do Paraná, sendo inclusive considerada como *datum* da referida bacia. Faz parte do chamado Grupo Passa Dois, representando a formação basal deste grupo. Possui litologia variada, porém predominando nas áreas de maior interesse econômico calcários e dolomitos, bem como folhelhos pirobetuminosos. Bastante comum no Estado de São Paulo é a alternância de níveis de calcários/dolomitos com níveis de folhelhos (Figura 1), ao passo que, a partir do Estado do Paraná e prosseguindo em direção ao sul, os níveis de calcários/dolomitos gradativamente desaparecem e os folhelhos pirobetuminosos tornam-se hegemônicos. O ambiente deposicional da Formação Irati é controverso, sendo que já foi interpretado como sendo de lagoas marginais em ligação estreita com o mar⁽¹⁾, francamente marinho de águas rasas⁽²⁾, e marinho plataformal raso em condições anóxicas⁽³⁾.

Especialmente na região de São Mateus do Sul (Estado do Paraná) e no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (Estado de São Paulo), a utilização de material proveniente da Formação Irati revela-se uma opção interessante na indústria cerâmica de tijolos (no primeiro caso) e revestimentos cerâmicos (no segundo caso).

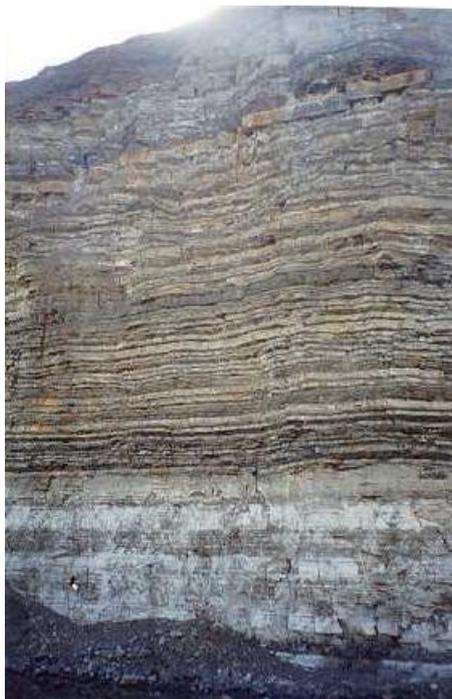


Figura 1: Intercalação rítmica de níveis calcário/dolomíticos (coloração clara) e de folhelhos pirobetuminosos (coloração escura), em pedreira localizada no município de Limeira, São Paulo.

Diversos trabalhos, dissertações e teses foram publicadas a respeito da utilização de litologias da Formação Irati como aditivo na indústria cerâmica, como ⁽⁴⁾ e ⁽⁵⁾. Contudo, primordialmente, é de fundamental importância caracterizar tais litologias, especialmente a mineralogia e a composição química, parâmetros esses que fornecem subsídios para uma utilização adequada dessas rochas. Portanto, a escolha da metodologia empregada é essencial.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho consistiu basicamente de: coleta de amostras de argila da Formação Corumbataí e do dolomito e do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati na região de Rio Claro (Estado de São Paulo), análise mineralógica das amostras (dos minerais como um todo e também apenas

da fração argilosa) através de Difração de Raios-X, análise da composição química através de Fluorescência por Raios-X e, com as análises mineralógica e química realizadas, análise dos parâmetros físicos-cerâmicos (como resistência mecânica, retração linear de queima, absorção de água e porosidade aparente).

Para a caracterização mineralógica, as amostras foram inicialmente britadas, depois moídas a uma granulometria passante em peneira ABNT200, logo após procedeu-se ao quarteamento e então confeccionou-se pastilhas compatíveis ao difratômetro utilizado, a fim de se identificar os minerais que ocorrem na amostra identificáveis por este método. Porém, os argilominerais requerem cuidados especiais para serem identificados; por isto também realizou-se a análise da fração argila, que consiste em retirar apenas as partículas em suspensão em uma solução aquosa por meio de decantação em proveta. O tempo necessário para decantação é obtido através de cálculos, empregando-se a Lei de Stokes. Como os carbonatos e a matéria orgânica dificultam a extração da fração argila, impedindo a suspensão das partículas argilosas, foi necessário tratar as amostras com HCl concentrado, gota a gota, para eliminação dos carbonatos, e também com H₂O₂ 110 vol. e a 70°C, para eliminação da matéria orgânica. Logo após a obtenção da fração argila, foram confeccionadas três lâminas, que posteriormente foram analisadas de forma diferenciada: pastilha natural (sem tratamento prévio algum), pastilha glicolada (submetida aos vapores do etilenoglicol durante 24h para identificação dos argilominerais expansivos) e pastilha aquecida (submetida a um calor de 500°C durante 4 horas para identificação de caulinita e illita). O difratômetro utilizado foi o SIEMENS D5000, pertencente ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP, e as curvas de difração foram obtidas através do *software* EVA 2.0.

Para a análise por Espectrometria de FRX, confeccionou-se uma pastilha para cada tipo de amostra coletada. As pastilhas foram inicialmente impregnadas por uma resina e logo após prensadas em equipamento apropriado. Depois de confeccionadas, as pastilhas foram submetidas ao Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PHILIPS modelo PW2400. Para se calcular o teor de voláteis da amostra seca (Perda ao Fogo), valor fundamental para as amostras carbonáticas, pesou-se 1g de amostra e levou-se a mesma para uma estufa a 110°C durante 24h e posteriormente a uma mufla a 1000°C durante 4h. Após a secagem, a amostra foi

pesada novamente e desta forma a Perda ao Fogo da amostra seca foi obtida através de cálculos de comparação entre o peso seco inicial e o peso final da amostra.

Para a caracterização das propriedades físico-cerâmicas para pisos, tomou-se duas argilas de propriedades diferentes (uma de comportamento fundente, outra de comportamento refratário, denominadas genericamente de Argila X e Argila Y, respectivamente), e adicionou-se o dolomito coletado em diferentes teores: 2%, 5% e 10% (mais uma amostra isenta de aditivismos, como parâmetro de comparação), a fim de se produzir corpos de prova com dimensões de 7cm x 2cm por meio de prensagem (Figura 2). Alguns procedimentos precisaram ser padronizados, tais como a umidade de prensagem dos corpos de prova (fixada no intervalo de 7% a 10%), bem como a densidade aparente a cru das peças produzidas (fixada a 1,79 g/cm³). Após a confecção dos corpos de prova, os mesmos foram queimados em três temperaturas diferentes: 1020°C, 1070°C e 1120°C, num ciclo de queima de 50 minutos. Analisou-se os seguintes parâmetros: Resistência Mecânica, Retração Linear de Queima, Porosidade Aparente e Absorção de Água.

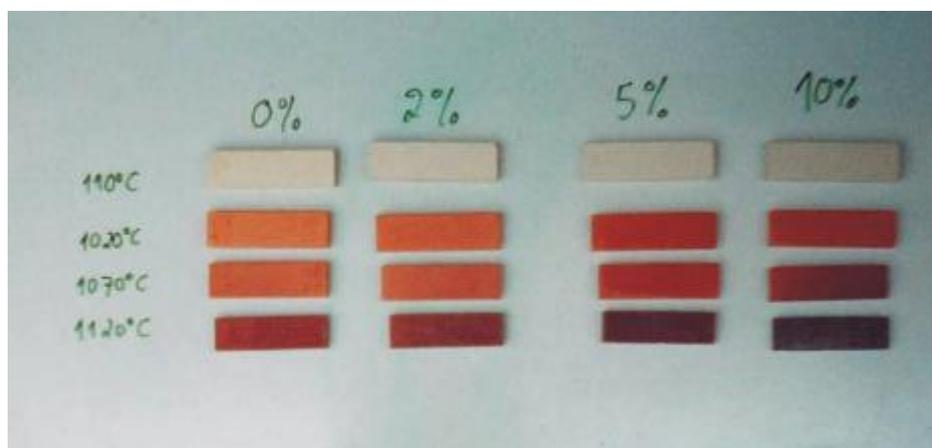


Figura 2: Corpos de prova confeccionados com a Argila Y e aditivados com dolomito.

Para a caracterização de blocos estruturais (tijolos) aditivados com o folhelho pirobetuminoso, preparou-se três formulações: a primeira consistindo da Argila Z isenta de aditivo (como parâmetro de controle), a segunda contendo 95% da Argila Z (tradicionalmente usada em olarias na região de Rio Claro, Estado de São Paulo) e

5% do folhelho pirobetuminoso, e a terceira contendo 35% da Argila Z e 65% do folhelho. Todas as formulações foram umidificadas até 28%, sendo esta a umidade de extrusão utilizada. Em seguida, por meio de maromba, fabricou-se corpos de prova na forma de barras retangulares de aproximadamente 13cm de comprimento (Figura 3). A queima das três formulações foi efetuada de maneira diferenciada. A primeira e a segunda formulação foram queimadas em um ciclo de queima com aquecimento de 2º/minuto até 950°C seguido de resfriamento a temperatura ambiente, com patamares de aquecimento de 30 minutos aos 500°C e de 60 minutos na temperatura máxima, em forno elétrico manual. Para a terceira formulação, o ciclo de queima foi estabelecido pelo método da autoqueima⁽⁶⁾, no qual os corpos de prova foram aquecidos em forno elétrico manual até a temperatura de 300°C, também na razão de aquecimento de 2°C/minuto (o chamado pré-aquecimento), e a partir desta temperatura, teoricamente, os corpos de prova iniciariam o processo de sinterização através da transferência de calor de uma peça para outra. Queimados os corpos de prova, efetuou-se os seguintes ensaios: retração de queima, absorção de água e resistência mecânica.

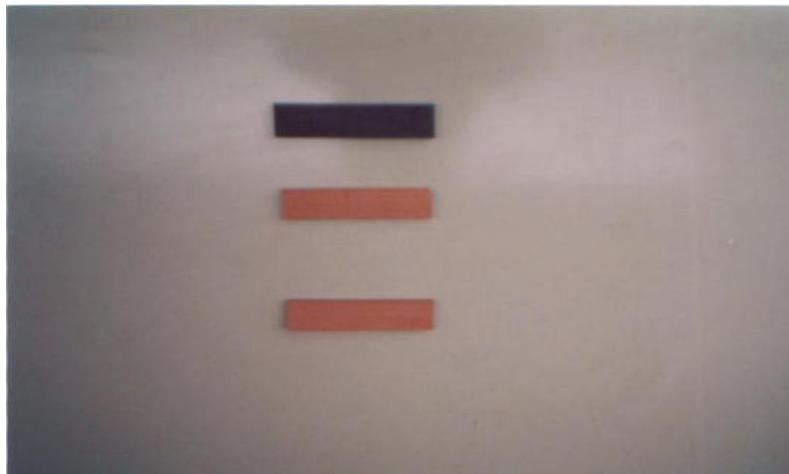


Figura 3: Corpos de prova fabricados com a Argila Z e aditivadas com folhelho pirobetuminoso. O bastão inferior não apresenta aditivação e foi queimado a 950°C, o intermediário foi aditivado com 5% de folhelho a 950°C e o superior aditivado com 66% de folhelho e queimado a 300°C.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A Difração de Raios-X demonstrou que a rocha carbonática coletada trata-se de um dolomito, com dolomita como único carbonato, sem a presença de calcita. A dolomita ocorre com picos nítidos e muito bem definidos, denotando alto grau de cristalinidade. Além da dolomita, verificou-se também quartzo (com cristalinidade igualmente bem definida), e o argilomineral predominante é a illita, além de um grande pico a 15Å que persistiu na amostra queimada, porém com menor intensidade; o pico a 10Å foi realçado na curva de difração da amostra queimada. Pode se tratar de clorita expansiva, como visto por ⁽⁷⁾, ou interestratificado clorita+esmectita (uma vez que o pico de 10Å foi reforçado na curva de difração da amostra queimada). Já para o folhelho pirobetuminoso, a composição mineralógica essencial é quartzo (com cristalinidade bem definida), hematita, feldspato do tipo cálcico, pirita (estes com cristalinidade bem menos definida), e os argilominerais clorita (expansiva ou na forma de interestratificado clorita+esmectita, como no dolomito), illita e resquícios de caulinita.

A Fluorescência por Raios-X revelou que o dolomito coletado apresenta um teor alto de sílica (quase 16%), sendo bastante impuro, portanto. O teor de voláteis, por sua vez, é bem menor o valor médio das rochas carbonáticas dessa formação (36% contra 42%, em média). O teor de Al₂O₃ também se encontra bem acima do usual, muito provavelmente pela maior quantidade de argilas. Efetuou-se um cálculo modal a partir da composição química desta rocha e tal cálculo revelou que este dolomito é composto por aproximadamente 75% de dolomita, 3% de feldspato sódico, 10% de quartzo e 12% de argilominerais. Para o folhelho coletado, a composição química dos elementos maiores é relativamente semelhante à dos folhelhos dessa região, excetuando-se pelo maior teor em voláteis (15% em vez dos 11%, valor considerado normal), devidos à liberação de SO₂ e do (OH)-, provenientes, respectivamente, da pirita e dos argilominerais. O conteúdo em MgO também é alto (quase chegando a 20%), mas isso é devido à grande quantidade de clorita, e não a eventuais resquícios de dolomita.

No que diz respeito aos ensaios físicos cerâmicos, A adição do dolomito à argila X para corpos de prova queimados a 1020°C, em quase todas as proporções, afeta de maneira negativa as propriedades da massa cerâmica. A própria argila X não apresenta bons resultados a esta temperatura, relativamente baixa para os padrões de queima vigentes na maior parte das indústrias de pisos cerâmicos, pois os seus valores de absorção de água a incluiriam no grupo BIII (acima de 10%);

contudo, a adição de 2% de dolomito a esta temperatura melhora as propriedades da massa, abaixando a absorção de água a valores que incluiriam a massa cerâmica no grupo BIIb (entre 6% a 10%) e aumentando a resistência mecânica. Todas as outras proporções apresentam comportamento inverso, com altos valores de absorção de água e baixa resistência mecânica, tendo como fatores positivos valores mais baixos de retração linear de queima, portanto, apresentando maior estabilidade dimensional. A 1070°C, ao contrário da situação anterior, a adição de dolomito afeta de forma positiva as propriedades da massa cerâmica. Nota-se que o dolomito aqui desempenha um papel fundente, chegando a extremos na massa aditivada com 10% deste material (neste caso, os corpos de prova sofreram deformação e empenaram de forma considerável, inviabilizando sua utilização como piso cerâmico). A massa cerâmica com 5% foi a que apresentou os melhores valores, em comparação com a massa isenta de dolomito; a absorção de água abaixou consideravelmente (caindo para 3,66%), porém, ainda dentro do grupo BIIa (valores variando de 3% a 6%), a exemplo da massa sem aditivo (5,70%). A 1120°C, todas as amostras confeccionadas com a Argila X sofreram empenamento, mesmo a massa isenta de dolomito. Este fato comprova que a argila X tem comportamento fundente, o que impede sua utilização com esta temperatura máxima de queima. Novamente, o dolomito desempenhou papel fundente, abaixando ainda mais os valores de absorção de água e de resistência mecânica e aumentando os valores de retração linear de queima.

Para a Argila Y, Os resultados da massa cerâmica aditivada com 5% de dolomito se revelaram os mais promissores entre os ensaios tecnológicos cerâmicos efetuados. A 1020°C, embora a resistência mecânica tenha apresentado um bom valor, a absorção de água apresentou um valor bastante acima do ideal (que a enquadrava no grupo BIII; ver figura 18). A 1070°C, os resultados de absorção de água e de resistência mecânica foram os melhores obtidos neste ensaio e permitiram aos corpos de prova se enquadrarem dentro do grupo BIIb (figura 19). A 1120°C (figura 20), os corpos de prova já demonstravam indícios de fusão e apresentaram empeno considerável. O já referido fenômeno de redução da densidade aparente nos corpos de prova queimados a 1020°C também foi observado aqui. Vale ressaltar que a Argila Y possui comportamento muito mais refratário do que a Argila X.

Para os corpos de prova confeccionados pelo processo de extrusão usando-se a Argila Z e aditivados com o folhelho pirobetuminosos, os resultados foram desanimadores. Absolutamente todos os corpos de prova aditivados obtiveram um comportamento físico cerâmico muito pior em relação aos corpos de prova confeccionados apenas com argila. Os corpos de prova confeccionados com 65% do subproduto de separação e 35% da Argila Z inclusive não sinterizaram completamente, portanto, não ocorreu o processo de autoqueima, e os corpos de prova, quando submetidos ao ensaio de absorção de água, simplesmente desmancharam-se em contato com a água, inviabilizando completamente o uso desta formulação. Muito provavelmente, o folhelho pirobetuminoso da região de Rio Claro (SP) não possui o mesmo poder calorífico do folhelho da região de São Mateus do Sul (PR, onde é denominado erroneamente de xisto), daí a razão do insucesso desta aditivação. Porém, pode haver outra explicação: uma outra hipótese é a de que os corpos de prova podem não ter sido colocados apropriadamente no forno, dificultando a transferência de calor de uma peça para outra, uma vez que não se teve controle absoluto da fase de queima para esta formulação (ao contrário das outras queimas, esta não foi realizada pelos pesquisadores, mas sim por um laboratório em Criciúma (SC), devido ao fato de não haver fornos adequados para a queima deste material à mão.

Conclui-se, com todos os resultados obtidos, de que a potencialidade das rochas da Formação Irati na indústria cerâmica é viável, desde que se empregue adequadamente as diferentes técnicas de aditivação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

⁽¹⁾AMARAL, S.E. (1971) __ Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Bol. Inst. Geoc. Astron.*, São Paulo, v. 2, pp. 3-82.

⁽²⁾SCHNEIDER, R.L.; MUHLMAN, H.; TOMMAZI, E.; MEDEIROS, R.A.; DALMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. (1974) __ Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *In: Congresso Brasileiro de Geologia*, 28, v. 1. SBG, Porto Alegre. *Anais*. Porto Alegre, 1974, pp. 41-66.

⁽³⁾HACHIRO, J. (1997) __ O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, IG/USP, 196p.

⁽⁴⁾SOUZA, M.H.O. (1999) __ Caracterização das rochas sedimentares da Formação Irati e seus produtos intempéricos para utilização como aditivo no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP). Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 121p.

⁽⁵⁾SOUZA, M.H.O. (2003) __ Separação do calcário e do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati para utilização como corretivo e como aditivo na indústria cerâmica. Tese de Doutorado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 154p.

⁽⁶⁾OBERMEIER, H.F.; VIEIRA, V.N. (1998b) __ Efeito de adição dos materiais com alto poder calorífico em massa de cerâmica vermelha para redução de consumo de combustível: autoqueima. *In*: Congresso de Cerâmica, 42, v. 1, Poços de Caldas. *Anais*. Poços de Caldas, ABC, 1998, pp. 269-271.

⁽⁷⁾RAMOS, A.N.; FORMOSO, M.M.L. (1975) __ Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Rio de Janeiro, Petrobrás. *Ciência Técnica* Petróleo, Seção Exportação de Petróleo, nº 9, pp. 1-47.

POTENTIALITY OF THE ROCKS FROM IRATI FORMATION FOR ITS USE IN CERAMICS INDUSTRY

ABSTRACT

The geological formation named Irati Formation, part of Paraná Sedimentary Basin, appears from Mato Grosso State (north) to the Oriental Republic of Uruguay (south), and it displays two mainly kinds of rocks: limestones (and/or dolomites) and black shales. The limestone from Irati Formation is considered pollutant when it occurs in contact with clays from Corumbataí Formation, the main raw material for the floor tiles industries from Santa Gertrudes Ceramic Cluster; however, it can be used as additive to the ceramic mass if correctly mixed and in small amounts; the blacks shales are already used in Paraná State as additive to the ceramic mass used for bricks. This work aims to establish the potentiality of the two more common rocks from Irati Formation in two áreas of ceramic industry: floor tiles and bricks. These types of rocks were analyzed mineralogically and chemically, and afterwards they

were included in the ceramic mass as additives, in order to establish the effects of the introduction of these materials on the final product. The approach comprised of X-Ray Diffraction (whole sample and clay portion), X-Ray Fluorescence and physical assays.

Keywords: Irati Formation, limestone, shale, ceramics.