

Efeitos da composição mineralógica e distribuição de partículas na formulação de massas: pólo cerâmico de Santa Gertrudes

Effect of mineralogical composition and particle size distribution in raw material formulation: Santa Gertrudes ceramic pole

Daniel Bartolomeu

Geólogo
DPM-IGCE-UNESP, Rio Claro, SP
danielbr@rc.unesp.br

Maria Margarita Torres Moreno

Professora Dra
DPM-IGCE-UNESP, Rio Claro, SP
mmoreno@rc.unesp.br

Rogers Raphael da Rocha

Doutorando em Geociências
DPM-IGCE-UNESP, Rio Claro, SP
rrrocha@hotmail.com

Resumo

A absorção de água por peças cerâmicas para revestimentos é um dos parâmetros básicos de classificação das mesmas. Esta absorção foi estudada em argilas vermelhas da Formação Corumbataí, analisando a influencia da distribuição granulométrica e composição mineralógica em quatro amostras de matérias-primas com características diferentes, por meio da evolução da sinterização com o aumento da temperatura. Misturas entre elas foram preparadas calculando-se a contribuição de cada matéria-prima com base na absorção de água de cada componente, pré-fixando a temperatura de queima e o valor de absorção de água. Foram analisadas as causas das variações experimentais em relação ao valor esperado, para fazer modificações na composição ou temperatura, permitindo assim maior controle dos produtos. O empacotamento adquirido para uma densidade de prensagem constante dos corpos-de-prova e a composição mineralógica, responsável pelo teor de fundentes, se mostraram eficientes para justificar o comportamento cerâmico observado.

Palavras-chave: Revestimentos cerâmicos, comportamento de queima, argilas vermelhas, misturas de argilas.

Abstract

The water absorption of ceramic tiles is a basic parameter for its classification. In this paper the water absorption was studied in red clays of the Corumbataí Formation to verify the influence of the particle size distribution and mineralogical composition in four different samples of clays through the evolution of the sintering with the increase of the temperature. Mixtures of raw materials were prepared by the contribution of each one. It was based on the individual absorption of water to get prefixed water absorption for the mixture. The causes of the experimental variations were analyzed in relation to the expected value, to make corrections in the composition or temperature, allowing larger control on the products. The acquired packing for a constant compaction density of the test specimens and the mineralogical composition, responsible for the content of fluxing compounds, were effective to justify the observed ceramic behavior.

Keywords: Ceramic tiles, firing behavior, red clays, clay mixtures.

1. Introdução

O pólo cerâmico de Santa Gertrudes é responsável por cerca de 50% da produção brasileira de placas cerâmicas para revestimento, com 48 empresas atuando na região (IPT, 2002). O aumento da capacidade produtiva no pólo foi extremamente rápido devido à existência de matéria-prima apropriada e à modernização dos equipamentos de produção. A matéria-prima é extraída quase que totalmente da Formação Corumbataí, aflorante na região, onde existem cerca de 20 empreendimentos mineiros em atividade. A Formação Corumbataí é constituída por siltitos, lamitos, folhelhos e arenitos muito finos, com níveis de calcário oolítico e silixitos, depositada em um amplo sistema de planície de maré no período permiano, relativamente rica em fósseis como estromatólitos, carófitas, restos vegetais, conchostráceos, peixes entre outros (Landim, 1970).

A matéria-prima exibe diferentes características físico-químicas, devido à sua heterogeneidade. Com isso, a preparação das massas sem um controle dirigido pode ser inadequada, dificultando o controle do produto. Todavia é possível alcançar bons níveis de qualidade com um bom conhecimento mineralógico e tecnológico dessas matérias-primas, permitindo a preparação de misturas

com base nas propriedades das matérias-primas individuais, obtendo características próximas às requeridas para um determinado produto final ou, caso as diferenças sejam grandes, podendo-se fazer correções na massa mediante mudanças direcionadas.

Esse estudo tem como base as características mineralógicas e granulométricas da matéria-prima proveniente de quatro depósitos minerais da Formação Corumbataí. O objetivo foi o de preparar misturas que atinjam uma absorção de água semelhante, simulando a necessidade de manter a qualidade do produto com diferentes composições de massas.

2. Materiais e métodos

Foram utilizadas rochas sedimentares da Formação Corumbataí provenientes de quatro depósitos minerais: Cruzeiro (Cr), Paganoti (Pg), Partezani (Pt) e Pieroni (Pi), distribuídas na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes conforme mostra a Figura 1.

As amostras Pg e Pt foram coletadas na porção superior das respectivas frentes de lavra, a amostra Pi, na porção intermediária, e a amostra Cr, na porção basal. As descrições macroscópicas e microscópicas das referidas amostras foram feitas conforme a metodologia proposta por Keer (1977), Tucker (1996) e Vaz (1996). A distribuição granulométrica foi obtida, para cada amostra, via peneiramento a úmido, 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 ABNT).

Análises mineralógicas por difração

de raios X foram realizadas no difratômetro Siemens D5000, nas amostras totais e na respectiva fração menor que 2µm. Esta foi obtida desagregando a amostra em água destilada em almofariz com pistilo de borracha e posterior decantação da fração maior que 2µm, segundo a Lei de Stokes. A suspensão com a fração menor que 2µm foi centrifugada para eliminar o excesso de água, sendo posteriormente disposta em lâminas de vidro para análise na forma natural, glicolada e aquecida a 500°C como indicado por Gomes (1984).

A absorção de água das amostras queimadas foi determinada em cinco corpos-de-prova por amostra, variando a temperatura máxima de queima. As condições de prensagem foram: umidade em torno de 9%, controlando-se a quantidade de amostra (19g), molde de 7x2cm e pressão aplicada variável entre as amostras de forma a atingir uma densidade constante (2g/cm³), valor desejado

para as composições entre as amostras de argila. Posteriormente foram feitas misturas binárias e ternárias nas mesmas condições que as amostras individuais, visando-se a obter uma absorção de água (AA) de 6.5% (BIIB na classificação ABNT, 1997). As misturas binárias foram preparadas calculando as proporções dos componentes na mistura final mediante a equação $AA_m = X_1.AA_1 + X_2.AA_2$; sendo $X_1 + X_2 = 1$; desta forma obtêm-se:

$$AA_m = X_1.AA_1 + (1-X_1).AA_2$$

sendo: AA_m a absorção de água final pretendida, X₁ e X₂ a proporção relativa das amostras 1 e 2 na mistura e AA₁ e AA₂ absorção de água das amostras 1 e 2 a uma determinada temperatura máxima de queima. As misturas ternárias foram obtidas por cálculos binários utilizando a equação anterior, para uma suposta absorção de água intermediária, valor este utilizado em um cálculo subsequente para atingir a absorção de água pretendida.

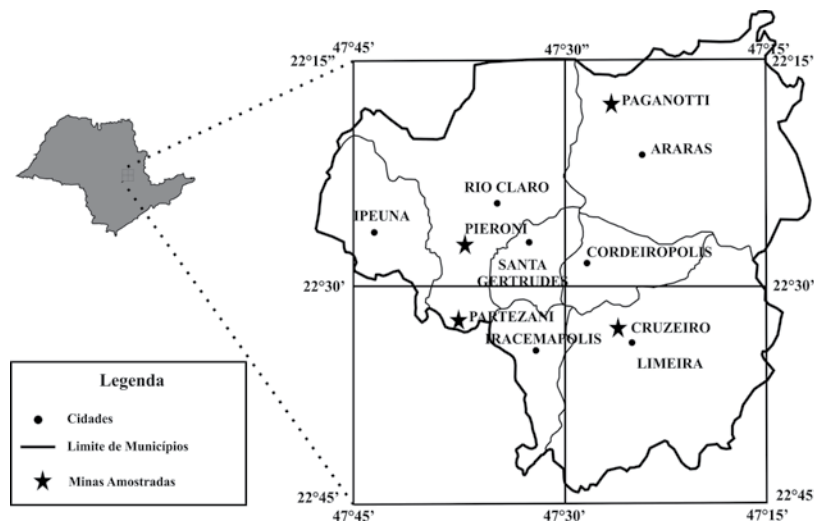


Figura 1
Mapa de localização das minas na área de estudo, modificado de IPT (2002).

3. Resultados e discussões

Descrição macroscópica

As amostras Pt e Cr possuem coloração cinza, estrutura maciça e concentrações calcíticas de diâmetros que variam de 0.3 mm a 3.5 mm, ocorrendo, também, na amostra Pi de coloração vermelho-arroxeadada, estruturada com suave laminação plano paralela; a amostra Pg apresenta coloração averme-

lhada com estrutura laminada, onde se observam manchas escuras formadas por matéria orgânica depositadas durante a percolação de fluidos, mostrando grãos de calcita com diâmetro que varia de 1 a 7 mm. Comparativamente a amostra Cr é mais resistente, menos alterada, oferecendo alta resistência à percussão com

o martelo. A amostra Pi, ao contrário, encontra-se mais alterada, desagregando com facilidade à leve pressão na mão. As amostras Pg e Pt apresentam níveis de alteração intermediário entre as amostras Cr e Pi, sendo facilmente desagregadas com o uso do martelo.

Determinação mineralógica

Por meio de relações estequiométricas, utilizando-se os dados das análises químicas (Tabela 2), foi possível estabele-

cer as proporções modais da mineralogia das amostras (Tabela 1). Os argilominerais ilíticos ocorrem de forma dominante.

Já nas lâminas delgadas aparecem bem orientados, principalmente, na amostra Pi, onde os grãos detríticos de quartzo e

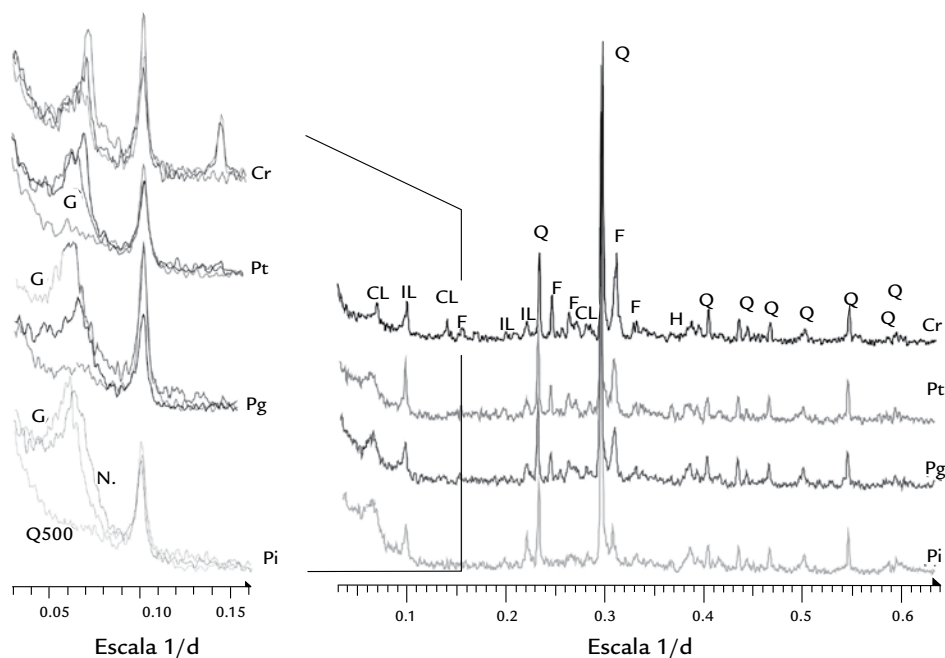
Tabela 1
Composição modal estequiométrica das amostras.

Amostra e composições modais				Mineralogia correspondente
Cr (%)	Pg (%)	Pt (%)	Pi (%)	
13	20	9	7	Argilominerais 2:1
34	37	39	48	Ilita
16	28	34	31	Quartzo
33	10	14	8	Feldspatos sódicos
4	5	4	6	Carbonatos e opacos

Tabela 2
Composição química das amostras em forma de elementos maiores em % de óxidos.

Am	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	L.O.I
Cr	66.06	13.42	4.58	0.61	0.11	1.65	3.51	3.50	2.64	0.13	3.79
Pg	66.76	15.27	5.63	0.72	0.03	0.21	1.65	1.18	2.73	0.05	5.77
Pt	70.28	12.87	5.10	0.58	0.03	0.45	2.78	1.71	2.88	0.13	3.19
Pi	66.38	14.60	5.85	0.61	0.03	0.93	2.08	0.95	3.55	0.47	4.52

Figura 2
Mineralogia da fração menor que 2µm determinada por difração de raios X destacando os picos principais dos argilominerais (Ilita - IL e Clorita - CL) na fração menor que 2µm na forma natural (N), queimada a 500°C (Q500) e tratada com etilenoglicol (G), sendo Q - Quartzo e F - Feldspato sódico - (radiação CoKα e velocidade de 2°(2θ)/min).



opacos ocorrem orientados com seu eixo maior paralelo à orientação dos argilominerais. Nas outras amostras, os grãos detríticos de quartzo, opacos e feldspatos ocorrem sem orientação, distribuídos de forma caótica. Os gráficos de difração de raios X (Figura 2) mostram a presença dos argilominerais ilíticos em todas as

amostras, sendo que a amostra Cr apresenta clorita, justificando o maior teor de Mg (Tabela 2). As outras amostras estão mais alteradas e apresentam picos largos na região de $d=14\text{\AA}$ com expansão diferenciada quando tratados com etilenoglicol, indicando diferentes graus de alteração e presença de estratificados irregulares

Granulometria

Os dados granulométricos sintetizados na Figura 3 mostram as diferenças de distribuição granulométrica de moagem entre as amostras: a amostra Pt exibe a maior quantidade de grãos finos (65.5%), seguida da amostra Pi (62.9%), muito próxima da amostra Cr (62.2%); a amostra

Pg possui menor quantidade de finos (56.8%), comprometendo o empacotamento durante a prensagem dos corpos-de-prova, uma vez que o número de contatos é menor que nas outras amostras onde os grãos finos preencheram melhor os vazios intergranulares. O maior teor de

ou regulares ainda não bem definidos. A amostra Pi apresenta expansão melhor definida e menor pico de feldspatos, de acordo com a análise química (Tabela 2). Em todas as amostras, os feldspatos detectados por difração de raios X são predominantemente sódicos.

finos, nas amostras Pt, Pi e Cr, decorre, possivelmente, de sua gênese sedimentar, onde, segundo Toker (1996), os grãos mais finos estão em porções mais distais em ambientes sedimentares, fator relevante na prospecção de materiais na jazida de características semelhantes.

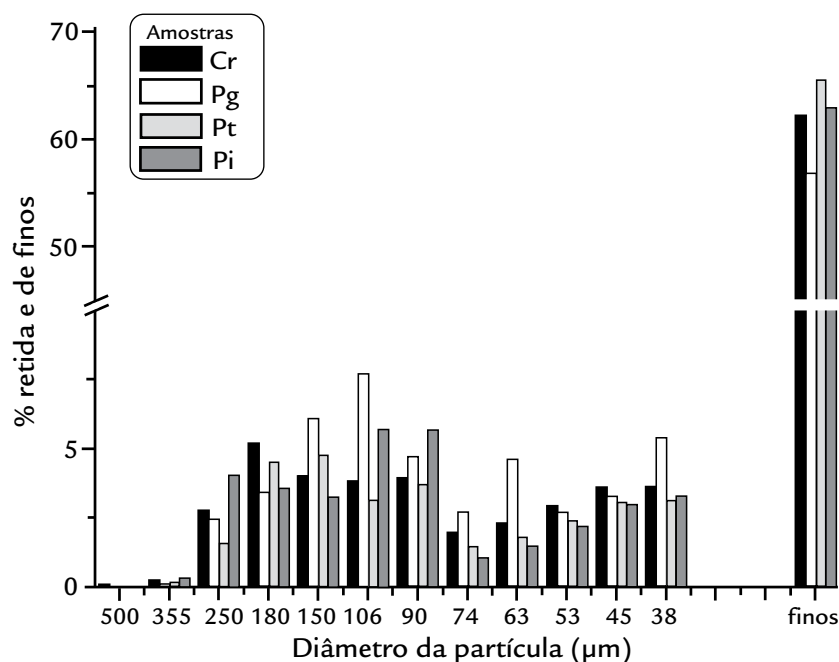


Figura 3
Variação granulométrica obtida como % em peso retida em malhas $\geq 0.074\text{mm}$ (35 a 170 Mesh) e por difração a laser para tamanhos de grão menores.

Absorção de água

As absorções de água das amostras individuais e das misturas (binárias e ternárias) encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 3 e 4. A Figura 4 apresenta, graficamente, esses dados e mostra que Pt e Pg apresentam comportamento seme-

lhante, principalmente acima de 1060°C , onde o maior teor de alcalinos em Pt (4.59% em forma de óxidos) compensa as diferenças de absorção de água observadas em temperaturas menores, onde o efeito dos fundentes é menor (Tabela 1). A distri-

buição granulométrica da amostra Pg, que apresenta maior quantidade de partículas intermediárias (Figura 3), indica que há um bom empacotamento das partículas, embora possua menor quantidade de fundentes alcalinos (3.91%), o que resulta em

T ($^{\circ}\text{C}$)	Absorção de água das amostras			
	Cr	Pt	Pg	Pi
1030	---	---	---	7.2 ± 0.3
1045	---	8.2 ± 1.3	7.6 ± 0.5	---
1050	9.9 ± 0.1	---	5.9 ± 0.5	4.3 ± 0.3
1060	7.7 ± 2.0	4.3 ± 1.0	2.0 ± 1.0	---
1070	6.1 ± 0.3	1.6 ± 0.7	---	2.3 ± 0.8

Tabela 3
Absorção de água (AA) das amostras individuais e as respectivas temperaturas de queima em graus Celsius.

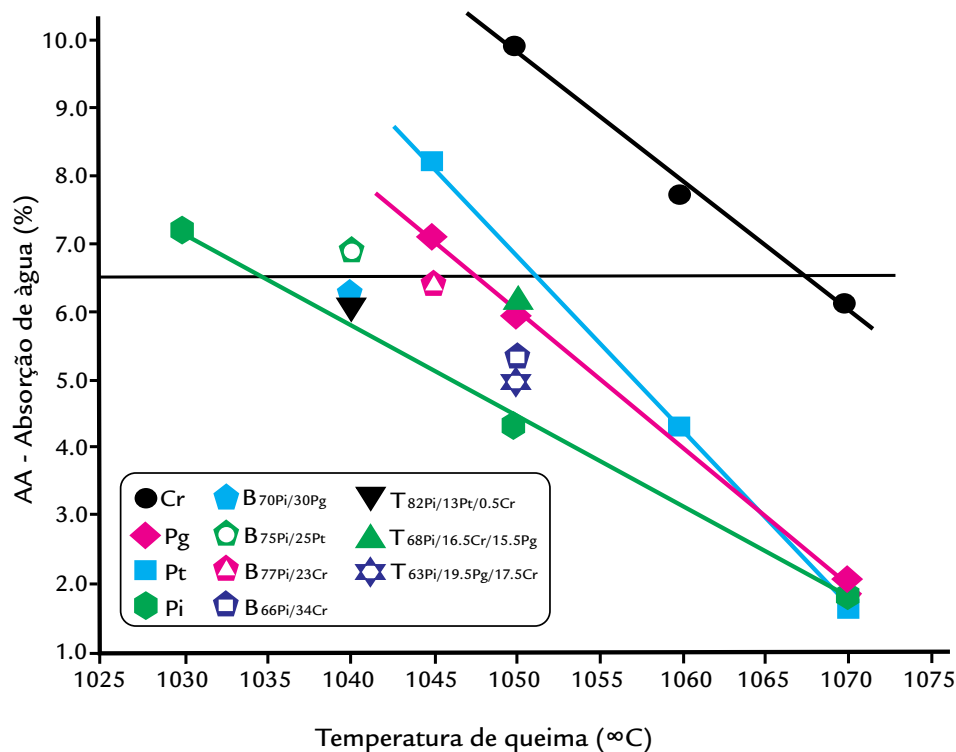


Figura 4
Variação da absorção de água das amostras individuais com a temperatura e dados experimentais das misturas binárias e ternárias.

menor variação de AA com a temperatura, quando comparada à amostra Pt.

A amostra Cr, apesar de conter mais materiais alcalinos, cerca de 6.14% (provenientes principalmente de feldspatos - 33% e illita - 34%), não apresenta uma distribuição granulométrica adequada para obter um empacotamento que permita uma densificação rápida, devido ao

maior teor de grãos grossos (maiores que 0.18mm), impedindo um bom arranjo das partículas. Assim, só acima de 1065°C apresenta AA de 6.5%. Essa amostra, originária da base da mina, sofreu pouca alteração intempérica e, devido à maior resistência durante a moagem, não gerou uma proporção adequada de grãos menores para preencher os vazios durante a

prensagem. A amostra Pi, mais alterada, apresentou uma distribuição granulométrica com melhor empacotamento, resultando em melhor sinterização apesar de seu menor conteúdo de feldspatos, porém com mais potássio - 3.55% (Tabela 2) - proveniente do maior conteúdo de illitas (48% - Tabela 1), favorecendo a sinterização.

Misturas

As misturas binárias $B_{70Pi/30Pg}$, $B_{75Pi/25Pt}$ e $B_{77Pi/23Cr}$ (Tabela 4 e Figura 4), que consistiram em combinações de aproximadamente três partes de Pi com uma parte das outras amostras, apresentaram comportamento satisfatório nos ensaios experimentais. As duas primeiras foram queimadas à mesma temperatura e combinadas com os dois componentes individuais de comportamento cerâmico semelhante, Pt e Pg. A combinação com Cr ($B_{77Pi/23Cr}$) foi queimada cinco graus acima para aumentar a atividade dos

fundentes em Cr, gerando resultados satisfatórios, porém, quando a temperatura e a quantidade de amostra Cr aumentam ($B_{66Pi/34Cr}$), a ação dos fundentes se torna importante, melhorando a sinterização e fazendo com que ocorra um desvio maior do valor esperado. As misturas ternárias também correspondem a combinações de argilas onde domina a amostra Pi, principal responsável pelo número de contactos, uma vez que tem grande quantidade de grãos finos e distribuição granulométrica relativamente equilibrada

nas frações mais grossas. As misturas ternárias calculadas e queimadas em três temperaturas diferentes (Tabela 4), $T_{82Pi/13Pt/0.5Cr}$ e $T_{86Pi/16.5Cr/15.5Pg}$, ficaram dentro dos valores esperados, considerando o erro de medidas. A amostra $T_{63Pi/19.5Pg/17.5Cr}$ apresentou uma diferença de 1.5 pontos em relação ao valor esperado (Tabela 4), indicando maior reatividade nessa temperatura, a qual foi causada pela maior atividade dos elementos fundentes. Esse mesmo comportamento ocorreu na mistura binária $B_{66Pi/34Cr}$.

Tabela 4
Misturas binárias e ternárias calculadas projetando uma absorção de água $AA_m=6.5\%$ a uma temperatura de queima ($T^\circ C$) e os resultados experimentais AA_{ex} , onde X1, X2 e X3 correspondem à fração de cada componente individual.

Misturas	$T^\circ C$	X1_	X2_	X3_	AA_{ex}	$(Na_2O+K_2O)\%$
$B_{70Pi/30Pg}$	1040	0.30 Pg	0.70 Pi	---	6.9 ± 0.4	4.32
$B_{75Pi/25Pt}$	1040	0.25 Pt	0.75 Pi	---	6.2 ± 0.6	4.52
$B_{77Pi/23Cr}$	1045	0.23 Cr	0.77 Pi	---	6.4 ± 0.7	4.88
$B_{66Pi/34Cr}$	1050	0.34 Cr	0.66 Pi	---	5.3 ± 0.5	5.06
$T_{82Pi/13Pt/0.5Cr}$	1040	0.05 Cr	0.13 Pt	0.82 Pi	6.0 ± 0.4	4.51
$T_{86Pi/16.5Cr/15.5Pg}$	1045	0.165 Cr	0.155 Pg	0.68 Pi	6.1 ± 0.5	4.68
$T_{63Pi/19.5Pg/17.5Cr}$	1050	0.175 Cr	0.195 Pg	0.63 Pi	5.0 ± 0.3	4.61

4. Conclusões

A distribuição granulométrica de moagem das amostras está relacionada à alteração sofrida pelas argilas e ao conteúdo de minerais com granulometria relativamente grossa, tais como quartzo e feldspato. Esse fato foi observado no comportamento da argila Cr (~49% de quartzo + feldspato sódico), que corresponde a uma rocha resistente proveniente de um nível pouco alterado e que apresentou altos valores de absorção de água em relação às outras amostras. Comportamento oposto ocorre na amostra mais alterada Pi, apresentando os menores valores de absorção de água nas diferentes temperaturas de queima devido à concentração elevada de illita (48%) e boa distribuição granulométrica, que permite maior número de contatos intergranulares e, consequentemente, maior reatividade. As outras

duas amostras apresentam diferença na rapidez da sinterização (Figura 4) devido, principalmente, ao maior teor de finos de Pt, uma vez que ambas amostras contêm quantidades semelhantes de feldspatos sódicos e illita, minerais estes que constituem os principais fornecedores de elementos fundentes.

Dessa forma, a composição de massas vermelhas, para revestimentos cerâmicos, onde as temperaturas de queima permitem a ação de elementos fundentes por meio da formação de uma fase fluida, pode ser controlada com o conhecimento da absorção de água das matérias-primas individuais e da distribuição granulométrica de moagem.

O conhecimento da mineralogia indica a fonte do elemento fundente. No caso das amostras estudadas, o sódio vem do

feldspato sódico e o potássio, de argilominerais ílíticos, minerais que liberam esses elementos a temperaturas relativamente baixas, permitindo boa sinterização das misturas a temperaturas menores que 1050°C em laboratório.

Para controle ou teste de massas compostas, duas condições de trabalho deverão ser previamente definidas: absorção de água do produto e temperatura de queima. Tais condições permitem calcular uma combinação inicial, que poderá ser corrigida, se necessário, de acordo com as características granulométricas e com o poder de fusão das matérias-primas componentes, mediante a introdução de modificações menores nas proporções calculadas inicialmente ou na temperatura, modificações orientadas pelas características dos componentes.

5. Agradecimento

À FAPESP (processo 07/50235-3).

6. Referências bibliográficas

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13818:1997 - Placas cerâmicas para revestimentos - especificações e métodos de ensaios*. Rio de Janeiro, 1997.
- GOMES, C. B. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1984. 218p.
- (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. 2002. 92p. (Rel. IPT 64.402).
- LANDIM, P.M.B. *O Grupo Passa Dois na bacia do Rio Corumbataí (SP)*. São Paulo: Divisão Geologia e Mineralogia/DNPM, 1970. 103p. (Boletim 252).
- KERR, P. F. *Optical mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1977. 442p.
- TUCKER, M. *Sedimentary rocks in the field*. (2 ed.). New York: Ed. John Wiley & Sons, 1996. 153p.
- VAZ, L. F. Classificação genética dos solos e dos horizontes de alteração de rocha em regiões tropicais. *Solos e Rochas*, São Paulo, n. 19, v. 2, p. 117-136.

Artigo recebido em 21 de julho de 2009. Aprovado em 30 de setembro de 2010.