

Características Mineralógicas e Químicas do Minério da Mina Morro Alto: Possibilidades de Fabricação de Revestimento Cerâmico Monoporoso por Via Seca

Tercilio A. Coutinho Jr^{a*}, Sebastião G. Carvalho^b, Antenor Zanardo^b

^a*Celva Industria Cerâmica, Santa Gertrudes, SP, Brasil*

^b*Universidade Estadual Paulista – UNESP, Rio Claro, SP, Brasil*

*e-mail: terciliocoutinho@hotmail.com

Resumo: Investigações sistemáticas utilizando técnicas convencionais como; Análise Térmica Diferencial, Análise Térmica Gravimétrica, Difração de Raios X, microscopia óptica, e vários tipos de ensaios físicos e químicos realizados para avaliar parâmetros de qualidade em argilas carbonáticas da Mina Morro Alto, confirmam sua potencialidade para uso na fabricação de revestimentos cerâmicos monoporosos ou de alta porosidade. A caracterização das fases cristalinas formadas a partir da mineralogia primária do minério durante os processos de queima, combinadas com os resultados analíticos que definem o comportamento cerâmico dessas argilas, são coerentes com os estudos realizados até agora. A confirmação definitiva desses resultados poderá constituir-se em importante contribuição inovativa para as indústrias fabricante de pisos revestimento cerâmicos no pólo de Santa Gertrudes, possibilitando uma maior diversidade e melhorias na qualidade de produtos e uma ampliação das reservas, ou quantidade do que se define como minério argiloso na formação Corumbataí e por extensão melhorar também a competitividade de toda a cadeia produtiva cerâmica.

Palavras-chave: *argilas carbonáticas, revestimentos cerâmicos, Mina Morro Alto.*

1. Introdução

Na região conhecida como pólo cerâmico de Santa Gertrudes, posicionada no interior do estado de São Paulo, vem ocorrendo abertura e fechamento de um número cada vez maior de minas de argilas que abastecem as fábricas de pisos e revestimentos cerâmicos, localizadas no seu entorno.

Na maioria das vezes, as paralisações dessas atividades de lavra refletem um incremento dos teores de carbonatos que ocorrem singeneticamente nas camadas do Minério de Fácies argilosa illítica, ou então no formato de veios epigenéticos. Comprovadamente a presença desse minério de fácies carbonática causa a formação de defeitos como trincas e furos nos produtos cerâmicos acabados. Os trabalhos de desmontes utilizados nas cavas das minas não permitem a implantação de métodos de lavra seletiva para separar o minério argiloso, que é o mais abundante, do minério de fácies carbonática que, apesar de subordinado quantitativamente, compromete a qualidade das jazidas, e, cedo ou tarde, pode levar ao abandono da mina. Com a finalidade de aproveitar tal argila, até então considerado como contaminante do minério, foram realizados estudos na mina abandonada de Morro Alto, que, ao contrário da maioria das minas da região, hospeda-se na porção superior da Formação Corumbataí, e, que foi fechada por conta da presença desses níveis carbonáticos, em associação com a presença de bancos, relativamente espessos, compactos, cimentados por carbonato que apresentam problemas de cominuição na lavra.

As pesquisas realizadas sobre a matéria-prima cerâmica oriundas da Formação Corumbataí (Massom¹, Cristofolletti², Zanardo³; Cristofolletti et al.⁴; Motta et al.⁵; Zanardo et al.⁶ entre outros) tem mostrado, sistematicamente, que ocorrem variações nas propriedades tecnológicas das matérias-primas da Formação Corumbataí, na horizontal e na vertical, em função de aspectos deposicionais, diagenéticos, hidrotermais e, principalmente, de alteração supergena. Atualmente, estas variações não são consideradas no planejamento da lavra, bem como na composição das massas, levando a um considerável descarte de matéria-prima, com potencialidade para

compor massas para o produto tradicional produzido no pólo (revestimento do Grupo BIIb), bem como novos produtos.

O presente estudo foi motivado pelos aspectos colocado acima e por acreditar que, para um melhor aproveitamento desse minério bastam alguns ajustes nas linhas de produções das indústrias cerâmicas que utilizam o processo via seca, já que tais argilas de composição carbonática poderão ser utilizadas na composição de massas para fabricação de produtos de alta porosidade. Atualmente revestimentos de alta porosidade ou monoporosos não são produzidos por nenhuma empresa do Pólo cerâmico pelo processo via seca, razão pela qual, a aplicação desses conhecimentos poderá constituir-se em importante contribuição para trazer diversificação com inovação dos produtos fabricados no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, e, por conseguinte melhorias na sua competitividade. Adicionalmente, o aproveitamento econômico dos horizontes de argilas carbonáticas, até então consideradas como contaminantes, propiciara um aumento das reservas do minério argiloso, e, um passo importante em direção a exploração sustentada desse bem mineral.

Situada no município de Araras no estado de São Paulo, próxima à rodovia Anhanguera (SP-330) ou, mais precisamente entre os paralelos de 22° 18' 19" 23" a sul do equador e entre os meridianos de 47° 25' 15" 65" a oeste de Greenwich, a mina de Morro Alto pode ser acessada por estrada vicinal na marginal da rodovia. A localização da mina encontra-se envolvida por um sistema viário privilegiado destacando-se as Rodovias Bandeirantes (SP-348), Rodovia Washington Luis (SP-310), Fausto Santomauro (SP-127) e a Wilson Finardi (SP-191), conforme mostrado na Figura 1.

2. Métodos

Os resultados obtidos relativamente à caracterização dos parâmetros físicos e químicos de cada tipo e também de suas misturas e, que atestam que a presença controlada de carbonatos garante um bom desempenho na produção e qualidade das massas cerâmicas, o que o caracteriza como uma nova tipologia de minério argiloso embasa-se nos seguintes procedimentos:

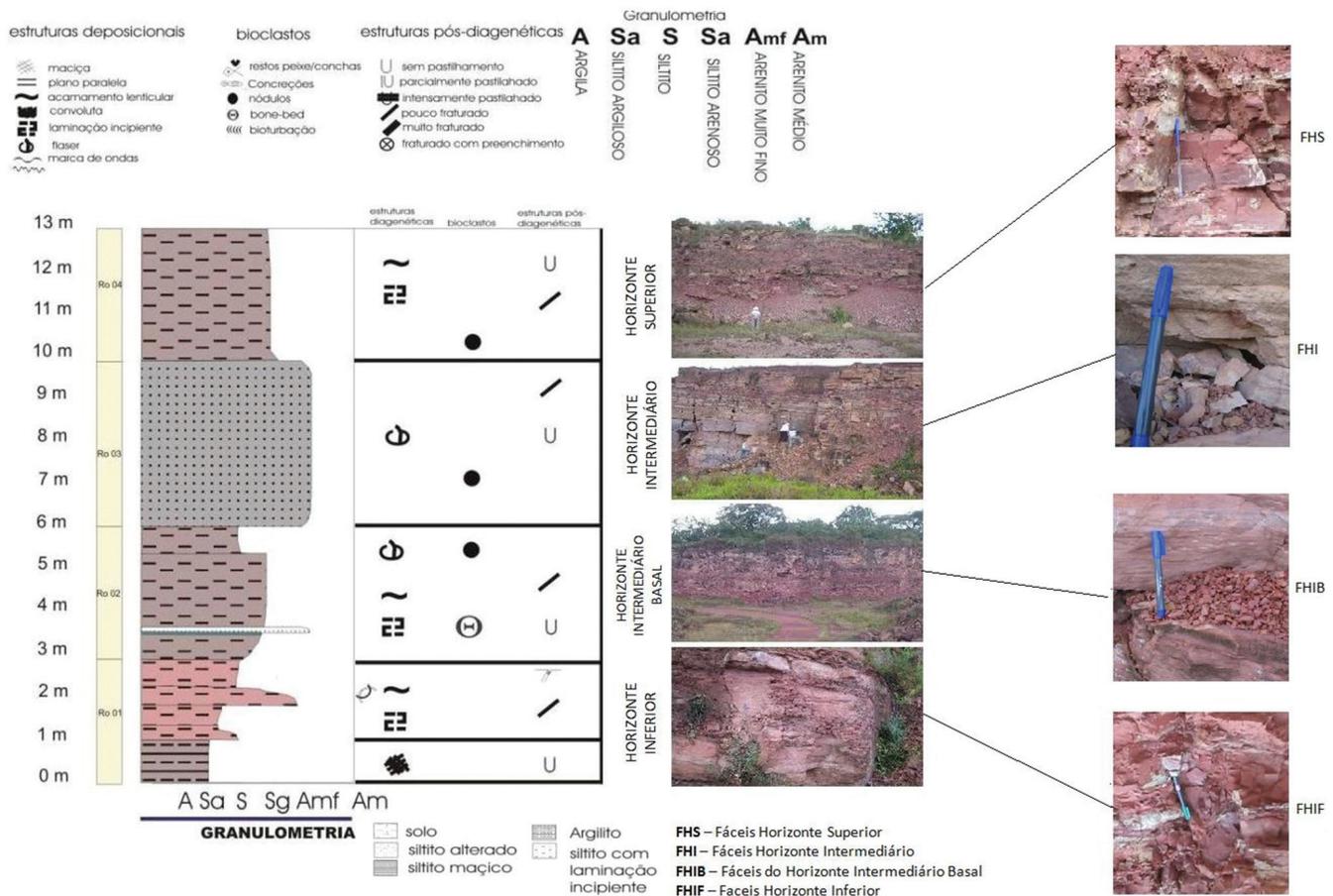


Figura 1. Seção colunar da mina Morro Alto (modificada). Christofoletti⁷.

- Coleta, sistemática de amostras do minério de argila (matéria-prima) do tipo fácies carbonática na jazida Morro Alto;
- Os corpos de prova foram confeccionados com argila moída e peneirada nas malhas 45 mesh⁷. A unidade utilizada para confecção dos corpos de prova foi de 9% e se estabeleceu a densidade de conformação em 2,00 g/cm³. As queimas foram realizadas em fornos laboratoriais em diversas temperaturas. Todavia os trabalhos em laboratórios tem como objetivo a caracterização física, química, e mineralógica do minério (matéria-prima) visando compreender as propriedades e o comportamento das argilas mencionadas, bem como, a influência do calcário, e demais minerais presentes, no desempenho cerâmico desse minério, conforme sumarizado no fluxograma (Figura 2).

3. Tipologia dos Produtos – Revestimentos Cerâmicos

O estudo aqui apresentado avalia a utilização das argilas como matéria-prima principal que correspondem a 100% do material utilizado na formação do substrato cerâmico, todavia serão observadas as características da classificação normativa em relação ao método de fabricação, grupo de absorção de água.

A NBR 13818⁸ classifica o produto de acordo com a sua absorção de água porque esta é uma característica que dá uma noção geral de como este foi processado e das suas características físicas e mecânicas.

A maioria dos produtos fabricados atualmente por via seca, na região de Santa Gertrudes, se enquadram no Grupo BIIb, com absorção de água entre 6 a 10% (Quadro 1).

Outro fator técnico importante a ser observado nos revestimentos cerâmicos é a sua resistência mecânica. Atualmente a Norma Técnica (NBR 13818⁸) exige para os produtos da classe BIII, com absorção >10% uma resistência à flexão > 15 MPa e para a carga de ruptura > 600 N.

3.1. Classificação dos produtos

A classificação dos pisos e revestimentos está baseada na norma NBR-13818⁸ da ABNT. Os produtos cerâmicos são classificados em vários grupos (ver Quadros 1 e 2), segundo os seguintes critérios:

Esmaltadas e não esmaltadas;

- Métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros)

Quadro 1. Classificação de placas cerâmicas segundo sua absorção de água e método de fabricação⁹.

Grupo	B Ia	B Ib	B IIa	B IIb	B III
Abs	< 0,5%	0,5 a 3%	3 a 6%	6 a 10%	>10%

B – método de fabricação (prensado); **I, II, III** – grupo de absorção; **a, b** – subgrupo

Quadro 2. Exigência da característica física resistência mecânica segundo a NBR 13818².

Grupo	B Ia	B IIa	B Ib	B IIb	B III
Restência à Flexão	>32 MPa	>22 MPa	>30 MPa	>18 MPa	>15 MPa
Carga de Ruptura	> 1300 N	> 1000 N	> 1100 N	> 800 N	> 600 N

MPa – Mega Paschoal; N - Newton. Obs: Resistência à Flexão e Carga de Ruptura referente a e >7,5 mm.

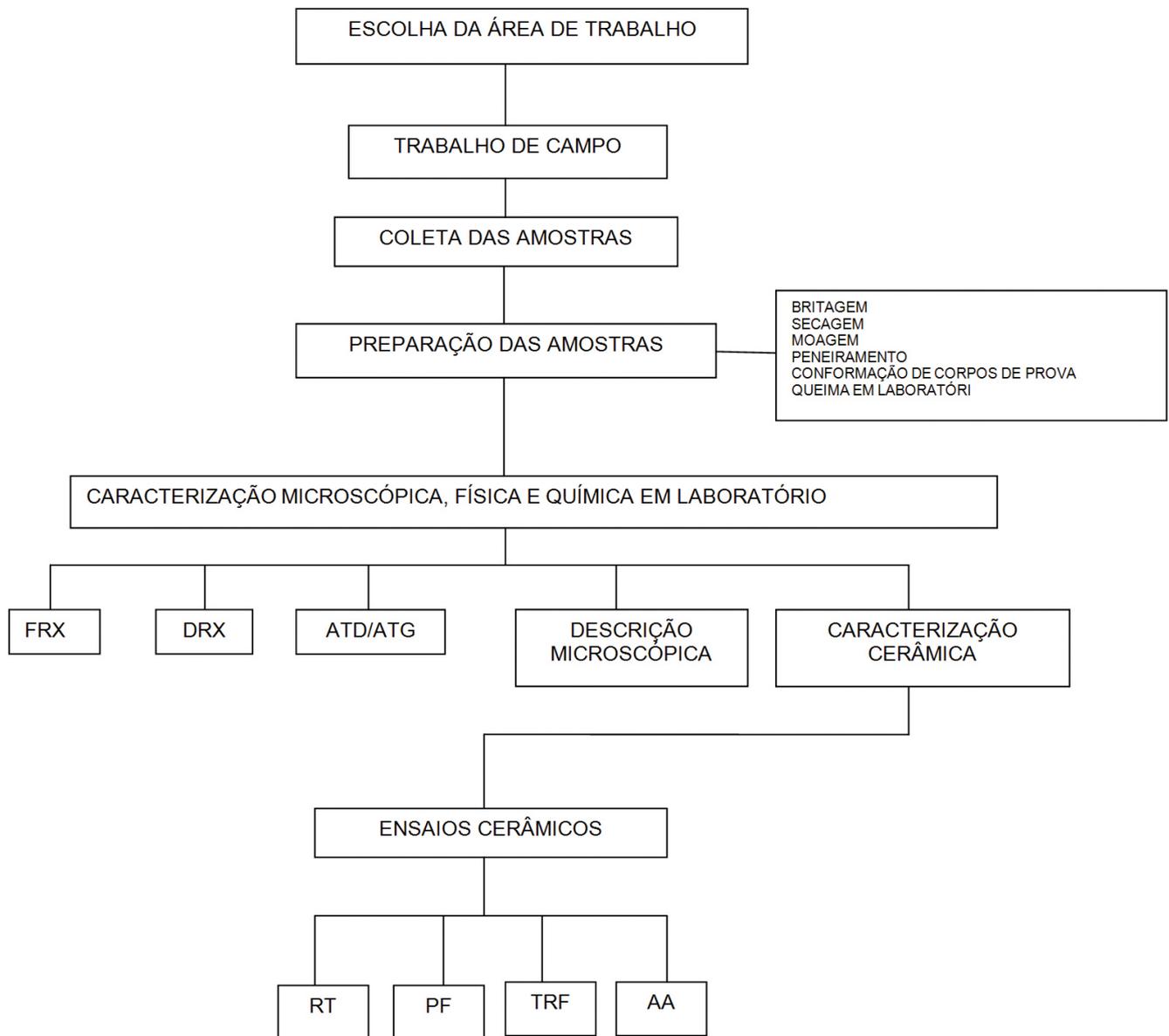


Figura 2. Fluxograma - Metodologia de Trabalho. FRX – Análise Química por Fluorescência de Raios X; DRX – Análise Mineralógica por Difração de raios x; ATD – Análise Térmica Diferencial; ATG – Análise Térmica Gravimétrica; RT – Teste de Retração Total; PF – Teste de Perda ao Fogo; TRF – Teste de Ruptura a Flexão; AA – Absorção de Água

- Grupos de absorção de água;
- Classe de resistência a abrasão superficial, em número de 5;
- Classe de resistência ao manchamento, em número de 5;
- Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração.

4. Uso dos Carbonatos na Fabricação de Pisos e Revestimentos Cerâmicos

A calcita e a dolomita são os representantes mais importantes dos carbonatos na indústria cerâmica. Eles são utilizados como componentes principais de massas cerâmicas que visam a fabricação de peças e/ou revestimentos de alta absorção de água. Usualmente estes revestimentos recebem o nome de “revestimentos porosos” ou “azulejos”. Estes produtos são destinados ou especificados para uso em paredes e não são indicados sua aplicação em pisos, pois possuem propriedades técnicas, como a resistência mecânica, incompatível com o uso.

Segundo Amorós et al.¹⁰ as propriedades de peças porosas de natureza calcária são definidas por compostos cálcicos e magnésicos como gelenita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$) e a anortita ($2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$). Para conseguir estas fases se utiliza a reação do óxido de cálcio e/ou magnésio procedente da dolomita com o resto da estrutura argilosa procedente de sua decomposição térmica.

Amorós et al.¹⁰ explicam ainda que o sistema formado por argila, carbonato de cálcio e quartzo, pode influenciar as composições de fases, dependendo do tipo de argila e do carbonato de cálcio depois de realizada sua decomposição térmica. A decomposição das partículas de carbonatos produz, no caso dos produtos de monoqueima, o defeito chamado “furo” que é tanto mais visível quanto maior for o tamanho da partícula e a fundência do esmalte utilizado. Esta impureza está presente nas argilas e em outras matérias-primas em forma de calcita e dolomita.

Padoa¹¹ acrescenta que quando as partículas de carbonato de cálcio são pequenas a decomposição pode ser completa e o óxido de cálcio reage posteriormente com outros componentes da massa

formando silicatos e silicoaluminatos de cálcio (wollastonita, anortita, gehlenita, etc...) durante a sinterização.

Barba et al.¹² mencionam que matérias-primas argilosas quando queimadas em altas temperaturas produzem fases cristalinas que influenciam as propriedades dos produtos cerâmicos. A calcita exerce uma ação branqueadora sobre os produtos queimados quando adicionada em uma massa formulada de argilas (em proporções acima de 5% e inferior a 30%) e diminui ao mesmo tempo a sua expansão por umidade. Ocorre também um aumento na absorção de água e redução da retração linear.

Segundo Barba et al.¹², a decomposição da calcita ocorre na faixa de temperatura de 800°C-900 °C e o CaO reage posteriormente com a sílica e a alumina, procedentes da desidroxilação dos minerais argilosos, do quartzo e feldspatos de pequena dimensão de partícula para formar fases cálcicas (silicatos e silicoaluminatos de cálcio). Quando ocorre uma formação elevada de fases cristalinas (quartzo residual e fases cálcicas) durante a queima e pouca formação de fase vítrea (geralmente em temperaturas de cerca de 1.100 °C), ocorre a formação de fase porosa elevada e alto coeficiente de dilatação. No entanto em temperaturas superiores temos a formação de fase líquida elevada e baixa viscosidade que provoca a deformação instantânea das peças queimadas, pois o líquido formado escorre para os poros provocando assim o que denominamos deformação pirolástica.

A utilização de carbonatos e argilas carbonáticas na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos porosos pode ser justificada porque ao produzir fases cálcicas potencializam a formação de fase porosa e proporcionam um intervalo de queima mais amplo e reduzem também a expansão por umidade, por outro lado, no caso de produtos gressificados de baixa absorção os carbonatos produzirão uma diminuição no intervalo de vitrificação e favorecerá a deformação pirolástica das peças durante a queima¹².

Barba et al.¹² salienta que ao diminuir o tamanho da partícula dos carbonatos reduz também a temperatura de decomposição dos carbonatos e aumenta a sua reatividade e isto favorece a formação de fases cálcicas cristalinas e diminui o surgimento de defeitos denominados furos nos esmaltes.

5. Descrição das argilas da mina Morro Alto

As argilas objeto de estudo deste trabalho foram coletadas na mina Morro Alto, situada no município de Araras – SP. Essa mina já foi lavrada anteriormente, mas hoje está desativada, pois é composta por camadas de argilas ricas em carbonatos e, contém bancos de espessura métricas de material silteoso, pobre em filossilicato e rico em carbonato, que apresenta dificuldade de desmonte e cominuição. Neste sentido suas características físicas e químicas não são apreciáveis como matéria-prima para a elaboração de produtos com absorção de água abaixo de 10 %.

Christofoletti² menciona que entre as características das argilas presentes na mina Morro Alto destaca-se a coloração vermelho claro a vermelho carne e a presença marcante de carbonatos. Coloca também que existe semelhança entre as litofácies presentes e que a coluna estratigráfica é constituída da base para o topo por: siltito maciço de coloração vermelho carne (cerca de 1 metro); arenito fino a muito fino carbonático interlaminações com siltitos médio de coloração vermelho carne com acamamento ondulado e lenticular e laminações cruzadas, com fraturas preenchidas por carbonatos (cerca de 2 metros); siltito de coloração vermelha, levemente laminado com lâminas leitões descontínuas (lenticulares) de material silteoso mais granular, similar ao primeiro nível porém com granulação pouco superior (cerca de 3 metros); dos 6 aos 10 metros ocorre a formação de um pacote de arenito muito fino, carbonático apresentando acamamento do tipo flaser com predomínio do arenito muito fino em relação ao silte, e raros nódulos de manganês; e nas porções superiores dos 10 aos 13 metros encontra-se um siltito médio de cor

avermelhada apresentando laminação incipiente, com nódulos ricos em ferro e manganês.

Nas atividades de campo que objetivou a coleta de amostras para estudos de laboratório a coluna estratigráfica foi subdividida em 3 níveis, o horizonte inferior, horizonte intermediário e horizonte superior, sendo que o intermediário foi subdividido em dois (intermediário basal e intermediário) (Figura 1). Desta forma, foram coletadas ao todo 4 (quatro) amostras e, para tal, com martelo de geologia sedimentar foram feitas canaletas verticais espaçadas (amostras de canal), com o material despreendido das paredes amparado por lona, objetivando evitar contaminação e uniformizar, o máximo possível, as amostras coletadas de cada horizonte.

A Figura 1 apresenta coluna estratigráfica simplificada com os 3 horizontes estratigráficos do minério encontrado na Mina Morro Alto, ilustrado com fotografias e as respectivas localizações dos materiais estudados.

O horizonte inferior (Figura 1) corresponde a um siltito de coloração avermelhada apresentando estrutura laminada, contendo leitões/lâminas de siltitos arenosos e dique clástico de espessuras centimétricas constituídos por siltitos arenosos com matriz carbonática. Esse material é cortado por veios micrométricos a milimétricos constituídos basicamente por calcita, com disposição dominante subvertical.

O horizonte intermediário possui 7 metros de espessura aproximadamente e foi subdividido em horizonte intermediário basal, com cerca de 3 metros, e horizonte intermediário com cerca de 4 metros de espessura. O basal é constituído por siltito de cor avermelhado, com lâminas descontínuas e lentes de coloração bege, gerando estrutura laminada/bandada difusa. Há presença de pequena quantidade da fração areia fina em leitões mais granulares e diques clásticos e o carbonato ocorre disseminado ou formando filetes de espessuras micrométricas a milimétricas (Figura 1). O outro horizonte representa 4 metros da frente de lavra e é constituído por siltito arenoso de coloração bege com porções claras e vênulas de textura mais fina e coloração cinza claro. A estrutura da rocha é bandada e laminada com ondulações e micro laminação cruzada e a textura predominantemente psamítica, com poucas lâminas descontínuas pelíticas. Nesse banco o teor de argilominerais e baixo, o teor de areia fina é maior que dos outros perfis e o carbonato (calcita e dolomita) está disposto intersticialmente (Figura 1).

O horizonte superior corresponde a cerca de 3 metros espessura, posicionado no topo da frente de lavra e é composto por siltito argiloso (rico em filossilicatos) intercalados com bandas de siltito arenoso (textura eminentemente granular psamítica), que também constitui bolsões decimétricos, subsféricos a subtubulares. Os estratos e bolsões mais granulares possuem carbonatos intersticiais e mais raramente como filetes. De um modo geral a estrutura e bandada e laminada cortada por vênulas micrométricas a milimétricas de carbonato. A cor predominante da rocha é a vermelha com porções claras. Nota-se também a presença de uma camada fina de *bone bed*, (Figura 1).

6. Caracterização Microscópica das Argilas Morro Alto

A caracterização mineralógica do minério de argila revela que no horizonte inferior domina uma assembléia de minerais com estrutura levemente anisotrópica, dada pela orientação dos filossilicatos neoformados e detríticos. A textura é lutítica (pelítica), com clastos detríticos continentais sem modificação pela diagênese representados por quartzo, feldspatos (potássico e secundariamente plagioclásio), muscovita, biotita e mais raramente clorita, (Figura 3, I). A illita é o principal filossilicato presente e se encontra com granulação fina a muito fina, com dimensões de silte fino a argila, sendo que os maiores palhetas se confundem com os menores fragmentos de muscovita

detrítica (Figura 3, I). Os carbonatos apresentam-se na forma de pequenos cristais romboédricos e irregulares, com dimensão média de 20 μm . Ocorrem de forma disseminada pela rocha englobando argilominerais e hematita. A alteração dos mesmos indica serem ricos em ferro. A analcima presente é constituída por cristais muito pequenos e predominantemente anedrais. Sua granulometria média é inferior a 5 μm e os maiores cristais raramente atingem 10 μm . A hematita ocorre como minúsculos cristais, com dimensões médias inferior a 4 μm .

A porção horizonte intermediário basal apresenta semelhança com o horizonte inferior onde em sua composição modal, há presença de illita e outros filossilicatos a exemplo de clorita argilominerais do grupo da montmorillonita. Nota-se também a presença de albita neoformada, analcima, hematita, quartzo e feldspatos detríticos. O carbonato presente ocorre sobre a forma de cristais milimétricos em vênula discordante, onde é representado por calcita (Figura 3, II).

O horizonte intermediário tem como composição mineralógica similar ao descrito para os dois primeiros horizontes, porém com proporção e textura bem diferente, observando-se a presença de quartzo, illita, feldspatos detríticos, feldspato alcalino neoformado, analcima, carbonato, micas detríticas, hematita e hidróxidos de Ferro. Nota-se que a textura é psamítica com grãos tipicamente detríticos sustentado por cimento constituído por carbonato, feldspato alcalino neoformado e analcima, apenas subordinadamente aparecem

filetes descontínuos lutíticos, uma vez que o teor de illita e outros argilominerais, em média, fiquem abaixo de 15 %. Os minerais tipicamente detríticos (quartzo, feldspatos e micas) chegam a representar de 30% a 40% do volume da rocha; os carbonatos constituem de 10 e 20 %, a analcima chega aos 10%, o feldspato alcalino diagenético fica entre 20 a 30%, e o óxido e hidróxido de ferro não chegam a constituir 2% do volume da amostra (Figura 3, III). Portanto o teor de carbonato e analcima são bem maiores do que nas demais amostras, enquanto que o de argilominerais é bem menor como é o de hematita. O carbonato também é representado por grânulos maiores chegando a 100 μm de diâmetro e são representados por dolomita e calcita.

O horizonte superior também apresenta composição mineralógica similar aos horizontes que o antecedem, em especial o basal e intermediário basal, onde nota-se a presença de quartzo, illita (Figura 3, IV f), feldspato detrítico, feldspato alcalino neoformado, analcima, carbonato, micas detríticas (Figura 3 IV g), hematita e hidróxidos de Ferro. Nota-se que o teor de mica detrítica é maior do que nos demais horizontes e o teor de carbonato maior do que o horizonte inferior e intermediário basal é menor que o horizonte intermediário.

7. Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X das Argilas Morro Alto

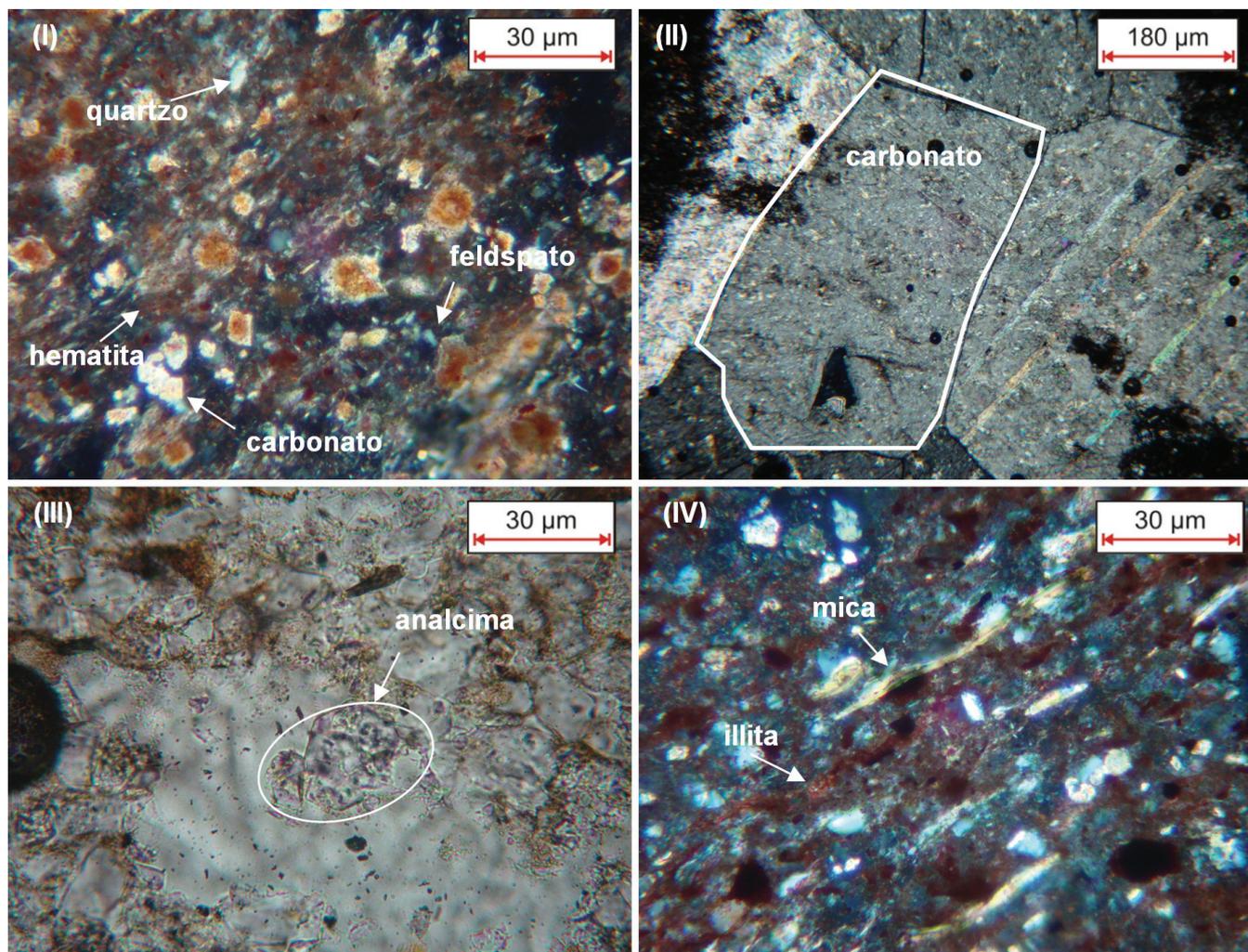


Figura 3. Fotomicrografias dos minerais de argilas (polaróides cruzados). Mineralogia marcante e mais comum observada no: (I) horizonte inferior, (II) porção basal do horizonte intermediário, (III) horizonte intermediário e (IV) demonstra os minerais presentes no horizonte superior.

As fases cristalinas presentes em uma argila influenciam diretamente suas propriedades físicas e químicas. Em geral as argilas empregadas na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos, por via seca e monoqueima rápida, se caracterizam por apresentar altas proporções de illita e proporções variáveis de quartzo e carbonatos. Secundariamente ocorrem outros minerais como composto de ferro e feldspatos. No caso das amostras estudadas, os feldspatos detríticos e, principalmente, o diagenético (albita), juntamente com a analcima constituem fases mineralógicas essenciais.

Através da Difração de Raios X, auxiliado pelas análises químicas e de microscopia verifica-se uma grande semelhança, entre as matérias-primas presentes nos vários horizontes estudados na Mina Morro Alto, quanto a mineralogia, porém significativas diferenças quanto a quantidade dos mesmos, como já colocado com base em estudos microscópicos. A Figura 4 indica as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas, onde encontramos o quartzo, illita, calcita, albita, hematita e a dolomita em praticamente todas as amostras.

Os minerais calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) detectados por difração de raios X e confirmados pelas análises químicas e microscopia indicam que as camadas presentes nos horizontes intermediários e superior da jazida são os que apresentam maiores teores de cálcio devido a presença de calcita. A Dolomita se encontra em teores moderados em todas as amostras.

A illita é o principal argilomineral presente e, com base na intensidade dos picos presentes nos difratogramas de raios X em associação com observações ópticas e dados litoquímicos, constata-se que o horizonte inferior e a porção basal do horizonte intermediário são mais enriquecidos em illita que os horizontes superiores.

A analcima foi detectada em todos os difratogramas, porém apenas na amostra c, correspondente ao horizonte intermediário é que atinge valores significativos apenas na amostra c (horizonte intermediário), indicando pela intensidade do pico ($2\theta \pm 25,5$) pico logo a esquerda do pico 100 do quartzo ($2\theta \pm 26,2$). Os dados permitem concluir que a analcima chega a representar 10% na amostra c, porém nas outras o teor deve fuçar em torno de 2%.

A difração de raios X também confirma a pequena quantidade de outros argilominerais incluindo clorita, uma vez que os picos de maiores intensidades correspondentes a esses minerais, que no difratograma se posicionam a esquerda (grupos das esmectitas, cloritas e interestratificados) e a direita (grupo caulinita, clorita) do pico 100 da illita e das micas (10Å, correspondente a $2\theta \pm 9,2$) não estão presentes ou presentes com intensidades muito baixas. O refinamento desse estudo indicou a presença de pequena quantidade de clorita e montmorillonita, bem como ausência de caulinita em todas as amostras. Todos os difratogramas indicam a presença de pequena quantidade de clorita e ou montmorillonita, porém apenas na amostra D os picos mostram claramente a presença dessas duas fases cristalinas (Figura 4).

8. Caracterização Química das Argilas Morro Alto

Os resultados analíticos obtidos nos estudos utilizando fluorescência de raios X estão contidos na Tabela 1, e demonstram que as argilas estudadas apresentam diferentes composições químicas.

Comparando os resultados analíticos obtidos, somadas aos demais testes, constata-se que o horizonte intermediário apresenta valores de perda ao fogo mais elevados do que os horizontes logo abaixo, indicando argilas mais enriquecidas em carbonatos.

Os horizontes inferior e intermediário basal possuem um teor de óxido de ferro (Fe_2O_3)^{total} superior ao encontro no horizonte intermediário e superior o que influencia diretamente sua fusibilidade, pois Fe_2O_3 atua como agente fluxante e pigmentador. Argilas ferruginosas produzem alto fluxo vítreo em temperaturas relativamente baixas e, dependendo do grau de oxigenação da

atmosfera de queima, as amostras poderão produzir um tom mais avermelhado.

O nível intermediário possui uma porcentagem maior de óxido de sódio (Na_2O) do que os demais horizontes estudados, sugerindo assim, que este nível possui mais feldspato do tipo sódico e analcima, muito embora, conforme já salientado ambos os tipos são encontrados frequentemente nas argilas da região de Santa Gertrudes. Segundo Dana¹³, a analcima é um mineral pertencente a família das zeólitas de constituição química: Na_2O (14,1%), Al_2O_3 (23,2%), SiO_2 (54,5%) e H_2O (8,2%). As zeólitas são conhecidas usualmente como pedras que fervem, isto porque possuem fusibilidade 3-4 e também porque motivada por sua constituição, atua como fundente e pode produzir gases voláteis durante a queima quando submetido a temperaturas elevadas. A liberação de gases durante o processo de difusão sólida produz nos corpos cerâmicos uma maior formação de fase porosa. A fase porosa é responsável por influenciar diretamente as propriedades físicas dos corpos cerâmicos.

O óxido de potássio (K_2O) encontrado nas amostras é oriundo da estrutura do argilomineral illita, e secundariamente de feldspato potássico detrítico (microclínio e ortoclásio) e também dos neoformados (adulária). Este elemento alcalino atua como eutético durante a queima, reduzindo assim a temperatura de maturação das argilas. O horizonte intermediário dentre os demais é o que possui o menor teor de illita.

Os dados litoquímicos são congruentes com os teores mineralógicos estimados pela análise microscópica e difração de raios X, o menor teor de illita do horizonte intermediário é confirmado pelo menor teor de K_2O (1,82) e o maior de albita e analcima pelo maior teor de NaO (3,12%), nesta amostra. Também pode ser observado que a maior similaridade é entre o horizonte inferior e intermediário basal, fato que já pode ser deduzido com base nos dados contidos na Figura 4; e que a amostra correspondente ao nível superior deve apresentar propriedades tecnológicas intermediárias entre as duas anteriores o horizonte intermediário,

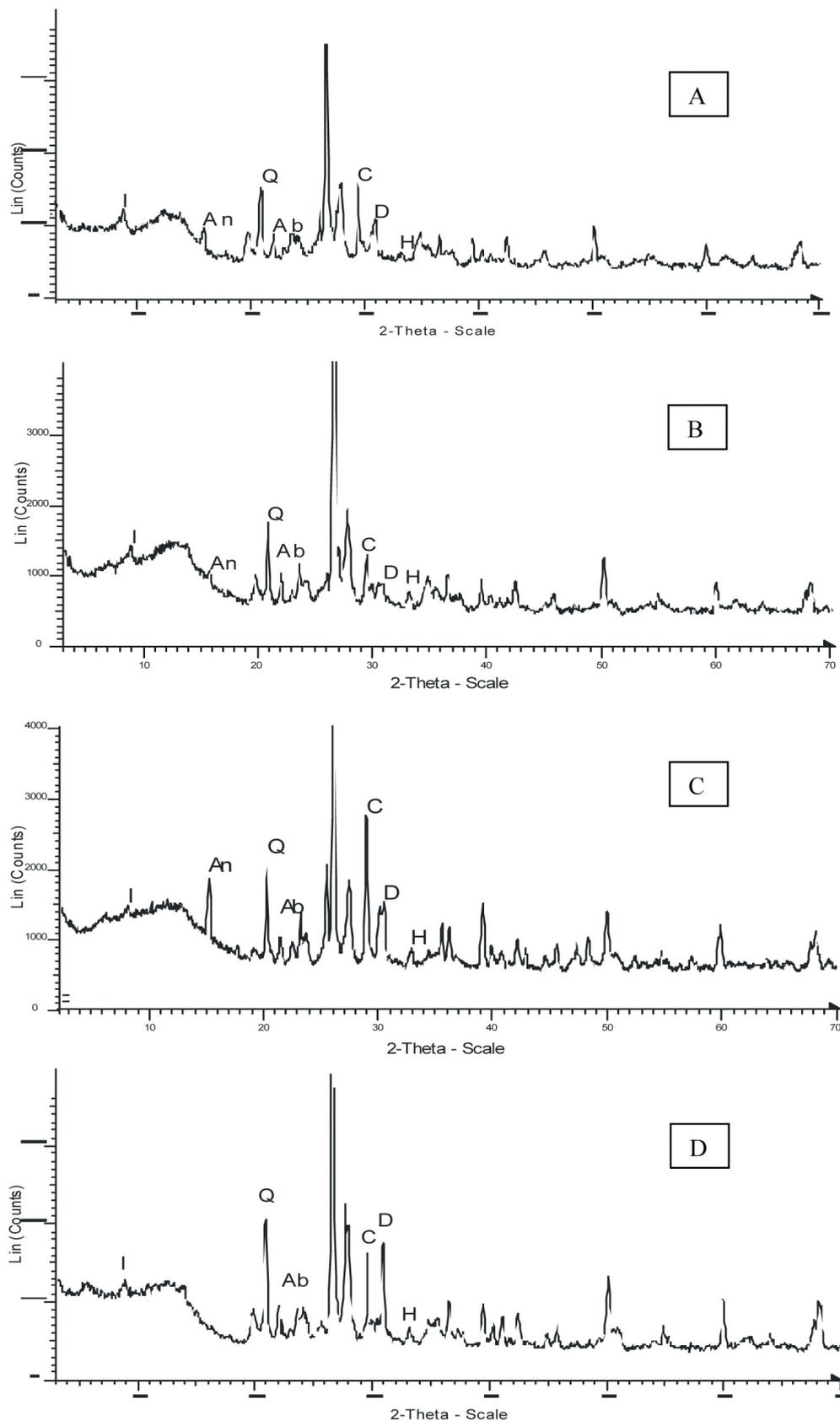
A associação dos dados litoquímicos com os outros possibilita concluir que a amostra superior possui maior teor de sílica livre e de carbonatos e menor de illita, albita e hematita em relação ao horizonte inferior e intermediário basal, portanto é mais refratária que esta e, possivelmente, também menos plástica, aspecto que pode ser compensado pela maior quantidade de argilominerais expansivos presente no horizonte superior.

9. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG) das Argilas Morro Alto

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) revelam mudanças de energia que ocorrem em um determinado material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. As mudanças de energia podem resultar de quatro causas principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com um gás ativo como o oxigênio (reações geralmente de superfície) e transições de segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia).

A análise térmica e gravimétrica dos horizontes estudados demonstram que na faixa de temperatura entre 83,5°C-102,5 °C há presença de pico endotérmico e perda de massa entre 0,78%-1,11%, isto devido a presença e evaporação da água adsorvida entre as camadas estruturais das argilas.

As argilas que constituem os horizontes superior e intermediário basal apresentaram pico endotérmico e perda de massa na faixa de temperatura de 560 °C. Gomes¹⁴ relata que as argilas illíticas, como as encontradas no horizonte intermediário basal, perdem massa no intervalo de temperatura entre 140 °C e 550 °C causada pela



An – Analcima **Ab** – Albita **C** – Calcita **D** – Dolomita **Q** – Quartzo **H** – Hematita **I** – Illita

Figura 4. Difração de Raios X de amostras coletadas nos horizontes inferior (A), intermediário (B), intermediário basal (C) e (D) horizonte superior da mina Morro Alto caracterizadas as principais fases cristalinas

evaporação de águas adsorvidas fisicamente nas superfícies dos cristais das argilas (Figuras 5, 6).

O horizonte intermediário em particular apresentou perda de massa de 1,34% acompanhado de um pico endotérmico na faixa de temperatura de 140 °C e 348,9 °C (Figura 7). O primeiro pico é característico da saída de água de formação e o segundo pico é provocado pela evaporação da água adsorvida no mineral analcima ($\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2\text{H}_2\text{O}$) e também pela liberação das hidroxilas do argilomineral illita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{H}_2\text{O})$), que se encontra um pouco alterada, tendo portanto uma maior porosidade onde há espaço para a instalação da água adsorvida.

As argilas do horizonte superior apresentou pequeno pico endotérmico na faixa de temperatura de 563,9 °C devido a presença de quartzo (comprovado pela difração de raios X) (Figura 8). O quartzo utiliza energia do ambiente para realizar sua transformação volumétrica, ou inversão volumétrica, produzindo pico endotérmico. As demais amostras não apresentaram pico endotérmico sem perda de massa nesta faixa de temperatura, demonstrando que possuem pouco quartzo livre.

Os ensaios de ATD/ATG identificaram a presença de carbonatos em todas as amostras estudadas. A faixa de temperatura entre 716,8 °C a 880 °C produziu os picos endotérmicos com perda de massa devido a decomposição da calcita (CaCO_3) e da dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Os horizontes com maiores teores de carbonatos foram o intermediário (9,56% de perda de massa) e o superior, com 5,13% de perda de massa (Figuras 7, 8).

Entre as temperaturas de 875,4 °C e 882,4 °C registraram-se nas argilas dos horizontes inferior e do horizonte intermediário basal um pico exotérmico sem perda de massa, isto ocorre devido a formação de fases cristalinas e também pelo início da formação de fases amorfas (Figuras 7, 8).

10. Curva de Gresificação das Argilas Morro Alto

Observando os resultados obtidos nos ensaios físicos é possível avaliar o comportamento das amostras estudadas, cabendo salientar que, em função de comparações, a densidade de prensagem estabelecida para todos os corpos de prova foi de 2,00 g/cm³ e a queima foi realizada em fornos laboratoriais.

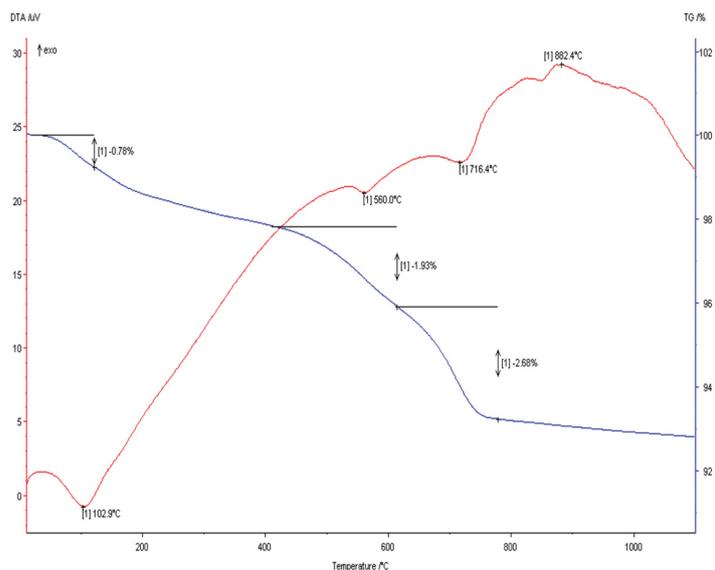


Figura 5. Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte inferior.

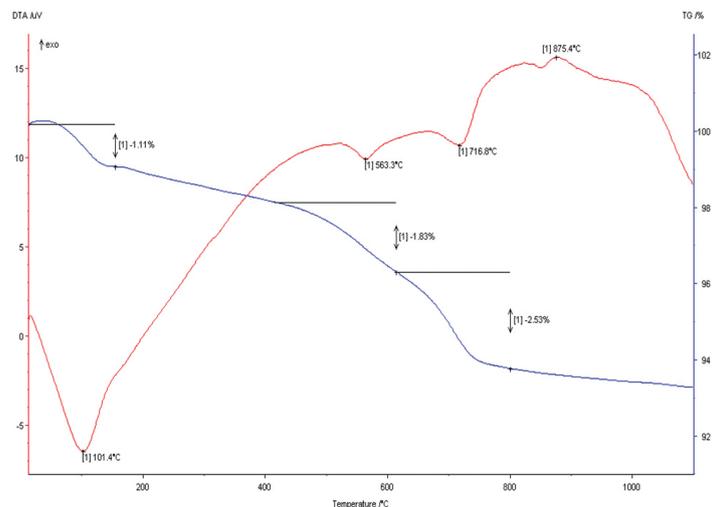


Figura 6. Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte intermediário basal.

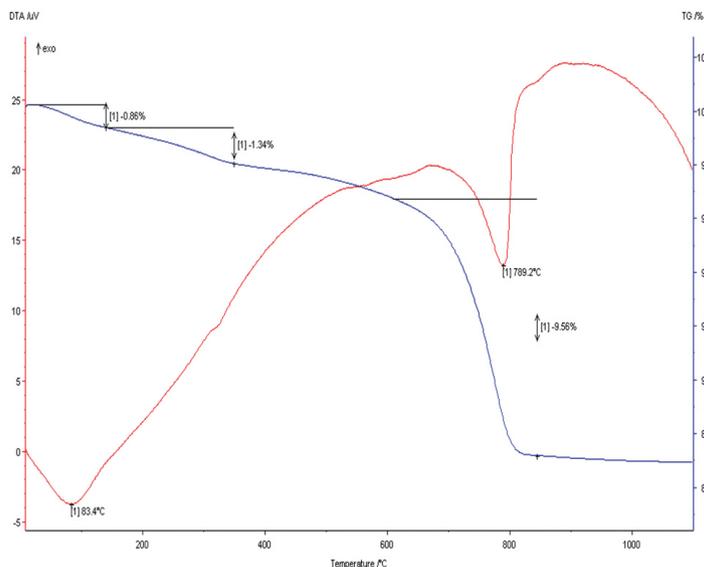


Figura 7. Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte intermediário.

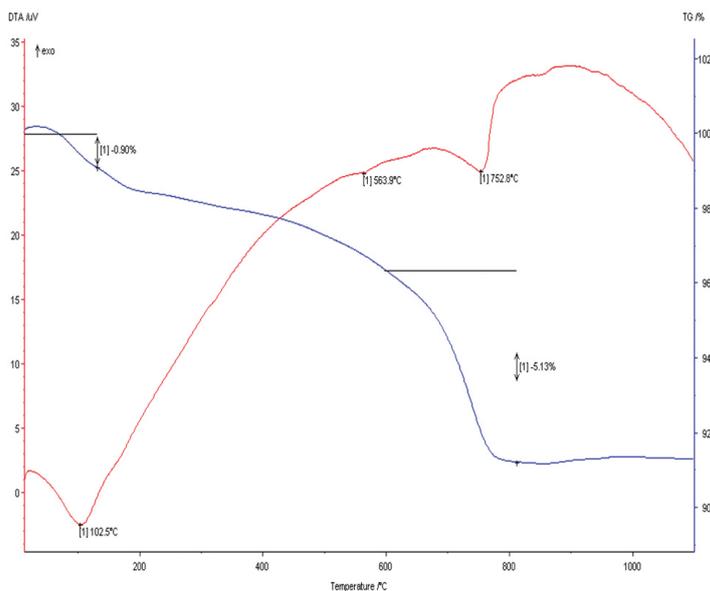


Figura 8. Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte superior.

A curva de gresificação (Figura 9) dos materiais estudados demonstra a relação que existe entre a absorção de água e a retração linear, onde:

- A absorção de água obtida nos testes realizados nos corpos de prova representativos do horizonte inferior e intermediário basal diminui lentamente com o aumento da temperatura, isto ocorre porque as reações de sinterização e suas trocas geoquímicas são potencializadas com o aumento de temperatura, formando assim, uma maior quantidade de fase vítrea. A quantidade de vidro formado durante a queima das amostras 1 e 2 é responsável pela evolução das propriedades físicas das amostras estudadas, onde o vidro líquido escorre para dentro dos poros por gravidade e aumenta a densidade do corpo, reduzindo a sua porosidade ocasionando retração do corpo cerâmico;
- Os resultados obtidos e plotados na curva de gresificação da Figura 9 evidenciam que as argilas que compõem os horizontes intermediário e superior nos intervalos de temperaturas de

800 °C a 1.000 °C sofrem aumento da absorção de água e da porosidade aparente, mesmo com o aumento da temperatura, pois nessa faixa de temperatura ocorre a sinterização com migração e domínio de fase sólida. Os resultados das análises químicas (Tabela 1) realizadas obtidos para esses mesmos horizontes mostram alto teor CaO proveniente do carbonato de cálcio. Segundo Barba et al.¹⁵ quando argilas carbonáticas são queimadas nas faixas de temperaturas de 800-900 °C ocorre a decomposição da calcita em óxido de cálcio e dióxido de carbono, reagindo posteriormente com a sílica e a alumina procedentes da desoxidrilção dos minerais argilosos, como o quartzo e o feldspatos de pequenos tamanhos, formando fases cristalinas cálcicas (silicatos e silicoaluminatos de cálcio). Observa-se ainda que a porcentagem de fases cristalinas (quartzo e fases cálcicas) diminui a formação de fase vítrea, conferindo às amostras um aumento na porosidade e provocando a elevação na porcentagem de absorção de água;

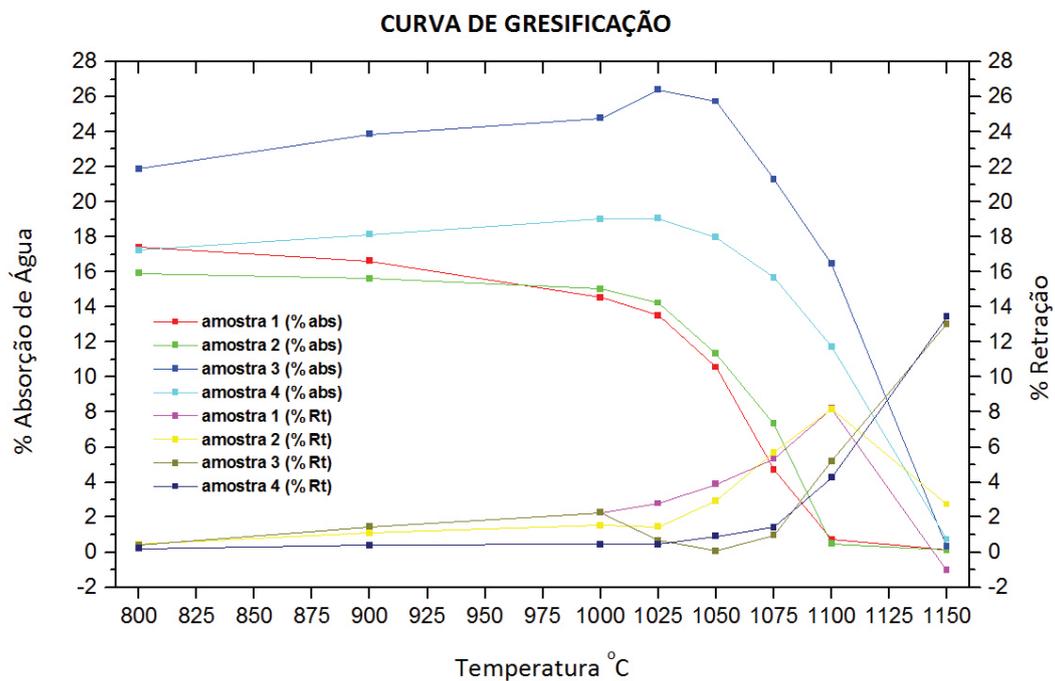


Figura 9. Curva de gresificação obtidas nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

Tabela 1. Dados obtidos através de análises químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, (elementos maiores) dos horizontes de argilas (minério) da formação do Corumbatá.

Horizontes	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
HIF	62,24	13,24	0,55	4,81	0,09	3,31	2,67	2,28	3,92	0,19	6,71	100,01
HIB	63,75	13,25	0,58	4,93	0,06	2,70	2,66	2,34	3,75	0,16	5,83	100,01
HI	58,67	9,31	0,36	2,78	0,09	2,09	10,25	3,12	1,82	0,21	11,31	100,01
HS	64,02	11,15	0,45	3,35	0,07	2,96	4,76	2,06	2,24	0,30	8,64	100,00

HIF – Horizonte Inferior **HIB** – Horizonte Intermediário Basal; **HI** – Horizonte Intermediário **HS** – Horizonte Superior.

- É importante salientar que durante os estudos dos corpos de prova identificou-se a formação de fases cristalinas durante a sinterização na faixa de temperatura de 800 a 1050°C. Essas fases cristalinas formadas durante o aquecimento elevam a resistência mecânica e interferem diretamente na absorção de água, na retração linear e na resistência mecânica do material;
 - O comportamento das amostras estudadas representativas dos minérios dos horizontes inferior, intermediário basal e superior mostraram durante a queima na faixa de temperatura de 1.000 °C a 1.050 °C redução na absorção de água. Já os corpos de prova referentes ao horizonte intermediário, diferentemente dos demais, aumentaram a sua absorção de água e expandiram na temperatura de 1.050 °C. Possivelmente esse comportamento se deve ao fato da presença de teor mais elevado de CaCO₃, menor teor de óxido de potássio (fundente) e de óxido de ferro, além de possuir o maior teor de analcima em sua composição, comparada as demais amostras. A analcima “ferve” e libera gases voláteis nesta faixa de temperatura potencializando a formação de fase vítrea, ocorrendo também fase cristalina neoformada influenciando diretamente na elevação da absorção e, no caso específico, até aumento da expansão linear. A partir da temperatura de 1050 °C a 1100 °C ocorreu o domínio da sinterização envolvendo fase líquida e ação de elementos alcalinos como o sódio (Na) e o potássio (K) provenientes da illita, e de minerais constituintes como o feldspato;
 - A evolução da queda de absorção de água nos corpos de prova dos horizontes inferior e intermediário basal após serem queimadas nas temperaturas entre 1.100 °C e 1.150 °C foi mínima, ou seja, a porosidade diminuiu lentamente com o aumento da temperatura, demonstrando que a quantidade de fase líquida das amostras chegou ao máximo, provocando assim através da gaseificação de minerais deformação piropástica. A presença do Fe₂O₃, em associação com a maior quantidade de illita, nas amostras 1 e 2 potencializa a reatividade e a formação de fase líquida nas temperaturas de 1100 °C a 1150 °C;
 - Os resultados da absorção de água obtidos nos corpos de prova dos horizontes superior e intermediário durante o aumento da temperatura de queima de 1.100 °C a 1.150 °C mostram que houve queda significativa nos valores, provocado principalmente pela elevada formação de fase líquida. Isto ocorre devido ao fato de que os materiais eutéticos (álcalis, Fe₂O₃ e minerais fundentes) proporcionam o ataque aos materiais refratários dissolvendo-os formando vidro.
- É importante salientar que a diferença das curvas de gresificação, da análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial é proporcionada pela diferença da velocidade de aquecimento e também pela difusividade térmica que o sistema oferece durante a execução do ensaio.
- A dilatação térmica das amostras é variável para cada faixa de temperatura sendo que a menor dilatação encontrada a 1000 °C é de $\alpha=63$.

11. Resistência Mecânica das Argilas Morro Alto

A resistência mecânica dos materiais cerâmicos compostos por argilas é fortemente influenciada por suas microestruturas como porosidade e fases formadas, razão pela qual a variação da temperatura provoca alterações dos valores da resistência.

Observando a Figura 10 nota-se que na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C a resistência dos corpos de prova, com exceção daqueles representativos dos horizontes intermediário e superior, foi-se elevando gradualmente com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato da sinterização ocorrer apenas por difusão sólida e por reações químicas, sem o envolvimento de fusão nesta faixa de temperatura. A formação de fase líquida é responsável pela cimentação dos grãos que dá coesão interna aos grânulos e eleva a resistência dos materiais cerâmicos obtidos pela queima de argilas. Os corpos de prova que representam os horizontes intermediário e superior na faixa de temperatura de 1.000 °C a 1.050 °C diminuíram sua resistência, isto ocorre porque houve um aumento da porosidade interna provocada pela decomposição dos carbonatos que se encontram em maior quantidade, bem como a formação de novas fases cristalinas nas cavidades (poros), aparentemente sem a devida fixação nos outros constituintes, retardando assim a formação de fase vítrea. Já os materiais dos horizontes inferior e intermediário basal mostraram elevação na sua resistência depois de submetidas à temperatura de 1.000 °C. Esse comportamento é devido ao aumento da formação da fase vítrea, que faz com que a resistência mecânica seja maior entre as faixas de temperatura de queima de 1.050 °C e 1.100 °C, com consequente aumento da quantidade de formação de fase líquida nesta faixa de temperatura.

A elevação da temperatura até 1.150 °C provoca queda na resistência dos corpos de prova das argilas representativas do horizonte inferior e intermediário basal devido à formação de poros provocados pela produção de vapores de materiais alcalinos que

volatilizam após alcançar temperaturas de sublimação. A formação de fase porosa nesta faixa de temperatura é comprovada com os ensaios complementares de microscopia. As argilas do horizonte intermediário e superior continuaram elevando sua resistência com o aumento da temperatura, pois são mais refratárias e consequentemente possuem menores quantidades de poros formados nesta faixa de temperatura. Elas são mais refratárias por possuírem menor quantidade de illita e Fe_2O_3 e maior quantidade de carbonatos e feldspatos. A quantidade inferior de materiais alcalinos e alcalinos terrosos reduz também a possibilidade de volatilização destes minerais, diminuindo assim a porosidade em temperaturas mais elevada.

11.1. Perda ao fogo das argilas Morro Alto

Observando os resultados obtidos neste ensaio verifica-se que a perda ao fogo das amostras estudadas foi aumentando com a elevação da temperatura (Figura 11). A evaporação de água adsorvida das amostras acontece até os 130 °C e entre 400 °C e 550 °C a maior parte da água estrutural é eliminada, a combustão da matéria orgânica também contribui para a diminuição da massa do material estudado. Entre as temperaturas de 800 °C e 900 °C a perda ao fogo é crescente e maior para as amostras representativas dos horizontes intermediário e superior que possuem os maiores teores de carbonatos que sofrem e liberam CO_2 diminuindo significativamente a massa das amostras durante a queima.

Os materiais representativos dos horizontes inferior, intermediário basal e superior, mostram comportamento estável em termos de perda de voláteis após ultrapassarem a barreira de temperatura de 900 °C, tendo apenas uma leve diminuição em função da presença de micas. As argilas do horizonte intermediário demonstram um comportamento crescente da perda ao fogo até atingir os 1.050 °C, quando então estabiliza sua perda de massa. Tal fato é devido a quantidade de carbonato nesta amostra que é mais elevado, e como a reação de

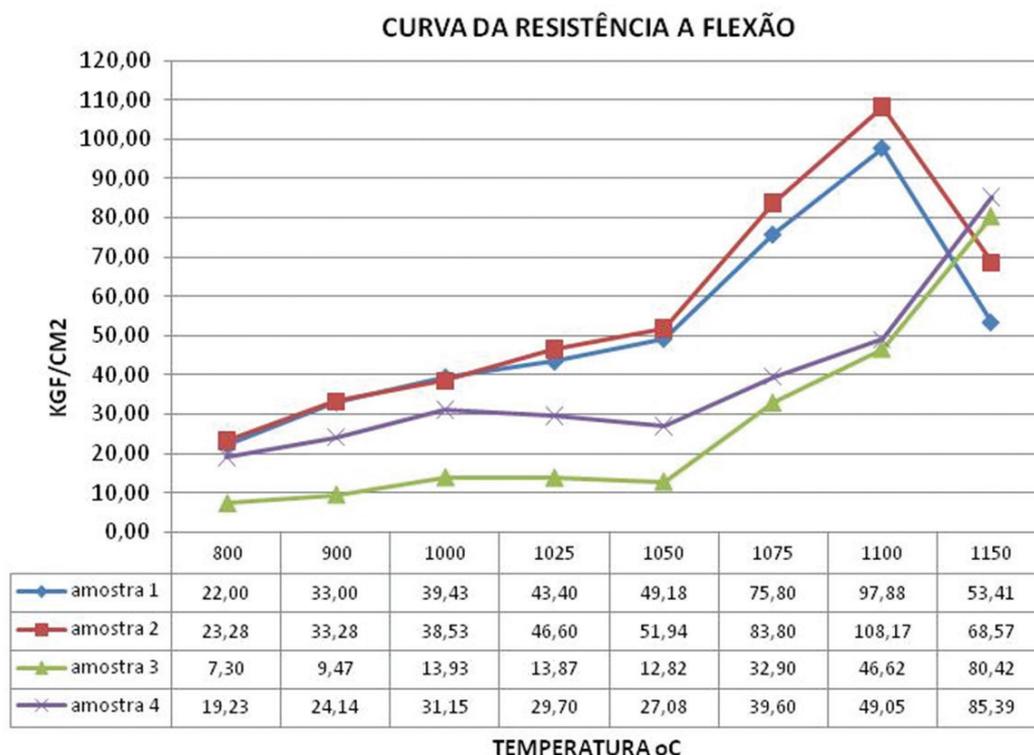


Figura 10. Curvas da resistência à flexão obtidas nos corpos de provas representativos dos diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

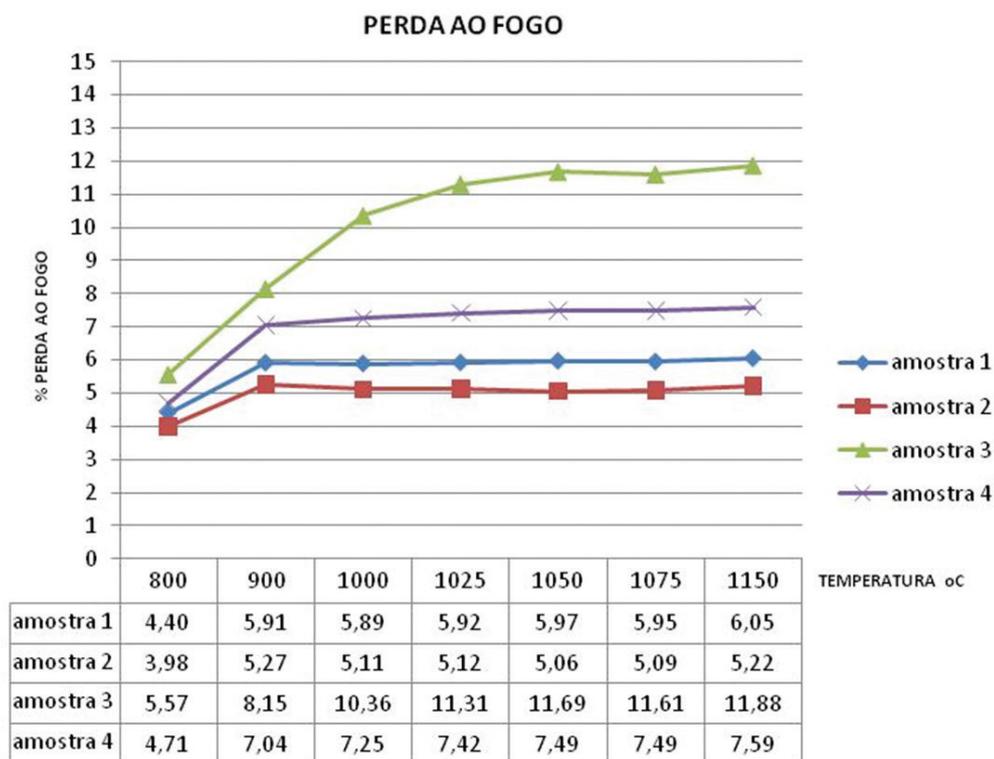


Figura 11. Curvas da porcentagem de perda ao fogo obtidas nos corpos de provas representativos dos diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

decomposição destes é endotérmica, se faz necessário maior tempo de queima para ocorrer toda a liberação de CO₂ existente na amostra, além da influência da difusividade térmica. Outro aspecto que colabora com este aspecto é a presença de maior quantidade de zeólita, notado principalmente nas argilas representativa do horizonte intermediário (amostra 3), que libera água ao redor de 1.000 °C.

12. Considerações Finais e Conclusões

Os resultados analíticos obtidos através de análises químicas, físicas e microscópicas necessários para caracterizar o comportamento cerâmico das várias camadas de argilas que compõem a Mina Morro Alto revelaram que:

- Mineralogicamente é constituída por quantidades elevadas de carbonatos como calcita e dolomita; relativamente às argilas presentes em outras minas da região; além da presença de quartzo, analcima, albita, hematita e óxido de ferro. Todas as argilas da mina Morro Alto possuem sílica livre, sendo que os horizontes intermediário e superior são os que possuem maior teor, porém com valores inferiores a 30% e dimensões máximas de areia muito fina, mostrando não influenciar de forma significativa, o desempenho das massas cerâmicas durante o processo de fabricação;
- As análises mostraram que a mineralogia essencial é a mesma nas quatro amostras estudadas, porém com quantidades diferentes, fato que altera significativamente o comportamento cerâmico, necessitando de estudos específicos para composição de massas, visando o aproveitamento racional da mina e/ou a confecções de diferentes tipos de revestimentos (BIII, BIIb e BIIa). Para isto é necessário controle de lavra para a separação dos diferentes horizontes;

- As características cerâmicas dessas argilas obtidas através de testes de absorção de água, resistência mecânica, perda ao fogo e estudos microscópicos, são compatíveis com os padrões de exigências para seu uso como matéria-prima para a fabricação de revestimentos porosos (absorção de água de >10%). Conforme pode ser observado nos resultados obtidos em nossos estudos essas análises atendem as exigências técnicas para fabricação desses produtos segundo a Norma Brasileira “NBR 13818⁸⁹”;
- Esses resultados demonstram que a Mina Morro Alto pode ser novamente explorada a partir do desenvolvimento de produtos porosos desde que sejam realizados testes semi-industriais e análise completa da viabilidade econômica (custos de extração e produção e mercado) desses produtos.

Referências

1. MASSON, M. R. **Caracterização de Jazidas Visando a Garantia de Qualidade de Matérias-Primas para a Indústria Cerâmica de Revestimentos**. 2002. Tese (Doutorado em Geociências)-Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.
2. CHRISTOFOLETTI, S. R. et. al. Os Principais Contaminantes Minerais das Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí e sua Influência na Matéria Prima Cerâmica. **Industrial Cerâmica**, v. 8, n. 2, 2003.
3. ZANARDO, A. **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças**. 2003. 283 f. Tese (Livre-docência em Petrologia)-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
4. CHRISTOFOLETTI, S. R. **Estudo mineralógico, químico e textural das Rochas sedimentares da Formação Corumbataí “Jazida Cruzeiro”, e suas implicações nos produtos e processos cerâmicos**. 1999. 120 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional)-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

5. MOTTA, J. F. M. et. al. Características do pólo cerâmico de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes – SP, com ênfase na produção de argilas. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, p. 7-13, jan./fev. 2004.
6. ZANARDO, A. et. al. Característica mineralógicas y texturales de la materia prima utilizada por via seca em el polo ceramic de Santa Gertrudes – Brasil. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., Castellón. **Anais...** Castellón: Lougui Impresión, 2006. p. 183-186.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13816: 1997**: Placas Cerâmicas para revestimentos - Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13818: 1997**: Placas Cerâmicas para revestimentos - Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13817: 1997**: Placas Cerâmicas para revestimentos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
10. AMORÓS, J. L. et al. Defeitos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos. **Generalitat Valenciana**, 1991, p. 75-98.
11. PADOA, L. **La Cottura dei Prodotti Ceramic**. Faenza: Faenza Editrice, 1979. 65 p.
12. BARBA A. et. al. **Materias Primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. 2. ed. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica - ITC, 2002. 292 p.
13. DANA, J. D. C. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: Ao livro técnico S., 1970. p. 492-523.
14. GOMES C. S. F. **Argilas - O que são e para que servem**. Vermoim: Fundação Calouste Gulbekian, 1988.
15. BARBA, A. et al. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas**. Asociación de Investigación de las Industrias Cerâmicas - AICE, Instituto de Tecnología Cerâmica - ITC, 1997. p. 156.