

OS PRINCIPAIS CONTAMINANTES MINERAIS DAS ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E SUA INFLUÊNCIA NA MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA

S.R. Christoforetti⁽¹⁾ FAPESP número (99/00364-3)

M.R. Masson⁽¹⁾

W. Mijolaro⁽¹⁾

M.M.T Moreno⁽¹⁾

José Vicente Valarelli⁽¹⁾

Rua 10, nº643 Boa Morte CEP:13500-090 Rio Claro SP Tel.(0xx19)-5235369

Email:almandina@zipmail.com.br

UNESP-(¹) Depto de Petrologia e Metalogênio-IGCE/UNESP- Campus de Rio Claro.

RESUMO

Os principais problemas enfrentados pelas minerações de argila no que se refere à matéria-prima, está no fato das jazidas possuírem uma variação litológica marcante tanto lateralmente como verticalmente da frente de lavra; outro fator restritivo, é a presença de contaminantes minerais que quando em excesso podem inviabilizar a jazida. Estes contaminantes são retratados neste trabalho. Foi feita uma caracterização mineralógica, química e físico-cerâmica dos principais contaminantes minerais encontrados na Formação Corumbataí, sendo esta unidade geológica a fonte de matéria-prima utilizada nas indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes. Além da caracterização dos contaminantes puros, estes foram adicionados à 5 e 20% na amostra denominada Ar (Amostra Referência). Observou-se que eles atuam diretamente influenciando as características das propriedades tecnológicas. Identificou-se a presença de seis contaminantes minerais: em ordem decrescente de influência: Veios sílico carbonáticos "VSC", veios carbonáticos "VC", Bone bed "BB", Bone bed "BB1", Arenito silicificado "AS", Argilito escuro "AE".

Palavras chaves: contaminantes minerais, cerâmica, matéria-prima,

INTRODUÇÃO:

A indústria nacional de revestimentos cerâmicos cresce de maneira progressiva e o Polo Cerâmico de Santa Gertrudes -Cordeirópolis -Rio Claro é um dos principais responsáveis por este crescimento. Este Pólo utiliza como matéria-prima a Formação Corumbataí, unidade geológica composta por rochas essencialmente argilosas de coloração arroxeadas, ou avermelhadas com intercalações de lentes de arenito muito fino aflorantes no vale do rio Corumbataí ⁽¹⁾.

O termo “contaminante mineral” usado neste trabalho para designar substâncias ou compostos minerais presentes na Formação geológica em estudo, mas que não fazem parte da sua composição geral ou mais comum. São em geral níveis estratigráficos diferenciados ou preenchimentos de veios e fraturas com composições específicas que podem influir ou não na qualidade do produto cerâmico quando presentes em grandes quantidades, advindos desta Formação atualmente utilizada como matéria-prima única na produção de revestimentos cerâmicos, com o intuito de caracterizar estes através da análise química, mineralógica e tecnológica. Esta matéria-prima na realidade é composta por diferentes argilas às vezes provenientes de uma mesma jazida, apresentando diferenças tecnológicas marcantes. Tais diferenças são resultados de variações do ambiente de deposição, das condições de intemperismo e lixiviação tanto recentes como de épocas geológicas distantes. Essas variações resultaram em argilas com características químicas, mineralógicas e texturais distintas ⁽²⁾. Além desta variação litológica marcante observada nas jazidas, outro fator importante, são os contaminantes minerais encontrados nas jazidas deste referido Pólo que serão retratados a seguir. Estes contaminantes em excesso podem inviabilizar as jazidas impossibilitando o uso como matéria-prima cerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

A metodologia adotada na realização do trabalho constou das seguintes etapas:
(figura 1)

Trabalho de campo: Teve como objetivo buscar identificar e descrever os principais contaminantes minerais observados em várias jazidas. Após a identificação, estes foram coletados e caracterizados em laboratório.

A caracterização laboratorial compreendeu:

Descrição visual: Utilizou-se de equipamentos convencionais.



Figura 1: Metodologia utilizada na caracterização dos contaminantes minerais.

Caracterização mineralógica: Para a identificação das fases mineralógicas existentes, o método utilizado foi a Difrataometria de raios-X. As amostras foram analisadas na forma de Amostra Total. O aparelho para a análise mineralógica foi o Difratômetro Siemens D5000 (velocidade de goniômetro de 2° (2θ) e tubo de Co).

Caracterização química: A análise química restringiu-se à identificação e determinação quantitativa dos elementos maiores por Fluorescência de raios-X, utilizando-se o aparelho Philips PW 2510.

Caracterização físico-cerâmica: A última etapa foi a caracterização fisico-cerâmica. Após os tratamentos de moagem e peneiramento, as amostras foram prensadas e submetidas a queima nas temperaturas de 1020°C, 1070°C, e 1120 °C. Para a determinação das propriedades tecnológicas foram feitos os ensaios de TRF (tensão de ruptura à flexão), AA (absorção de água), RLQ (retração linear de queima), entre outros. Estes ensaios seguiram as normas ABNT (Associação Brasileira de

Normas Técnicas)⁽³⁾ 13818 - Especificações e métodos de ensaios para Revestimentos Cerâmicos.

Estes experimentos foram efetuados no LABOGEO- laboratório de Geoquímica e LABCer "laboratório de ensaios cerâmicos" ambos pertencentes ao Departamento de Petrologia e Metalogenia – Unesp -Rio Claro seguindo as metodologias vigentes (4),(5),(6),(7).

RESULTADOS OBTIDOS

Durante os trabalhos de campo seis possíveis contaminantes minerais foram identificados e denominados: veios sílico carbonáticos "VSC", veios carbonáticos "VC", bone bed "BB", bone bed "BB1", arenito silicificado "AS", argilito escuro "AE. O trabalho não esgota o tema, pois alem dos contaminantes estudados ocorrem outros mais raros não estudados por enquanto.

Os resultados da análise mineralógica por Difração de raios -X, análise química por Fluorescência de raios-X bem como o resultados dos ensaios físicos cerâmicos são encontrados na Figura 2 e tabelas I e II.

Veios sílico-carbonáticos "VSC"

Descrição visual: Encontram-se distribuídos heterogeneamente nas jazidas preenchendo fraturas ou na forma de veios pós deposicionais cortando as camadas. Eles podem ser definidos como uma massa mineral de origem hidrotermal com forma tabular, epigenética que preenche falha ou fratura. Estes veios apresentam direções preferenciais verticais à subverticais e raramente de baixo angulo de forma e espessuras irregulares chegando à atingir até 2.0 metros. Eles são compostos às vezes somente por sílica, carbonato ou com os dois minerais juntos.

Caracterização mineralógica: De acordo com a análise mineralógica estes veios são compostos predominantemente pelos minerais Quartzo (SiO_2) com $d=3.33 \text{ \AA}$, calcita CaCO_3 com $d=3.00 \text{ \AA}$ e pelo feldspato do tipo albita com pico de $d=3.24 \text{ \AA}$.

Caracterização química: Observou-se quantidades altas de CaO (12.90%), SiO_2 (60,02%) e quantidades significativas de MgO (3.63%).

Caracterização cerâmica: A presença destes veios na matéria-prima cerâmica afeta as propriedades tecnológicas bem como a vida útil dos equipamentos utilizados

na moagem. Estes veios sílico-carbonáticos diminuem a TRF, sendo que a 1020°C não foi possível fazer os ensaios pela sua desagregação e a 1070° e 1120° C, valores de TRF foram de 11.50 e 47.93 Kgf/cm², com uma absorção de água muito alta.

Veios Carbonato: VC

Descrição visual: Encontram-se sob a forma de veios de coloração esbranquiçada preenchendo fraturas e possuindo espessuras centimétricas podendo atingir no máximo 3 cm com direção horizontal ou, na maioria das vezes subvertical.

Caracterização mineralógica: Na análise mineralógica observa-se um pico de $d=3.00\text{ \AA}$ dado pelo mineral calcita, sendo este o principal mineral encontrado.

Caracterização química: O elemento CaO perfaz 50.42% da análise química que corresponde a 90% de pureza da amostra analisada, sendo a perda ao fogo LOI de 40.97%.

Caracterização cerâmica: Não é possível a confecção de corpos de prova com este tipo de material quando puro.

Bone-bed "BB"

Descrição visual: Este contaminante é composto aproximadamente de 60-70% de bivalves e ictiofósseis representado por restos de Elasmobranchii (dentes e espinhos de xenacantiformes), Holocephaceli (placas dentárias de petalodontes) e Ostheichyes (escamas de crossopterygios, placas dentárias de dipnói e dentes e escamas de paleonisiformes). O restante de 30 a 40% é constituído de um agregado de material fosfático, grãos de quartzo e argilitos retrabalhados com cimentação carbonática de granulometria grossa ⁽⁸⁾.

É encontrado sob a forma de camadas com espessura variável de 0.5 a 3 cm, podendo atingir até 5 cm em alguns locais ou às vezes, dispersas na formação.

Caracterização mineralógica: Além da presença marcante do mineral quartzo, observa-se o mineral calcita com $d=3.00\text{ \AA}$, e o mineral Fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ com pico de $d=2.68\text{ \AA}$. (Figura2)

Caracterização química: Esta amostra contém uma grande quantidade de P_2O_5 e CaO (8.22 e 12.48 %) respectivamente.

Caracterização cerâmica: Os corpos de prova, após queima, devido a uma sinterização inadequada, apresentaram características tecnológicas baixas, deformados e de coloração marrom com pintas brancas.

A absorção de água atingiu valores de 20.39% quando queimados a 1120°C, e o maior valor obtido de TRF foi de 108.95 Kgf/cm² quando submetidos a queima na mesma temperatura.

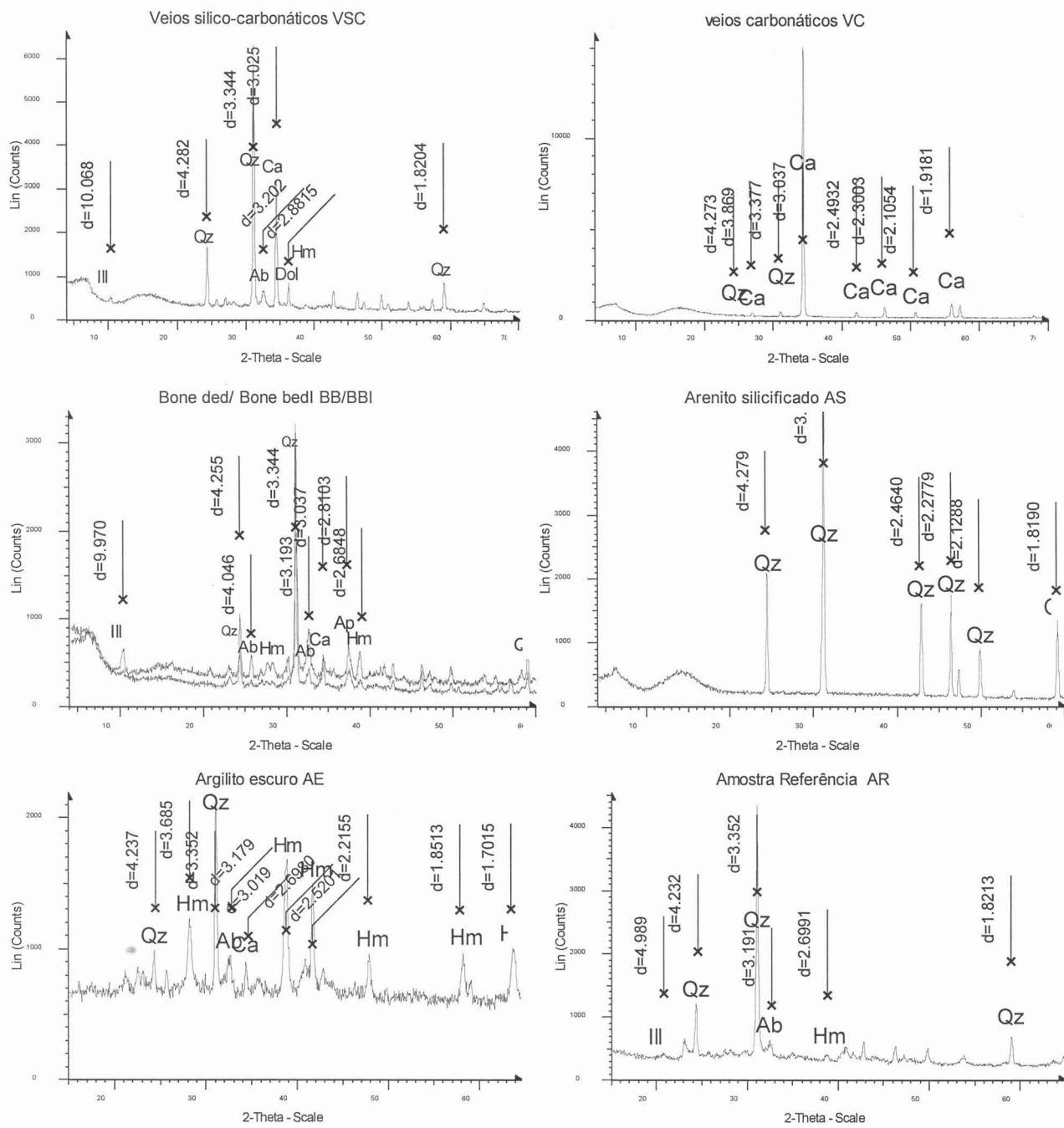


Figura 02-Difração de raios X (Amostra Total) dos principais contaminantes minerais. Obs. Qz=quartzo, Ca=calcita, Ab=albita, Ill=illita, Dol=dolomita, Ap=apatita, Hm=hematita e d= distância interplanar em Å.

Bone-bed 1

Descrição visual: Apresenta as mesmas características do Bone bed 1 porém encontra-se com uma granulometria mais grossa devido ao menor retrabalhamento, sendo possível a identificação de conchas e dentes com espessuras de até 4 mm.

As características mineralógicas, químicas e cerâmicas apresentaram comportamento semelhante a amostra bone bed "BB"

Arenito silicificado "AS"

Descrição visual: Corresponde a um arenito de granulometria variando de fina à média, de coloração esbranquiçada e às vezes apresentando cimentação carbonática ou silicática (cimentação dada pela sílica). Este contaminante encontra-se na jazida sob a forma de lentes de tamanho e espessura variáveis ou diques clásticos podendo atingir até 1 metro de espessura.

Caracterização mineralógica: Predomínio exclusivo do mineral quartzo com as respectivas distâncias interplanares de 3.33 Å, 4.2 Å e 1.81 Å.

Caracterização química: Grande concentração do elemento SiO₂ (78.21%), seguido de 10.75 de Al₂O₃, resultando em um material extremamente refratário.

Caracterização cerâmica: Observou-se características inadequadas com valores extremamente ruins de TRF (36.36/ 1020°C, 42.31/1070°C e 47.93/1120°C em Kgf/cm²), e altos valores de AA (26.76/1020°C, 24.86/1070°C e 21.40/1120°C em %). Estas características inadequadas advém de uma grande quantidade de quartzo, empacotamento ruim, baixa plasticidade compondo um material extremamente refratário com uma sinterização inadequada durante a queima.

Argilito escuro "AE"

Descrição visual: Corresponde a um argilito de coloração avermelhada à escura, plástico, sedoso e com característica de tingir as mãos quando tocado. Encontra-se distribuído nas jazidas na maioria das vezes sob a forma de camadas e algumas vezes lentes. Essas camadas apresentam espessuras de 5 a 10 cm.

Caracterização mineralógica: Observou-se uma grande concentração do mineral hematita Fe_2O_3 com picos principais de $d=2.79$, e 2.52 \AA , e grandes quantidades de calcita $(\text{CaCO})_3$, siderita $\text{Fe}(\text{CaO})_3$ e quartzo SiO_2 .

Caracterização química: Predomínio do Fe_2O_3 (32,91%), SiO_2 e MgO (14,1%), gerando um material com características refratárias.

Caracterização cerâmica: Devido à grande quantidade de ferro dada pelo mineral hematita Fe_2O_3 , após a queima os corpos de prova apresentaram coloração vermelho escuro a preto. O alto teor de ferro, boa parte do qual provavelmente na forma coloidal auxilia a plasticidade favorecendo o adensamento; são os responsáveis pela boa sinterização resultando em retracções de queima elevadas e alta tensão de ruptura à flexão. Por outro lado os valores de AA são elevados (12.16%), que a princípio parece incoerência devido aos valores de TRF, no entanto, é explicável pela rehidratação do ferro coloidal durante o ensaio de absorção de água. Deve-se fazer estudos mais aprofundados para utilizar este argilito escuro como aditivo na indústria de corantes e pigmentos.

Tabela I: Análise química dos elementos maiores por Difração de raios -X dos contaminantes minerais.

Amostras	LOI	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO	MnO	Fe_2O_3
VSC	9.59	1.58	3.63	6.57	60.02	0.18	1.09	12.90	0.26	0.54	3.59
VC	40.97	0.14	0.62	1.40	5.40	0.05	0.23	50.42	0.06	0.30	0.39
BB	4.50	2.07	2.43	9.80	49.63	8.22	2.04	12.48	0.47	0.20	8.12
BB(1)	10.39	0.98	2.28	8.67	43.57	7.48	1.57	21.21	0.42	0.27	3.15
AS	3.74	1.54	1.53	10.75	78.1	0.05	1.48	0.73	0.39	0.12	1.57
AE	6.84	0.60	14.1	9.73	32.18	0.36	0.69	1.85	0.41	0.27	32.91
Ar	9.50	0.85	2.18	15.81	61.95	0.11	2.62	0.26	0.66	0.06	6.01

Tabela II: Ensaios físico-cerâmicos dos principais contaminantes minerais. Obs. TRF (tensão de ruptura à flexão), RLQ (retração linear de queima) e AA (absorção de água). As linhas sombreadas na tabela correspondem a ensaios que não foram possíveis de serem feitos pela desagregação ou pela propriedade higroscópica das amostras.

Amostras	Ensaios cerâmicos à 1020°C			Ensaios cerâmicos à 1070°C			Ensaios cerâmicos à 1120°C		
	TRF- Kgf/cm ²	RLQ-%	AA -%	TRF- Kgf/cm ²	RLQ-%	AA -%	TRF- Kgf/cm ²	RLQ-%	AA -%
VSC				11.50	-1.02		47.93	-0.42	
VC									
BB	44.69	0.00	17.17	96.03	1.13	17.17	108.95	8.68	20.39
BB(1)		-2.18		16.83	0.28		167.69	1.78	15.13
AS	36.36	-0.20	26.76	42.31	0.00	24.86	70.97	0.28	21.41
AE	138.51	5.07	18.93	183.32	6.83	15.93	398.69	12.16	6.92
Ar	130.37	3.54	16.61	228.23	7.52	8.64	342.24	10.01	6.18

Influência dos contaminantes minerais quando adicionados na amostra referência

Ar.

Além da caracterização cerâmica individual dos principais contaminantes minerais, estes também foram adicionados à 5 e 20% na amostra referência denominada **Ar**, pertencente a uma empresa de beneficiamento responsável pela fornecimento de argila para várias indústrias cerâmicas do pólo cerâmico de Santa Gertrudes-Cordeirópolis-Rio Claro.

Quando adicionados na proporção tanto de 5 como de 20% dentre as formulações efetuadas, observou-se que estes contaminantes minerais atuam diretamente na queda das propriedades tecnológicas (TRF, AA e RLQ) da matéria-prima em ordem decrescente de influência, qual sejam: veios sílico carbonáticos "VSC", veios carbonáticos "VC", bone bed "BB", bone bed "BB1", arenito silicificado "AS", argilito escuro "AE".

Adicionando-se apenas 5% do contaminante veios sílico carbonáticos "VSC", a TRF (tensão de ruptura à flexão) atinge valor de 282.43Kgf/ cm² que pode ser considerado baixo em relação ao valor da ordem de 342.24Kgf/cm² da amostra "Ar". Com a adição do contaminante a absorção de água (AA) torna-se mais alta.

Três fatos positivos foram encontrados com a adição dos contaminantes minerais na amostra "Ar" quando submetidos a queima na temperatura de 1120°C. A adição de

5% do arenito silicificado "AS" na amostra "Ar" melhora a distribuição granulométrica de prensagem (empacotamento) das partículas auxiliando a sinterização durante a queima e contribuindo para o aumento das propriedades tecnológicas. Outro fato refere-se a adição de 20% do argilito escuro "AE" na amostra "Ar" resultando um valor de 358.99 Kgf/cm² de TRF e uma AA (absorção de água) de 4%.

O terceiro fato refere-se a absorção de água "AA" com valores mais adequados na temperatura de 1120°C em relação à amostra referência "Ar". A amostra "Ar" apresenta "AA" de 6.18% sendo que as demais tanto com a adição de 5% como de 20% apresentaram no geral valores da ordem de (3, 4 e 5%). Esses valores citados podem ser visualizados na tabela III e na Figura 3

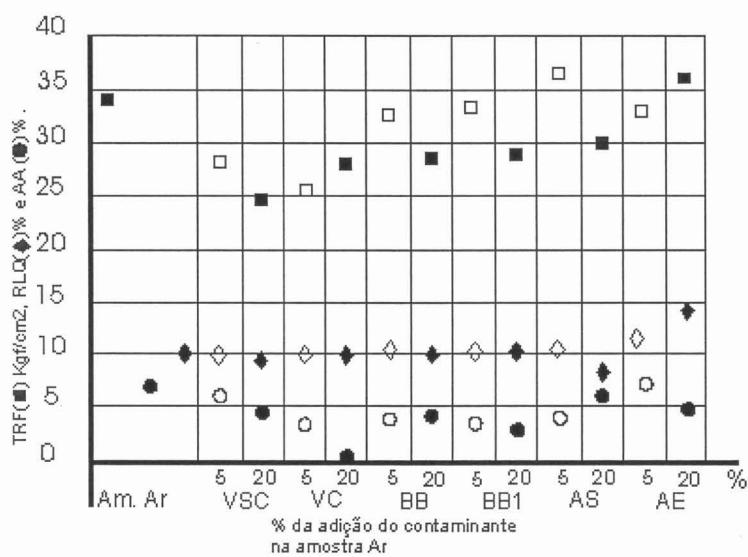


Figura 2- Comportamento das propriedades cerâmicas com a adição dos principais contaminantes minerais na temperatura de 1120°C.

Tabela III. Resultados físicos-cerâmicos dos principais contaminantes minerais quando adicionados à 5 e 20% na amostra Ar (Amostra referência).

AMOSTRAS	Ensaios cerâmicos à 1020°C			Ensaios cerâmicos à 1070°C			Ensaios cerâmicos à 1120°C		
	TRF- Kgf/cm ²	RLQ- %	AA - %	TRF- Kgf/cm ²	RLQ- %	AA - %	TRF- Kgf/cm ²	RLQ- %	AA - %
5%VSC+95%Ar	75.42	2.83	20.16	165.43	7.48	12.51	282.43	10.06	5.63
20%VSC+80%Ar	49.62	2.52	20.50	107.91	5.33	14.34	246.92	9.38	4.56
5%VC+95%Ar		2.78		164.20	6.83	12.25	257.11	10.20	3.64
20%VC+80%Ar				0.00	4.67	0.00	280.88	9.86	0.00
5%BB+95%Ar	115.17	3.77	18.29	237.89	7.93	11.06	325.37	10.68	4.09
20%BB+80%Ar	95.09	2.83	18.71	214.37	7.51	10.45	285.69	10.06	4.41
5%BB(1)+95%Ar	101.37	3.43	18.90	195.39	7.45	12.80	337.93	10.39	3.86
20%BB(1)+80%Ar	62.30	2.58	21.74	147.70	6.26	13.89	290.29	10.28	3.08
5%AS+95%Ar	140.38	4.31	15.42	227.17	7.68	8.92	369.16	10.37	3.86
20%AS+80%Ar	102.68	3.51	18.89	164.32	5.72	12.00	299.26	8.64	5.95
5%AE+95%Ar	116.61	3.97	18.89	200.87	7.79	13.32	330.69	11.02	6.26
20%AE+80%Ar	127.38	4.90	19.25	239.10	8.64	12.73	358.99	14.41	4.00
Am.Referência	130.37	3.54	16.61	228.23	7.52	8.64	342.24	10.01	6.18

CONCLUSÕES

Das doze misturas realizadas entre a amostra Ar nos seis contaminantes na proporção de 5 e 20%, nove misturas resultaram em queda nas propriedades cerâmicas da referida amostra. Por outro lado três resultaram em melhora, como segue: A primeira quando adiciona-se 5% de arenito silicificado “AS”, a outra quando adiciona-se 20% do argilito escuro “AE” e a terceira quando houve melhoria da absorção de água sendo todos os ensaios realizados na temperatura de 1120°C.

A presença dos contaminantes nas jazidas está condicionada a fatores às vezes estruturais, estratigráficos ou genéticos necessitando de investigação científica mais detalhada.

Pesquisas geológicas que visem identificar e classificar estes contaminantes minerais nas jazidas, antes de uma exploração, são necessárias. Contaminantes minerais presentes em excesso podem alterar e até inviabilizar as jazidas e consequentemente seu uso como matéria-prima cerâmica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP "Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio técnico e financeiro oferecido. Ref. Proc. FAPESP número (99/00364-3)

REFERÊNCIAS

- (1) LANDIM, P.M.B.;O Grupo Passa Dois(P) na bacia do Rio Corumbataí (SP), Bol.Div.Geol. Min., Rio de Janeiro, D.N.P.M, (252):1-103.il.
- (2) FERNANDES, A. C., CAMPOS e SOUZA, P.E., SANTANA, P. R., MORENO, M.M.T, CARVALHO, S.G. A variação das propriedades da massa cerâmica em função das características físico-químicas, mineralógicas e texturais de argilas da região de Santa Gertrudes-SP. Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, p.76-80, 1998.
- (3) A.B.N.T- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas Para Revestimentos-Especificação e Métodos de ensaios-1997, 78pp.
- (4) SANTOS, P.S.-1992- Ciência e Tecnologia de argilas, 2^a ed., São Paulo, ed. v.2, Ed. Edgar Bluchler, p 388.
- (5) UNIVERSIDADE LOUIS PASTEUR -1978- Techinique de Preparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons-X. Strasbourg, 1978.CNRS, 34p.
- (6) THIRY, M. Techinique de préparation des minérauxargileux en vue de L"analyse aux rayous x. Strasbourg:France, Centre National de la Reacherche Scientifique, Centre de Sedimentologie et Géochimie de la Surface, 1974.25p, 1974.
- (7) BROW, G. ,BRINDLEY, G. W. X Ray diffraction procedures for clay mineral identification. *In:* BRINDLEY, G.W., BROWN, G.(Ed).Crystal srtuctures of clay minerals and their X-Ray identification. London:Mineralogical Society, p. 305-360 (Mineralogical Society Monograph n°5), 1980.
- (8) TOLEDO, V. C. E et al. Litho sedimentological analysis of a bone-bad with vertebrate remains from Corumbatai Formation (Upper Permian) near Rio Claro city , State of São Paulo (Brazil). *In :* Anais do 15º Congresso Brasileiro de Paleontologia, 15º, 1997,: SBG. V1, p. 159.

THE MAIN MINERAL CONTAMINANTS OF THE SEDIMENTARY ROCKS
FROM CORUMBATAÍ FORMATION AND THEIR INFLUENCE IN THE CERAMIC
RAW MATERIAL

ABSTRACT

The main problems concerning about raw materials faced by the clay minings is the marked lithological variation presented by them, either sidelong as vertically; another restrictive factor is the presence of contaminant minerals in excessive content, which may commit the mining. These contaminants are described in the following work. It has been made a mineralogical, chemical and physical-ceramic characterization of the main contaminant minerals found at Corumbataí Formation, the geological unity used as the source of the raw material used by the industries from Santa Gertrudes. Aside the pure characterization of these contaminants, they were added from 5 to 20% in the sample named AR (Reference Sample). It was observed that they act directly in the characteristics of the technological properties. It was identified the presence of six contaminant minerals, in decreasing level of influence: silicified-carbonatic veins "VSC", carbonatic veins "VC", bone bed "BB", bone bed 1 "BB1", silicified sandstone "AS" and dark mudstone "AE".

Key word: contaminant minerals, ceramic, raw material