

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**SEPARAÇÃO DO CALCÁRIO E DO FOLHELHO
PIROBETUMINOSO DA FORMAÇÃO IRATI PARA UTILIZAÇÃO
COMO CORRETIVO E COMO ADITIVO NA INDÚSTRIA
CERÂMICA**

Marcos Henrique de Oliveira Souza

Orientadora: Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Tese de Doutorado elaborada junto ao Curso de Pós-Graduação em
Geociências-Área de Concentração em Geologia Regional, para
obtenção do Título de Doutor em Geociências

Rio Claro (SP)
2003

553 Souza, Marcos Henrique de Oliveira
S729s Separação do calcário e do folheto pirobetuminoso da Formação Irati para utilização como corretivo e como aditivo na indústria cerâmica / Marcos Henrique de Oliveira Souza. -- Rio Claro : [s.n.], 2003
154 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Maria Margarita Torres Moreno

1. Geologia econômica. 2. Formulação de massas. 3. Qualidade. 4. Revestimentos. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof. Dr. Antonio José Ranally Nardi

Profa. Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo

Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

Marcos Henrique de Oliveira Souza
aluno

Rio Claro, 22 de abril de 2003.

RESULTADO: APROVADO COM DISTINÇÃO

DEDICATÓRIA

Ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli (1939-2000), pela valiosa colaboração durante a fase inicial do projeto, e pelos anos de convivência acadêmica.

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece às seguintes pessoas e instituições que colaboraram na realização deste trabalho:

- Em primeiro lugar, à Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno, pelo excelente trabalho de orientação e coordenação que desenvolveu durante a maior parte do projeto de pesquisa;
- Aos Prof. Dr. Antenor Zanardo e ao Prof. Dr. Antonio José Ranally Nardi, pelo apoio oferecido;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por financiar o projeto de pesquisa (Projeto FAPESP nº 98/15712-4);
- Aos técnicos do Laboratório de Cerâmica (LabCer) do IGCE/UNESP;
- Aos colegas doutorandos Lineo Aparecido Gaspar Junior, Sérgio Ricardo Christofolletti, Marcos Roberto Masson e Helber Roberto Thomazella;
- À equipe do CCB-Laboratório de Ensaio Físicos Cerâmicos de Santa Gertrudes (SP);
- Às empresas de extração de calcário dolomítico Cruzeiro, Partezani e Bonanza;
- Ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE-UNESP, *campus* de Rio Claro;
- Aos meus pais, Romeu de Oliveira Souza e Maria da Graça Oliveira Souza, pelo fundamental incentivo durante os anos do projeto de pesquisa.

SUMÁRIO

	Pág.
Índice _____	<u>i</u>
Índice de Figuras _____	<u>v</u>
Índice de Fotos _____	<u>vii</u>
Índice de Quadros _____	<u>viii</u>
Índice de Anexos _____	<u>ix</u>
Resumo _____	<u>x</u>
<i>Abstract</i> _____	<u>xi</u>
1.Introdução e Objetivos _____	<u>1</u>
2.Estado da Arte _____	<u>3</u>
3.Metodologia _____	<u>48</u>
4.Resultados Obtidos e Discussão _____	<u>94</u>
5.Conclusões _____	<u>133</u>
6.Referências Bibliográficas _____	<u>137</u>

INDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1- Introdução	1
1.2- Objetivos	2
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1- Geologia Regional	3
2.1.1- Aspectos Geográficos da Área	3
2.1.1.1- Localização e Vias de Acesso	3
2.1.1.2- Geomorfologia	3
2.1.1.3- Aspectos Climáticos	5
2.1.1.4- Cobertura Vegetal	5
2.1.2- Aspectos Estratigráficos	5
2.1.2.1- Generalidades	5
2.1.2.2- Unidades Estratigráficas	6
2.1.2.2.1- Subgrupo Itararé	9
2.1.2.2.2- Formação Tatuí	10
2.1.2.2.3- Formação Irati	12
2.1.2.2.4- Formação Corumbataí	16
2.1.2.2.5- Formação Pirambóia	17
2.1.2.2.6- Formação Rio Claro	18
2.1.2.2.7- Outros Sedimentos e Rochas	18
2.1.3- Aspectos Estruturais	19
2.1.4- Geologia Econômica da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo	21
2.2- Matérias-Primas Cerâmicas	24
2.2.1- Argilominerais	24
2.2.1.1- Caulinita e Haloisita	26
2.2.1.2- Esmeclita	27
2.2.1.3- Illita	30
2.2.1.4- Clorita	31
2.2.1.5- Vermiculita	31
2.2.2- Aditivos Naturais	32
2.2.2.1- Aspectos Gerais	32

	Pág.
2.2.2.2- Quartzo	33
2.2.2.3- Feldspatos (e Feldspatóides)	34
2.2.2.4- Carbonatos	35
2.2.2.5- Talco	36
2.2.2.6- Rochas e Rejeitos Industriais como Aditivos	36
2.3- O Processo Cerâmico	38
2.3.1- Introdução	38
2.3.2- Preparação da Massa	39
2.3.3- Conformação	42
2.3.4- Secagem	44
2.3.5- Queima	45
3. METODOLOGIA	48
3.1- Coleta de Amostras	49
3.2- Análise Mineralógica	55
3.2.1- Bibliografia Consultada	55
3.2.2.- Descrição da Metodologia Utilizada	55
3.3- Análise Química	57
3.3.1- Bibliografia Consultada	58
3.3.2- Descrição da Metodologia Utilizada	58
3.4- Análise Térmica	62
3.4.1- Bibliografia Consultada	62
3.4.2- Descrição da Metodologia Utilizada	62
3.5- Ensaio de Separação do Rejeito da Lavra de Dolomito	63
3.5.1.- Flotação	63
3.5.1.1.- Bibliografia Consultada	63
3.5.1.2.-Generalidades	65
3.5.1.3.-Tipos de coletores, depressores, ativadores e reguladores	66
3.5.1.4- Descrição da Metodologia Utilizada	67
3.5.2.-Separação Magnética	68
3.5.2.1.-Bibliografia Consultada	68
3.5.2.2.-Generalidades	68
3.5.2.3.-Descrição da Metodologia Utilizada	70

	Pág.
3.5.3.-Separação Mecânica com Sazonamento Prévio	70
3.5.3.1.-Generalidades	70
3.5.3.2.-Descrição da Metodologia Utilizada	71
3.6.-Ensaio para Determinação da Qualidade para Corretivo de Solos	74
3.6.1.-Bibliografia Consultada	74
3.6.2.-Generalidades	74
3.6.3.-Descrição da Metodologia Utilizada	77
3.7- Ensaio Tecnológico Cerâmico	80
3.7.1- Bibliografia Consultada	80
3.7.2- Valores Adequados para as Propriedades Físicas dos corpos de prova	81
3.7.2.1- Pisos Cerâmicos Produzidos por Via Seca	81
3.7.2.2- Revestimentos tipo Monoporosa para Azulejos	82
3.7.2.3.- Blocos cerâmicos estruturais (tijolos)	83
3.7.3- Descrição da Metodologia Utilizada	83
3.7.3.1- Pisos Cerâmicos Produzidos por Via Seca	83
3.7.3.2- Revestimentos tipo Monoporosa para Azulejos	88
3.7.3.3.-Blocos cerâmicos estruturais (tijolos)	89
3.8- Identificação das fases minerais presentes nos corpos de prova queimados	93
4.RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	94
4.1- Análise Mineralógica das Rochas Coletadas	94
4.1.1- DRX-Amostra Total (Identificação de minerais não-argilosos)	94
4.1.2- DRX-Fração Argila	95
4.2.- Análise Química	96
4.2.1- Análise Química dos Elementos Maiores (FRX)	96
4.2.2- Análise de Carbono Orgânico	99
4.3- Análise Térmica	99
4.4- Ensaio de Separação do Rejeito	102
4.4.1.-Resultados do Processo de Flotação	103
4.4.2.-Resultados do Processo de Separação Magnética	104
4.4.3.-Resultados do Processo de Separação Mecânica com	

	Pág.
Sazonamento Prévio _____	109
4.4.4.-Resultados da análise da determinação da qualidade para corretivo de solos _____	111
4.5- Ensaio Tecnológico Cerâmico _____	112
4.6- Identificação das fases minerais dos corpos de prova queimados _____	128
4.6.1.- Identificação através de Difractometria de Raios X _____	128
4.6.2.-Identificação através de análise de lâmina delgada _____	132
5-CONCLUSÕES _____	133
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	137

INDICE DE FIGURAS:

	Pág.
Figura 1: Mapa de localização da área de estudo_____	<u>4</u>
Figura 2: Disposição da Bacia Sedimentar do Paraná na América do Sul e seus principais elementos tectônicos_____	<u>7</u>
Figura 3: Coluna estratigráfica da Bacia Sedimentar do Paraná_____	<u>8</u>
Figura 4: Subdivisão litoestratigráfica do Subgrupo Irati_____	<u>15</u>
Figura 5: Mapa do arcabouço estrutural da Bacia do Paraná_____	<u>22</u>
Figura 6: Estrutura e espaçamento basal dos diferentes argilominerais_____	<u>29</u>
Figura 7: Esquema do processo cerâmico_____	<u>41</u>
Figura 8: Mapa de localização das amostras coletadas_____	<u>53</u>
Figura 9: Perfil esquemático da jazida Partezani_____	<u>54</u>
Figura 10: Curva de ATD dos argilominerais mais difundidos_____	<u>64</u>
Figura 11: Fluxograma da metodologia do ensaio de separação mecânica com sazonalização prévio_____	<u>73</u>
Figura 12: Ciclo de queima das amostras submetidas ao forno gradiente MAITEC_____	<u>87</u>
Figura 13: Tabela e gráfico das composições químicas das rochas coletadas_____	<u>97</u>
Figura 14: Gráfico da variação da fração não-magnética (em %) dos produtos de separação em relação às faixas granulométricas pelo processo de separação magnética_____	<u>107</u>
Figura 15: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1020°C_____	<u>118</u>
Figura 16: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1070°C_____	<u>118</u>
Figura 17: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1120°C_____	<u>119</u>
Figura 18: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y para piso queimados a 1020°C_____	<u>119</u>
Figura 19: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a	

	Pág.
Argila Y para piso queimados a 1070°C _____	120
Figura 20: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y para piso queimados a 1120°C _____	120
Figura 21: Comparação do Módulo de Ruptura à Flexão entre a Argila X e a Argila Y a 1020°C _____	121
Figura 22: Comparação do Módulo de Ruptura à Flexão entre a Argila X e a Argila Y a 1070°C _____	121
Figura 23: Comparação da Absorção de Água entre a Argila X e a Argila Y a 1020°C _____	122
Figura 24: Comparação da Absorção de Água entre a Argila X e a Argila Y a 1070°C _____	122
Figura 25: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para monoporosa queimados a 1070°C _____	125
Figura 26: Propriedades dos corpos de prova para monoporosa confeccionados com a Argila Y queimados a 1020°C _____	125
Figura 27: Propriedades dos corpos de prova para monoporosa confeccionados com a Argila Y e queimados a 1070°C _____	126
Figura 28: Comparação entre os valores dos parâmetros físicos da Argila Z pura e da Argila Z aditivada com 5% do subproduto de separação correspondente ao folhelho pirobetuminoso _____	128

INDICE DE FOTOS:

	Pág.
Foto1: Visão panorâmica da jazida Partezani _____	<u>51</u>
Foto 2: Banco de calcário explorado comercialmente _____	<u>51</u>
Foto 3: Pacote da intercalação calcário/folhelho negro pirobetuminoso _____	<u>52</u>
Foto 4: Aspecto do nível argiloso onde se coletou a Argila Y _____	<u>56</u>
Foto 5: Aspecto do nível argiloso onde se coletou a Argila Z _____	<u>56</u>
Foto 6: Calcímetro montado com o tubo de vidro graduado, suporte de madeira e as peças de vidro acopladas ao tubo _____	<u>60</u>
Foto 7: Separador magnético Frantz _____	<u>72</u>
Foto 8: Bloco de rejeito de lavra sazonado, onde é possível notar o folhelho se destacando do resto do bloco _____	<u>72</u>
Foto 9: Corpos de prova dos pisos cerâmicos produzidos com a Argila X no LabCer do IGCE/UNESP _____	<u>85</u>
Foto 10: Corpos de prova dos pisos cerâmicos produzidos com a Argila Y no LabCer do IGCE/UNESP _____	<u>85</u>
Foto 11: Corpos de prova dos revestimentos para monoporosa para a Argila X produzidos no CCDM _____	<u>90</u>
Foto 12: Corpos de prova dos revestimentos para monoporosa para a Argila Y produzidos no LabCer _____	<u>90</u>
Foto 13: Corpos de prova fabricados pelo processo de extrusão _____	<u>92</u>
Foto 14: Comparação do empeno entre os corpos de prova confeccionados com a Argila X para monoporosa queimados a 1070°C e a 1120°C _____	<u>126</u>

INDICE DE QUADROS:

	Pág.
Quadro I: Valores de CTC para os argilominerais_____	30
Quadro II: Transformações durante a queima em função da temperatura_____	47
Quadro III: Tabela utilizada para o cálculo do teor de CaO+MgO e CO ₂ pelo método do calcímetro_____	61
Quadro IV: Classificação dos corpos cerâmico segundo sua Absorção de Água_____	82
Quadro V: Valores do teor de carbono orgânico das amostras coletadas_____	100
Quadro VI: Análise granulométrica a úmido do rejeito da lavra de dolomito_____	103
Quadro VII: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO ₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por flotação obtidos por calcímetro_____	104
Quadro VIII: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO ₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação magnética a 1,2A obtidos por calcímetro_____	105
Quadro IX: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO ₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação magnética a 2A obtidos por calcímetro_____	105
Quadro X: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO ₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação mecânica com sazramento prévio obtidos por calcímetro_____	109
Quadro XI: Resultado da análise da determinação da qualidade para corretivo de solos_____	113
Quadro XII: Valores de PRNT para as amostras analisadas_____	113

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I: ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

ANEXO II: CURVAS DE ATD E ATG

ANEXO III: PLANILHAS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS
CERÂMICOS

ANEXO IV: DESCRIÇÃO DAS LÂMINAS DELGADAS DOS CORPOS
DE PROVA QUEIMADOS

RESUMO:

O objetivo principal deste trabalho foi demonstrar a possibilidade de incluir aditivos naturais (no caso, o dolomito e o folhelho da Formação Irati) no processo de fabricação de produtos cerâmicos por prensagem pela via seca e por extrusão no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. O primeiro passo consistiu em caracterizar mineralógica e quimicamente os dolomitos e os folhelhos pirobotuminosos provenientes da Formação Irati e aflorantes dentro da região do Pólo de Santa Gertrudes. Concluída a caracterização destas rochas, o próximo passo consistiu em separar o dolomito do folhelho nos níveis intercalados de rejeito da lavra. Utilizou-se três métodos: a flotação, a separação magnética e um método baseado no intemperismo, denominado separação mecânica com sazonalidade prévio, sendo que este último método foi o mais eficiente. Após os experimentos de separação, a etapa seguinte foi adicionar o dolomito a argilas usadas na confecção de pisos cerâmicos e o folhelho a argilas usadas na confecção de tijolos, a fim de caracterizar tecnologicamente as formulações resultantes. Também se adicionou dolomito a argilas da Formação Corumbataí para verificar a possibilidade de utilização destas argilas na confecção de revestimentos de monoporosa.

Encerrada a fase de caracterização tecnológica, concluiu-se que o dolomito tem potencial para ser utilizado como aditivo na confecção de pisos cerâmicos, porém, as características mineralógicas das argilas da Formação Corumbataí impedem a utilização das mesmas na confecção de revestimentos de monoporosa. O folhelho pode ser utilizado como aditivo na confecção de tijolos estruturais, porém, com restrições que dependem das características físicas da argila a ser utilizada.

Palavras-chave: indústria cerâmica, aditivo, Formação Irati, qualidade, formulação de massas

ABSTRACT:

The main objective of this work consisted in to demonstrate the possibility of including natural additives (in this case, the dolomite and the shale from Irati Formation) in the fabrication of ceramic tiles by pressing using the dry way process and by extrusion in Santa Gertrudes's Ceramic Cluster. The first step consisted in to characterize mineralogical and chemically the dolomites and the oil black shales from Irati Formation and occurring inside region of the Santa Gertrudes's Cluster. Concluded the characterization of these rocks, the next step consisted in to separate the dolomite and the shale from the intercalated levels that are the waste of the mine. There were used three methods: flotation, magnetic separation and a method based on weathering, and it was called mechanical separation preceded by natural seasoning, and this one was the most efficient. Afterwards, the next step was to add the dolomite to clays used for floor tiles, and the black shale to clays used for bricks, in order to characterize technologically the resulting ceramic masses. It was also added dolomite to clays from Corumbataí Formation, in order to verify the possibility of use of these clays for wall tiles.

Concluded the technological characterization, it was concluded that the dolomite has potential as additive for floor tiles, but the mineralogical characteristics of the clays from Corumbataí Formation prevent their use for wall tiles. The black shale can be used as additive for heavy clays products, but in a restrained way, depending on the physical characteristics of the clay that will be used.

Keywords: *ceramic industry, additive, Irati Formation, quality, mass formulation*

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS:

1.1- Introdução:

Nos dias de hoje, o conceito de “rejeito zero” é de fundamental importância para qualquer setor da economia, incluindo o setor de mineração. Evidentemente, em muitos casos esta é uma meta impossível de se alcançar, porém, deve-se sempre procurar obter o menor teor de rejeito possível, seja por aperfeiçoamento do processo de beneficiamento, seja por utilização do rejeito para algum fim.

No Estado de São Paulo, particularmente na região de Rio Claro (SP), o calcário (nome utilizado comercialmente; na verdade, as rochas carbonáticas da região são dolomitos) proveniente da Formação Irati é uma riqueza mineral importante para a economia da mesma (apesar de já ter sido muito mais importante no passado), sendo que o calcário extraído é de vital importância para a agricultura como corretivo de solo. No entanto, as minerações de calcário enfrentam um grave problema: o alto teor de rejeito. A proporção minério : rejeito, em algumas jazidas, chega a 1 : 13. E ainda existe um fator adverso: o rejeito não possui qualquer utilização comercial, sendo acumulado na jazida indefinidamente. Isto ocorre pelo fato de, no Estado de São Paulo, o Membro Assistência da Formação Irati apresentar-se majoritariamente como uma intercalação rítmica de rocha carbonática (calcário ou dolomito) e folhelho negro pirobotuminoso, onde este último impede a utilização sem tratamento para corretivo de solo e também para a indústria de revestimentos cerâmicos (alto teor em matéria orgânica e em enxofre). No entanto, em São Mateus do Sul, no Paraná, tem-se obtido sucesso com a utilização deste folhelho pirobotuminoso para a indústria cerâmica de tijolos, através do processo denominado autoqueima, idealizado na região pela PETROSIX, uma subsidiária da PETROBRÁS. Utiliza-se lá o folhelho pirobotuminoso da Formação Irati (denominado na região de xisto) como aditivo à massa cerâmica de tijolos, a fim de economizar energia e lubrificar os equipamentos. Naquela região, a Formação Irati quase não apresenta a intercalação rocha carbonática/folhelho tão comum no Estado de São Paulo. O folhelho apresenta-se em pacotes praticamente desprovidos de carbonatos (quando isto ocorre, a intercalação é denominada tecnicamente de calxisto, que, a exemplo do Estado de São Paulo, não é aproveitada

economicamente). E o alto teor de carbonatos do calcário impede sua utilização na indústria de tijolos sem separação, pois o cálcio contido nos carbonatos não chega a reagir com a sílica para formar piroxenóides, devido à baixa temperatura de queima para tijolos, já que a grande maioria dos fornos para tijolos não atinge 800°C.

Sendo possível separar o calcário (ou dolomito) do folhelho pirobetuminoso, poder-se-ia utilizar tanto a rocha carbonática, para corretivo, como para aditivo na massa de revestimentos cerâmicos (nesta última aplicação o carbonato, em condições adequadas, pode reagir com a sílica formando wollastonita ou diopsídio, contribuindo com o aumento da resistência mecânica da peça, além de reduzir a retração linear de queima e a expansão por umidade). Quanto ao folhelho, este poderá ser utilizado como aditivo para tijolos pelo processo de autoqueima já citado. Este trabalho, além de poder beneficiar tanto a indústria de revestimentos como a de tijolos, poderá também resolver o problema da deposição de rejeitos das jazidas de calcário da região.

1.2- Objetivos:

1-Separação do calcário e do folhelho pirobetuminoso para utilização do calcário tanto para corretivo de solo como para aditivo na indústria cerâmica de revestimentos e do folhelho como aditivo para autoqueima na indústria cerâmica de tijolos.

2- Fomentar a interação da exploração de calcário e da de argilas para uso cerâmico, a fim de evitar a queda vertiginosa da exploração de calcário na região, uma vez que descobriu-se grandes jazidas nos cerrados do Brasil Central (a região com a maior produção agrícola nacional), e o transporte do calcário proveniente do Estado de São Paulo até lá está se tornando cada vez mais inviável.

Para atingir este objetivo foram necessárias ações como:

- Caracterização do folhelho pirobetuminoso e das rochas carbonáticas da Formação Irati da região de Rio Claro através de análises mineralógicas (sobretudo por Difractometria de Raios X), análises químicas, análises térmicas, texturais, de capacidade de cominuição, grau de liberação, etc, em amostras coletadas em áreas onde a Formação Irati já é explorada comercialmente;

- Ensaios de separação por água, por flotantes e depressoires de baixo custo, por separação magnética, e por um método experimental, baseado no intemperismo, denominado separação mecânica com sazonalidade prévio;
- Caracterização tecnológica destes materiais através de ensaios de utilização de níveis carbonáticos e/ou de folhelhos pirobetuminosos separados, como aditivos a outros materiais argilosos, a serem realizados em escala laboratorial no IGCE/DPM e em escala piloto no Laboratório de Ensaios Físicos de Santa Gertrudes.

2. ESTADO DA ARTE:

2.1- Geologia Regional:

2.1.1- Aspectos Geográficos da Área:

2.1.1.1- Localização e Vias de Acesso:

A área estudada localiza-se na região Sudeste do Estado de São Paulo, distando cerca de 175km da capital estadual, compreendendo os municípios de Rio Claro, Ipeúna, Piracicaba, Santa Gertrudes, Cordeirópolis e Limeira (figura 1).

As principais vias de acesso consistem em estradas de rodagem, ferrovias e (futuramente) hidrovias. As rodovias principais asfaltadas que se destacam são: SP-310 (Rod. Washington Luís), SP-127 (Rod. Fausto Santomauro) e SP-191 (Rod. Geraldo P. de Barros), além de diversas estradas vicinais e secundárias. Corta a área o ramal ferroviário de Ferrovia Paulista S/A (FEPASA), no trecho conhecido como “Média Paulista”.

2.1.1.2- Geomorfologia:

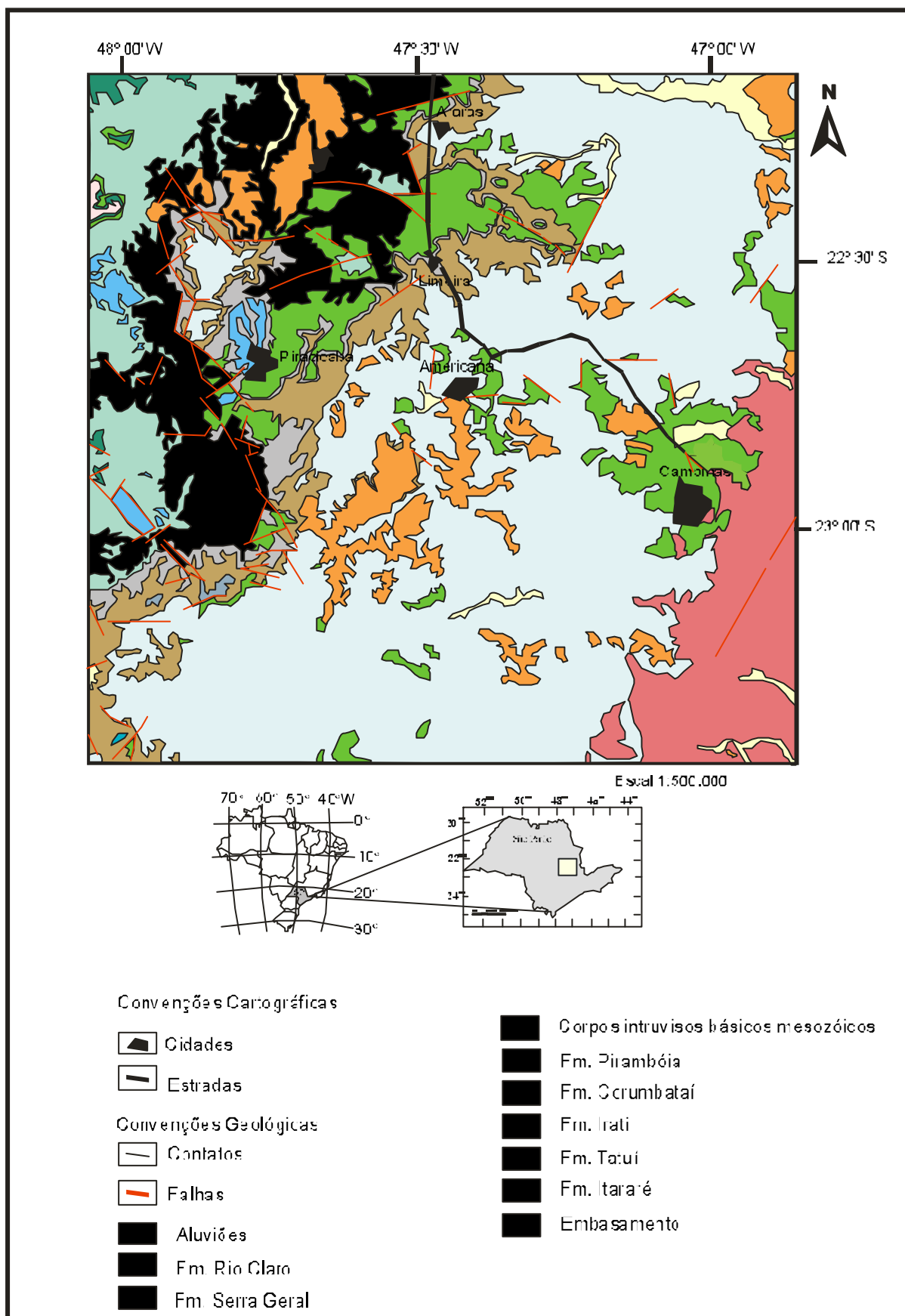


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo (modf. IPT, 1981)

Segundo ALMEIDA (1964), a área situa-se na chamada Depressão Periférica, no seu setor ocidental. A zona é pouco acidentada, predominando colinas baixas, suaves e convexas. A sucessão de litologias menos resistentes à erosão com outras mais resistentes gerou relevos assimétricos e “cuestas” típicas. A Formação Irati apresenta-se como um degrau assimétrico, devido à silicificação de algumas camadas (MENEGON, 1990).

Segundo PONÇANO (1981), os tipos de relevos aqui presentes são: relevos de degradação em planaltos dissecados (representados pelos relevos de colinas amplas e de colinas médias).

A altitude média da área situa-se entre as cotas de 540 a 600m no fundo dos vales e 600 a 650m no alto dos interflúvios. Alguns pontos podem apresentar altitudes superiores a 700m, como o Morro Guarita.

2.1.1.3- Aspectos Climáticos:

A classificação segundo KÖPPEN (1948 *in* INÁCIO, 1985), considera que o clima da região é do tipo *Awa*, ou seja, clima tropical chuvoso, com chuvas no verão. A quantidade média de chuvas é de 1250 mm/ano, sendo os meses mais chuvosos os de dezembro e janeiro e os menos chuvosos os de julho e agosto. A temperatura anual média da área é de 20,3°C (OMETTO, 1989; INÁCIO, 1985).

2.1.1.4- Cobertura Vegetal:

De acordo com CAVALCANTE *et al* (1979), a cobertura vegetal primitiva seria a floresta do tipo mesófilo. Ocorrem na área a Mata Tropical Latifoliada, Mata Galeria e Vegetação Higrófica. A intensa atividade agrícola (sobretudo, o cultivo do café) é a grande responsável pelo intenso desmatamento ocorrido nos últimos tempos. Também ocorrem: pastagens, *citrus*, áreas de reflorestamento e, em pequena escala, culturas anuais.

2.1.2- Aspectos Estratigráficos:

2.1.2.1- Generalidades:

A área enfocada neste projeto pertence à chamada Bacia Sedimentar do Paraná, na sua porção centro-oriental (figura 2). Da área total abrangida pela Bacia do Paraná (1,7 milhões de km²), aproximadamente 1,1 milhões de km² estão no Brasil (abrangendo os Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso do Sul); o restante está distribuído no Paraguai (100 mil km²), Uruguai (100 mil km²) e Argentina (400 mil km²) (ZALÁN *et al*, 1986). Possui a forma aproximada de um anzol alongado na direção NNE, com aproximadamente 1700 km de comprimento e 1000km de largura, sendo que tal configuração é resultante de eventos epirogênicos de intensidade variável (HACHIRO, 1997).

Esta é uma bacia policíclica, ou seja, formada por mais de um ciclo de sedimentação (FÚLFARO, 1972). Desse modo, cada unidade estratigráfica representa um ambiente deposicional consideravelmente diferente das unidades adjacentes. A coluna estratigráfica da Bacia do Paraná está representada na Figura 3; vale lembrar que esta bacia também abrange os estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além de porções do Uruguai, Paraguai e Argentina (a figura 3 mostra as unidades estratigráficas da bacia segundo as regiões).

Das três grandes bacias sedimentares intracratônicas fanerozóicas brasileiras, esta é, sem dúvida, a mais estudada e conhecida atualmente (as outras duas são a Bacia Amazônica e a Bacia do Parnaíba).

2.1.2.2- Unidades Estratigráficas:

Elaborar uma coluna estratigráfica da Bacia do Paraná é uma árdua tarefa, devido à sua grande dimensão e à diversidade litológica. Várias colunas estratigráficas foram propostas, desde OLIVEIRA (1889), a primeira a ser apresentada. A partir desta, as mais conhecidas são as de SANFORD & LANGE (1960), NORTHFLEET *et al* (1969), SCHNEIDER *et al* (1974), SOARES *et al* (1974), FÚLFARO *et al* (1980), IPT (1981), GAMA Jr. *et al* (1982), ZALÁN *et al* (1986), FRANÇA & POTTER (1988) e MILANI *et al* (1994).

Na região abordada pelo presente projeto, grande parte das unidades estratigráficas foram depositadas durante o Paleozóico Superior, com exceção da

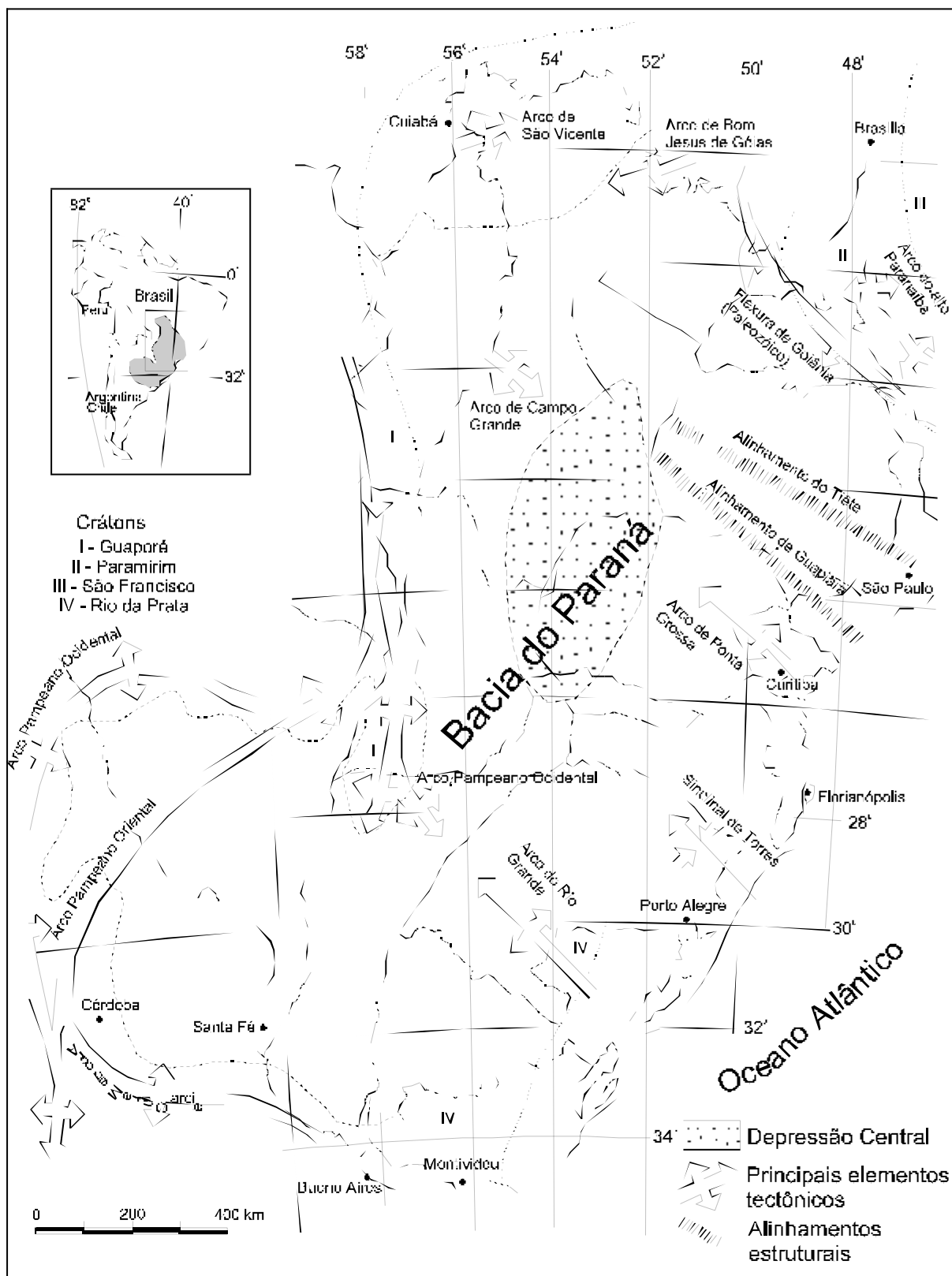


Figura 2: Disposição da Bacia Sedimentar do Paraná na América do Sul e seus principais elementos tectônicos (modf. de ALMEIDA, 1981).

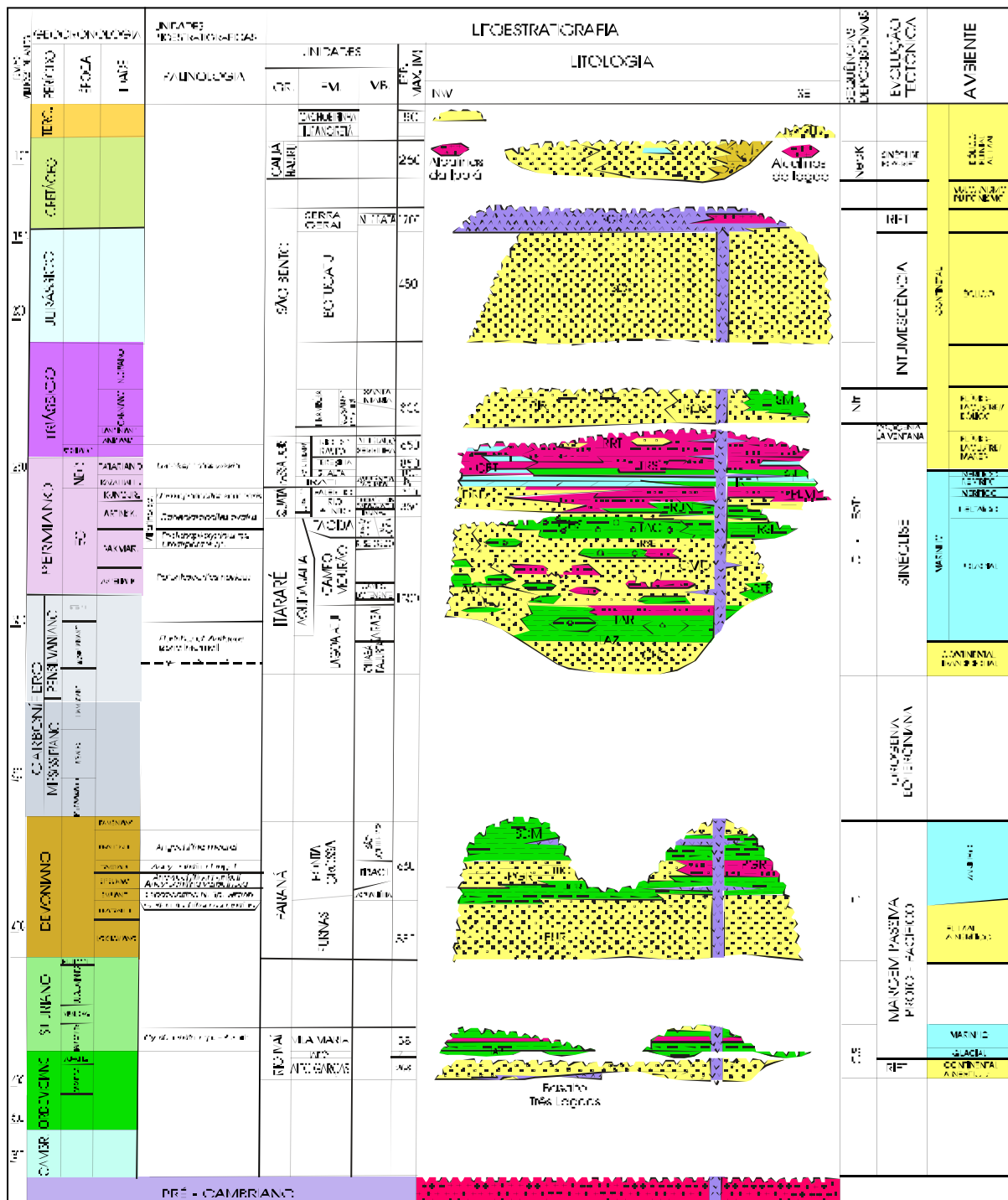


Figura 3: Coluna estratigráfica geral da Bacia Sedimentar do Paraná, relacionando geocronologia, litoestratigrafia, evolução tectônica e ambiente deposicional. *In:* MILANI et al, 1994.

Formação Pirambóia e diques e *sills* de diabásio (Mesozóico Inferior) e da Formação Rio Claro e aluviões (Cenozóico). Tem-se, desta forma, da base para o topo da seqüência estratigráfica, o Subgrupo Itararé, a Formação Tatuí (formando o Supergrupo Tubarão), a Formação Irati e a Formação Corumbataí (que em outras porções da bacia é correlata a diversas unidades litoestratigráficas, como a Formação Teresina, Formação Serra Alta, Formação Rio do Rasto e Formação Estrada Nova), formando o chamado Grupo Passa Dois, e a Formação Pirambóia representando o Grupo São Bento (a Formação Serra Geral também pertence ao Grupo São Bento, porém não aflora na área de estudo; ver figura 3), além dos já referidos sedimentos cenozóicos (os mais expressivos estão enquadrados dentro da unidade conhecida como Formação Rio Claro) e as rochas básicas a intermediárias mesozóicas (na forma de *sills* e diques). Dentre os trabalhos estratigráficos no flanco nordeste da Bacia do Paraná (onde está incluída a área de estudo), os trabalhos mais marcantes são os de ALMEIDA & BARBOSA (1953), VIEIRA (1973), SOARES & LANDIM (1973) e MATTOS (1995).

2.1.2.2.1- Subgrupo Itararé:

É a unidade estratigráfica mais antiga do flanco nordeste da Bacia do Paraná. Existem unidades estratigráficas mais antigas, como as Formações Furnas e Ponta Grossa, porém, estas não afloram aqui; somente no sul do Estado de São Paulo e no Estado do Paraná (SCHNEIDER *et al*, 1974). Constitui também a porção basal do chamado Supergrupo Tubarão. Pode ocorrer sob diversos tipos litológicos, porém, três são mais freqüentes: arenitos conglomeráticos, siltitos e diamictitos. BARBOSA *et al* (1964) caracterizou-a como sendo representada por vários níveis de tilitos intercalados em conglomerados; arenitos, folhelhos, calcários e argilitos e siltitos, ainda ritmitos e pequenas camadas de carvão, além de siltitos e arenitos; as colorações variam entre o amarelo, o cinza e o vermelho. ROSADA Jr. *et al* (1999) identificaram diversas fácies litológicas neste subgrupo, representadas pelas litologias: conglomerado e arenito; arenito em parte gradando para silito; ritmitos areno-sílticos ou areno-argilosos; silito/lamito, em parte com arenito; diamictito, em parte com arenito; e varvitos ou folhelhos.

As estruturas mais comuns e marcantes são estratificações plano-paralelas (como no caso dos ritmitos), estratificações cruzadas e marcas de ondas. O conteúdo fossilífero não é pobre, merecendo destaque a chamada “Fáunula de Capivari”, porém a preservação dos fósseis é precária. Aparecem fósseis marinhos e restos de vegetais. Muitos sedimentos não apresentam estruturação, sendo predominantemente maciços.

É uma unidade da transição Carbonífero-Permiano, o ambiente deposicional é complexo e as interpretações são diversas e controversas, mas tudo leva a crer que esta unidade se formou durante um longo período glacial. No Estado de São Paulo, a glaciação foi predominantemente continental (LANDIM, 1972). SOARES *et al* (1977) assinalaram a coexistência de condições várias de transporte e deposição: glacial, canais fluviais, *eskers*, planícies de inundação, depressões alagadiças em que se formaram camadas de carvão, planícies litorâneas, deltaicas de *outwash*, praias, lagos periglaciais, enfim, vários ambientes. GAMA Jr. *et al* (1991) estudaram as parasseqüências deste subgrupo no Estado de São Paulo. FERREIRA (1998) caracterizou os ritmitos várvidos deste subgrupo em diferentes regiões e concluiu que os mesmos foram depositados em verões sucessivos, onde não houve congelamento efetivo da superfície do lago nos invernos, para que se formasse a lâmina milimétrica ou submilimétrica de folhelho.

O contato inferior é caracterizado por discordância angular sobre rochas do embasamento cristalino (Pré-Cambriano) e o contato superior tem natureza erosiva com a Formação Tatuí (MENEGON, 1990).

2.1.2.2.2- Formação Tatuí:

Unidade muito contestada, correlacionada, no flanco sul da bacia com a Formação Palermo, formando o chamado Grupo Guatá, juntamente com a Formação Rio Bonito. (PERINOTTO, 1992). No flanco nordeste da bacia a Formação Rio Bonito não ocorre, e a Formação Palermo passa a ser denominada Formação Tatuí, fazendo parte do Supergrupo Tubarão, do qual é a unidade do topo (FÚLFARO *et al*, 1984). Neste trabalho será referida unicamente como Formação Tatuí.

O contato inferior desta unidade com o Subgrupo Itararé é do tipo erosivo e discordante. É uma unidade datada do Permiano inferior a médio e constituída predominantemente por siltitos e arenitos finos concrecionados e silexíticos na parte superior do pacote; subordinadamente, ocorrem calcários e folhelhos. Como estruturas características, têm-se as estratificações cruzadas acanaladas e laminações plano-paralelas no caso dos folhelhos (FÚLFARO *et al*, 1984). A cor da base é avermelhada, passando para o amarelado e para o esverdeado à medida que se alcança o topo. No conjunto, representa uma sedimentação muito uniforme, que contrasta com a heterogeneidade característica do Subgrupo Itararé. No Estado de São Paulo, a maior espessura aflorante desta unidade geológica ocorre no sul, da ordem de 130 metros, valor que diminui para nordeste e norte, em direção à borda da bacia (IPT, 1981).

SOARES (1972) descreveu a litologia e discutiu a estratigrafia desta formação na região central de sua faixa de ocorrência em São Paulo e reconheceu a presença de dois membros não denominados. O inferior é constituído predominantemente de siltitos de cor marrom-arroxeadas, às vezes brancos, finamente laminados, mas podendo se encontrar localmente arenitos finos com estratificação plano-paralela, assim como delgadas camadas calcárias de cor cinza-arroxeadas e sílex. O superior também é de natureza predominantemente síltica, porém as colorações mais freqüentes são o amarelo e o verde, podendo se encontrar também intercalações de arenito fino, maciço, com pequenas concreções calcárias. GIMENEZ & CHANG (1997) e GIMENEZ *et al* (1997) analisaram petrograficamente os folhelhos e os arenitos desta unidade. Para os folhelhos, verificaram que a mineralogia é composta basicamente por quartzo, albita e os argilominerais clorita, illita, caulinita, interestratificados illita-smectita e clorita-vermiculita, e concluíram que os argilominerais são de origem detrítica ou então são originados *in situ* por neoformação ou através de transformações durante a diagênese. Para os arenitos, verificaram que a composição mineralógica é quartzo, feldspato, fragmentos líticos e alguns minerais acessórios, com pouca ou nenhuma matriz e várias fases cimentantes (classificados principalmente como subarcóseos).

FÚLFARO *et al* (1984) considerou a Formação Tatuí como sendo de origem pós-glacial, caracterizando um progressivo afogamento de um antigo complexo deltaico por uma plataforma rasa. Representa, assim, o momento máximo de

afogamento pós-glacial da bacia. ASSINE *et al* (1999) considerou a parte superior da Formação Tatuí como um trato de sistemas de mar alto, além de ter considerado o limite Tatuí/Irati como um limite natural entre duas seqüências deposicionais, definido pela superposição de um trato de sistemas transgressivo (Mb. Taquaral) sobre um de mar alto (Tatuí), sem a interveniência de um trato de sistemas de mar baixo.

O contato superior com o Membro Taquaral (Formação Irati, já pertencendo a um outro grupo estratigráfico, o Passa Dois) é concordante e também de natureza erosiva.

2.1.2.2.3- Formação Irati:

É a unidade geológica em que está baseado o presente projeto. Faz parte do chamado Grupo Passa Dois (ver figura 3), no qual representa a base, tendo sido depositada durante o Permiano Superior.

A Formação Irati penetra no Estado de São Paulo a partir do sudoeste, estendendo-se até a região de Leme. Aflora em faixa só descontinuada em zonas de falhamentos e intrusões de grandes *sills* de diabásio, estreitando-se ao nordeste do Estado, onde os referidos *sills* são muito abundantes e possantes, mas também em consequência do adelgaçamento da formação próximo à borda da bacia (IPT, 1981).

Na área de estudo em particular, esta unidade surge como uma estreita faixa acompanhando as ocorrências da Formação Tatuí. Ao centro a faixa se bifurca, aparecendo nos interflúvios dos rios Corumbataí e Piracicaba, indo uma faixa na direção de Iracemápolis. Rochas básicas ocorrem associadas a esta unidade. Outra faixa aflorante segue em direção sul, aumentando a largura a sudeste de Piracicaba (MENEGON, 1990).

É composta por dois membros: Membro Taquaral (inferior) e Membro Assistência (superior). O primeiro é de natureza pelítica, constituído por argilitos, folhelhos de cor cinza clara a escura e siltitos. Na base pode ocorrer, na região de estudo, camada delgada de arenito de granulação fina a grossa, seixoso, ou conglomerado com seixos de sílex e quartzo (BARBOSA & GOMES, 1958). Sua espessura máxima na área não excede os 20 metros, mas encontra-se bastante difundido na região (SCHNEIDER *et al*, 1974).

O Membro Assistência compreende litologia bem mais variada, destacando-se a presença de dolomitos e calcários parcialmente dolomitizados e de folhelhos pirobetuminosos e piritosos. Predomina aqui a estratificação plano-paralela, muito regular, sendo muitas vezes rítmica, com alternância de rocha carbonática e folhelho. Também ocorrem marcas de ondas, estruturas convolutas, oólitos, laminação algálica e brecha intraformacional local, entre outros (IPT, 1981). A espessura média deste membro é de cerca de 30 a 50 metros, na área de estudo. Importante neste membro é a presença marcante de fósseis macroscópicos, como por exemplo os répteis *Mesosaurus brasiliensis*, o *Stereosternum tumidum* e os crustáceos do gênero *Paulocaris* e *Clarkecaris*.

Apesar de ter sido considerada por muito tempo uma unidade estratigráfica consensual e de também ter sido escolhida como o *datum* (nível de referência) da Bacia do Paraná, HACHIRO & COIMBRA (1993) e depois HACHIRO (1997), em tese de doutoramento, assinalaram que na verdade esta unidade estratigráfica é um subgrupo (o Subgrupo Irati), composto por duas formações: Formação Taquaral e Formação Assistência. Estipularam, ainda, que a Formação Assistência é dividida em dois membros: Membro Morro do Alto (inferior) e Membro Ipeúna (superior). Segundo os autores, a Formação Taquaral é constituída por:

- arenitos conglomeráticos e arenitos lamosos (representando as rochas terrígenas psamo-psefíticas),
- folhelhos siltico-argilosos e folhelhos argilo-siltosos (representando as rochas terrígenas pelíticas);
- calcilutitos dolomitizados e silicificados lenticulares e silexitos (representando as rochas carbonáticas e silexíticas subordinadas).

Para a Formação Assistência, as litologias são mais variadas. O Membro Morro do Alto compõe-se de:

- folhelhos argilosos betuminosos, calcilutitos dolomíticos (representando a Camada de Folhelhos Betuminosos);
- gipsita, anidrita e silexitos (representando a Camada de Brechas Evaporíticas);
- folhelhos siltico-argilosos betuminosos e calcilutitos dolomitizados e silicificados (representando os Ritmitos Inferiores);

- folhelhos siltico-argilosos e siltitos arenosos, glauconíticos e fossilíferos (representando a Camada Laje Azul).

O Membro Ipeúna compõe-se de:

- dololutitos laminados, brechas carbonáticas intraformacionais e rochas silexíticas (perfazendo a chamada Camada Bairrinho, onde se encontram os níveis utilizados comercialmente para corretivo de solo),
- folhelhos argilo-siltosos delgados e dololutitos e calcilutitos dolomitizados silicosos (perfazendo os Ritmitos Delgados);
- calcilutitos dolomitizados e silicificados e folhelhos argilo-siltosos espessos (perfazendo os Ritmitos Espessos Superiores).

Para uma melhor visualização da subdivisão do Subgrupo Irati, ver figura 4.

O ambiente deposicional da Formação Irati é passível de controvérsias. Parece representar ambiente marinho de águas rasas (SCHNEIDER *et al*, 1974), em bacia ou bacias grandemente confinadas, em clima adequado à precipitação de calcários e condições físico-químicas favoráveis à sua dolomitização e à acumulação da matéria orgânica geradora dos pirobetumes. Já AMARAL (1971) discute o problema optando pelo caso de lagoas marginais em lenta subsidência com estreita ligação com o mar, numa região de relevo baixo, coberta de vegetação luxuriante e sujeita a ritmos climáticos. MENDES *et al* (1966) julgam representar o Irati uma fase redutora dentro de um ciclo maior de sedimentação subaquática. HACHIRO (1991) interpretou o ambiente como sendo parte de um sistema deposicional de plataforma, desenvolvido concomitantemente a um amplo episódio de transgressão que expandiu os limites de um mar epicontinental no Permiano Superior, durante um período de quietude tectônica. Para HACHIRO (1997), esta unidade estratigráfica, sedimentada em plataforma rasa de um mar intracontinental do Neopermiano com predomínio de ambiente anóxico, está representado por seqüências cujas associações de fácies apresentam os sedimentos com as maiores evidências de estagnação ocorrida em toda a história da bacia, em seu estágio de lenta subsidência. O contato com a Formação Corumbataí é concordante.

NORTE DO ARCO DE PONTA GROSSA		SUL DO ARCO DE PONTA GROSSA		
SUBGRUPO IRATI	Fms. SERRA ALTA / CORUMBATAI	Mb. IPEÚNA	RITMITOS SUPERIORES	"CAMADA SUPERIOR DE FOLHELHOS BETUMINOSOS"
			RITMITOS DELGADOS	
	Fm. ASSISTÊNCIA	Mb. MORRO DO ALTO	CAMADA BAIRRINHO	"CAMADA INTERSTRATIFICADA SUPERIOR"
			CAMADA LAJE AZUL	CAMADA LAJE AZUL ("CAMADA INTERMEDIÁRIA")
		ALTO	RITMITOS INFERIORES	"CAMADA INFERIOR DE FOLHELHOS BETUMINOSOS"
			CAMADA DE BRECHAS EVAPORÍTICAS	
	Fm. PALERMO / TATUÍ	Fm. TAQUARAL	CAMADA DE FOLHELHOS BETUMINOSOS	"CAMADA INTERSTRATIFICADA INFERIOR"
				Fm. TAQUARAL
				Fm. PALERMO

Figura 4: Subdivisão litoestratigráfica do Subgrupo Irati (HACHIRO, 1997).

2.1.2.2.4- Formação Corumbataí:

Esta é uma das unidades mais contestadas da Bacia do Paraná. Nos estados de Paraná e Santa Catarina (e também no sudoeste do Estado de São Paulo), é comum correlacionar esta formação com outras três, da base para o topo: Formação Serra Alta, Formação Teresina e Formação Rio do Rasto (figura 3). É também chamada ainda de Formação Estrada Nova, nomenclatura atualmente em desuso. Toda esta correlação foi anotada por SCHNEIDER *et al* (1974) em sua revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. Neste trabalho, será referida unicamente como Formação Corumbataí. Pertence ao Permiano Superior.

Tem como litologia predominante siltitos cinzentos a cor de vinho; em menores proporções, costumam ocorrer arenitos finos a muito finos. Ocorrem também em vários pacotes, camadas e nódulos de sílex de cor castanha ou esbranquiçada, veios delgados de quartzo fibroso e calcita (ALMEIDA & BARBOSA, 1953). As espessuras são variadas, porém, geralmente não ultrapassam os 150 metros.

Como estruturas sedimentares, têm-se: laminação plano-paralela, camadas maciças, sedimentos rítmicos, marcas onduladas, gretas de contração, brechas intraformacionais, estruturas *flaser*. Aparecem diques clásticos constituídos por arenitos de granulação fina cortando os siltitos (MENEGON, 1990).

É uma unidade com conteúdo fossilífero relativamente rico, sobressaindo-se os pelecípodes, ostracóides, conchostráceos, restos de peixes e vegetais, além da presença de tubos de vermes. MARCONATTO *et al* (1999) assinalaram a presença de crustáceos do gênero *Pygaspis*, dentes e escamas de peixes (paleonisciformes e crossopterígeos) e vértebras e costelas isoladas de *Mesosaurus tenuidens* e também vértebras, costelas e sobretudo material dentário de proganossauros (restos reptilianos).

A interpretação do ambiente deposicional desta formação também é bastante controversa. Se muitas estruturas sedimentares sugerem condições litorâneas sob domínio de correntes de maré, outras seriam compatíveis com ambientes como o parálico ou outros (LANDIM, 1970). A completa ausência de restos de fósseis de origem comprovada e exclusivamente marinha aqui é um forte argumento contrário ao

tipo de ambiente francamente marinho. GAMA Jr. (1979) propôs o modelo de sedimentação, segundo o qual esta unidade geológica constituiria uma planície de maré relacionada a um sistema deltaico.

O contato com a Formação Irati é concordante, mas esta unidade fecha todo um ciclo deposicional. A prova é o contato discordante erosivo com a Formação Pirambóia (que já faz parte do Grupo São Bento), representado por conglomerado basal, e regionalmente, apresentando ligeira inconformidade angular (IPT, 1981).

2.1.2.2.5- Formação Pirambóia:

Constitui a base do chamado Grupo São Bento, que ainda engloba as Formações Botucatu e Serra Geral (figura 3), porém apenas a Formação Pirambóia aflora na área de estudo.

Os sedimentos predominantes são os arenitos com granulação média a fina, silto-argilosos, com seleção pobre, sucedidos por pacotes de arenitos de granulação mais fina e silto-argilosos, com camadas de folhelhos e lamitos, com coloração variando entre o amarelado e o esbranquiçado. Difere dos sedimentos da Formação Botucatu pelo aspecto hialino e angular dos grãos (na Formação Botucatu, os grãos são geralmente arredondados e recobertos por uma película de óxido de ferro) (SCHNEIDER *et al*, 1974). Na região de Anhembi-São Pedro, a espessura máxima medida é de 270 metros.

As estruturas características são as estratificações cruzadas de médio a grande porte, tangencial e estratificações plano-paralelas. O conteúdo fóssilífero não é rico, porém apresenta conchostráceos, ostracóides, escamas de peixes e raros restos vegetais.

Segundo IPT (1981), o ambiente deposicional é continental úmido, oxidante, majoritariamente fluvial, em canais meandrantés e planícies de inundação, com pequenas lagoas esparsas. ASSINE (1993) assinalou ambiente deposicional sobretudo eólico e subordinadamente fluvial para esta unidade estratigráfica.

O contato com a Formação Botucatu (que não ocorre na área) pode ser concordante, discordante e brusco, de acordo com as condições locais de deposição.

2.1.2.2.6- Formação Rio Claro:

Definida por BJÖRNBERG & LANDIM (1966) como depósitos sedimentares encontrados na bacia do rio Piracicaba, a uma altitude de 600 a 800m, apresentando no contato inferior, um nível de conglomerado assentado sobre a superfície de erosão, não é propriamente uma formação, mas sim um tipo de cobertura cenozóica que recobre todas as unidades anteriormente citadas, do Terciário ao Quaternário. É chamada localmente de Formação Rio Claro, porém, pode ser correlacionada com outras coberturas Terciárias-Quaternárias, como as que se encontram nos municípios de Santa Rita do Passa Quatro e Moji-Guaçu, por exemplo.

Litologicamente, BJÖRNBERG & LANDIM (1966) caracterizaram-na como constituída por sedimentos predominantemente arenosos, por vezes conglomeráticos, com lâminas e leitos de argilas subordinados, com até 30 metros de espessura. Já para FÚLFARO & SUGUIO (1968), existem duas seqüências principais: a inferior, cuja espessura máxima reconhecida é de 20 metros, constituída por arenitos e arenitos conglomeráticos, e secundariamente por argilas; e a superior, mais argilosa, com brechas intraformacionais freqüentes, e lentes arenosas subordinadas. O conteúdoossilífero restringe-se a restos vegetais.

BJÖRNBERG & LANDIM (1966) apontaram ambiente sob clima semi-árido, com contribuição de ciclos de erosão e deposição cobrindo vastas áreas com finas camadas sedimentares, ao passo que FÚLFARO & SUGUIO (1968) apontaram origem ligada a ambiente fluvial, sob imposição tectônica.

2.1.2.2.7- Outros Sedimentos e Rochas:

Enquadram-se nesta classificação *sills* e diques de diabásio e depósitos de aluvião que ocorrem dentro da área de estudo.

Os *sills* desta região possuem espessuras variáveis, de centímetros até cerca de 150-180 metros, e são geralmente paralelos às unidades paleozóicas, mas também podem ser levemente oblíquos (IPT, 1981). Imaginava-se anteriormente que os referidos *sills* não possuíam correlação com a Formação Serra Geral (IPT, 1981,

MENEGON, 1990), porém, ERNESTO *et al* (1999), através de estudos de paleomagnetismo e de datação utilizando-se o método do $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, estabeleceram a devida correlação.

Os diques são geralmente simples, mas exemplos de diques múltiplos existem. Preenchem fendas de tração, com paredes paralelas. Pode associar-se a *sills* e cortarem derrames. São aproximadamente verticais (IPT, 1981).

Já os depósitos aluviais são constituídos de areias inconsolidadas, argilas e cascalhos fluviais em depósitos de várzeas e terraços. A deposição aluvial foi seguida de uma fase de intenso coluvionamento que recobriu as encostas e movimentou materiais sobre depressões e planaltos nos diferentes níveis topográficos (SOARES & LANDIM, 1973), constituindo um material sem estruturação alguma.

2.1.3- Aspectos Estruturais:

Segundo SOARES (1974), os tipos básicos de estruturas que ocorrem na região são: falhas isoladas, sistemas lineares de falhas, *horst* e *graben*, domos e flexuras (periclinais). Ainda segundo este mesmo autor, a estruturação relativamente intensa da faixa aflorante do Paleozóico na Bacia do Paraná não significa que isto corresponda a uma intensificação dos esforços nos flancos da bacia e sim que aí se encontram expostas as camadas que estiveram em maiores profundidades e portanto sofreram maior deformação. Intensidade ainda maior de deformação deve ser encontrada em camadas correlatas nas partes mais centrais da bacia.

De acordo com ALMEIDA (1981), a Bacia do Paraná apresentou dois períodos maiores em sua evolução, subdivisíveis em fases menores. Durante o primeiro, entre o Paleozóico e o Jurássico Superior, evoluiu tectonicamente como tantas outras bacias intracratônicas discordantes, de interior remoto, do tipo sinéclise. No decorrer de um prolongado tempo em que sua estabilidade tectônica cresceu, sujeitou-se a princípio a ingressões de mar aberto, que se transformaram em mares epicontinentais mais confinados culminando com o domínio de ambientes de transição e continentais. A partir do Jurássico Superior, os processos de reativação Wealdeniana ligados ao início da abertura do Oceano Atlântico modificaram profundamente as características

da bacia, transformando-a numa anficlise, na qual os processos magmáticos e tectônicos sobrepujaram amplamente os sedimentares.

ZALÁN *et al* (1987) apontam que a evolução tectono-sedimentar da Bacia do Paraná, principalmente a paleozóica, foi intimamente relacionada às reativações sofridas pelos dois principais grupos de lineamentos (zonas de fraquezas do embasamento pré-cambriano): um a N45°-65°W e outro a N50°-70°E. Tal fato pode ser deduzido a partir de várias linhas de evidência, tais como forte controle das curvas de isópacas de algumas unidades, seções verticais paleoestruturais e controle das jazidas de carvão, entre outros. Tais reativações representam alívio de esforços intraplaca oriundos da margem convergente ocidental do Gondwana. Picos de atividade tectônica na margem pacífica paleozóica (orogênias) correlacionam-se em tempo, na Bacia do Paraná, com discordâncias regionais ou com volumosos e extensos pacotes de arenitos. Ainda de acordo com este autor, a evolução tectono-sedimentar é fortemente influenciada pela ruptura do Gondwana e pela abertura do Atlântico Sul, ao invés dos movimentos orogênicos ocidentais. A fase juro-cretácica da erupção e intrusão de lavas representa a mais violenta fase tectônica da Bacia do Paraná, época das mais importantes estruturações e criação de um terceiro *trend* estrutural de direção E-W (figura 5).

No que diz respeito à influência de tais lineamentos na exploração de argilas (e também de calcários), os mesmos afetam o controle de exploração dos depósitos: truncamento por falhas, horizontes descontínuos e cotas diferentes de ocorrência de argila, além de favorecer a formação de veios sílico-carbonáticos e outros contaminantes. Outro fator ligado à tectônica da região é a ocorrência do chamado Domo de Pitanga, localizado entre as cidades de Rio Claro e Piracicaba Segundo SOUZA (1998), este domo possui feição assimétrica, com o flanco oeste marcado pela presença de falhas, e o flanco leste marcado pela ligeira inclinação dos estratos, e pelo menos três etapas podem ser reconhecidas para o desenvolvimento das falhas: a primeira, marcada por falhas normais preenchidas por rochas básicas, apontando para distensão aproximada E-W; a segunda, marcada por falhas normais sindeposicionais à Formação Rio Claro, talvez a principal formadora do arranjo geométrico do domo, com a indicação de tectônica distensiva NW-SE; e a terceira, marcada por falhas que afetam a Formação Rio Claro ou mesmo unidades mais

jovens, distensão NE-SW e NW-SE, representadas por falhas normais, inversas e transcorrentes.

2.1.4- Geologia Econômica da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo:

A potencialidade da Bacia do Paraná em minerais metálicos é muito baixa (segundo CABRAL JR., 1991). No entanto, existe a possibilidade de se encontrar depósitos do tipo U-V-Cu e Pb-Zn em arenitos do Subgrupo Itararé, apesar de CABRAL JR. (1991) ter apontado a baixa disponibilidade destes metais em tal unidade estratigráfica, assim como na Formação Adamantina, pertencente ao Grupo Bauru (que não aflora na região de estudo deste projeto). Os depósitos tipo Mississipi Valley (Pb e Zn em carbonatos) não ocorrem na Formação Irati, pois além da pequena espessura das camadas de calcário desta unidade, outro problema evidente é o próprio caráter textural destas rochas, apresentando-se fechadas em termos de permoporosidade (CABRAL JR., *op cit*).

No caso de evaporitos marinhos, a unidade mais promissora é a Formação Irati e no de evaporitos continentais é o grupo Bauru. Porém, a possibilidade destes depósitos virem a ter importância econômica não é grande. Talvez os calcretes da Formação Marília (Grupo Bauru) possam vir a ser utilizados como corretivo de acidez de solo (CABRAL JR., 1991).

No caso de fosforitos, as perspectivas de mineralizações são reduzidas, já que a Bacia do Paraná não comportou um dos agentes mineralizantes mais importantes para a maioria destes jazimentos (zonas de ressurgência). Mesmo assim, existe a possibilidade de se encontrar depósitos nas formações Corumbataí, Irati e Tatuí (CABRAL JR., *op cit*).

O Subgrupo Itararé já foi pesquisado diversas vezes a respeito da existência de depósitos de carvão (CABRAL JR. *Et al*, 1988, PERINOTTO, 1987), além de relatórios do IPT durante o início da década de 80, sem resultados promissores. Esta unidade também possui potencial hidrogeológico, sendo inclusive utilizada como aquífero na região de estudo.

Contudo, o potencial de minerais não-metálicos (sobretudo areias e argilas) é extraordinário na região de estudo.

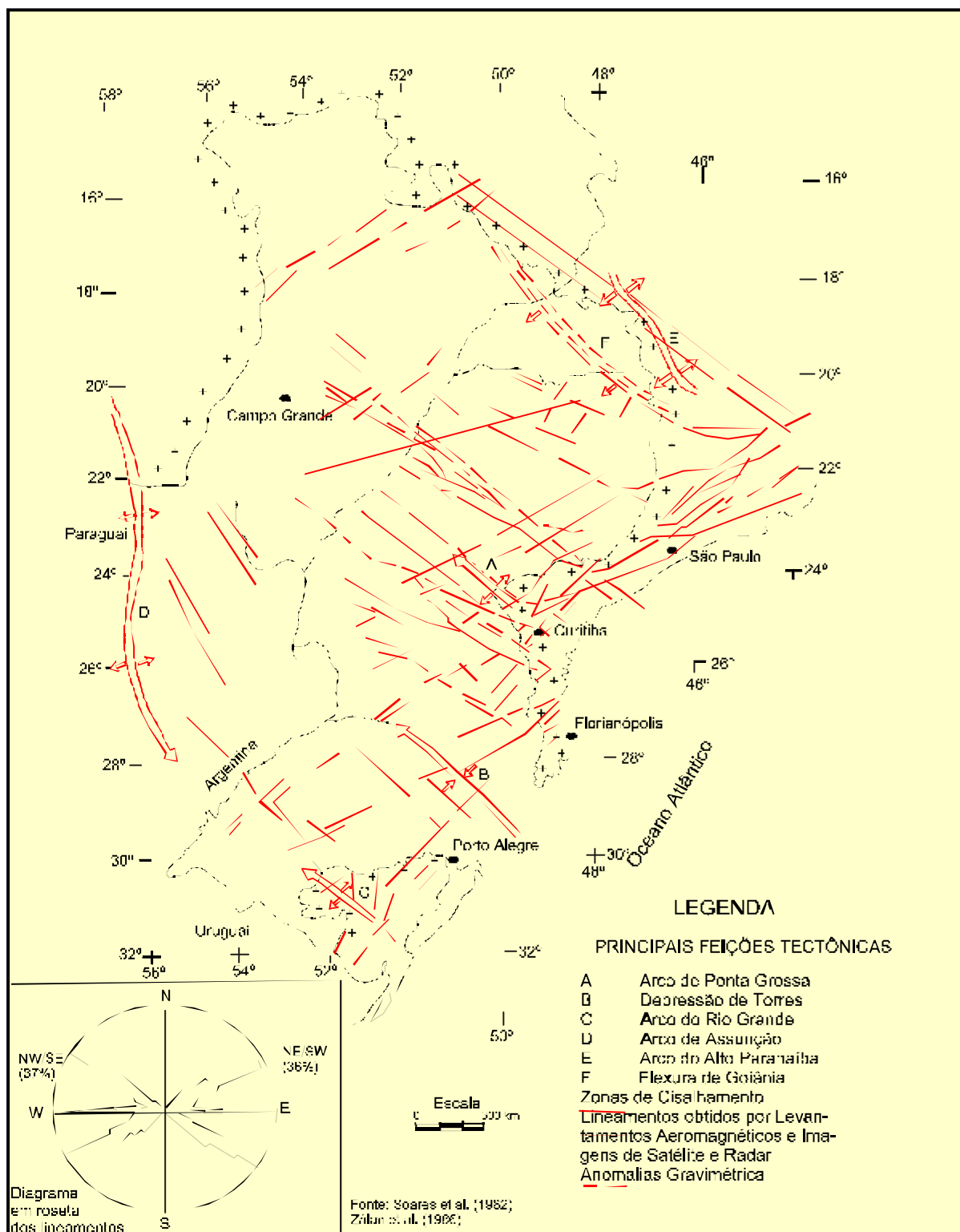


Figura 5: Mapa do arcabouço estrutural da Bacia Sedimentar do Paraná. Percebe-se nitidamente que a maioria dos lineamentos tende a ter direção NW/SE, ao passo que poucos têm direção E-W e apenas um lineamento de direção N-S (o chamado Arco de Assunção) (modf. de ZALÁN et al, 1987).

Para a exploração de areias, as formações mais recomendadas são a Formação Pirambóia e Formação Botucatu (que também revela-se como um ótimo aquífero). As areias do Subgrupo Itararé não servem para este fim por serem muito impuras (teor de argila alto).

No caso das argilas (tanto para cerâmica branca como para cerâmica vermelha), recomenda-se a Formação Corumbataí e as grandes planícies aluviais quaternárias. Durante a década de 80, o IPT pesquisou intensivamente a ocorrência destes tipos de argilas no estado de São Paulo. A partir da década de 90, a Formação Corumbataí tem sido intensivamente estudada na região do pólo de Santa Gertrudes devido ao seu extraordinário potencial para a indústria cerâmica (GASPAR Jr. *et al*, 1997; THOMAZELLA *et al*, 1997; CHRISTOFOLETTI *et al*, 1997; MORENO *et al*, 1997; MASSON *et al*, 1997; SOUZA *et al*, 1998; MASSON, 1998; GASPAR Jr., 1999; CHRISTOFOLETTI, 1999; THOMAZELLA, 1999; THOMAZELLA *et al*, 1999; GASPAR Jr. *et al*, 1999).

SOUZA (1999), em dissertação de mestrado, caracterizou química, mineralógica e texturalmente as rochas e os solos da Formação Irati aflorantes na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, a fim de utilizá-los como aditivo para cerâmica de revestimentos.

No caso do petróleo, BARBOSA & GOMES (1958) pesquisaram a existência de petróleo na bacia do rio Corumbataí. Porém, nem estes autores, nem a PAULIPETRO (que no início da década de 80 pesquisou petróleo em todo o Estado de São Paulo) conseguiram chegar a nenhum resultado contundente.

No entanto, nos últimos anos, o bem mineral considerado mais promissor encontrado dentro dos limites da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo é a água subterrânea, pois na porção centro-oeste do Estado localiza-se o chamado Aquífero Guarani (antigamente denominado Botucatu), que é, sem dúvida alguma, a mais importante província hidrogeológica do Brasil, em função da sua aptidão em armazenar e liberar grandes quantidades de água e pelo fato de se encontrar nas proximidades das regiões relativamente mais povoadas e economicamente mais desenvolvidas do país, além de possuir o maior volume de água doce em subsuperfície, com reserva estimada de $50,40 \times 10^3 \text{ km}^3$ de água. Possui uma superfície total de aproximadamente $1.600.000 \text{ km}^2$, sendo que a porção que encontra-se em

território brasileiro perfaz 1.000.000 km² e tem uma espessura máxima de 500m. Do ponto de vista hidrogeológico os sedimentos Paleozóicos não são muito satisfatórios com respeito a quantidade e qualidade da água subterrânea, porém, muito mais importantes são as formações Triássicas-Jurássicas e Cretáceas da Bacia do Paraná (ANA, 2001).

Por fim, a Formação Serra Geral e os diques e *sills* de diabásio presentes em praticamente toda a bacia fornecem excelentes materiais para brita.

2.2. Matérias-Primas Cerâmicas:

2.2.1.- Argilominerais:

De acordo com SANTOS (1989), argilominerais são silicatos hidratados com estrutura cristalina em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados de forma hexagonal (fazendo parte do grupo dos silicatos denominados filossilicatos), condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes, e são constituídos essencialmente por partículas de pequenas dimensões (microcristais), geralmente abaixo de 2µm.

A origem dos argilominerais pode ser tanto hidrotermal (fluidos, em especial água quente, percolando rochas, podendo ser ou não de origem ígnea) como intempérica (é a origem da maior parte dos argilominerais; devido às condições intempéricas, a partir de minerais primários, particularmente feldspatos) (DEER *et al*, 1966).

Os diferentes tipos de argilominerais formados em ambiente supérgeno estão diretamente ligados a fatores como clima (pluviosidade e temperatura), topografia, influência da rocha original (textura, estrutura e composição), vegetação circundante e tempo.

Segundo BARBA *et al* (1997), as argilas podem ser classificadas sob três parâmetros diferentes. O primeiro parâmetro estaria ligado aos processos geológicos que originam os depósitos argilosos, o segundo estaria ligado à composição mineralógica e o terceiro estaria ligado à utilização das mesmas na indústria cerâmica.

Quanto aos processos geológicos formadores de depósitos, as argilas podem ser classificadas em três grupos:

- Argilas residuais, formadas *in situ* por alteração da rocha mãe;
- Argilas coluvionares, acumuladas pela lixiviação de argilas residuais, podendo ou não ser de natureza refratária;
- Argilas transportadas, podendo ser de origem marinha, lacustre, de planícies de inundação, de acumulação em estuários, glaciais, eólicas e de origem química.

Quanto à composição mineralógica, as argilas podem ser cauliníticas, montmorilloníticas ou ilíticas, de acordo com o argilomineral predominante. No caso de dois ou mais argilominerais predominantes, a classificação se estabelece considerando os minerais majoritários, como, por exemplo, argilas ilítico-cauliníticas, caulinítico-montmorilloníticas.

Quanto à utilização das argilas na indústria cerâmica, podemos dividi-las em:

- Caulins: São argilas de coloração branca ou creme, de composição muito próxima da caulinita pura. São obtidas através de um processo de beneficiamento da rocha de caulim (caulim bruto);
- Argilas de cor de queima branca: Podendo ser *ball clays* (argilas caulinítico-ilíticas altamente plásticas e facilmente dispersáveis em água e que possuem cor de queima branca, apesar da cor natural costuma ser escura, devido ao elevado teor de matéria orgânica), *fire clays* (argilas refratárias que se apresentam na forma de massas compactas e que através de moagem tornam-se plásticas) e *flint clays* (argilas duras, maciças, densas e não plásticas constituídas predominantemente por caulinita muito bem ordenada e cristalizada, com tamanhos de partícula extremamente pequenos);
- Argilas de cor de queima vermelha: Divididas em refratárias e fundentes, sendo que as fundentes ainda são subdivididas quanto ao teor em carbonatos. Assim, tem-se argilas fundentes com baixo teor em carbonatos (menor que 5% em peso), com teor em carbonatos médio (de 5 a 15% em peso) e com alto teor em carbonatos (acima de 15% em peso).

A seguir, será apresentado um resumo dos argilominerais mais comuns encontrados nas rochas e solos argilosos utilizados como matéria-prima cerâmica.

2.2.1.1- Caulinita e Halloysita:

Representam um grupo de argilominerais que compreende, além da espécie caulinita propriamente dita, os politipos dickita e nacrita, além da referida halloysita.

A caulinita e seus politipos são formados pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}(\text{OH})_3$, também chamada folha de gibbsita, ligadas entre si em uma única camada, através do compartilhamento do O da hidroxila (figura 6), dando uma estrutura fortemente polar. Sua fórmula geral é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, praticamente sem abrigar outros cátions em sua estrutura cristalina.

A halloysita tem uma estrutura cristalina semelhante à da caulinita, mas as pilhas sucessivas estão deslocadas de frações pequenas das dimensões da célula unitária, ao longo das direções horizontais dos eixos a e b . Existem duas formas de halloysita: uma forma de maior hidratação, em que uma camada monomolecular de água separa as camadas estruturais, e uma forma de menor hidratação, que não possui esta camada de água. A forma de menor hidratação tem o nome de halloysita- $2\text{H}_2\text{O}$ ou meta-halloysita, e a fórmula química é idêntica à da caulinita; a forma de maior hidratação é denominada de halloysita- $4\text{H}_2\text{O}$ ou endelita, cuja fórmula estrutural é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, havendo, pois, quatro moléculas de água interlamelar. Muito embora as composições químicas sejam semelhantes, existe uma diferença de morfologia entre as partículas de caulinita e as de halloysita- $2\text{H}_2\text{O}$: a caulinita aparece sob a forma de partículas lamelares de perfil hexagonal ou irregular, enquanto a halloysita- $2\text{H}_2\text{O}$ aparece como tubos ou cilindros (SANTOS, 1989).

Pode ter origem hidrotermal ou intempérica, sendo mais freqüente este último caso. O ambiente ideal para a formação da caulinita intempérica é: pluviosidade alta, boa drenagem com alta lixiviação, ambiente ligeiramente ácido e pobre em cátions. Os principais geradores de caulinita são os feldspatos, seguidos dos feldspatóides e da muscovita (DEER *et al*, 1966).

O espaçamento basal entre as camadas é de 7,15 Å (figura 6). Quando tratada com etilenoglicol, o espaçamento basal da caulinita não se modifica e quando aquecida a 500°C , o espaçamento basal desaparece, pois a estrutura se colapsa pela desidroxilação das folhas de gibbsita.

O comportamento térmico da caulinita é relativamente simples, sendo que a desidroxilação ocorre em torno de 500°C, formando um pico endotérmico na curva de ATD. Quando aquecida acima de 600°C, a sua estrutura é totalmente danificada, não sendo possível a reconstituição por reidratação. Os produtos finais da destruição acima de 1100°C são a mullita e a cristobalita, havendo uma fase de espinélio passageira que ocorre em um estágio intermediário (DEER *et al*, 1966).

Particularmente no Brasil, onde o intemperismo químico é intenso e o carreamento de íons é intenso, a caulinita é um dos argilominerais mais comuns. Em uma massa cerâmica, os efeitos da presença da caulinita são:

- redução da plasticidade e da resistência mecânica a cru;
- aumento da brancura da peça;
- início da sinterização a uma temperatura muito elevada (cerca de 1250°C);
- aumento da retração linear da peça (devido à perda das hidroxilas entre 550°C e 650°C).

Portanto, uma argila constituída exclusivamente por caulinita em uma massa cerâmica para revestimentos não é viável; esta deve vir acompanhada de minerais fundentes ou então de outros argilominerais.

2.2.1.2- Esmectita:

A exemplo da caulinita, também representa um grupo de argilominerais, com muitas variedades di e trioctaédricas, constituídos por duas folhas de tetraedros de silício, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A grande diferença deste grupo de minerais 2:1 em relação à caulinita é, além da folha adicional de tetraedros de silício, a presença de moléculas de água intersticial entre as camadas (figura 6). Com isso, o espaçamento basal da esmectita é de aproximadamente 14 Å (valor médio; valores extremos podem variar de 12 Å a 17 Å); quando glicolada, o espaçamento se expande e atinge cerca de 17 Å a 18 Å e, quando aquecida, o espaçamento cai para 10 Å. A morfologia também é lamelar.

A água intersticial da esmectita é perdida, na sua maior parte, por aquecimento de 100° a 250°C, mas permanecem traços até cerca de 300°C, temperatura na qual começa a perda lenta da água de formação. A perda rápida inicia-se a 500°C e

completa-se a 700°C. A desidratação da esmectita é, pelo menos parcialmente, reversível, desde que não seja levada ao extremo e mesmo depois do aquecimento a 600°C, uma certa quantidade de água intersticial pode ser readquirida lentamente (DEER *et al*, 1966).

Uma característica típica deste grupo de argilominerais é a capacidade de expansão volumétrica mesmo em condições naturais superficiais. A esmectita também apresenta alta Capacidade de Troca Catiônica (CTC), como visto no quadro I, superada apenas pela vermiculita.

A gênese da esmectita pode ser neoformação (alteração residual de vidros, cinzas e tufos vulcânicos), hidrotermal ou sedimentar (clima temperado ou semi-árido com riqueza em cátions como Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺), além de transformações por alteração nas condições físico-químicas (argilominerais como vermiculita, clorita e illita podem transformar-se em esmectita). Costuma ocorrer em solos de ambientes temperados ou semi-áridos, com drenagem ineficaz e baixa lixiviação. Porém, não são de ocorrência rara nos solos brasileiros (em várzeas, devido à baixa lixiviação, é comum a ocorrência de esmectita).

Seus efeitos nas peças cerâmicas são marcantes:

- a contração linear de secagem pode variar de 12 a 23% e a de queima, próximo a 20%; isso vai interferir proporcionalmente na secagem e na queima de argilas que a contenham;
- aumenta drasticamente a absorção de água;
- pode, freqüentemente, conter ferro em sua estrutura cristalina, que é liberado a cerca de 800°C na forma de hematita, favorecendo a coloração vermelha do produto final;
- aumenta a plasticidade da argila.

Argilas com teores maiores que 3% de esmectita, por serem muito plásticas, podem apresentar sérios problemas na secagem, favorecendo o surgimento de trincas transversais; além disso, estas argilas reabsorvem a umidade do ar, reidratando as peças secas e provocando muitas quebras dentro do forno quando a queima é acelerada.

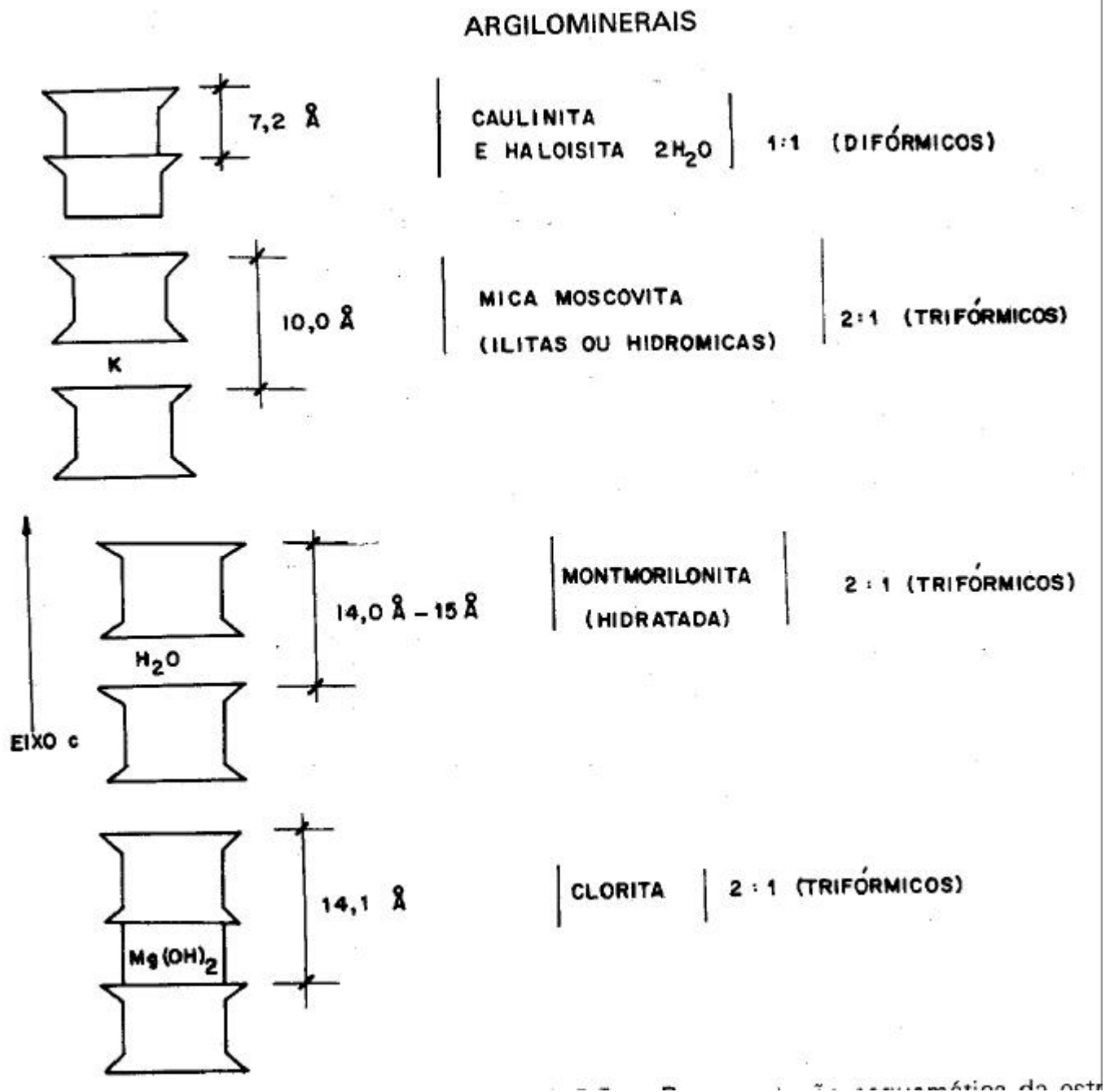


Figura 6. Estrutura e espaçamento basal dos diferentes argilominerais (*In*: BRINDLEY & BROWN, 1980).

Quadro I: Valores de CTC para os argilominerais.

Argilominerais	CTC (meq/100g)
Caulinita	3-5
Illita	10-40
Clorita	10-40
Esmectita	80-150
Vermiculita	100-150

2.2.1.3- Illita:

A illita possui estrutura cristalina semelhante à da esmectita (figura 6), com a diferença de que, além de água entre as camadas, existe também o cátion K^+ intersticial. A consequência é que, devido ao alto poder de atração entre as camadas e o cátion intersticial, este argilomineral possui espaçamento basal fixo de aproximadamente 10 Å mesmo se glicolado e/ou aquecido (520°C/4h).

Este argilomineral está correlacionado ao grupo das micas, da qual fazem parte a flogopita, a biotita e a muscovita, entre outras. Difere das micas devido ao tamanho muito menor das partículas e pela insaturação em íons K^+ .

Pode se originar por neoformação (combinação de íons em solução ou ação sobre micas degradadas), herança (divisão mecânica de micas pré-existentes, em especial a partir da muscovita) ou transformação (pela fixação do íon K^+ , caulinitas e esmectitas podem se transformar em illitas). Em geral são herdadas da rocha de origem (DEER *et al*, 1966). Diagênese de esmectita provavelmente gera illita.

O comportamento térmico da illita é simples: na curva de ATD, geralmente apresenta quatro picos, sendo três endotérmicos: perda de água de umidade no intervalo 100-200°C; desidroxilação no intervalo 550-650°C; e desagregação da estrutura pré-existente a 850-950°C; e um exotérmico a 900-1000°C, representando o início da nucleação do espinélio (BARBA *et al*, 1997).

É o argilomineral mais comum na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, e seus efeitos em uma massa cerâmica são os seguintes:

- aumenta a plasticidade;
- tende a aumentar a retração linear e a absorção de água;

- aumenta a coloração vermelha da massa, pois freqüentemente contêm ferro em sua estrutura.

2.2.1.4- Clorita:

A estrutura cristalina das cloritas é constituída por camadas alternadas estruturais do tipo da mica (uma camada de brucita entre duas camadas de silicato) com uma de brucita (hidróxido de magnésio); são argilominerais do tipo 3:1 (e algumas do tipo 2:1), com brucita interlamelar (figura 6). O magnésio da brucita pode ser substituído parcialmente por ferro, o que proporciona dois tipos de clorita: a Mg-clorita (ou clinocloro) e a Fe-clorita (ou chamosita) (DEER *et al*, 1966).

O espaçamento basal da clorita é de cerca de 14 Å, sendo que não expande se tratada com etilenoglicol e, quando aquecida, retrai-se para cerca de 10 Å. Existem na literatura casos de cloritas cuja reflexão basal de primeira ordem no curva de difração é pouco intensa e que expandem com etilenoglicol. Provavelmente, tratam-se de interestratificados regulares clorita+esmectita.

A curva de ATD para a clorita possui geralmente picos endotérmicos a cerca de 600 e 850°C, os quais corresponde provavelmente à desidratação, em primeiro lugar, dos estratos da estrutura tipo brucita e depois do tipo talco, mas as posições destes, assim como a do pico exotérmico a cerca de 900°C, podem variar de modo apreciável segundo a composição química (DEER *et al*, 1966).

Como fração argila de solos, costuma se originar pela alteração da biotita, hornblenda ou outros silicatos ferromagnesianos, porém, possui baixa estabilidade em clima tropical, com intemperismo químico intenso, por isso é rara em depósitos coluvionares e aluvionares e, quando presentes, tendem a formar interestratificados (DEER *et al*, 1966). Seus efeitos nas massas cerâmicas ainda não foram bem estudados.

Na Formação Irati, no entanto, a clorita não é rara e grande parte dela é expansiva (RAMOS & FORMOSO, 1975).

2.2.1.5- Vermiculita:

Este argilomineral apresenta semelhanças estruturais com a clorita; os cátions intersticiais também são geralmente magnésio, porém, estes estão rodeados por moléculas de água, ao invés de hidroxilas. Assim, a água intersticial existe, assim como no caso da esmectita, embora geralmente não se expanda com etilenoglicol (pode ocorrer uma expansão máxima de 0,5 ?), seu espaçamento basal de 14 ? se retrai para 10 ? com o aquecimento.

Origina-se sempre por alteração secundária, seja a partir da flogopita ou da biotita, ou como divisão da vermiculita macroscópica contida em rochas como ultrabásicas como peridotitos, piroxenitos, etc (DEER *et al*, 1966).

A curva de ATD para a vermiculita apresenta geralmente três picos endotérmicos principais, correspondentes à expulsão da água intersticial e além destes, mais dois devidos à desidroxilação. Os picos exotérmicos aparecem a temperaturas variadas, dependendo da composição química do material inicial (DEER *et al*, 1966).

Apesar de não haver dificuldade em se obter macrovermiculita, o argilomineral vermiculita está sempre associado intimamente com outros argilominerais, formando interestratificados, regulares ou irregulares.

2.2.2.- Aditivos Naturais:

2.2.2.1 - Aspectos Gerais:

Em condições ideais, a matéria-prima utilizada para a indústria cerâmica (argila) deveria possuir todas as características físico-químicas que permitam seu uso sem necessidade de se adicionar qualquer outro material.

De modo geral, tais argilas devem apresentar as seguintes características:

- Ser de fácil desagregação e permitir moldagem adequada;
- Apresentar granulometria fina e distribuição granulométrica conveniente dos materiais argilosos e inertes, a fim de garantir o controle das dimensões do produto final;

- Apresentar teor adequado de matéria orgânica a qual, juntamente com a granulometria, confere boa plasticidade e resistência mecânica necessária para evitar deformações, além de permitir o manuseio das peças cruas;
- Não apresentar trincas após a secagem e/ou após a queima;
- Apresentar resistência mecânica alta e absorção de água dentro dos valores especificados, quando queimados;
- Não conter teores exagerados de carbonatos e não conter ou apresentar valores muito baixos de sulfatos e sulfetos;

Porém, nem sempre uma argila destinada a este fim possui todas as características supracitadas e, por razões econômicas e de produtividade, procura-se obter tais características por intermédio dos aditivos cerâmicos.

Existem vários tipos de aditivos cerâmicos, sendo cada um utilizado para um problema específico. Os mais comuns são os minerais quartzo, feldspatos (feldspatóides e filito inclusos), carbonatos e talco, além do caulim e do filito.

2.2.2.2- Quartzo (SiO₂):

O quartzo é um dos minerais mais comuns na crosta terrestre, sendo encontrado em proporções variadas nas argilas.

A estrutura cristalina do quartzo é de uma trama tridimensional de tetraedros, com os vértices ligados uns aos outros em todas as direções possíveis.

Na indústria cerâmica, o quartzo é adicionado no caso de argilas muito plásticas e de coeficiente de dilatação térmica muito baixo, visto que este mineral não sofre variações volumétricas contínuas durante a secagem nem durante a queima, embora sofra variação brusca a 573°C da transformação $\alpha \rightarrow \beta$. Os efeitos da adição de quartzo em uma massa cerâmica são os seguintes:

- reduz a plasticidade;
- diminui a retração linear (tanto de secagem como de queima);
- reduz o tempo de secagem e a resistência mecânica quando em excesso (tanto a seco como queimado);
- aumenta a refratariedade e o coeficiente de dilatação, dependendo do teor de SiO₂ das argilas utilizadas na confecção da massa.

Como pode-se perceber, o quartzo pode ser eficiente em casos de argilas muito plásticas (que tendem a esfoliar quando prensadas), que apresentem valores de retração linear muito elevados, que demorem muito tempo para secar e de baixo coeficiente de dilatação. Porém, é nocivo no caso de argilas pouco resistentes e com poucos elementos fundentes (como Na, K, Ca e Mg).

2.2.2.3- Feldspatos (e Feldspatóides):

Também possuem estrutura tridimensional, a exemplo do quartzo. Os feldspatos são divididos em dois grupos: o grupo dos feldspatos potássicos (cuja fórmula é KAlSi_3O_8 , compreendendo o ortoclásio, o microclínio, a sanidina e a adulária) e os plagioclásios, envolvendo a solução sólida entre albita e anortita. Ocorrem em rochas ígneas, sendo facilmente beneficiados de pegmatitos ácidos, sedimentos não consolidados (arcósios sobretudo), assim como podem ser minerais resistatos (em saprolitos). Os feldspatóides diferem dos feldspatos pela deficiência em sílica e ocorrem em rochas sieníticas. A nefelina é o feldspatóide mais abundante.

Os efeitos da adição de feldspato (ou feldspatóide) em uma massa cerâmica são os seguintes:

- aumenta o poder fundente (introdução de Na, K ou Ca na massa, dependendo do tipo de feldspato);
- diminui a porosidade (por formação de fase vítrea);
- reduz a plasticidade, a retração linear de queima e o tempo de secagem;
- aumentam a viscosidade (no caso do feldspato potássico);
- favorecem o desenvolvimento de bolhas (seja pela fusão progressiva de suas partículas ou pelas micas e argilominerais presentes nos feldspatos, que liberam OH^- , facilitando o surgimento das mesmas);
- dificultam a solubilidade dos gases (devido ao alto teor em Al).

Um problema grave apresentado pelos feldspatos são as suas limitações no beneficiamento. Em primeiro lugar, porque não existem técnicas economicamente viáveis para purificar os cristais de feldspatos de íons indesejáveis como Fe^{3+} , OH^- e seus compostos. Em segundo lugar, a solubilidade mútua dos grupos torna praticamente impossível a obtenção de feldspatos puramente sódicos, potássicos ou

cálcicos. Em terceiro lugar, para os fenômenos supracitados ocorrerem, a temperatura de queima deve ultrapassar os 1250°C, a menos que o teor de SiO₂ das argilas componentes da massa cerâmica permita a ocorrência de tais fenômenos.

Por razões econômicas, atualmente procura-se substituir os feldspatos e feldspatóides por filitos e basaltos, que possuem poder fundente similar e são muito mais baratos. No entanto, é fundamental caracterizar cuidadosamente tais materiais para depois aplicá-los com sucesso como aditivos cerâmicos, como atestam RIBEIRO *et al* (2000), GASPAR Jr. *et al* (2001) e MAIA & SALVETTI (2001).

2.2.2.4- Carbonatos:

Carbonatos são minerais que apresentam o ânion CO₃²⁻ em sua composição química. São principalmente de origem química e/ou bioquímica (originando-se de deposição em ambiente marinho) e, mais raramente, de origem ígnea (carbonatitos). Os mais utilizados na indústria cerâmica são a calcita (CaCO₃) e a dolomita (CaMg(CO₃)₂).

Os efeitos da adição de carbonatos em uma massa cerâmica queimada são:

- aumento do poder fundente (adição de Ca e Mg);
- diminuição do valor de retração linear e da expansão por umidade (adição do CO₂);
- aumento da resistência mecânica, desde que não esteja em teores excessivos e reaja com a sílica formando fases cristalinas estáveis como a wollastonita, gehlenita, anortita e diopsídio (este último se forma quando o MgO está presente simultaneamente com o CaO);
- diminuição da coloração vermelha da massa.

Um outro fator importante é a granulometria dos carbonatos, que deve ser sempre a mais fina possível (passante em peneira ABNT n° 270 ou mais).

Portanto, a adição de carbonatos é eficaz em casos de argilas com alta retração linear, expansão por umidade exagerada e baixo poder fundente; todavia, não deve ser utilizada no caso de argilas com alta absorção de água, pois a tendência natural do carbonato é aumentar a absorção de água ainda mais.

2.2.2.5- Talco:

Este filossilicato de magnésio (cuja fórmula é $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), origina-se principalmente por metamorfismo de baixo grau de rochas ricas em magnésio (como, por exemplo, dunitos) ou por passagem de fluidos a quente. Pode ter hábito placóide ou laminar.

Em uma massa cerâmica, a adição de talco provoca os seguintes efeitos:

- aumento da brancura;
- reduz o intervalo de queima e a expansão por umidade dos corpos queimados;
- aumenta o coeficiente de dilatação dos corpos queimados;
- a exemplo dos carbonatos, reduz a contração linear e aumenta a absorção de água.
- o talco de hábito placóide acarreta problemas na moagem.

Um sério problema que o talco apresenta é o seu alto teor em impurezas (clorita, tremolita, dolomita, matéria orgânica e pirita, particularmente), sendo que a matéria orgânica e a pirita são os piores, pois liberam gases durante a queima, favorecendo o surgimento de bolhas.

2.2.2.6- Rochas e Rejeitos Industriais como Aditivos:

Cada vez mais tem-se procurado utilizar rochas e particularmente rejeitos de mineração e industriais como aditivos cerâmicos, sendo que estudos de caracterização têm se tornado cada vez mais freqüentes.

SANTOS *et al* (1999a) misturou argilas tradicionalmente usadas para tijolos com resíduo industrial (lama de sulfato de bário) proveniente de uma indústria de processamento de celulose e papel. Concluiu que tal adição não altera significativamente as características cerâmicas do produto final, e que o teor de resíduo recomendado é em torno de 10%, para queimas a 900°C, sendo que nessas condições, o uso de tal resíduo pode contribuir para o decréscimo do custo de produção para as indústrias cerâmicas, uma vez que diminui e ajuda a poupar a matéria-prima essencial (argila).

SOBRINHO *et al* (1999) propõem a substituição da argamassa convencional (cimento+areia) por uma argamassa alternativa, constituída por cimento e o rejeito

proveniente da serragem de granitos, constituído principalmente por resíduos de rocha e polpa abrasiva utilizada durante o processo de serragem. Efetuou-se análise química, ensaios mineralógicos e análises de propriedades físicas e mecânicas. Os resultados obtidos comprovam a viabilidade da argamassa alternativa, porém, os autores frisam que os resultados ainda são de caráter preliminar e que são necessários estudos mais detalhados para uma conclusão final.

OLIVEIRA *et al* (2000) estudaram as propriedades de interesse cerâmico de três amostras de rejeitos de ardósia, procedentes de Minas Gerais. Os resultados obtidos indicaram que tal material pode ser empregado na fabricação de materiais cerâmicos, uma vez que desenvolvem propriedades adequadas aos produtos de cerâmica vermelha destinados à construção civil (tijolos, blocos, telhas) e revestimentos cerâmicos semi-porosos).

RIBEIRO *et al* (2000) caracterizaram filitos brancos da região de Itapeva (SP) para comprovar a eficácia dos mesmos como fundentes. Os resultados de análise química indicaram teores de K_2O variando entre 3,8% a 5,6%, o que justificaria seu uso para tal fim. Os minerais constatados foram caulinita, quartzo e argilominerais micáceos.

SOUZA *et al* (2000) comentou sobre a importância de se diversificar as matérias-primas cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes (SP), uma vez que a localização do referido pólo é estratégica, estando ele próximo de diversas ocorrências de matérias-primas de origem distinta.

GASPAR Jr. *et al* (2001) adicionaram filitos esverdeados do Grupo São Roque (SP) a diferentes níveis argilosos de uma jazida localizada dentro do Pólo de Santa Gertrudes, sendo estes filitos adicionados em três diferentes proporções: 5%, 10% e 15%. Os resultados obtidos indicaram que os valores de dilatação e a coloração do produto final melhoraram, porém, a absorção de água e a resistência mecânica sofreram uma piora.

MAIA & SALVETTI (2001) testaram, em escala industrial, a incorporação do resíduo de granulometria fina da extração do basalto (denominado *filler*), nas proporções de 10% e 20%, a determinada argila da Formação Ponta Grossa, no Estado do Paraná, utilizada amplamente para fabricação de tijolos extrudados. Analisou-se as seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade

aparente, massa específica aparente e módulo de ruptura à flexão. Concluiu-se que pode haver diminuição no tempo de secagem com a adição do *filler*, devido às suas características não plásticas, e redução das perdas por trincas na secagem e na queima. Porém, os autores recomendaram a adição de apenas 10% do *filler*, para que não haja uma piora significativa nas propriedades físicas e mecânicas do produto final.

MOTHÉ FILHO *et al* (2001) estudaram os efeitos da adição de rejeitos da indústria do granito e do mármore, especialmente no que diz respeito às propriedades térmicas e mecânicas, em argilas de Itaboraí (RJ), utilizadas para fabricação de corpos extrudados. Observou-se que corpos de prova aditivados com até 10% de ambos os rejeitos não apresentaram variações significativas nas propriedades mecânicas, em comparação com corpos de prova sem aditivos, e que estes aditivos propiciaram estabilidade térmica à argila estudada.

SOUZA (2001) caracterizou o folhelho negro pirobetuminoso da Formação Irati, na região de Rio Claro (SP), quanto a sua mineralogia, composição química e comportamento térmico, tendo como objetivo verificar a possibilidade de empregar tal folhelho na indústria de tijolos extrudados, como aditivo, a fim de se economizar energia e incrementar as propriedades físicas do produto final. No entanto, até o momento não foi efetuada nenhuma aditivação com este material.

2.3. O Processo Cerâmico:

2.3.1- Introdução:

O processo de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, via de regra, compreende quatro fases essenciais, a saber:

- Preparação das massas, podendo ser por via seca ou por via úmida;
- Conformação da peça, podendo ser por prensagem, extrusão ou colagem;
- Secagem, geralmente efetuada por ventiladores ou secadores;
- Queima, realizada nos fornos, sejam estes artesanais ou industriais.

Para o caso de revestimentos cerâmicos, ainda existe a fase de esmaltação da peça. A figura 7 exhibe o esquema do processamento de materiais cerâmicos. Cada fase será tratada detalhadamente a seguir.

2.3.2- Preparação da Massa:

O produto cerâmico pode derivar de uma única matéria prima ou mais freqüentemente de uma mescla de várias matérias primas, formando o que se denomina de massa cerâmica.

As matérias primas tradicionais para a indústria cerâmica já foram relatadas no capítulo 2.2. Em geral, segundo BARBA *et al* (1997), a argila ou a massa cerâmica é considerada ideal quando são cumpridas as seguintes condições:

- A relação de materiais plásticos (argilominerais sobretudo)/materiais não plásticos (quartzo, feldspato, etc.) deve ser tal que confira à massa cerâmica a plasticidade necessária para realizar uma moldagem adequada e uma resistência mecânica a cru e a seco suficientemente alta;
- No caso de via úmida, a massa deve ser facilmente defloculável;
- A argila ou a massa cerâmica deve possuir mineralogia e composição química adequadas para que as transformações físico-químicas que ocorrem durante a queima confirmem ao produto final as características desejadas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica, porosidade, entre outras).

A etapa de preparação da matéria prima é constituída normalmente por um processo de britagem (cominuição dos grãos mais grossos) e posterior moagem.

A moagem é uma fase do processamento extremamente importante, pois visa aumentar a reatividade entre os materiais e diminuir a influência das impurezas presentes nas matérias primas. Existem vários tipos de equipamentos para se efetuar a moagem, como o moinho de cruzeta (utilizado para processos por via seca), moinho pendular e o moinho de bolas (utilizados para processos por via úmida). A granulometria de uma massa cerâmica (SEGURA, 1995) para prensagem tem grande importância no comportamento desta, tanto no processo de conformação da peça (prensagem) como na secagem, influenciando também nas propriedades do produto acabado (contração linear, porosidade, resistência mecânica). Uma boa distribuição de tamanhos de partículas, ou seja, tamanhos grandes, médios e pequenos significará um maior contato destas partículas quando prensados, diminuindo os espaços vazios, conseguindo maior compactação e diminuição da absorção de água após queima.

A preparação de uma massa cerâmica pode ser efetuada por via seca ou por via úmida.

O sistema por via seca destaca-se pelas seguintes vantagens:

- Exige menor investimento em equipamentos;
- Os custos de produção são relativamente baixos, tanto de mão-de-obra como de manutenção;
- Possui alta capacidade e rapidez na produção;
- É adequada quando se utiliza uma argila ou argilas, sem aditivos;
- O espaço físico das instalações é relativamente reduzido.

Porém, o sistema por via seca apresenta as seguintes desvantagens:

- Devido à grande quantidade de finos, ocorrem dificuldades na compactação e as prensas têm que apresentar uma boa capacidade de desareação;
- Apresenta tendência à esfoliação (laminação) e dificuldade para secar, devido à quantidade de finos na massa;
- Tendência à formação de coração negro na queima;
- Quase toda a matéria orgânica incorpora-se à massa;
- No caso de mistura de argilas, esta não se realiza de maneira completa;
- Sais solúveis provocam diferença de tonalidade no produto final;
- As alternativas de correção são poucas e as margens de solução são mínimas.

Para o sistema por via úmida, as vantagens são as seguintes:

- Permite uma moagem mais eficaz;
- A mistura das matérias primas, devido à presença da água, é mais homogênea;
- Admite aditivos naturais e sintéticos, que melhoram a qualidade do produto final.

Devido a este fato, os produtos cerâmicos com utilizações mais nobres são geralmente confeccionados por via úmida;

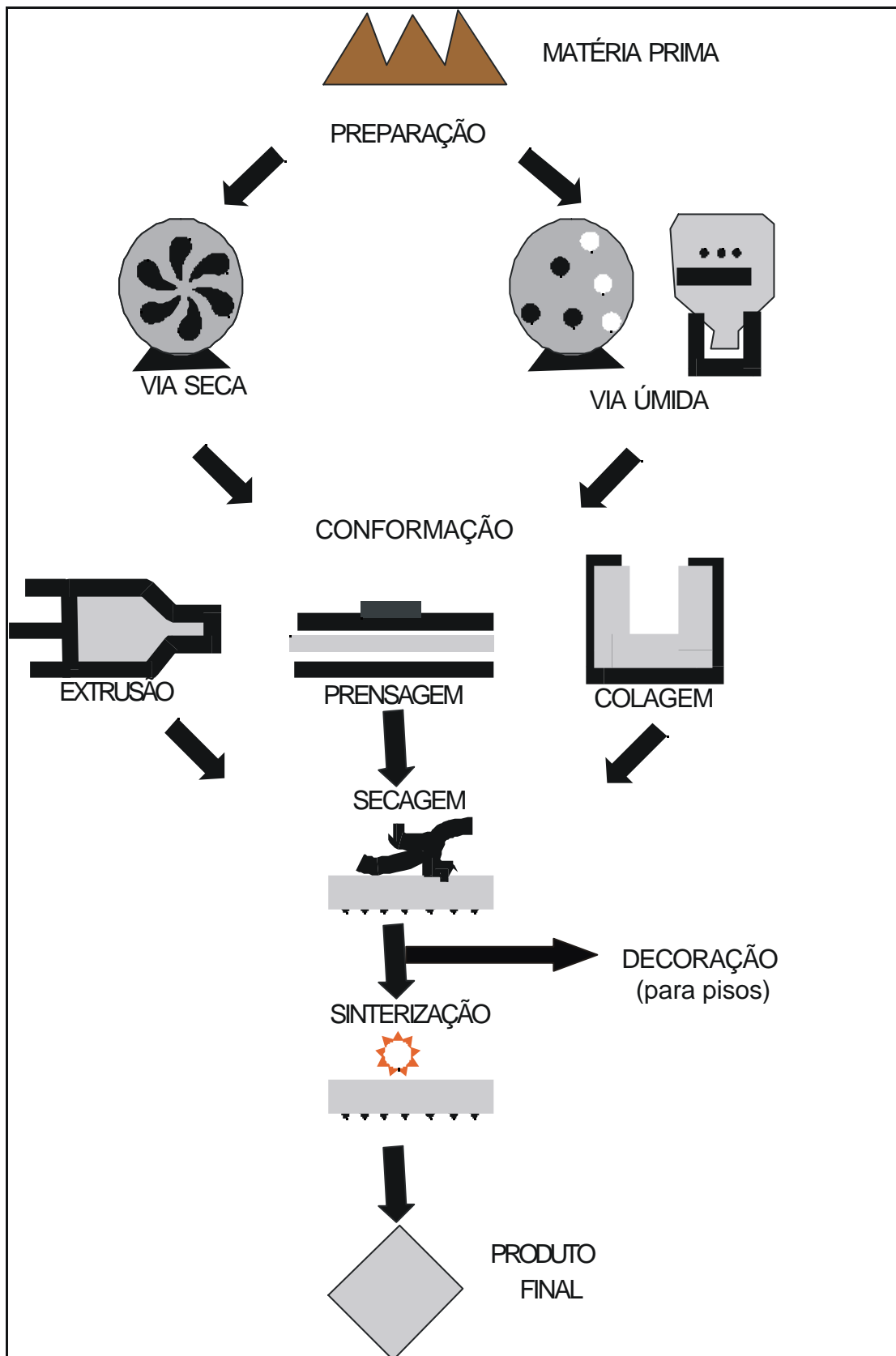


Figura 7: Esquema do processo cerâmico (modf. de BARBA *et al*, 1997).

- A tonalidade é geralmente homogênea;

Contudo, as desvantagens para o sistema por via úmida são:

- Os custos de produção, o investimento em equipamentos e com mão-de-obra são elevados;
- O espaço físico das instalações é maior que para os casos por via seca;
- Devem ser utilizados defloculantes para evitar a agregação de partículas, e obviamente o custo aumenta;
- As misturas são mais complexas do que para os casos por via seca, apesar de a homogeneidade ser melhor aqui.

No Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, a grande maioria das indústrias cerâmicas operam pelo sistema por via seca, embora já existam esforços para a instalação de indústrias operando pelo sistema por via úmida.

Uma vez preparada a massa cerâmica, esta encontra-se pronta para a próxima fase do processo cerâmico, a conformação.

2.3.3- Conformação:

Como o próprio nome diz, tal fase tem por objetivo dar forma ao produto cerâmico, com as dimensões desejadas. Pode-se visualizar na figura 7 que a conformação pode se dar por prensagem, extrusão ou colagem.

A conformação por prensagem é utilizada para a confecção de pisos (pisos) cerâmicos. Nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, que trabalham quase sempre com o processo por via seca, as etapas de conformação são as seguintes:

- Verifica-se previamente a umidade da massa cerâmica a ser conformada, que deve estar entre 7,5% a 10%, aproximadamente; caso seja maior, deve-se deixar a massa cerâmica secar até a umidade desejada; caso seja menor, deve-se umedecê-la até o intervalo desejado, utilizando-se de uma galga para tal fim.
- Após realizada tal etapa, deve-se peneirar a massa com peneira ABNT n° 30 e, por fim, ocorre a prensagem propriamente dita, utilizando-se de prensa manual ou mecânica, procurando sempre manter constante a densidade aparente a cru das peças.

Para pisos preparados por via úmida, o procedimento é o seguinte:

- A massa cerâmica é misturada dentro do moinho com água para facilitar a operação de homogeneização, além do defloculante (geralmente silicato de sódio). Tal mistura de argilas, aditivos, água e defloculante é denominada barbotina;
- Após obtida a granulometria desejada, calculada através do tempo em que a barbotina deve permanecer no moinho, esta é peneirada e submetida a análise granulométrica, tendo por finalidade avaliar a distribuição de tamanhos de grânulos do material;
- Após o peneiramento e a análise granulométrica, a barbotina é desumidificada mediante o processo de secagem por um equipamento chamado *spray dryer*, que promove a secagem quase que instantânea da barbotina. O resultado de tal método de secagem é o pó atomizado, que consiste de grânulos de forma esférica e ocos com umidade controlada (5 a 7%). Após esta etapa, o pó atomizado está pronto para a prensagem.

A conformação por extrusão é utilizada para a confecção de tijolos furados, blocos, manilhas e telhas. A massa cerâmica, depois de corrigido seu teor de umidade, é transportada para um equipamento denominado maromba, que extruda a massa de acordo com a boquilha utilizada. Depois de extrudada, a massa será seccionada por cortadores nas dimensões desejadas, a fim de se obter as peças individuais. A maioria das marombas possui câmara de vácuo para desareação do material, pois a presença de bolhas pode provocar trincas na peça.

A conformação por colagem pode ser utilizada apenas no sistema por via úmida, pois se baseia na retirada lenta de água da barbotina com a conseqüente formação de uma parede ou torta no contato com a superfície filtrante. A barbotina é introduzida em um molde de gesso, que absorve a água por capilaridade, enquanto que as partículas sólidas vão se acomodando contra a superfície do molde, formando a parede da peça. Depois da desidratação, a peça se contrai, solta-se do molde quando é submetida ao acabamento e à queima. Por esta razão, a peça formada terá uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso. É empregada sobretudo na confecção de louça sanitária, pois as formas arredondadas de vasos sanitários, pias, entre outros, exigem este processo de conformação.

2.3.4- Secagem:

O processo de conformação de peças cerâmicas exige que a massa esteja relativamente úmida, caso contrário, não seria possível conformá-las. E não se pode introduzir as peças cerâmicas recém-conformadas diretamente no forno, pois as elevadas temperaturas provocariam a evaporação da água contida nas peças a uma alta pressão, o que acarretaria quebra e explosão das mesmas. Devido a este fator, toda a água usada na fase de conformação deve ser retirada antes da queima das peças.

Como nas temperaturas usuais de secagem o ar consegue absorver uma quantidade limitada de água antes de atingir a saturação, utilizam-se ventiladores para movimentar constantemente o ar que circunda a peça a ser seca. Aumentando-se a velocidade de circulação do ar sem alterar sua umidade relativa e temperatura, aumenta-se a velocidade de evaporação. Portanto, durante a secagem, deve-se sempre levar em consideração três fatores: temperatura do ar, umidade relativa e fluxo de ar.

Também é comum utilizar-se de secadores para realizar esta operação. Em escala de laboratório, freqüentemente são empregadas estufas, dentro das quais as peças são acondicionadas durante 24 horas, à temperatura de 110°C. Porém, em escala industrial, o mais freqüente é utilizar-se de secadores contínuos, do tipo túnel (se o processo de queima também for contínuo). Ao longo do túnel existem zonas de temperatura e umidade constantes. As peças são montadas sobre carros móveis que atravessam toda a extensão do secador, passando pelas diferentes zonas e seguindo depois para o forno túnel.

Nos casos em que o processo de queima não é contínuo (em especial para cerâmica estrutural), as peças não sofrem qualquer tipo de operação de secagem; simplesmente estas são acondicionadas em um ambiente adequado, com temperatura, umidade e fluxo de ar sendo devidamente controlados.

2.3.5- Queima:

É a fase mais importante do processamento cerâmico, pois é aqui que ocorrem as transformações físico-químicas que conferem ao produto final as características adequadas para sua utilização. No entanto, esta etapa difere consideravelmente em função do produto que se deseja obter.

GONÇALVES (2000) estipula que a queima não implica simplesmente em expor as peças cerâmicas a uma determinada temperatura, pois tão importante quanto esta, é a velocidade do pré-aquecimento nas diferentes etapas, do resfriamento e o tempo de permanência máxima no forno. Portanto, queima é o aquecimento de acordo com um plano pré-estabelecido das peças cruas moldadas, seguido de um resfriamento segundo um plano igualmente estabelecido. A este plano chamamos ciclo de queima. No ciclo de queima, pode-se observar três faixas distintas:

- Pré-aquecimento: Compreende duas fases: uma primeira fase na qual completa-se a operação de secagem, eliminando os restos de umidade, até 200°C. A segunda fase iria dos 400°C até os 800°C, onde se elimina a água de constituição. Ainda nesta fase ocorre a transformação do quartzo (de α para β) a 573°C, onde ocorre aumento de volume, e decomposição dos carbonatos, a partir dos 700°C (para a dolomita) e 800°C (para a calcita).
- Queima: É nesta etapa que se realiza o processo completo, onde se produzem as transformações desejadas. Inicia-se a partir de 800°C a 900°C e vai até a temperatura máxima de queima desejada.
- Resfriamento: Inicia-se quando finaliza o aporte de calor gerado pelo forno. Durante esta fase grande parte da fase vítrea se forma, aumentando a viscosidade. O resfriamento brusco está limitado pela transformação polimórfica do quartzo. Ao redor de sua transformação deve-se esfriar muito lentamente para evitar variações bruscas de volume e o conseqüente surgimento de tensões na peça. Devido a este fator, o ciclo de queima compreende três zonas de resfriamento: primeira zona de resfriamento rápido, onde ocorre queda brusca da temperatura até aproximadamente 600°C; zona de resfriamento lento, que vai dos 600°C até os 500°C; e zona final de resfriamento rápido, dos 500°C até a temperatura ambiente.

O quadro II exhibe as transformações físicas e químicas ocorridas durante a queima.

Segundo BARBA *et al* (1997), existem duas classificações distintas em relação à operação de queima. A primeira estaria relacionada à duração da queima e, de acordo com esta classificação, a queima pode ser classificada em:

- lenta: quando as peças são submetidas ao ciclo de queima por tempo prolongado (algumas horas, por exemplo). É a queima típica para cerâmica estrutural (tijolos e telhas), quando as peças permanecem, em média, 16 horas no forno. Este tipo de queima apresenta a vantagem da massa cerâmica permitir um teor maior de matéria orgânica e impurezas, porém, a produtividade fica muito limitada;
- rápida: quando as peças são submetidas ao ciclo de queima por um curto espaço de tempo (de trinta a cinquenta minutos, por exemplo). É a queima típica para pisos cerâmicos. A produtividade aumenta sensivelmente, porém, devido ao choque térmico provocado pela curta exposição ao forno a uma temperatura muito elevada (acima de 1000°C), a massa cerâmica não pode conter um teor excessivo de matéria orgânica. Segundo BARBA *et al* 1997), o conteúdo de matéria orgânica, expressada em carbono, não pode ser superior a 0,2% em peso, em especial para o processo por via seca, onde a mistura de matérias-primas é menos eficaz. Este processo é utilizado por praticamente todas as indústrias cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes, onde as peças ficam, em média, 40 minutos no forno.

A outra classificação está relacionada com a esmaltação da peça, sendo, portanto, aplicável apenas para revestimentos cerâmicos e telhas. Assim, pode-se dividir a queima dos revestimentos cerâmicos em:

- monoqueima: significa que o esmalte está sendo queimado simultaneamente com o suporte, ou seja, a peça propriamente dita. Neste processo podem existir interações entre as desgaseificações que o suporte sofre durante a queima e a capa de esmalte fundida. Por esta razão, deve-se utilizar preferencialmente massas com uma baixa proporção de compostos que liberam gases, assim como baixo conteúdo de matéria orgânica. É o tipo de queima comum no pólo cerâmico de Santa Gertrudes.

Quadro II: Transformações durante a queima em função da temperatura (Fonte: GONÇALVES, 2000).

Temperatura	Transformação durante o ciclo de queima
-------------	---

Até 150°C	Eliminação de água livre
150°C-200°C	Eliminação de água ligada; Decomposição de alguns hidróxidos de ferro
350°C-650°C	Eliminação da água de constituição
400°C-600°C	Combustão das substâncias orgânicas
573°C	Transformação do quartzo- α →quartzo- β
700°C-800°C	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro
800°C-900°C	Decomposição dos carbonatos Oxidação do carbono
1000°C	Início da fusão da massa com CaO e FeO com formação de silicatos
1060°C-1100°C	Início da fusão dos feldspatos e formação de silicatos e aluminossilicatos
Até 1200°C	Segue formação de vidro com redução de tamanho e de porosidade

- biqueima: significa que o esmalte não é queimado simultaneamente com o suporte, mas após este. Devido a esta razão, admite um teor mais alto de materiais com potencial de decomposição, porém, existem duas operações de queima, o que eleva os custos de produção.

Pode-se também classificar os fornos cerâmicos, de acordo com o modo de funcionamento (intermitente ou contínuo), atmosfera do forno (oxidante ou redutora), combustível utilizado (a lenha, a carvão, a óleo, a gás, elétrico) e forma (redondo, retangular, circular, túnel).

Quanto ao modo de funcionamento, o forno é considerado intermitente quando a câmara é inteiramente aquecida e esfriada de acordo com o ciclo de queima de cada classe de produto cerâmico. O contínuo, por sua vez, mantém continuamente zonas específicas de temperatura enquanto as peças caminham através destas zonas, a fim de cumprir um ciclo de queima pré-fixado. O primeiro tipo é mais utilizado para cerâmica estrutural, ao passo que o segundo é utilizado pelas grandes indústrias de revestimentos, que produzem em série e em grandes quantidades, como é o caso das indústrias do pólo de Santa Gertrudes.

Quanto à atmosfera do forno, esta é considerada de vital importância nas características apresentadas pelo produto final. Esta é considerada oxidante quando há oxigênio em excesso, de modo que o corpo cerâmico pode absorvê-lo. No caso de

atmosfera redutora, o teor de oxigênio é reduzido no interior do forno e o oxigênio migra do corpo cerâmico para a atmosfera. O efeito do teor de oxigênio é o seguinte: nas condições oxidantes, o produto cerâmico absorve oxigênio, de modo que os materiais carbônicos se queimam e os sais contidos na peça transformam-se em óxidos. Sob condições redutoras, elementos com íons de valência variável (como é o caso do ferro e do manganês, por exemplo) passam para a condição de menor valência, ocasionando modificações ópticas e elétricas.

Quanto ao combustível utilizado, os fornos mais rudimentares operam a lenha ou a carvão (como é o caso da maior parte das olarias de tijolos furados), ao passo que as grandes indústrias de pisos operam geralmente com o forno elétrico ou a óleo (como é o caso do pólo cerâmico de Santa Gertrudes).

Quanto à forma, os fornos mais rudimentares geralmente são redondos, retangulares ou circulares. Os fornos a túnel são os mais sofisticados e os mais utilizados pelas grandes indústrias de revestimentos. São sempre fornos contínuos, com patamares de aquecimento e resfriamento diferenciados.

Efetuada a queima, o produto cerâmico está pronto para ser consumido.

3. METODOLOGIA:

A metodologia consistiu de:

- consulta bibliográfica;
- coleta de amostras;
- análise mineralógica das rochas coletadas no campo através de Difractometria de Raios X;
- análise química das rochas coletadas, através da Fluorescência por Raios X, Análise do teor de Carbono Orgânico e determinação do teor de CaO+MgO e CO₂ dos carbonatos por calcímetro;
- análise térmica, através de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termo Gravimétrica (ATG);
- ensaios de separação das rochas calcárias/dolomíticas e dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Irati (por flotação, separação magnética e

separação mecânica com sazonalidade prévia) seguida pela caracterização mineralógica (por meio de DRX) dos produtos considerados mais promissores e química (por meio de calcímetro) dos produtos da separação;

- análise da qualidade dos calcários/dolomitos para utilização como corretivo de solo;
- ensaios tecnológicos cerâmicos de argilas da região do Pólo de Santa Gertrudes aditivadas com o dolomito e com o folhelho, onde confeccionou-se pisos e peças de monoporosa para utilização como azulejo, no caso das amostras aditivadas com o dolomito, e tijolos de cerâmica estrutural, no caso das amostras aditivadas com o folhelho;
- identificação das fases minerais presentes nos corpos de prova queimados, através de Difração de Raios-X e de análise de lâmina delgada (esta última efetuada apenas para amostras aditivadas com dolomito).

A consulta bibliográfica da parte geológica já foi descrita no capítulo 2, e a correspondente à metodologia será descrita no item adequado (por exemplo, bibliografia a respeito de análises térmicas será apresentada no item “Análises Térmicas”).

3.1- Coleta de Amostras:

Coletou-se inicialmente amostras de bancos de rocha carbonática e de folhelho pirobotuminoso puro, bem como intercalações rítmicas rocha carbonática/folhelho, que vêm a ser o rejeito das lavras de calcário (nome comercial) e o principal objeto de estudo do projeto em questão. Como área-piloto, escolheu-se a jazida Partezani (foto 1), localizada no município de Rio Claro (figura 8), pela sua grande extensão e pela grande quantidade de rejeito empilhada na mesma. A amostragem foi feita na forma de calha, e não de forma pontual, para se obter o máximo possível de representatividade nas análises laboratoriais.

A frente de lavra possui aproximadamente 22m de altura, e pode-se distinguir nesta dois grandes níveis: o nível de rocha carbonática explorado comercialmente e as intercalações rítmicas de rocha carbonática e folhelho (não ocorrem aqui o nível de folhelho cinzento correlato ao Membro Taquaral nem o nível de calcário silicoso de topo

descrito por SOUZA (1999), devido ao fato de estes dois níveis não possuírem expressão regional comparável aos outros dois já citados).

A base da frente de lavra é composta unicamente por um banco de rocha carbonática acinzentada, finamente laminada (foto 2), com concreções silicosas (as chamadas “bonecas de sílex”) em abundância. A espessura média do banco é aproximadamente 3m. Este banco é explorado comercialmente como corretivo de acidez de solos.

A porção intermediária da frente de lavra é constituída por intercalações centimétricas a decimétricas de rocha carbonática cizenta, similar ao da bancada descrita acima e de folhelho negro piritoso pirobetuminoso. Todo o pacote apresenta uma espessura média de 15m (foto 3). Este pacote vem a ser o rejeito da lavra de calcário, e está sendo empilhado na jazida indefinidamente, sendo utilizado apenas para recompor a paisagem.

O topo da frente de lavra é constituído pelas argilas róseas a cinzentas da Formação Corumbataí; a espessura do pacote de argilas é muito variável, mas a espessura média é de 4m.

Um perfil esquemático da frente de lavra da jazida Partezani está representado na figura 9.

Coletou-se três tipos de amostras: amostras constituídas de rocha carbonática pura, amostras contendo intercalações rocha carbonática/folhelho e amostras constituídas de folhelho puro.

Após a coleta das rochas da Formação Irati, escolheu-se inicialmente uma argila da Formação Corumbataí aflorante na região, porém, devidamente beneficiada por uma indústria cerâmica (que solicitou não ser identificada), que foi denominada Argila X. Após os ensaios tecnológicos cerâmicos em que se empregou a referida argila, verificou-se que a mesma possuía características muito fundentes, e optou-se por coletar outra argila, de características refratárias. Foi escolhida a jazida Estrela D’Alva, localizada próxima à rodovia SP-127 (figura 8) e coletou-se o



Foto1: Visão panorâmica da jazida Partezani.



Foto 2: Banco de calcário explorado comercialmente.



Foto 3: Pacote da intercalação calcário/folhelho negro pirobotuminoso (que constitui o rejeito da lavra).

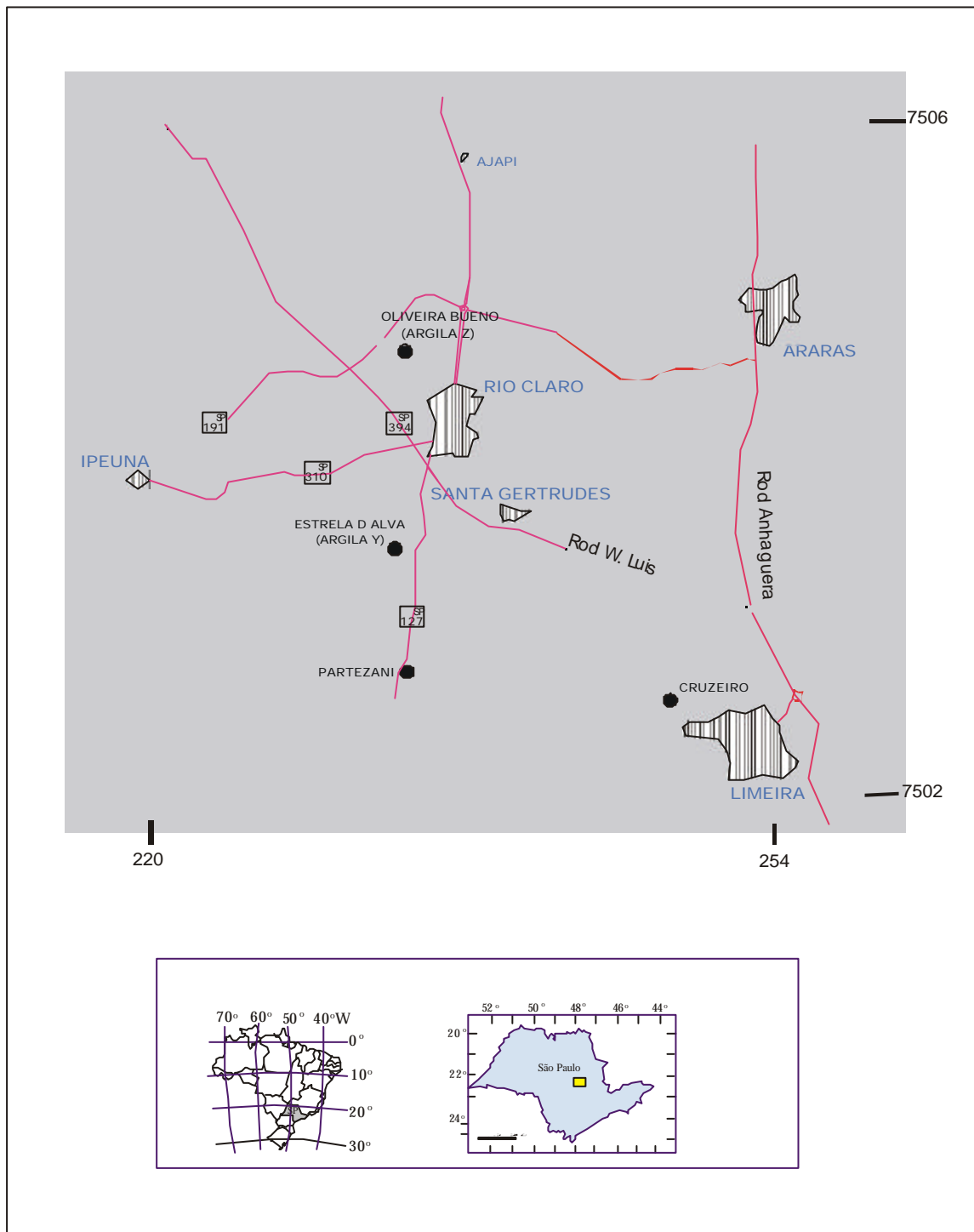


Figura 8: Mapa de localização das amostras coletadas.

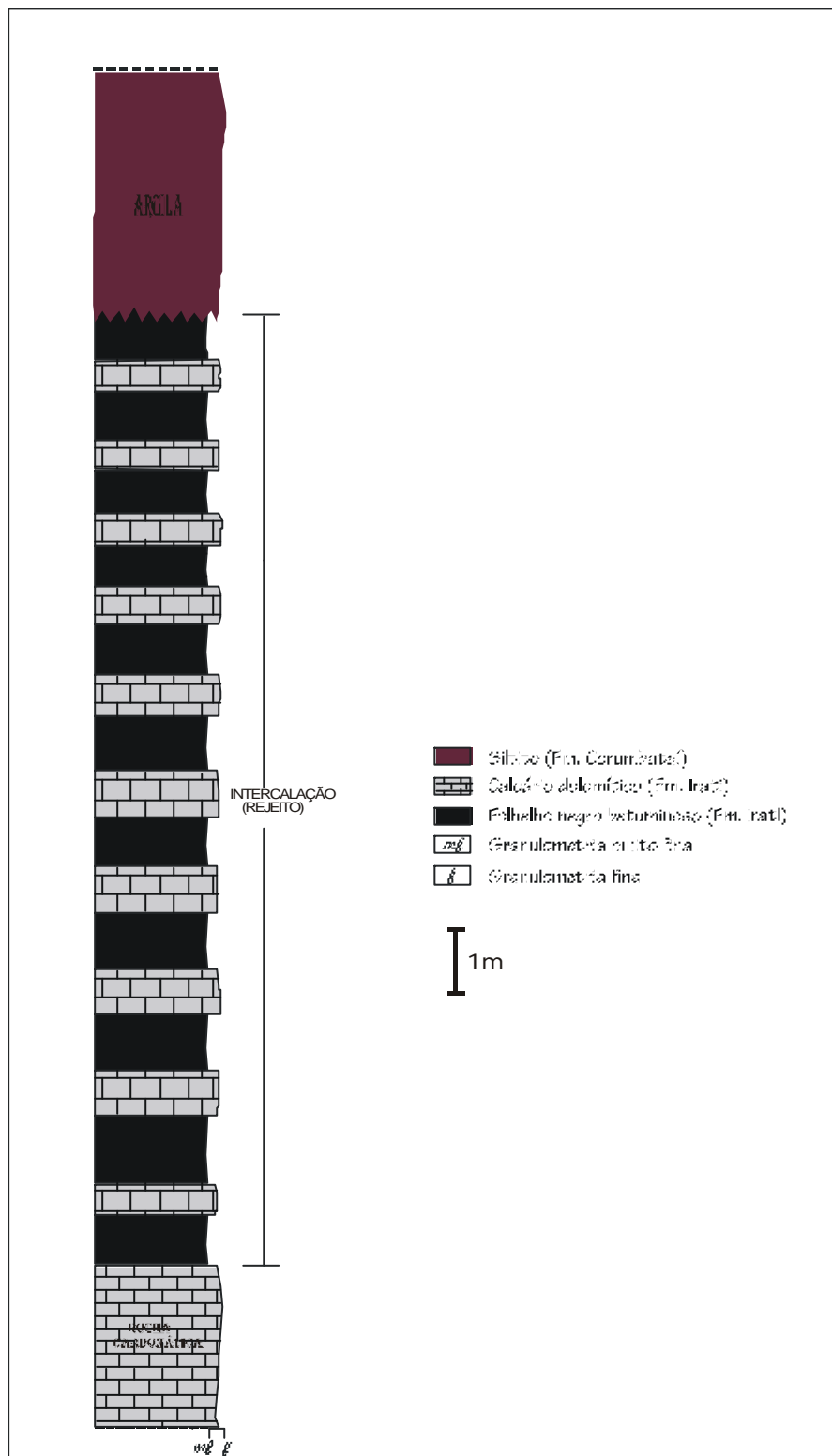


Figura 9: Perfil esquemático da jazida Partezani, onde a base é constituída pelo banco de rocha carbonática explorada comercialmente, a porção intermediária pelas

intercalações rítmicas de rocha carbonática e folhelho (rejeito da lavra) e o topo pelas argilas da Formação Corumbataí. Escala vertical=1:100.

nível basal da referida jazida, de coloração amarelada e aspecto maciço (foto 4), sendo denominada Argila Y. Para os ensaios tecnológicos cerâmicos para blocos cerâmicos estruturais (tijolos), coletou-se um nível argiloso de uma jazida tradicionalmente utilizada por uma olaria, conhecida por jazida Oliveira Bueno (figura 8), localizada próximo ao distrito de Jacutinga. Coletou-se o nível argiloso superior, de coloração avermelhada e aspecto fraturado (foto 5), e denominou-se este nível argiloso de Argila Z.

Todas as amostras foram caracterizadas sob o ponto de vista mineralógico, químico e térmico após a coleta.

3.2- Análise Mineralógica:

A análise mineralógica consistiu na Difractometria por Raios X (DRX) e também nas análises térmicas de ATD e ATG, que serão detalhadas separadamente. A DRX é recomendável para se identificar os minerais e sobretudo os argilominerais com boa margem de segurança a partir de uma determinada concentração que depende da capacidade de difração de cada mineral.

3.2.1- Bibliografia Consultada:

Para as análises de DRX, consultou-se: KLUG & ALEXANDER (1974), UNIVERSIDADE LOUIS PASTEUR (1978), BRINDLEY & BROWN (1980), JCPDS (1980), FORMOSO *et al* (1984), MOORE & REYNOLDS Jr. (1989), SANTOS (1989) e BARBA *et al* (1997).

3.2.2.- Descrição da Metodologia Utilizada:

Quase todas as amostras coletadas foram submetidas a esta análise (ou seja, a rocha carbonática pura, a intercalação, o folhelho puro e algumas amostras de produtos da separação do rejeito da lavra), além das amostras de referência, ou seja,

a Argila X, a Argila Y e a Argila Z (todas são argilas da Formação Corumbataí, porém, cada uma delas com características diferentes). Efetuou-se análises de



Foto 4: Aspecto do nível argiloso onde se coletou a Argila Y.



Foto 5: Aspecto do nível argiloso onde se coletou a Argila Z.

amostra total e análise da fração argila da amostra (para os produtos da separação, não foi realizada a análise da fração argila). No primeiro caso, a amostra foi inicialmente britada, depois moída a uma granulometria passante em peneira ABNT 200, logo após foi quarteada e então confeccionou-se uma pastilha compatível ao difratômetro utilizado, a fim de se identificar os minerais que ocorrem na amostra identificáveis por este método. Porém, os argilominerais requerem cuidados especiais para serem identificados; por isto também realizou-se a análise da fração argila, que consiste em retirar apenas as partículas em suspensão em uma solução aquosa por meio de decantação em proveta. O tempo necessário para decantação é obtido através de cálculos, empregando-se a Lei de Stokes. Como os carbonatos e a matéria orgânica dificultam a extração da fração argila, impedindo a suspensão das partículas argilosas, foi necessário tratar as amostras com HCl concentrado, gota a gota, para eliminação dos carbonatos, e também com H₂O₂ 110 vol. e a 70°C, para eliminação da matéria orgânica. Logo após a obtenção da fração argila, foram confeccionadas três lâminas, que posteriormente foram analisadas de forma diferenciada: pastilha natural (sem tratamento prévio algum), pastilha glicolada (submetida aos vapores do etilenoglicol durante 24h para identificação dos argilominerais expansivos) e pastilha aquecida (submetida a um calor de 500°C durante 4 horas para identificação de caulinita e illita). O difratômetro utilizado foi o SIEMENS D5000, pertencente ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP, e as curvas de difração foram obtidas através do *software* EVA 2.0.

3.3- Análise Química:

Realizou-se três modalidades de análise química: a Fluorescência dos elementos maiores por Raios X (FRX), a análise de Carbono Orgânico e a análise do teor de CaO+MgO na forma de CaO e CO₂ por meio do calcímetro (esta última utilizada apenas para os produtos da separação carbonatos/folhelho). A função da FRX é determinar a composição dos elementos maiores, complementado pelo teor de

voláteis (a chamada perda ao fogo ou LOI), que é obtido por gravimetria, sendo que os elementos sempre são calculados na forma de óxidos e expressos em porcentagem. A análise do Teor de Carbono Orgânico é simples e visa mensurar o teor de matéria orgânica da amostra. O calcímetro foi utilizado para verificar se a separação do carbonato e do folhelho, constituintes do rejeito da lavra de calcário, foi eficaz.

Pode-se considerar a análise da determinação da viabilidade dos carbonatos como corretivo agrícola como uma modalidade de análise química, porém, esta será descrita separadamente.

3.3.1- Bibliografia Consultada:

Para as análises químicas, foram consultados: GRIMSHAW (1977), UNIVERSIDADE LOUIS PASTEUR (1978), FORMOSO *et al* (1984), SANTOS (1989) e LACHANCE & CLAISSE (1995).

3.3.2- Descrição da Metodologia Utilizada:

Para a análise por Espectrometria de FRX, confeccionou-se uma pastilha para cada tipo de amostra coletada, além das argilas X, Y e Z. As pastilhas foram inicialmente impregnadas por uma resina e logo após prensadas em equipamento apropriado. Depois de confeccionadas, as pastilhas foram submetidas ao Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PHILIPS modelo PW2400.

Para se calcular o teor de voláteis da amostra seca (Perda ao Fogo), pesou-se 1g de amostra e levou-se a mesma para uma estufa a 110°C durante 24h e posteriormente a uma mufla a 1000°C durante 4h. Após a secagem, a amostra foi pesada novamente e desta forma a Perda ao Fogo da amostra seca foi obtida através de cálculos de comparação entre o peso seco inicial e o peso final da amostra.

Para se calcular o Teor de Carbono Orgânico, foi empregado o método de Walkley-Black, descrito detalhadamente *in* INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTIN CODAZZI (1973).

A determinação do teor de CaO+MgO e de CO₂ em uma amostra através do calcímetro é extremamente simples, porém eficiente. Deve-se, no entanto, sempre ter

em mente que a quantidade de CaO e de MgO, bem como a de CO₂ determinada através desta técnica refere-se apenas aos carbonatos.

O calcímetro consiste de um tubo de vidro graduado na parte inferior com duas aberturas, duas peças de vidro (sendo uma delas um recipiente usado para acondicionar o HCl e a outra um fino tubo usado para o escoamento da água empurrada pelo CO₂) que são acopladas às aberturas do tubo e um suporte de madeira, além de uma cápsula de vidro e uma pinça como acessórios (foto 6). Inicialmente, a amostra é pesada (para amostras calcárias, utiliza-se aproximadamente 0,3g; para argilas para fins cerâmicos, 1g; para os folhelhos, 0,6g), e logo após acondicionada na cápsula de vidro. Completa-se o tubo graduado com água deionizada até a marca de 100ml, insere-se o recipiente contendo a amostra no interior do tubo com o auxílio da pinça e acopla-se as peças de vidro nas aberturas do tubo, sendo que a peça acoplada na abertura superior deve conter HCl a 5M. Por intermédio de uma torneira existente na peça superior, pinga-se HCl a gotas, de maneira que a reação de descarbonatação ocorra e o CO₂ liberado pela reação empurre a coluna d'água, fazendo com que o volume de água equivalente ao CO₂ liberado escoe pela peça acoplada à abertura inferior do tubo. Quando a reação de descarbonatação termina, anota-se o volume de água deslocado pelo CO₂. Com o volume de água deslocada (que é equivalente ao volume de CO₂ liberado pela reação) e o peso da amostra, é possível calcular o teor de CaO+MgO na forma de CaO, assim como o teor de CO₂ em porcentagem (ver quadro III). Como a referida tabela foi idealizada para amostras com peso de 1g, e este peso é demasiadamente alto para amostras carbonáticas, corrige-se o volume de água lido no calcímetro multiplicando-se este valor pelo peso da amostra analisada. O resultado obtido é o volume que deve ser lido no quadro III, e o teor de CaO+MgO correspondente é o teor (na forma de CaO) da amostra em porcentagem.

Para se determinar o teor de CO₂ da amostra, utiliza-se a fórmula:

$$\%[\text{CO}_2]=0,1964 \times (\text{V}/\text{P}),$$

onde P é o peso da amostra (em g) e V o volume de CO₂ (em ml) lido no calcímetro.

Todas as modalidades de análise química foram realizadas nos laboratórios do DPM-IGCE/UNESP.

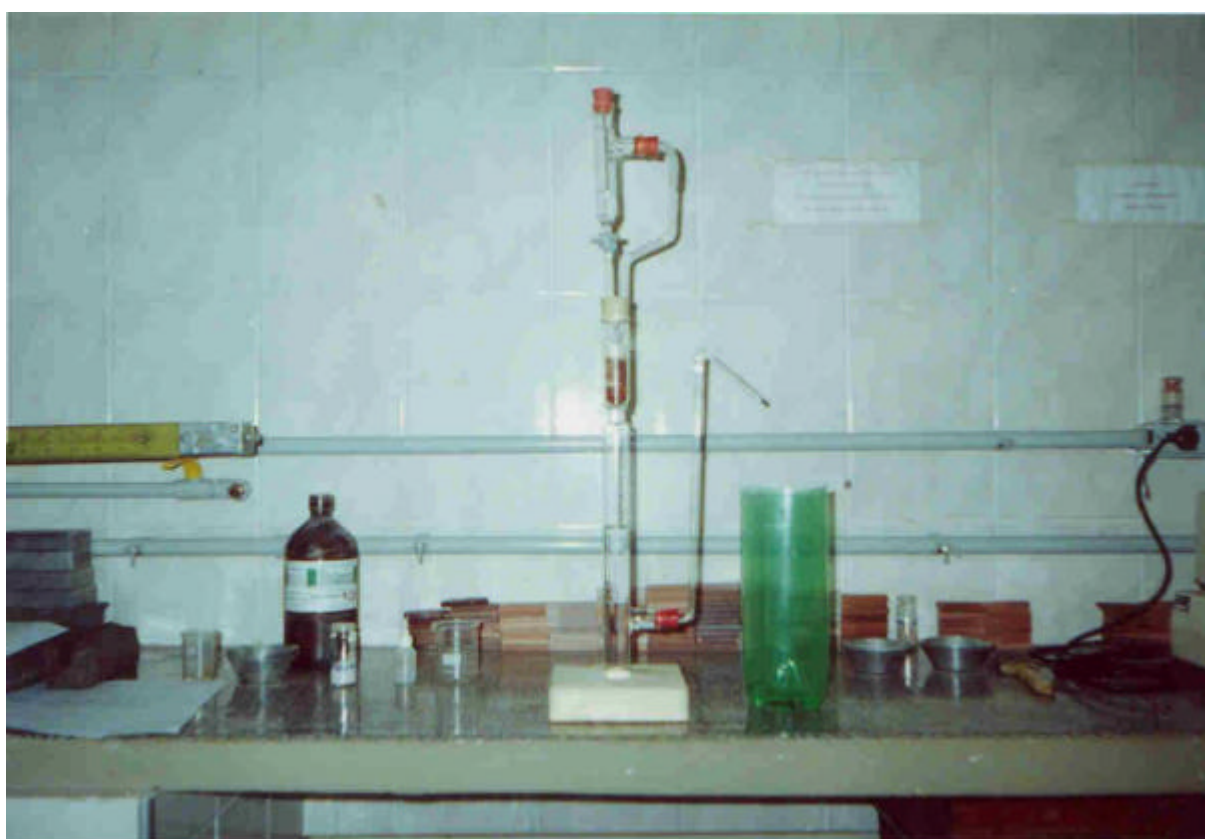


Foto 6: Calcímetro montado com o tubo de vidro graduado, suporte de madeira e as peças de vidro acopladas ao tubo.

T=26 C

Volume(ml)	%CaO+MgO
40	8,86
41	9,08
42	9,30
43	9,52
44	9,74
45	9,97
46	10,19
47	10,41
48	10,63
49	10,85
50	11,07
51	11,30
52	11,52
53	11,74
54	11,96
55	12,18
56	12,40
57	12,62
58	12,85
59	13,07
60	13,29
61	13,51
62	13,73
63	13,95
64	14,17
65	14,40
66	14,62
67	14,84
68	15,06
69	15,28
70	15,50
71	15,72
72	15,95
73	16,17
74	16,39
75	16,61
76	16,83
77	17,05
78	17,27
79	17,50
80	17,72
81	17,94
82	18,16
83	18,38
84	18,60
85	18,83

T=26,5 C

Volume(ml)	%CaO+MgO
40	8,84
41	9,07
42	9,29
43	9,51
44	9,73
45	9,95
46	10,17
47	10,39
48	10,61
49	10,83
50	11,06
51	11,28
52	11,50
53	11,72
54	11,94
55	12,16
56	12,38
57	12,60
58	12,82
59	13,05
60	13,27
61	13,49
62	13,71
63	13,93
64	14,15
65	14,37
66	14,59
67	14,81
68	15,03
69	15,26
70	15,48
71	15,70
72	15,92
73	16,14
74	16,36
75	16,58
76	16,80
77	17,02
78	17,25
79	17,47
80	17,69
81	17,91
82	18,13
83	18,35
84	18,57
85	18,79

T=27 C

Volume(ml)	%CaO+MgO
40	8,83
41	9,05
42	9,27
43	9,49
44	9,71
45	9,93
46	10,15
47	10,37
48	10,60
49	10,82
50	11,04
51	11,26
52	11,48
53	11,70
54	11,92
55	12,14
56	12,36
57	12,58
58	12,80
59	13,02
60	13,24
61	13,46
62	13,69
63	13,91
64	14,13
65	14,35
66	14,57
67	14,79
68	15,01
69	15,23
70	15,45
71	15,67
72	15,89
73	16,11
74	16,33
75	16,56
76	16,78
77	17,00
78	17,22
79	17,44
80	17,66
81	17,88
82	18,10
83	18,32
84	18,54
85	18,76

Quadro III: Tabela utilizada para o cálculo do teor de CaO+MgO e CO₂ pelo método do calcímetro, utilizando 1,0g de amostra (Fonte: LaRC/UFSCar).

3.4- Análise Térmica:

A análise térmica consistiu de duas modalidades de análise: a Análise Térmica Diferencial (ATD) e a Análise Termo Gravimétrica (ATG). A interpretação conjunta destas duas análises constitui uma importante fonte de informações sobre a mineralogia e o comportamento térmico dos materiais, pois registra as transformações físicas (fusão, vaporização, amorfização, nucleação de mullita) e as reações químicas (desidratação, decomposição, oxidação, entre outras) que ocorrem com o aumento gradativo da temperatura.

A mais importante delas é a ATD, pois registra fenômenos que envolvem perda de massa (desidroxilação, perda de umidade) e fenômenos que não envolvem perda de massa (transformação do quartzo α para β , nucleação da mullita). A ATG registra apenas fenômenos que envolvem perda de massa, sendo considerada um complemento para a ATD.

3.4.1- Bibliografia Consultada:

Para análise térmica, consultou-se: GOLDSMITH *et al* (1961), FORMOSO *et al* (1984), HUMMEL (1984), BROWN (1988), SANTOS (1989), CORRADI *et al* (1996) e SOARES *et al* (1997).

3.4.2- Descrição da Metodologia Utilizada:

Todas as amostras coletadas para fins de caracterização (excluindo-se os produtos da separação) foram submetidas a Análise Termo Diferencial (ATD). Uma pequena porção da amostra a ser analisada foi acondicionada em um pequeno cadinho de platina ou alumina, e este cadinho foi submetido a um aquecimento uniforme e com velocidade constante, medido por um termopar; a temperatura da amostra é registrada e comparada com a de um material inerte (alumina, por exemplo) e a partir desta comparação é elaborado um gráfico denominado curva de ATD, onde os fenômenos físicos e químicos (que envolvem liberação ou absorção de energia) são registrados por um pico que pode ser positivo (exotérmico) ou negativo (endotérmico).

Esta curva foi então analisada e comparada com as curvas padrão de cada mineral ou argilomineral (os diferentes tipos de argilominerais possuem curvas características e distintas entre si, como pode ser notado na figura 10; por esta razão, a análise térmica é muito usada para identificar argilominerais).

Para a ATG, a amostra também foi submetida a um aquecimento uniforme com velocidade constante, porém a amostra é conectada a uma balança sensível, que registra variações de massa em função do aumento da temperatura. O resultado também é um gráfico, denominado curva de ATG, que é acoplada à curva de ATD, a fim de se realizar a interpretação conjunta do comportamento térmico da amostra.

Porém, tanto a ATD quanto a ATG são muito sensíveis a fatores inerentes ao equipamento empregado (atmosfera do forno, material do porta-amostra, velocidade de aquecimento, tipo de termopar, etc) como também a fatores inerentes à amostra (tais como tamanho da partícula, grau de condutividade térmica, diluição, grau de cristalinidade, etc). Outro problema reside no fato de que estas análises são muito eficientes para a identificação de argilas puras; porém, apresenta dificuldades de identificação no caso de misturas de argilas.

Os equipamentos utilizados foram o Shimadzu DTA-50 e o Shimadzu TGA-50, pertencentes ao DPM-IGCE/UNESP.

3.5- Ensaios de Separação do Rejeito da Lavra de Dolomito:

A maior parte dos ensaios de separação foi realizada no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), sob a supervisão do Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves. Foram empregadas três modalidades de ensaios de separação: flotação, separação magnética e separação mecânica com sazonalamento prévio, sendo que este último foi o único ensaio não realizado em laboratório, mas sim na própria mina.

3.5.1-Flotação:

3.5.1.1- Bibliografia Consultada:

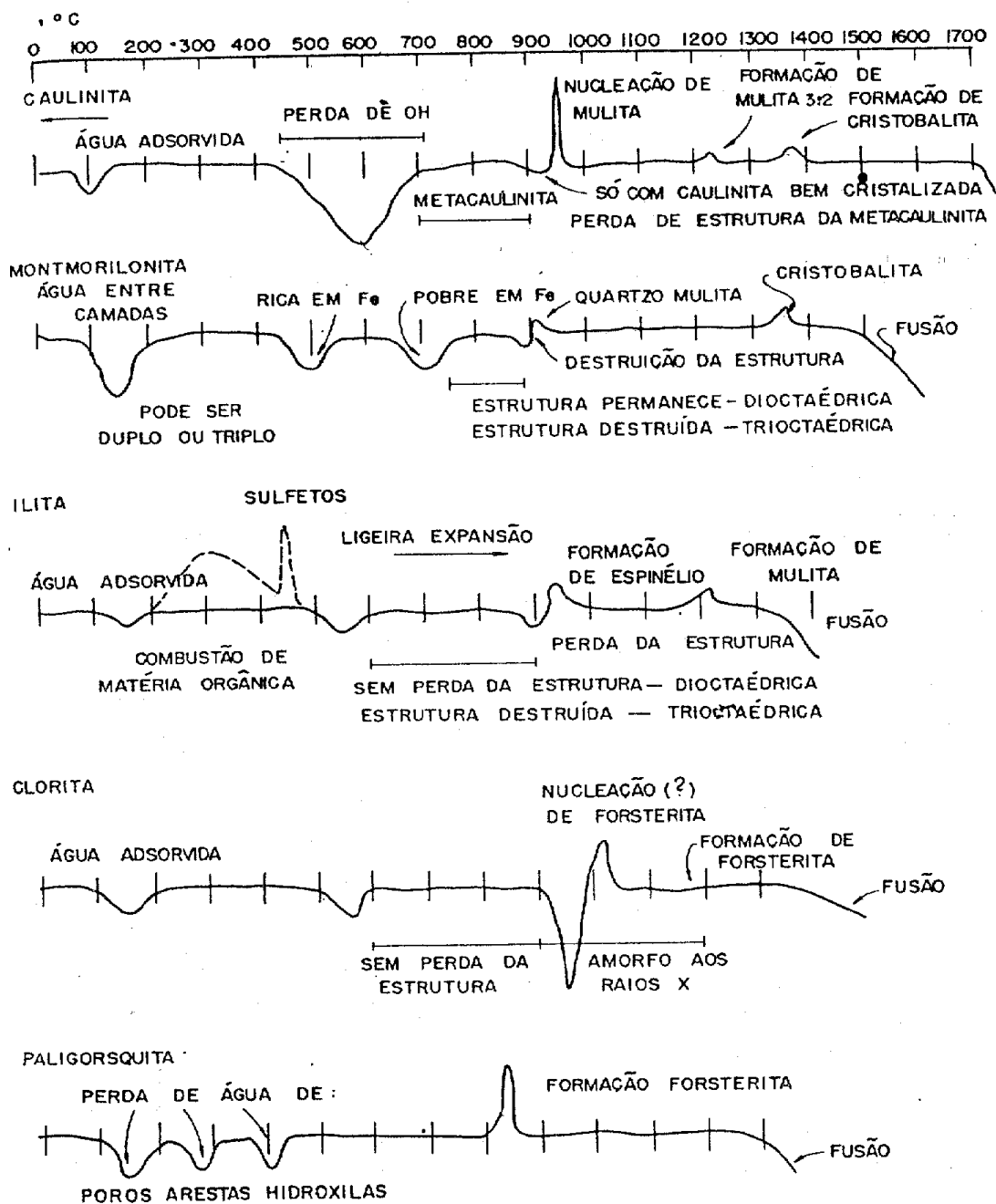


Figura 10: Curva de ATD dos argilominerais mais difundidos (SANTOS, 1989).

Para esta etapa, consultou-se STASZCZUCK (1983), TSAI & LUMPKIN (1984), CHAVES (1996), RAO *et al* (1997), LENGLER & BERGMANN (1998) e CETEM (1998).

3.5.1.2- Generalidades:

O processo de flotação (*froth flotation*) consiste em uma separação feita numa suspensão em água (polpa), no qual as partículas são obrigadas a percorrer um trajeto e num dado instante as partículas que se deseja flotar são levadas a abandoná-lo, tornando um rumo ascendente. A diferenciação entre as espécies minerais é dada pela capacidade de suas partículas se prenderem (ou prenderem a si) bolhas de gás (geralmente ar). Se uma partícula consegue capturar um número suficiente de bolhas, a densidade do conjunto partícula-bolhas torna-se menor que a do fluido e o conjunto se desloca verticalmente para a superfície, onde fica retido e é separado numa espuma, enquanto que a partícula das demais espécies mineral mantém inalterada a sua rota (CETEM, 1998). A partir deste fenômeno, origina-se o conceito de espécies minerais hidrofílicas (que têm maior afinidade com a fase líquida) e hidrofóbicas (que têm maior afinidade com a fase gasosa). Porém, praticamente todas as espécies minerais imersas em água tendem a molhar sua superfície, ou seja, são hidrofílicas. No entanto, o comportamento hidrofílico das espécies minerais pode ser bastante alterado pela introdução de substâncias adequadas ao sistema, fazendo com que, em um sistema com mais de uma fase mineral, apenas uma delas seja induzida à hidrofobicidade, mantendo a outra (ou as outras) hidrofílica (o que é chamado de hidrofobicidade seletiva). Estas substâncias capazes de aderir à superfície da espécie mineral e torná-la hidrofóbica são denominadas coletores e o mecanismo de adsorção e geração de hidrofobicidade é chamado de coleta (CETEM, 1998).

Alguns coletores, contudo, são tão fortes que recobrem partículas de diferentes espécies minerais, ou seja, não possuem seletividade; quando isto ocorre, é possível resolver o problema adicionando-se à polpa substâncias auxiliares cuja função é tornar a coleta seletiva, fazendo com que o coletor escolha uma das espécies sem modificar as demais. Tais substâncias são denominadas depressores.

Ocorre também o caso inverso, no qual o coletor não é capaz de adsorver nenhuma das espécies do sistema. A solução para este caso é a adição de uma ou mais substâncias que ativem seletivamente a superfície de uma das espécies minerais presentes, tornando-a hidrofóbica. Tais substâncias são denominadas ativadores.

O controle do pH é um parâmetro determinante para a eficácia da coleta, e para acertá-lo, são utilizados reagentes denominados reguladores. A adição de depressores, ativadores e reguladores foi chamada por GAUDIN (1956) de modulação da coleta.

Existe ainda um outro grupo de substâncias usadas no processo de flotação: os espumantes, cuja função, obviamente, é propiciar o surgimento das bolhas dentro das quais irá se alojar a espécie mineral hidrofóbica.

O equipamento utilizado para o processo de flotação é chamado de célula de flotação e compõe-se basicamente de uma cuba, um rotor e um estator. A cuba é usada para acondicionar a polpa. O rotor é um motor giratório suspenso por um eixo conectado a um acionamento (fora da célula e acima) e deve ser posicionado no interior da cuba, já que sua função é manter a polpa em suspensão por agitação. O estator é uma peça localizada em torno do rotor que fragmenta as bolhas de ar, uma vez que é necessária a formação de um grande número de bolhas de pequeno diâmetro, para que o ar seja efetivo no sentido de carrear para cima o maior número possível de partículas coletadas (CETEM, 1998).

3.5.1.3.-Tipos de coletores, depressores, ativadores e reguladores:

A característica fundamental dos coletores é a de possuir uma estrutura molecular composta de uma porção de natureza molecular (covalente) e de outra porção de natureza polar (iônica). A porção polar pode apresentar diversas funções e a porção covalente é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser ramificada e até mesmo cíclica. Os coletores são classificados em aniônicos e catiônicos, de acordo com a sua função iônica (CETEM, 1998).

Os coletores aniônicos se subdividem, de acordo com a função química, em:

- Ácidos graxos;
- Tiocarbonatos ou xantatos;

- Sulfatos de alcoila ou arila;
- Tióis (alcoóis de enxofre);
- Ditiófosfatos ou *aerofloats*;
- Tiocarbamatos.

Os coletores catiônicos se restringem às aminas.

Alguns fatores relacionados ao comportamento dos coletores devem ser observados:

- O comprimento da cadeia molecular tem relação com a hidrofobicidade do reagente (medida pelo ângulo de contato de uma bolha de ar);
- As cadeias normais são mais fracas que as cadeias isômeras ramificadas;
- O enxofre dentro do radical polar é mais hidrofóbico que o oxigênio. Por exemplo, ao se passar do monocarbonato para o xantato, o poder coletor aumenta e, conseqüentemente, a seletividade diminui;
- Alguns coletores, como os ácidos graxos e as aminas, apresentam poder espumante;
- Certos minerais como grafite, enxofre nativo, talco e carvões betuminosos são naturalmente hidrofóbicos. Os reagentes utilizados nestes casos são óleos minerais e derivados da destilação do carvão, ou então, meros espumantes; porém, tais reagentes não são coletores propriamente ditos;
- Os coletores catiônicos (ou seja, as aminas e seus acetatos) são coletores mais enérgicos e menos seletivos que os aniônicos, pois são coletados eletricamente e, em conseqüência, são adsorvidos e dessorvidos com mais rapidez e eficácia.

Os depressores e ativadores mais utilizados são os sais metálicos, que são escolhidos dependendo do grau de energia e da seletividade do coletor disponível. Também utiliza-se para este fim colóides orgânicos tais como amido, dextrina, tanino e lignino-sulfonato.

Para os reguladores, o critério econômico é determinante na escolha do reagente. Os mais utilizados são: barrilha, soda, cal, ácido sulfúrico e, raramente, ácido clorídrico.

3.5.1.4.-Descrição da Metodologia Utilizada:

A amostra (no caso, o rejeito da lavra de calcário) foi moída a uma granulometria passante em peneira ABNT 60 para garantir uma polpa de consistência adequada e em seguida foi feito o descarte da fração lamosa por peneiramento em peneira ABNT 400 (este procedimento é necessário, pois a fração lamosa interfere negativamente no processo de flotação).

Após o ajuste da granulometria, a amostra foi quarteada e em seguida introduziu-se água e amostra de forma conjunta na cuba para a formação de uma polpa com 10% de sólidos. Com a polpa preparada, agitou-se a mesma em uma célula de flotação DENVER a 1200 rotações por minuto (rpm) durante cinco minutos. Utilizou-se óleo de pinho (seis gotas) como espumante e também como coletor, uma vez que o folhelho pirobetuminoso é naturalmente hidrofóbico. Devido ao baixo preço do calcário (em comparação com outros minérios), descartou-se a utilização de outros coletores e espumantes.

O próximo passo consistiu em retirar o material hidrofóbico da cuba com uma espátula e depositá-lo em uma bacia. Como o carbonato e o folhelho não apresentam grande diferença de densidade (o folhelho é ligeiramente menos denso que o carbonato), foi necessário adicionar duas gotas de óleo *diesel* para facilitar a flotação do folhelho.

Este mesmo procedimento foi realizado sob três condições diferentes de pH da polpa: pH5, pH7 e pH9; empregou-se hidróxido de sódio e ácido clorídrico como reguladores do pH.

3.5.2.-Separação Magnética:

3.5.2.1.-Bibliografia Consultada:

Para esta etapa, consultou-se OBERTEUFFER (1974), MULHERN *et al* (1981), INCULET (1984), MATHIEU & SEROIS (1988) e CETEM (1998).

3.5.2.2.-Generalidades:

A separação magnética é um dos mais tradicionais e consagrados métodos de beneficiamento, sendo que, ainda em 1849, várias patentes de separação magnética haviam sido requeridas nos Estados Unidos. Consiste em uma separação física de partículas por meio da implantação de um campo magnético no sistema. O fator que determina o comportamento de um mineral a um campo magnético é denominado de suscetibilidade magnética. Com base nessa propriedade os minerais são classificados em duas categorias: aqueles que são atraídos pelo campo magnético e aqueles que não são atraídos. No primeiro caso tem-se os minerais ferromagnéticos, os quais são atraídos fortemente pelo campo, e os paramagnéticos, que são fracamente atraídos. Aqueles que não são atraídos pelo campo denominam-se de diamagnéticos (CETEM, 1998). Como exemplo clássico de mineral ferromagnético, tem-se a magnetita e a pirrotita; como minerais paramagnéticos, tem-se em geral diversos minerais contendo ferro em sua estrutura, como é o caso da hematita e da pirita, e como minerais diamagnéticos, pode-se citar o quartzo, a calcita e a barita, ou seja, minerais praticamente desprovidos de ferro em sua estrutura.

A separação magnética pode ser realizada tanto a seco como a úmido. O método a seco é usado, em geral, para granulometria grossa e o método a úmido para aquelas mais finas.

O equipamento utilizado para este ensaio de separação foi o magnetômetro Frantz (foto 7), que permite a separação até mesmo de minerais fracamente magnéticos. Este aparelho utiliza dois pólos de formato especial que produzem um campo magnético que pode ter sua intensidade aumentada ou diminuída, de acordo com as características da amostra a ser separada. Entre os dois pólos, é acoplada uma estreita calha metálica (porém não ferrosa) inclinada por onde passam os produtos da separação. Esta calha é vibratória e possui na sua extremidade superior um alimentador, onde a amostra é despejada, e bifurca-se no centro do campo magnético, permitindo que a porção magnética migre para a região de maior intensidade do campo magnético e a porção não-magnética, para a região de menor intensidade. Os produtos magnéticos e não-magnéticos descem pela calha por ação da gravidade e, na extremidade inferior da calha, são instalados dois recipientes (um para cada lado da barreira) para a coleta dos produtos finais.

De acordo com CETEM (1998), existem dois parâmetros que podem afetar a otimização do processo de separação magnética: a intensidade do campo magnético e a alimentação. No primeiro caso, com baixa intensidade do campo separam-se minerais com elevada suscetibilidade e com alta intensidade separam-se minerais com suscetibilidade mais baixa. Em geral, o controle da intensidade do campo é feito através do emprego de eletroímãs, variando a corrente elétrica.

No que diz respeito à alimentação, o seu excesso acarreta a formação de oclusões de minerais não-magnéticos dentro dos flocos magnéticos, prejudicando a separação, principalmente quando se trabalha com material fino e de elevada suscetibilidade. Tal contaminação deve-se não só à formação de flocos, mas também à formação de cadeias instantâneas de partículas magnetizadas, que arrastam as partículas não-magnéticas.

Além da intensidade do campo magnético e da alimentação, existe também outro parâmetro importante: a granulometria da amostra, visto que partículas maiores que 250 μ m (retidas em peneira ABNT 60) e menores que 37 μ m (passantes em peneira ABNT 400) favorecem o entupimento da calha.

3.5.2.3.-Descrição da Metodologia Utilizada:

Para a realização desta técnica, a amostra foi moída a uma granulometria passante em peneira ABNT 60 em moinho de disco e logo em seguida efetuou-se uma análise granulométrica com as peneiras ABNT 100, 150, 200, 270, 325 e 400, para se ter uma idéia da distribuição granulométrica da amostra.

A seguir, descartou-se a granulometria passante em peneira ABNT 400, devido ao fato de esta provocar entupimento da calha, e cada alíquota de amostra retida nas diferentes peneiras foi quarteada e submetida ao magnetômetro Frantz, sob duas condições de intensidade de corrente: 1,2A e 2A, sendo esta última a intensidade de corrente máxima do aparelho. Os produtos da separação foram então analisados quanto ao teor em CaO+MgO e CO₂ referente à descarbonatação (pelo método do calcímetro) e os produtos considerados mais promissores foram caracterizados por DRX (amostra total).

3.5.3.-Separação Mecânica com Sazonamento Prévio:

3.5.3.1.-Generalidades:

Este é um tipo de separação experimental, empregado em apenas uma mina de calcário na região de Rio Claro. Foi idealizado a partir da observação direta do efeito da ação intempérica nos blocos de rejeito empilhados na mina.

De acordo com Portaria SEFIS nº 3, de 12/06/1986, o calcário a ser utilizado na agricultura como corretivo de solos deve possuir um teor mínimo de 38% de CaO+MgO, para se obter uma correção adequada. Esta é a razão pela qual não é permitido o comércio do rejeito da lavra para uso agrícola, visto que os teores de CaO+MgO não atingem o valor estipulado. Porém, com o decorrer do tempo, a ação do sol e da água das chuvas destaca parcialmente o folhelho do calcário nos blocos de rejeito (foto 8). Torna-se, portanto, possível calcular um tempo ideal no qual o folhelho se destacará mais facilmente do bloco, ou seja, é possível estipular um tempo ideal de sazonalidade dos blocos de rejeito. Com os blocos devidamente submetidos ao sazonalidade, é possível realizar uma separação mecânica que, apesar de rudimentar, tem-se demonstrado muito eficiente na mina onde é feito este tipo de separação. O resultado é um calcário com um teor de CaO+MgO abaixo do calcário proveniente do banco lavrado, porém, aproveitável para uso agrícola.

3.5.3.2.-Descrição da Metodologia Utilizada:

O fluxograma da metodologia utilizada está exemplificado na figura 11.

As amostras da mina Partezani foram levadas à mina onde é feita a separação. O estágio A corresponde aos blocos de rejeito recentemente tirados do perfil da lavra. Deixam-se os blocos expostos à ação intempérica durante aproximadamente um mês (o tempo ideal de sazonalidade), até o ponto de o folhelho destacar-se facilmente do bloco (estágio B). Logo após esta fase, os blocos sazonalizados são despejados em uma rampa de estrutura metálica, com aproximadamente 10m de altura e inclinação próxima de 45° (estágio C). O rolamento dos blocos propicia a quebra dos mesmos em grandes fragmentos de calcário praticamente puro (estágio D) e pequenos

fragmentos de folhelho com baixos teores de calcário (estágio E), e os blocos são coletados de forma manual.

Como se pode notar, é uma técnica extremamente simples, porém, os custos operacionais são mínimos (o que vem a ser o fator mais importante no caso de minérios de baixo valor, como é o caso do calcário empregado para fins agrícolas) e



Foto 7: Separador magnético Frantz.



Foto 8: Bloco de rejeito de lavra sazornado, onde é possível notar o folhelho se destacando do resto do bloco.

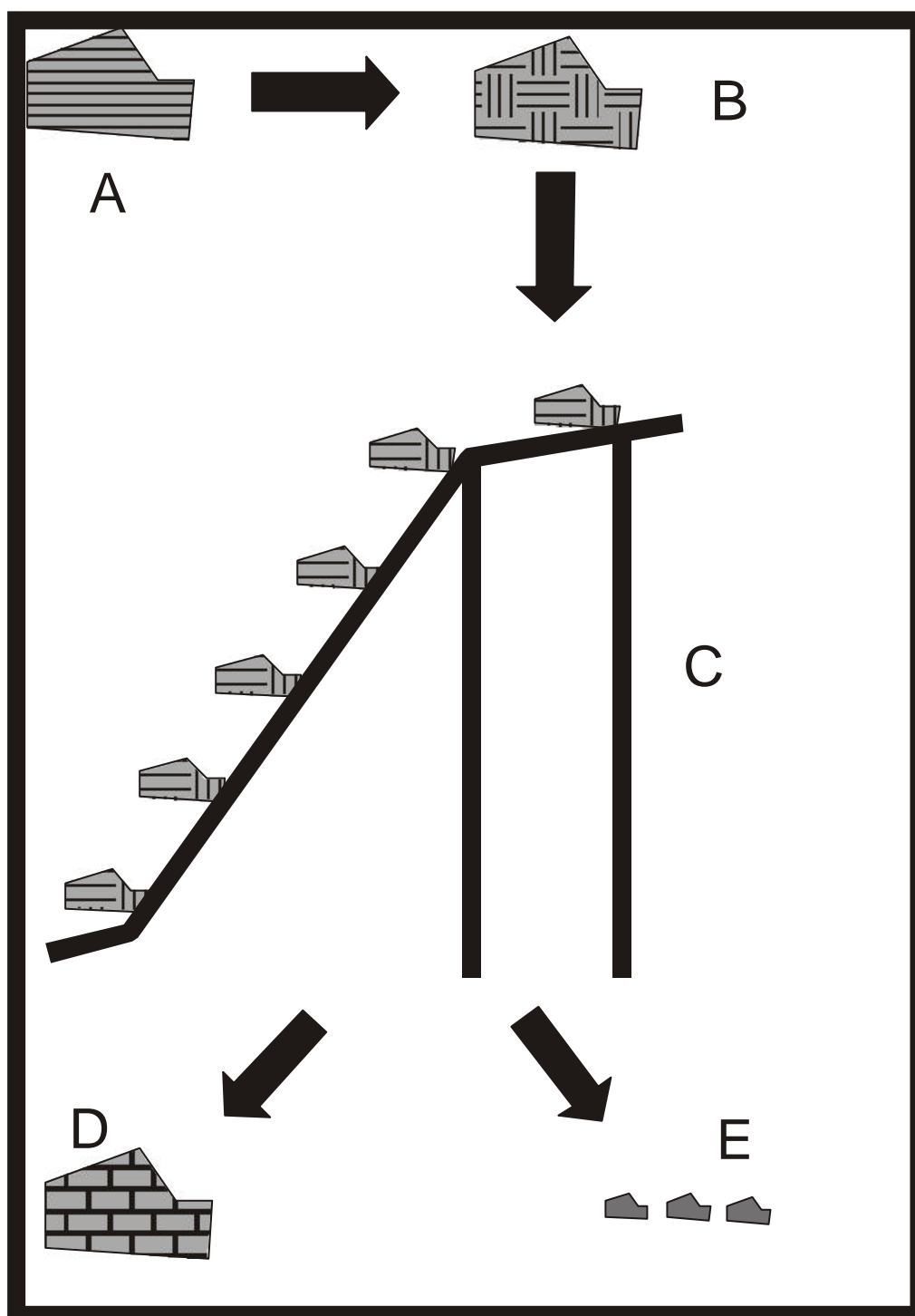


Figura 11: Fluxograma da metodologia do ensaio de separação mecânica com sazonalamento prévio. O estágio A corresponde ao bloco de rejeito recém-tirado do perfil; o estágio B corresponde ao bloco sazonalado e pronto para ser enviado à rampa metálica, onde os blocos são rolados (estágio C). O produto final são fragmentos grandes de calcário praticamente puro (estágio D) e pequenos fragmentos de folhelho com baixos teores de calcário (estágio E).

a eficiência deste tipo de separação é totalmente satisfatória. E também tal processo ainda pode ser incrementado, tal como a implantação de esteiras vibratórias, aumentar o espaço entre os degraus para reforçar o impacto entre os blocos e acoplar um selecionador de blocos no final da rampa, tendo como critério a dimensão dos mesmos, entre outros. Além destes fatores, outro de fundamental importância é o ambiental, pois a quantidade de rejeito de lavra produzida e empilhada na mina é praticamente reduzida à metade.

3.6.-Ensaio para Determinação da Qualidade para Corretivo de Solos:

3.6.1.-Bibliografia Consultada:

Para esta etapa, consultou-se principalmente CATANI & ALONSO (1969), VOLKWEISS & LUDWICK (1971), KINJO (1983), QUAGGIO (1983), MALAVOLTA (1985) e COELHO *et al* (1988).

3.6.2.-Generalidades:

Os solos tropicais são normalmente ácidos, seja pela ocorrência de precipitação suficientemente alta para lixiviar quantidades apreciáveis de bases permutáveis do solo, seja pela ausência de minerais primários e secundários responsáveis pela reposição dessas bases. Além da ocorrência natural da acidez do solo, o próprio cultivo tende a acentuar o problema, principalmente devido à absorção de cátions pelas raízes das plantas. Conclui-se, portanto, que a acidificação do solo é um processo inevitável em grande parte do nosso país, exigindo-se correções periódicas do mesmo pela aplicação de materiais corretivos, para que se otimize a produção agrícola.

Um solo é considerado quimicamente neutro quando o mesmo possui pH em torno de 7,0. Nesta condição é de se esperar que a maioria das cargas negativas do seu complexo coloidal estejam ocupadas por cátions básicos como cálcio, magnésio, potássio e sódio, os quais são constituídos por cargas elétricas positivas e, portanto, ficam adsorvidas nos pontos de troca onde a carga é negativa (QUAGGIO, 1983). A

maior parte das terras do Brasil, entretanto, apresentam valores de pH na faixa de 4,5 a 5,5. MALAVOLTA (1985) determinou que o pH, em água, mais favorável para o desenvolvimento e produção das culturas está em torno de 6,5. Portanto, a maioria dos solos brasileiros necessita de correção de sua acidez, o que normalmente é feito através da adição e incorporação de calcário ou dolomito (sendo que, na agricultura, o termo dolomito praticamente não é usado, o termo calcário é usado para as duas litologias), prática esta conhecida por calagem.

Os calcários representam quase que a totalidade dos corretivos de acidez empregados no país (KINJO, 1983). No entanto, nem todos os calcários podem ser usados; deve-se realizar algumas análises para se determinar a eficiência do calcário como corretivo agrícola.

A eficiência neutralizante do corretivo é dada por dois parâmetros essenciais: seu conteúdo de CaO e MgO e sua granulometria, determinada pelas peneiras ABNT nº 10 (2mm), ABNT nº 20 (0,84mm) e ABNT nº 50 (0,30mm). A partir destes dois parâmetros surgem dois conceitos fundamentais para a determinação da eficiência do corretivo: o Poder de Neutralização (PN) e o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT).

O PN é um valor intrínseco da própria rocha calcária, independente da granulometria, e corresponde ao equivalente de CaCO_3 .

O PRNT é um valor que depende do PN e da granulometria da rocha e vem a ser o parâmetro que define a qualidade do corretivo. É obtido através da fórmula:

$$\text{PRNT} = \text{PN} \times (\text{Ax}0,0 + \text{Bx}0,2 + \text{Cx}0,6 + \text{Dx}1,0)/100$$

onde:

PN=Poder de Neutralização;

A=% de calcário que fica retido na peneira ABNT nº 10;

B=% de calcário que fica retido na peneira ABNT nº 20;

C=% de calcário que fica retido na peneira ABNT nº 50;

D=% de calcário que passa pela peneira ABNT nº 50.

Para finalizar, a Portaria SEFIS nº 3, de 12/06/1986, determina o seguinte:

“ Art. 1º- Os corretivos de acidez do solo deverão possuir as seguintes características físicas mínimas: passar 100% em peneira de 2mm, ABNT-10; 70% em

peneira de 0,84mm, ABNT-20 e 50% em peneira de 0,30mm, ABNT-50, sendo permitida tolerância de 5% na peneira ABNT-10.

Art. 2º- Os corretivos de acidez passarão a ser comercializados de acordo com suas características próprias e com os valores mínimos constantes na descrição a seguir:

Materiais	PN	SOMA
Corretivos de Acidez	% de carbonatos. eqv. a CaCO ₃	%CaO+%MgO
Calcários	67	38
Cal virgem agrícola	125	68
Cal hidratado agrícola	94	50
Escórias	60	30
Calcário calcinado agrícola	80	43
Outros	67	38

Art. 3º- Ficam estabelecidos os valores mínimos de 67 a 45 para PN e PRNT, respectivamente.

Art. 4º- Os calcários agrícolas passam a ter as seguintes classificações:

I-Quanto à concentração de MgO:

- a) Calcítico: menos de 5%;
- b) Magnesiano: de 5% a 12%;
- c) Dolomítico: acima de 12%.

II-Quanto ao PRNT:

- Faixas: A-PRNT entre 45,0 a 60,0;
- B-PRNT entre 60,1 a 75,0;
- C-PRNT entre 75,1 a 90,0;
- D-PRNT superior a 90,0.

Art. 5º- O PRNT será calculado por:

$$\text{PRNT (\%)} = (\text{Pn} \times \text{RE}) / 100,$$

sendo:

PN=poder de neutralização, expressando o equivalente em CaCO₃ do corretivo determinado conforme o método analítico da legislação vigente;

RE=reatividade das partículas do corretivo, calculada por:

- a) reatividade zero para a fração retida na peneira ABNT nº 10;
- b) reatividade 20% para a fração que passa na peneira ABNT nº 10 e fica retida na peneira ABNT nº 20;
- c) reatividade de 60% para a fração que passa na peneira ABNT nº 20 e fica retida na peneira ABNT nº 50; e
- d) reatividade de 100% para a fração que passa na peneira ABNT nº 50.

Art. 6º- Esta portaria entra em vigor na data de sua publicação, ficando estabelecido que as empresas terão o prazo de até 1º de janeiro de 1987, para se adequarem às exigências desta Portaria.”

3.6.3.-Descrição da Metodologia Utilizada:

A metodologia empregada para esta modalidade de análise está descrita em COELHO *et al* (1988).

Para a determinação do Poder de Neutralização (PN), usou-se o método da titulação com indicador, cuja descrição segue abaixo:

REAGENTES:

- a) Solução de HCl 0,5N, padronizada;
- b) Solução de NaOH 0,25N, padronizada;
- c) Solução alcoólica de fenolftaléina a 1%.

PROCEDIMENTO:

- a) Transferir 1,0000g da amostra para frasco de *erlenmeyer* de 250ml;
- b) Adicionar 50ml de solução de HCl padronizada, e ferver suavemente por 5 minutos;
- c) Esfriar, acrescentar 2-3 gotas de solução de fenolftaléina e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto;
- d) Calcular o poder de neutralização do material, em % de CaCO₃ equivalente, pela expressão:

$$\text{PN (\%CaCO}_3 \text{ equivalente)} = \frac{5 \times (50 \times N_1 - V_2 \times N_2)}{g}$$

onde:

N_1 =normalidade da solução de HCl;

V_2 =volume (ml) da solução de NaOH gasto na solução;

N_2 =normalidade da solução de NaOH;

g =massa (g) da amostra analisada.

Para o cálculo do Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT), a amostra a ser analisada é passada pela bateria de peneiras ABNT nº 10, 20 e 50, e aplica-se a fórmula já descrita no item 3.6.2.

Para o cálculo do CaO e do MgO disponíveis para neutralização da acidez do solo, utiliza-se para ambos o método quelatométrico do EDTA. Para a determinação do CaO, a metodologia utilizada é a seguinte:

REAGENTES:

a) Solução de ácido clorídrico (HCl) (1+1);

b) Solução de ácido nítrico (HNO₃) (1+1);

c) Solução de hidróxido de potássio-cianeto de potássio – Dissolver 280g de KOH e 2g de KCN, em 1 litro de água destilada;

d) Solução de EDTA 0,010M – Dissolver 3,7225g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético previamente seco a 70-80°C, por 2 horas, em água destilada e completar o volume a 1 litro. Caso o EDTA não seja de elevado grau de pureza, padronizar essa solução, utilizando a solução padrão de cálcio 0,010M do procedimento para determinação do cálcio, adiante;

e) Solução padrão de cálcio 0,010M – Dissolver 1,000g de carbonato de cálcio (CaCO₃), padrão primário, previamente seco a 105-110°C, por 1 hora, em um volume mínimo de solução de HCl (1+1) e completar o volume a 1 litro, com água destilada;

f) Indicador: Murexida – Moer a mistura formada de 0,1g de murexida e 10g de cloreto de sódio (NaCl). Conservar em frasco escuro, bem fechado.

PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO:

a) Transferir 0,500g de amostra para copo de 250ml, umedecer com água destilada e adicionar lentamente 20ml da solução de HCl (1+1), 2ml da solução de HNO₃ (1+1) e cobrir com vidro de relógio;

- b) Ferver suavemente por 10 minutos;
- c) Esfriar, transferir para balão de 250ml, completar o volume e agitar. Filtrar ou deixar decantar.

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO:

- a) Transferir 10ml do extrato para *erlenmeyer* de 250ml
- b) Adicionar 100ml de água destilada, 5ml da solução KOH-KCN e 0,2-0,4g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reagente;
- c) Titular imediatamente o cálcio com solução de EDTA 0,010M, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador (a murexida muda de vermelha para violeta intenso). Anotar o volume (V_1) da solução de EDTA consumido;
- d) Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume consumido (V_2);
- e) Calcular a percentagem de CaO, mediante a expressão:

$$\%CaO = 280,4 \times (V_1 - V_2) \times M,$$

onde:

V_1 = volume (ml) da solução de EDTA gasto na titulação;

V_2 = volume (ml) da solução de EDTA gasto na titulação da prova em branco;

M = molaridade da solução de EDTA.

Para a determinação do MgO, a metodologia é a seguinte:

REAGENTES:

- a) Solução tampão de pH 10 – Dissolver 67,5g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em água destilada, acrescentar 570ml de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, 2g de KCN, 50ml de trietanolamina, 0,616g de sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) e 0,931g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar.
- b) Solução de eriocromo preto T a 0,5% - Dissolver 0,25g do indicador e 2g de cloridrato de hidroxilamina em 50ml de metanol;

PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO: utilizar o mesmo extrato preparado para a extração de cálcio.

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO:

- a) Transferir 10ml do extrato para *erlenmeyer* de 250ml;
- b) Adicionar 100ml de água destilada, 5ml da solução tampão de pH 10 e 10 gotas da solução de eriocromo preto T, agitando após a adição de cada reagente;
- c) Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA 0,010M até a viragem do indicador, da cor vermelha vinho para azul puro e estável. Anotar o volume (V_3) da solução de EDTA consumido;
- d) Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume (V_4) consumido;
- e) Calcular a percentagem de MgO, mediante a expressão:

$$\%MgO=201,6 \times [(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)],$$

onde:

V_1 =volume (ml) da solução de EDTA gasto na titulação do cálcio;

V_2 =volume (ml) da solução de EDTA gasto na titulação da prova em branco do cálcio;

V_3 =volume (ml) da solução de EDTA gasto na titulação do cálcio mais magnésio;

V_4 =volume (ml) da solução da prova em branco do cálcio mais magnésio.

Todas estas modalidades de análises foram realizadas no Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* de Araras.

3.7. Ensaio Tecnológico Cerâmicos:

3.7.1. Bibliografia Consultada:

Para esta etapa, consultou-se principalmente a norma NBR 7171 da ABNT (1992), as normas NBR 13816, 13817 e 13818 da ABNT (1997), BARBA *et al* (1997), OBERMEIER & VIEIRA (1998a), OBERMEIER & VIEIRA (1998b), SANTOS *et al* (1999), SOTÉRIO *et al* (1999b), BAUER & RAGO (2000), CHIARI & BOSCHI (2000), GONÇALVES (2000), GONÇALVES *et al* (2000), MORENO *et al* (2000), OLIVEIRA *et al* (2000), REBMANN & SALVETTI (2000), ALEXANDRE *et al* (2001),

CHRISTOFOLETTI *et al* (2001), FLORÊNCIO (2001), GOULART *et al* (2001), LUCENA *et al* (2001) e SILVA *et al* (2001).

3.7.2. Valores Adequados para as Propriedades Físicas dos Corpos de Prova:

3.7.2.1. Pisos Cerâmicos Produzidos por Via Seca:

Os valores adequados de algumas propriedades físicas de produtos acabados são estabelecidos pela norma NBR 13818 da ABNT (1997), enquanto que os valores de outras propriedades físicas são indicados por esta norma como “por acordo” ou simplesmente não são citados. Nestes dois casos, estabeleceu-se no Pólo de Santa Gertrudes um consenso a respeito de tais valores. Abaixo seguem as especificações requeridas para este produto cerâmico.

- **UMIDADE DE PRENSAGEM:** não citada pela norma NBR 13816 (no Pólo de Santa Gertrudes, considera-se como adequado o intervalo entre 7% e 10%);
- **ABSORÇÃO DE ÁGUA:** Depende dos vários grupos de revestimentos. A norma 13818 da ABNT formulou uma classificação onde estão estipulados os valores mínimos e máximos de absorção de água permitidos para cada grupo. Esta classificação está exibida no quadro IV.

Como os pisos produzidos pelas indústrias do Pólo de Santa Gertrudes se encaixam nas classes B11a e B11b (sendo que as indústrias recebem certificados de qualidade que levam em conta os grupos de absorção de água), nota-se que, para as indústrias que possuem o certificado de pisos B11a, os valores de absorção de água devem necessariamente estar na faixa de 3% a 6%, não podendo produzir pisos com valores de absorção de água acima ou abaixo desta faixa; para as indústrias que possuem o certificado B11b, os valores devem estar necessariamente na faixa de 6% a 10%;

Quadro IV: Classificação dos corpos cerâmicos segundo sua Absorção de Água:

	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO
--	-----------------------

Abs. Água (%)	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
Abs ≤ 0,5	AI	Bla	CI
0,5 < Abs ≤ 3	AI	B1b	CI
3 < Abs ≤ 6	AIIa	BIIa	CIIa
6 < Abs ≤ 10	AIIb	BIIb	CIIb
Abs > 10	AIII	BIII	CIII

Fonte: NBR 13818-ABNT (1997).

- **MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO PARA CORPOS DE PROVA QUEIMADOS:** Estabelecido pela norma NBR 13818. Para pisos com certificado do grupo BIIa, os valores de módulo de ruptura à flexão devem ser iguais ou maiores do que 22 MPa; para pisos com certificado do grupo BIIb, os valores de módulo de ruptura à flexão devem ser iguais ou maiores do que 18 MPa;
- **POROSIDADE APARENTE:** Não citada pela norma; no Pólo de Santa Gertrudes, valores abaixo de 35% são considerados adequados;
- **RETRAÇÃO DE SECAGEM:** Não citada pela norma; por consenso, valores abaixo de 1% são considerados adequados;
- **RETRAÇÃO DE QUEIMA:** Não citada pela norma; são considerados adequados valores abaixo de 6% para produtos com absorção de água maiores ou iguais que 5% (produtos dos tipos BIIa e BIIb);
- **EXPANSÃO POR UMIDADE:** Citada pela expressão “por acordo” na norma; estipulou-se que não deve exceder os 0,6 mm/m (equivalente a 0,06%).
- **GRANULOMETRIA:** Não citada pela norma; teoricamente, quanto menor o tamanho das partículas, mais eficiente é o processo de sinterização, mas não para o empacotamento.

3.7.2.2. Revestimentos tipo Monoporosa para Azulejos:

Os revestimentos do tipo monoporosa utilizados como azulejos devem necessariamente se encaixar no grupo BIII (exibido na tabela IV), uma vez que possuem altos valores de absorção de água para sua fabricação. Necessitam de uma moagem mais eficiente do que os pisos cerâmicos normais (o produto moído deve

passar quase que totalmente em peneira ABNT 120), devendo apresentar a menor variação dimensional possível. Os valores adequados exibidos abaixo têm como fonte a tese de doutorado de GONÇALVES (2000).

- Resíduo retido em peneira ABNT 120: menor que 0,5%;
- Resíduo retido em peneira ABNT 230: de 3% a 6%;
- Retração Linear de Queima: menor que 1%;
- Absorção de Água: de 10% a 18%;
- Módulo de Ruptura à Flexão: ≥ 12 MPa.

3.7.2.3.-Blocos cerâmicos estruturais (tijolos):

- Umidade de Extrusão: depende do tipo de argila utilizada. Para as argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, os valores recomendados estão situados entre 25% a 30%;
- Retração Linear de Secagem: máximo de 8,5%;
- Retração Linear de Queima: máximo de 5%;
- Módulo de Ruptura à Flexão: $\geq 13,8$ MPa;
- Absorção de Água: não deve ser inferior a 8% nem superior a 25%;
- Índice de Plasticidade: para as argilas do Pólo de Santa Gertrudes, convencionou-se que valores maiores ou iguais que 2,0 são indicados, de acordo com o método descrito no item 3.7.3.3, a seguir.

3.7.3. Descrição da Metodologia Utilizada:

3.7.3.1. Pisos Cerâmicos Produzidos por Via Seca:

Todos os ensaios para este tipo de produto cerâmico foram realizados no Laboratório de Cerâmica (LabCer) do IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro.

A primeira etapa realizada foi a preparação das massas cerâmicas. Para tal fim, as argilas de referência X e Y foram moídas em moinho de cruzeta a uma granulometria passante em peneira ABNT 30. Após a referida moagem e o posterior quarteamento, tomou-se quatro amostras destas argilas (sendo que cada uma das

amostras continha aproximadamente 1kg) e aditivou-se três porções de cada uma delas com o dolomito previamente coletado e caracterizado, totalmente passante em peneira ABNT 270, nas seguintes proporções: 2%, 5% e 10%; a quarta amostra não sofreu qualquer aditivação, para fins de comparação. A seguir, as amostras aditivadas foram homogeneizadas em moinho de bolas por 15 minutos. O próximo passo consistiu na umidificação das amostras: todas foram umidificadas até a faixa de umidade recomendada (7% a 10%) e, em seguida, retirou-se uma alíquota de 100g de cada amostra para se poder analisar a granulometria de prensagem das mesmas, onde se utilizou as peneiras ABNT 35, 60, 120 e 230, além do prato. Após esta etapa inicial, todas as amostras se encontravam aptas para a próxima etapa: a prensagem dos corpos de prova.

A prensagem foi efetuada por uma prensa mecânica, fixando-se a densidade aparente a cru das peças em $1,79\text{g/cm}^3$. Através deste processo, foram confeccionados para cada amostra 35 corpos de prova com dimensões de $7\text{cm} \times 2\text{cm}$ (fotos 9 e 10). Com cinco corpos de prova recém-conformados, efetuou-se o módulo de ruptura à flexão, com auxílio de um flexômetro BP. Este tipo de flexômetro marca apenas a força da ruptura (em N ou kgf); para se calcular o valor do Módulo de Ruptura à Flexão (MRF), lança-se mão da seguinte fórmula:

$$\text{MRF} = (3 \times P \times L) / (2ab^2)$$

onde:

P=força da ruptura (N ou kgf);

L=distância entre as barras de apoio (em cm ou mm);

A=largura do corpo de prova ao longo da ruptura após o ensaio (em cm ou mm);

B=espessura mínima do corpo de prova (em cm ou mm).

O MRF pode ser expresso em N/mm^2 (unidade também denominada MegaPascal, de símbolo MPa) ou em kgf/cm^2 .

A secagem dos corpos de prova foi a próxima etapa efetuada. Os corpos de prova foram acondicionados em uma estufa a 110°C durante 24 horas e depois deste período, tomou-se cinco corpos de prova para realizar os ensaios com os

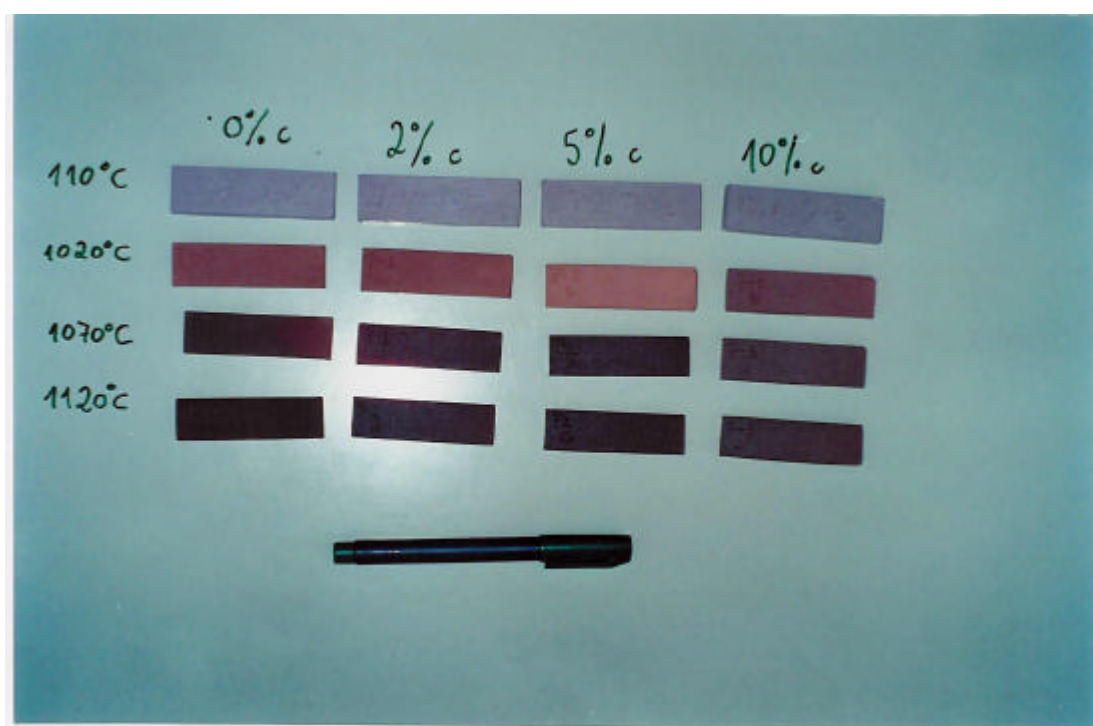


Foto 9: Corpos de prova dos pisos cerâmicos produzidos com a Argila X no LabCer do IGCE/UNESP.

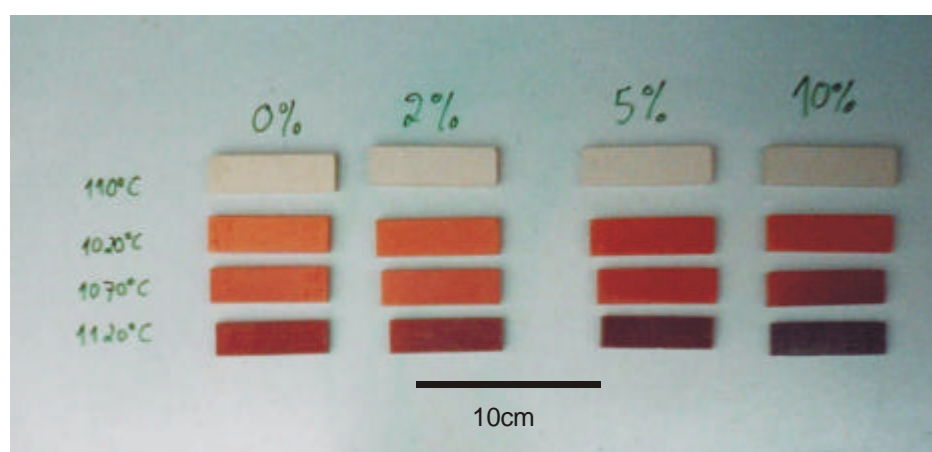


Foto 10: Corpos de prova dos pisos cerâmicos produzidos com a Argila Y no LabCer do IGCE/UNESP.

corpos de prova a seco. Avaliou-se a retração linear de secagem (por meio de paquímetro) e o MRF.

Após a secagem, os corpos de prova restante foram queimados em forno gradiente MAITEC a três temperaturas diferentes: 1020°C, 1070°C e 1120°C, sendo que para cada temperatura de queima foram utilizados cinco corpos de prova de uma mesma amostra. O tempo de queima para todas as amostras foi de 50 minutos (ver figura 12).

Com os corpos de prova queimados, para cada temperatura realizou-se os seguintes ensaios: perda ao fogo, módulo de ruptura à flexão, retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e expansão por umidade.

O módulo de ruptura à flexão é calculado da mesma maneira vista anteriormente, para as peças cruas e secas.

A retração linear de queima é calculada através da fórmula:

$$Rq(\%)=(L_0-L_1)\times 100/L_1,$$

sendo L_0 o comprimento da peça antes de ser queimada e L_1 o comprimento da peça após queimada. Tais medidas são mensuradas com o paquímetro.

A absorção de água e a porosidade aparente são calculadas a partir do mesmo ensaio. Neste ensaio, as peças queimadas são submetidas à fervura durante 2 horas dentro de um recipiente com pelo menos 10cm de lâmina de água, e após a fervura, são pesadas (mede-se o peso imerso e o peso úmido das peças, servindo-se de um equipamento apropriado para tal fim). A absorção de água é então calculada através da seguinte fórmula:

$$AA(\%)=(P_u-P_s)\times 100/P_s,$$

sendo P_u o peso úmido e P_s o peso seco.

A porosidade aparente é então calculada através da fórmula:

$$PA(\%)=(P_u-P_s)\times 100/(P_u-P_i),$$

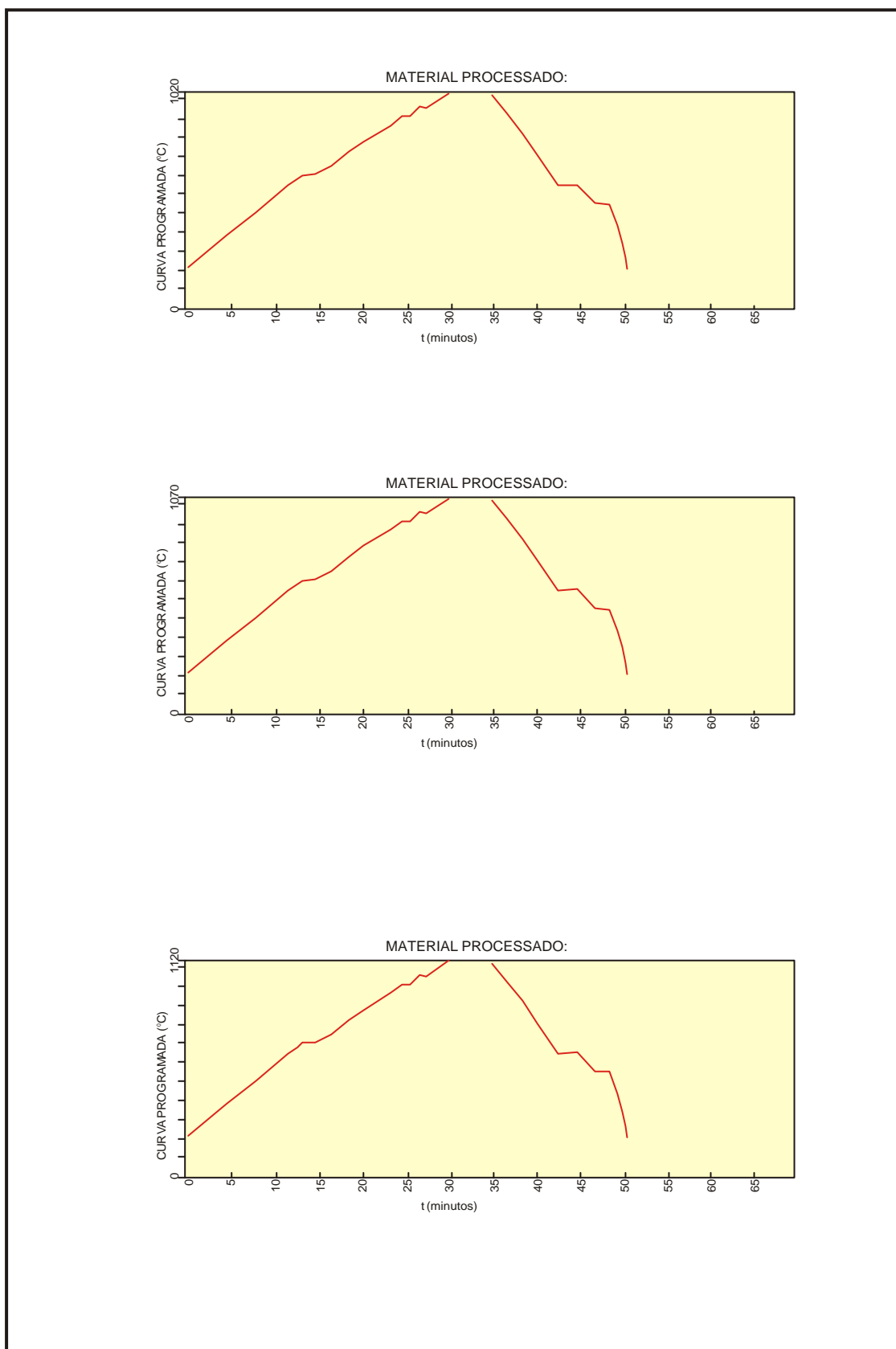


Figura 12: Ciclos de queima das amostras submetidas ao forno gradiente MAITEC.

sendo P_u o peso úmido, P_s o peso seco e P_i o peso imerso.

A densidade aparente das peças queimadas é calculada tirando-se as dimensões comprimento, largura e espessura por meio de um paquímetro, e a partir da multiplicação destes três parâmetros, obtém-se o volume aparente. Após a obtenção do volume aparente, pesa-se o corpo de prova e divide-se o peso pelo volume aparente. O resultado obtido é o valor da densidade aparente.

A expansão por umidade das peças queimadas é calculada a partir de um ensaio próprio, onde cinco corpos de prova foram inicialmente secados em estufa a 110°C durante 24h para eliminar a umidade natural dos mesmos. Após a secagem em estufa, os corpos de prova foram requeimados em uma mufla a 550°C durante 2 horas, sendo retirados e em seguida acomodados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Depois de devidamente resfriados, os corpos de prova foram medidos em relação ao seu comprimento. Após a anotação do comprimento dos corpos de prova, estes foram submersos em água fervente durante 24 horas consecutivas, sempre procurando manter uma lâmina de água de no mínimo 5cm, e evitando que as peças entrassem em contato entre si ou com as paredes do recipiente. Após as 24 horas de fervura, os corpos de prova foram retirados da água fervente e submersos em água a temperatura ambiente. Esperou-se um intervalo de três horas, depois do qual os corpos de prova foram novamente medidos em relação ao seu comprimento. Depois de todo este procedimento, foi possível determinar a expansão por umidade de cada peça através da fórmula:

$$EPU(\text{mm/m})=(L_1-L_0)\times 1000/L_0,$$

Onde L_0 corresponde ao comprimento da peça anterior à fervura e L_1 ao comprimento da mesma após a fervura.

3.7.3.2. Revestimentos cerâmicos tipo monoporosa para azulejos:

Os ensaios para este tipo de produto cerâmico foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), localizado nas

dependências da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* de São Carlos (no caso da Argila X) e no LabCer do IGCE/UNESP (no caso da Argila Y).

A preparação das massas cerâmicas se deu da seguinte forma: separou-se duas porções da argila X e da argila Y, sendo que estas duas porções (de aproximadamente 1kg cada uma) foram moídas em um moinho pendular. Após a moagem, as porções de argila foram aditivadas com o dolomito previamente caracterizado e moído a uma granulometria totalmente passante em peneira ABNT 270, sob duas proporções: 10% e 20%. Para homogeneizar as amostras, utilizou-se um granulador, que também umidificou as amostras até a faixa de umidade recomendada. Preparadas as amostras, retirou-se de cada uma delas uma alíquota de 100g, a fim de se efetuar a análise granulométrica. Utilizou-se as peneiras ABNT 120 e ABNT 230 para tal fim.

A etapa de prensagem foi similar à descrita no capítulo anterior, com densidade aparente de prensagem fixada a $1,79\text{g/cm}^3$, porém, confeccionou-se corpos de prova com dimensões 10cmx5cm para a Argila X (foto 11) e de 15cmx10cm para a Argila Y (foto 12).

As etapas de secagem e de queima foram similares às descritas no capítulo anterior, com a diferença de que os corpos de prova foram queimados a apenas duas temperaturas: 1070°C e 1120°C para a Argila X e 1020°C e 1070°C para a Argila Y (esta diferença de temperaturas de queima entre a Argila X e a Argila Y será detalhada oportunamente). O tempo de queima para todas as massas também foi estabelecido em 50 minutos.

Para este tipo de produto cerâmico, analisou-se os seguintes parâmetros físicos: densidade aparente das peças a seco, retração linear de secagem, retração linear de queima, perda ao fogo, densidade aparente das peças queimadas, porosidade aparente, absorção de água, módulo de ruptura à flexão das peças queimadas e expansão por umidade. Os cálculos de tais parâmetros já foram devidamente ilustrados no capítulo anterior.

3.7.3.3.-Blocos cerâmicos estruturais (tijolos):

Para este tipo de produto cerâmico, os ensaios foram realizados no CTC (Centro Tecnológico Cerâmico), em Criciúma (SC), uma vez que a região Sul do

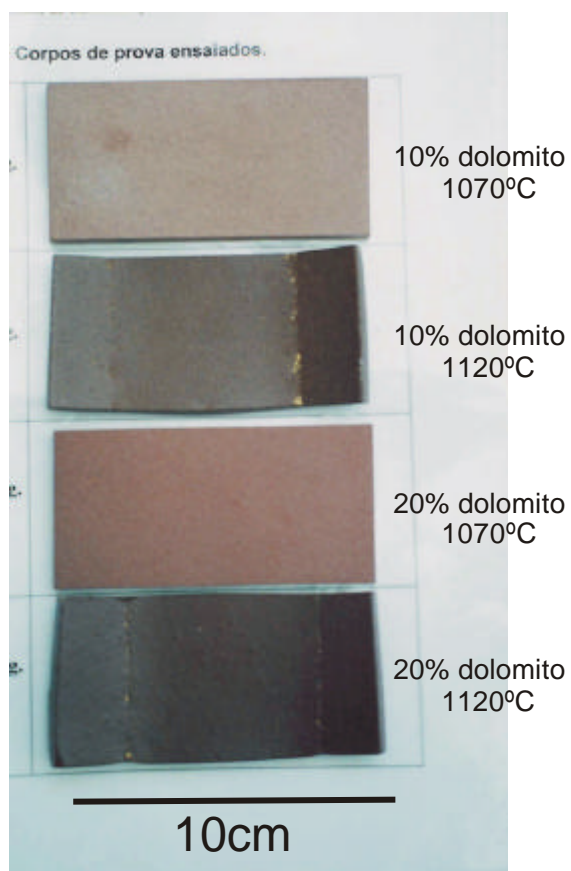


Foto 11: Corpos de prova dos revestimentos para monoporosa para a Argila X produzidos no CCDM.

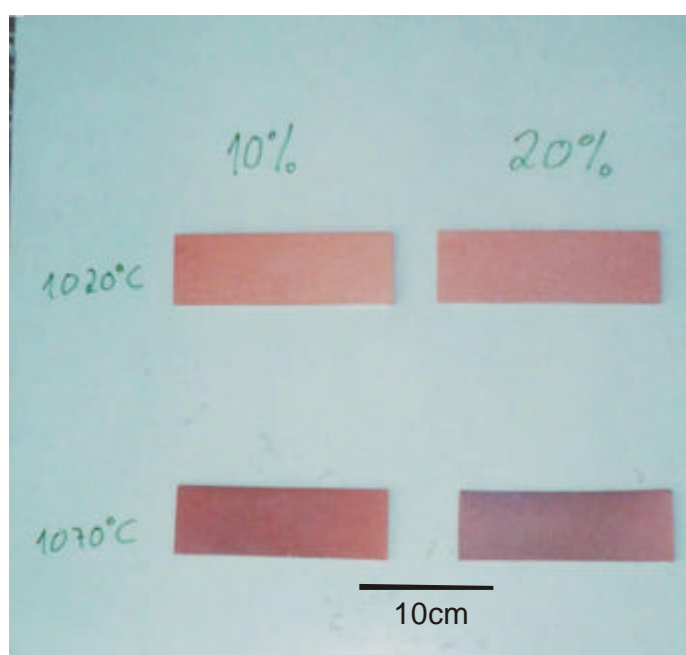


Foto 12: Corpos de prova dos revestimentos para monoporosa para a Argila Y produzidos no LabCer.

país é pioneira na incorporação de material pirobetuminoso e oleígeno à argila tradicionalmente usada para a produção de blocos cerâmicos estruturais, com o intuito de economizar energia de queima.

Preparou-se três formulações: a primeira consistindo da Argila Z isenta de aditivo, a segunda contendo 95% da Argila Z e 5% do folhelho pirobetuminoso, e a terceira contendo 35% da Argila Z e 65% do folhelho. Preparadas as formulações, o primeiro ensaio efetuado foi a determinação do índice de plasticidade (IP). Descartou-se avaliar este parâmetro através dos limites de Atterberg, uma vez que a reprodutibilidade do ensaio de determinação dos tais limites é questionável. Ao invés disso, utilizou-se um método difundido no Pólo de Santa Gertrudes: o que envolve os conceitos de água de amassamento e água de esfarelamento. A metodologia é simples: adiciona-se água à amostra até esta atingir o chamado ponto de amassamento (a amostra permite ser moldada), e o volume de água utilizado para tal fim é a chamada água de amassamento. Após anotar tal volume, adiciona-se mais água até a amostra atingir o chamado ponto de esfarelamento (quando a amostra se esfarela com facilidade), sendo que o volume de água utilizado é a água de esfarelamento. Anotados os dois volumes, recorre-se à seguinte fórmula:

$$IP = \frac{H_2O_{\text{amassamento}}}{H_2O_{\text{esfarelamento}}}$$

para se determinar o índice de plasticidade (IP) da amostra. Em seguida, sucedeu-se o processo de umidificação das massas. Todas as formulações foram umidificadas até 28%, sendo esta a umidade de extrusão utilizada. Em seguida, por meio de maromba, fabricou-se corpos de prova na forma de barras retangulares de aproximadamente 13cm de comprimento (foto 13).

Terminado o processo de conformação dos corpos de prova, procedeu-se à secagem dos mesmos, a uma temperatura de 110°C durante 24 horas. Após a secagem, avaliou-se a retração de secagem dos corpos de prova.

A queima das três formulações foi efetuada de maneira diferenciada. A primeira e a segunda formulação foram queimadas em um ciclo de queima com aquecimento

de 2º/minuto até 950°C seguido de resfriamento a temperatura ambiente, com patamares de aquecimento de 30 minutos aos 500°C e de 60

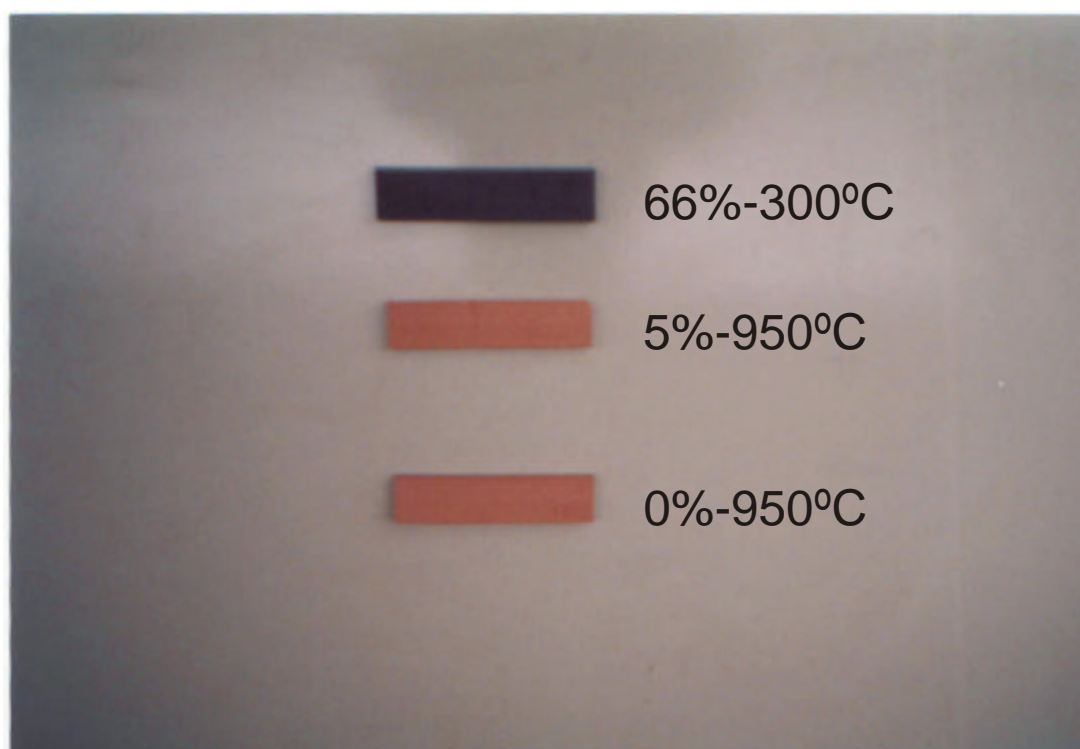


Foto 13: Corpos de prova fabricados pelo processo de extrusão.

minutos na temperatura máxima, em forno elétrico manual. Tal procedimento foi obtido de FLORÊNCIO (2001).

Para a terceira formulação, o ciclo de queima foi estabelecido conforme procedimento descrito por OBERMEIER & VIEIRA (1998b), ou seja, o método da autoqueima. Os corpos de prova foram aquecidos em forno elétrico manual até a temperatura de 300°C, também na razão de aquecimento de 2°C/minuto (o chamado pré-aquecimento), e a partir desta temperatura, teoricamente, os corpos de prova iniciariam o processo de sinterização através da transferência de calor de uma peça para outra.

Queimados os corpos de prova, efetuou-se os seguintes ensaios: retração de queima, absorção de água, resistência à flexão e massa específica aparente. Todos os cálculos para determinação destes parâmetros já foram devidamente descritos nos capítulos anteriores.

3.8. Identificação das fases minerais presentes nos corpos de prova queimados:

A identificação das fases minerais supracitadas foi efetuada através da Difractometria por Raios X (apenas amostra total) e através da análise de lâmina delgada. Para a Difractometria por Raios X, analisou-se todas as peças queimadas em todas as temperaturas, tanto dos pisos como dos revestimentos de monoporosa e dos blocos cerâmicos estruturais. A bibliografia consultada e a metodologia utilizada são as mesmas descritas no capítulo 3.2.

Para a análise de lâmina delgada, foram confeccionadas lâminas apenas para os corpos de prova de pisos e dos revestimentos de monoporosa queimados a 1070°C, totalizando doze lâminas (adição de 0% de dolomito para pisos, 2% de dolomito para pisos, 5% de dolomitos para pisos, 10% de dolomito para pisos, 10% de dolomito para monoporosa e 20% de dolomito para monoporosa, tanto para a Argila X quanto para a Argila Y). As lâminas foram então analisadas quanto às fases

minerais presentes nas mesmas por Microscopia Óptica de luz transmitida, servindo-se de um microscópio óptico CARL ZEISS JENA.

4.RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO:

4.1- Análise Mineralógica das Rochas Coletadas:

4.1.1- DRX-Amostra Total (Identificação de minerais não-argilosos):

As curvas de difração para as rochas coletadas no campo e caracterizadas, tanto para amostra total, quanto para fração argila, estão dispostos no Anexo I.

Para a rocha carbonática “pura” (curva 1A), verificou-se que a amostra trata-se de um dolomito, com dolomita como único carbonato, sem a presença de calcita. A dolomita ocorre com picos nítidos e muito bem definidos, denotando alto grau de cristalinidade. Além da dolomita, verificou-se apenas quartzo, com cristalinidade igualmente bem definida, e um argilomineral com pico de 15,6°, da família da esmectita ou da clorita. Os resultados coincidem em parte com os apresentados por SOUZA (1999), diferindo apenas quanto à presença de calcita.

Para o rejeito da lavra (curva 2A), observou-se que ocorrem dolomita e calcita, sendo esta última subordinada à dolomita, além de picos relativamente bem definidos de feldspato, porém, de dimensões bem mais modestas que os picos carbonáticos e do quartzo.

Para o folhelho negro pirobetuminoso puro (curva 3A), verificou-se o quartzo como mineral de cristalinidade mais elevada e com maior pico, além de argilomineral de 14° (que será detalhado no item seguinte), também apresentando alta cristalinidade. Como minerais subordinados, apresentando picos pequenos e mal definidos, pirita, hematita, feldspato e argilomineral de 10° (possivelmente illita).

Para a argila X (curva 4A), tem-se o quartzo como o mineral de maior cristalinidade e com maior pico; feldspato, hematita e calcita aparecem em menor grau de cristalinidade e com picos muito mais modestos. Os argilominerais foram deixados

de lado nesta curva de difração, uma vez que pela fração total não é possível identificá-los com segurança.

A curva de difração de amostra total da Argila Y (5A) revelou a presença de quartzo com cristalinidade muito bem definida e albita do tipo ordenada (porém, com cristalinidade mal definida), e possivelmente caulinita e illita como argilominerais (picos com distância interplanar basal de 7 Å e 10Å, sendo este último mais proeminente). Identificou-se também uma banda mal definida em aproximadamente 17Å, que não ocorreu no curva de difração de fração argila.

A curva de difração de amostra total da Argila Z (6A) revelou picos de quartzo, hematita, e possivelmente caulinita (pico a 7 Å) e illita (pico a 10 Å), sendo portanto uma curva relativamente simples.

4.1.2- DRX-Fração Argila:

No caso do dolomito “puro” (curva de difração 1B), a extração da fração argila foi refeita de forma diferenciada, pois o ataque ácido utilizado inicialmente para eliminar os carbonatos degradou os argilominerais; optou-se, então, por realizar peneiramento a úmido servindo-se de peneira ABNT 325, seguido por centrifugação. Identificou-se quartzo (resquícios), illita e um grande pico a 15Å que persistiu na amostra queimada, porém com menor intensidade; o pico a 10Å foi realçado no curva de difração da amostra queimada. Pode se tratar de clorita expansiva (como visto por RAMOS & FORMOSO (1975)), ou interestratificado clorita+esmectita (uma vez que o pico de 10Å foi reforçado na curva de difração da amostra queimada), ou ainda vários argilominerais magnesianos (como uma mescla de dorita, esmectita e vermiculita), pois o referido pico possui um “ombro” à direita, podendo significar uma mescla complexa de argilominerais (a clorita pode alterar para vermiculita).

Para o pacote de intercalações rítmicas dolomito/folhelho (curva 2B), os argilominerais são os mesmos encontrados no dolomito “puro”, exceto os interestratificados (não ocorrem aqui); quartzo aparece ainda com cristalinidade bem definida, ao contrário dos argilominerais; ocorrem resquícios de feldspato.

Para o folhelho pirobetuminoso puro (curva 3B), além de clorita expansiva (ou interestratificado clorita+esmectita, ou a já citada mescla de argilominerais magnesianos) e illita (com baixa cristalinidade), ocorre também em pequena quantidade caulinita (com cristalinidade muito baixa). Como minerais remanescentes, quartzo e feldspato (resquícios). Os resultados obtidos coincidem com os de SOUZA (1999).

Para a argila X (curva 4B), verificou-se nesta fração a presença um pico a 14Å que permaneceu quando se queimou a amostra; deve tratar-se de um interestratificado clorita+esmectita, sendo que tal argilomineral é predominante e de cristalinidade bem definida. Illita ocorre como argilomineral subordinado, com cristalinidade definida. A caulinita ocorre na forma de um pequeno pico mal definido, que some totalmente quando a amostra é aquecida. Quartzo ocorre como mineral remanescente (com cristalinidade muito bem definida), além do feldspato, com cristalinidade intermediária a pobre e picos medianamente definidos.

A curva de difração de fração argila da Argila Y (5B) revelou a presença de illita (argilomineral predominante e de cristalinidade melhor definida) e caulinita (argilomineral subordinado e de cristalinidade mal definida, além de quartzo. Não se encontrou evidência de esmectitas ou de clorita).

A curva de difração de fração argila da Argila Z (6B) revelou a presença de illita (argilomineral predominante e com melhor cristalinidade) e caulinita (subordinada e mal cristalizada), além de picos de quartzo. Novamente, não se encontrou evidência de esmectitas ou de clorita.

4.2.- Análise Química:

4.2.1- Análise Química dos Elementos Maiores (FRX):

A análise química dos elementos maiores das amostras da Formação Irati, além das argilas X, Y e Z está inserida na figura 13, exibida na página seguinte.

As características mais evidentes obtidas através desta análise são:

- O dolomito apresenta um teor alto de sílica (quase 16%), contrastando com os dolomitos da jazida Cruzeiro (cujas amostras analisadas por SOUZA (1999),

podem ser consideradas amostras de referência), que continham no máximo 7,6% de teor em sílica. É um dolomito bastante impuro, portanto. O teor de voláteis, por sua vez, é bem menor (36% contra 42%, em média, dos dolomitos da jazida Cruzeiro). O teor de Al_2O_3 difere bastante dos teores

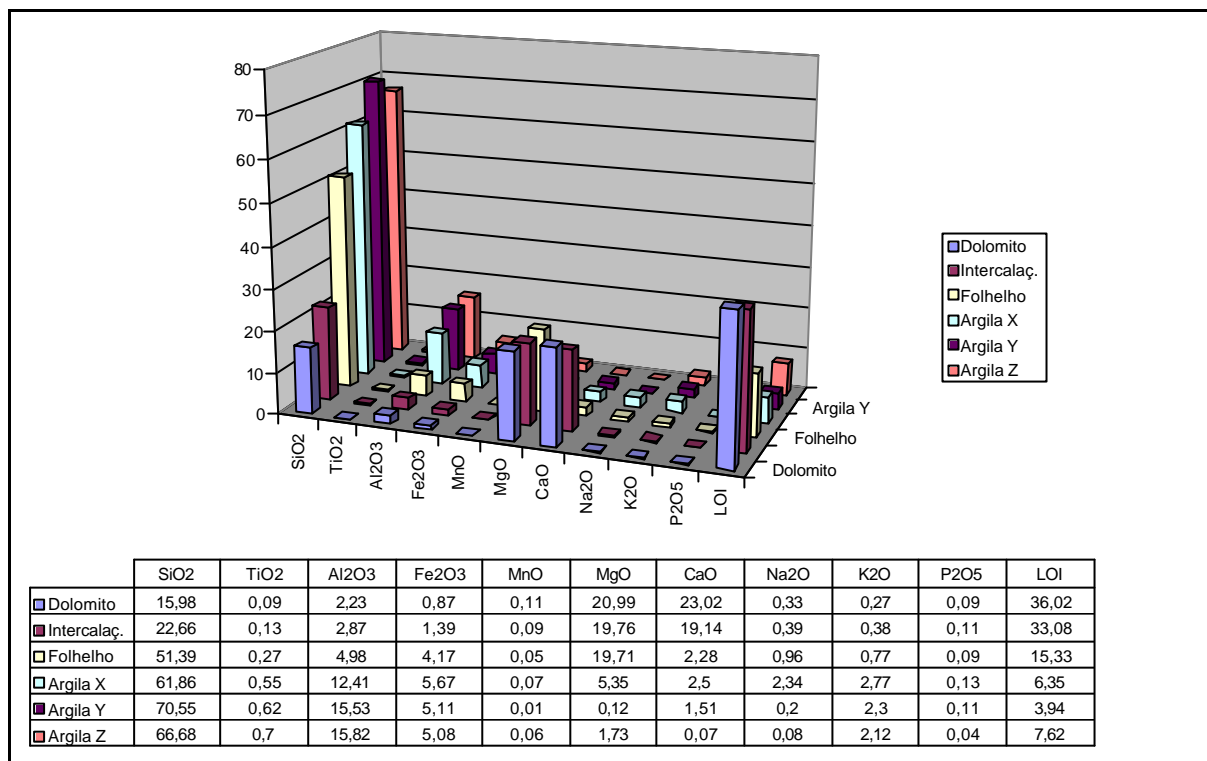


Figura 13: Tabela e gráfico das composições químicas das rochas coletadas.

encontrados nos dolomitos da jazida Cruzeiro (os dolomitos da jazida Partezani possuem teor de alumínio por volta de 2%; os dolomitos da jazida Cruzeiro não ultrapassam os 0,7% em teor de alumínio; esta diferença pode estar relacionada com um maior teor em argilominerais nos dolomitos da jazida Partezani). Os outros elementos não apresentam grandes variações. Praticamente toda a Perda ao Fogo (PF) corresponde à perda de CO_2 proveniente da dolomita. Efetuou-se um cálculo modal a partir da composição química desta rocha e tal cálculo revelou que este dolomito é composto por aproximadamente 75% de dolomita, 3% de feldspato sódico, 10% de quartzo e 12% de argilominerais;

- O pacote das intercalações assemelha-se em muito com o pacote da jazida Cruzeiro; pequenas diferenças no teor de Al_2O_3 (maior na jazida Partezani) e no teor de SiO_2 (maior também na jazida Partezani), além do teor de voláteis (a PF do pacote da jazida Cruzeiro atinge 37%; na jazida Partezani, atinge apenas 34%),

sendo que estes voláteis correspondem majoritariamente à perda de CO₂ proveniente dos carbonatos (uma pequena porção certamente tem relação com a perda de SO₂ proveniente da pirita, e também do (OH)⁻ proveniente dos argilominerais do folhelho);

- O mesmo caso acima ocorre com o folhelho negro pirobetuminoso. Este é muito parecido com o folhelho da jazida Cruzeiro, apresentando diferenças significativas apenas no teor de voláteis (Cruzeiro, 11%; Partezani, 15%), só que aqui a PF não tem a ver com perda de CO₂; o teor de voláteis tem relação com a perda de SO₂ e do (OH)⁻, provenientes, respectivamente, da pirita e dos argilominerais. Possui um teor muito alto de MgO, porém este teor de MgO não tem relação com carbonatos, e sim com o argilomineral clorita, abundante na amostra.
- Para a argila X, observa-se que o teor de SiO₂ é um pouco menor do que o da amostra de referência UNICER analisada por SOUZA (1999) e também aditivada com carbonatos para fins cerâmicos. No entanto, o teor de Al₂O₃ da argila X é muito menor em comparação com a referida amostra de referência, e os teores de CaO, MgO e Na₂O da primeira são muito maiores do que os da segunda. Este fato permite concluir que a argila X muito provavelmente possui propriedades fundentes mais acentuadas do que a amostra de referência UNICER. No entanto, como constatou MORENO *et al* (2000), em certos casos, duas argilas podem apresentar composição química próxima e grandes diferenças nas propriedades cerâmicas. Os outros elementos, assim como a perda ao fogo (LOI), não tiveram variação significativa.
- A Argila Y apresentou um teor alto de SiO₂ (mais de 70%) e de Al₂O₃ (mais de 15%), contrastando com a Argila X (ver figura 12), que possui teores relativamente baixos de SiO₂ e de Al₂O₃. Este fato realça as propriedades refratárias da Argila Y. Os teores de CaO, MgO e Na₂O estão em um patamar muito mais baixo em comparação com os da Argila X (mais uma evidência do comportamento refratário da amostra). No entanto, os teores de Fe₂O₃ e K₂O (o primeiro, um fundente de eficácia moderada, o segundo um importante fundente) das duas amostras é mais ou menos equivalente. O LOI da Argila Y está na ordem de 3%, a metade do LOI medido para a Argila X.

- A Argila Z apresentou uma composição química parecida com a da Argila Y, diferindo essencialmente pelo maior teor em CaO (1,51% contra 0,07%), pelo menor teor em MgO (0,12% contra 1,73%) e pelo maior teor em LOI (7,62% contra 3,94%). Concluiu-se portanto que tal amostra também apresenta propriedades refratárias, mas com o diferencial de apresentar maior teor em voláteis. Tal fato pode explicar sua utilização na indústria de tijolos, pois este maior teor em voláteis pode estar relacionado à maior quantidade de matéria orgânica, essencial para aumentar a plasticidade da argila, e o comportamento plástico é fator determinante para o uso de uma argila em uma olaria (vale lembrar que a Argila Z é matéria-prima básica de uma determinada olaria, sendo utilizada há mais de dez anos pela mesma).

4.2.2- Análise de Carbono Orgânico:

A determinação do carbono orgânico está inserida no quadro V. Esta propriedade é de uso importante para a indústria cerâmica de revestimentos, pois recomenda-se que o produto final (piso) contenha menos que 5 g/dm³ em teor de carbono orgânico. Sob este ponto de vista, a argila X é superior à amostra de referência UNICER citada em SOUZA (1999), pois o teor de carbono orgânico é menor (3,8g/dm³ contra 5,6g/dm³ da argila UNICER), sendo mais difícil a ocorrência de bolhas, alta absorção de água e perda da resistência mecânica; porém, as argilas Y e Z superam a argila X, por conterem teor em carbono orgânico ainda menor.

4.3- Análise Térmica:

As curvas de ATD e ATG das amostras coletadas, além das argilas, estão inseridos no Anexo II. Através das curvas, observou-se os seguintes aspectos:

- O dolomito “puro”, como era esperado, apresenta uma curva de ATD (curva 1A) bastante simples; dois picos endotérmicos (a 797°C e a 865°C) que refletem a decomposição dupla típica da dolomita. Existem pequenas ondulações consecutivas que provavelmente indicam decomposição de matéria orgânica. A

curva de ATG (curva 1B) registra um pico a 820°C, e a perda total de massa é de cerca de 36%;

Quadro V: Valores de teor de carbono orgânico das amostras coletadas.

AMOSTRA	CARBONO ORGÂNICO (g/dm ³)
Dolomito	13,0
Intercalações Dolomito/Folhelho	20,0
Folhelho	30,2
Argila X	3,8
Argila Y	1,0
Argila Z	2,0

- A intercalação dolomito/folhelho também apresenta uma curva de ATD (curva 2A) simples: três picos endotérmicos, sendo que o pico a 100°C reflete perda de água de umidade e os dois últimos (a 781°C e a 866°C) também indicam decomposição dupla da dolomita. A curva de ATG (curva 2B) aponta um pico a 797°C, sendo que a perda total de massa é de 33%;
- A curva de ATD do folhelho “puro” (curva 3A) apresenta cinco picos endotérmicos. Os picos a 67°C e a 125°C refletem perda de água de umidade em duas etapas, confirmando as suspeitas de ocorrer clorita expansiva nesta amostra; o pico a 525°C provavelmente indica decomposição de matéria orgânica, enquanto que o pico a 628°C parece refletir desidroxilação de argilomineral (clorita/illita). O último pico endotérmico a 841°C reflete resquícios carbonáticos, revelando que o folhelho não está totalmente livre da influência carbonática. Todos estes picos têm seus picos equivalentes na curva de ATG (curva 3B), embora defasados. A perda total de massa é de pouco mais de 16%.
- A curva de ATD da argila X (curva 4A) apresenta quatro picos endotérmicos e um leve pico exotérmico. Os dois primeiros picos endotérmicos (a 77°C e a 174°C) refletem perda de água de umidade, o terceiro pico (a 582°C) reflete, além da passagem do quartzo α para β , também a desidroxilação da illita; o último pico endotérmico (a 721°C) provavelmente pode indicar liberação de CO₂ proveniente de carbonatos (porém, se houver carbonatos nesta argila, o teor é abaixo de 2%, já

que não foi identificado qualquer carbonato na Difração de Raios X); e o pico exotérmico a 851°C denota o início da nucleação do espinélio (o pico aberto e leve é típico da illita; para a caulinita, o pico é agudo e nítido). A curva de ATG (curva 4B) reflete apenas os quatro picos endotérmicos do ATD, já que a nucleação do espinélio não envolve perda de massa; a perda total de massa é de aproximadamente 6%.

- Para a Argila Y, a curva de ATD (5A) mostrou dois picos endotérmicos de grande expressão (a 74°C e a 523°C) e quatro picos endotérmicos de dimensões reduzidas (a 158°C, 183°C, 289°C e 585°C). A curva de ATG mostrou como picos mais destacados os de 49°C, 111°C, 304°C e 517°C, correspondendo a quatro picos endotérmicos da curva de ATD. A perda total de massa é de 6%. Os três primeiros picos endotérmicos certamente representam perda de água nos argilominerais, o quarto pode representar decomposição de algum hidróxido e o quinto refere-se à desidroxilação de argilominerais (razão pela qual este pico ocorre na curva de ATG (5B)). O quinto pico endotérmico é de pequena expressão e indica a passagem do quartzo de α para β . Com base nestes dados, constatou-se que, do ponto de vista térmico, a Argila Y segue um padrão illítico.
- Para a Argila Z, a curva de ATD (6A) revelou dois picos endotérmicos de grandes dimensões (a 86°C e a 524°C), três pequenos picos endotérmicos (a 181°C, 210°C e 331°C) e um pico exotérmico indefinido a 924°C. A curva de ATG (6B) apresentou picos mais destacados a 72°C e a 504°C, com perda total de massa na ordem de 9%. É uma amostra com comportamento térmico similar à anterior, sendo os primeiros três picos endotérmicos referentes à perda de água de umidade, o quarto referente à decomposição de algum hidróxido e o quinto pico exotérmico referente à desidroxilação de argilomineral e também à passagem do quartzo de α para β . O pico exotérmico (que não ocorre no ATG) refere-se ao início de nucleação da mullita. O padrão, portanto, também é illítico.
- Pode-se, através das curvas de ATD, desenvolver padrões para cada amostra segundo o mineral dominante. Obviamente, para o dolomito puro e para a intercalação dolomito/folhelho, o padrão é dolomítico (picos duplos refletindo decomposição da dolomita); para o folhelho puro, o padrão é illítico/clorítico; para a argila X, o padrão é illítico/esmectítico e para as argilas Y e Z, o padrão é illítico;

- Os resultados de análise térmica revelaram, em algumas amostras, minerais que não foram identificados na difração de raios X, uma vez que, para uma fase mineral ser identificada nesta última análise, precisa ter uma concentração de pelo menos 2%. É o caso do folhelho “puro” (que, através da análise térmica, mostrou sofrer influência carbonática), por exemplo. A partir deste fato concluiu-se que a análise térmica é um importante complemento para a difração de raios X na caracterização mineralógica.

4.4- Ensaios de Separação do Rejeito:

Para se ter uma idéia da eficácia dos processos de separação do rejeito da lavra do dolomito e também para poder estabelecer uma triagem das amostras mais promissoras, os produtos de todos os processos de separação foram submetidos à análise com calcímetro. Foi utilizado tal método pela sua simplicidade e rapidez, apesar de ser influenciado pela liberação de outros gases, tais como H₂S proveniente de pirita, e não fazer distinção entre os tipos de carbonatos (Ca, Mg, Ca-Mg, Fe, etc), porém os mesmos são convenientemente expressos como carbonato de cálcio ou CaO. Os dados provenientes da análise química nem sempre permitem seu uso, pois outros minerais contendo Ca ou Mg podem estar presentes. Neste caso há discrepância entre os valores de CaO+MgO, em primeiro lugar pela transformação para CaO dos resultados do calcímetro, e em segundo lugar pela imprecisão do método, que está sujeito a erros de leitura na escala graduada e digestão incompleta da amostra, entre outros. A partir dos dados da análise química do dolomito e da intercalação (rejeito) calculou-se uma variação de aproximadamente 19% quando CaO+MgO foram transformados a CaO.

Os produtos de separação considerados mais promissores foram analisados mineralogicamente (por Difração de Raios X) e quimicamente (pelas análises da eficiência do calcário como corretivo de solos) Considerou-se promissores produtos com pelo menos 38% de teor de CaO+MgO. Porém, em um estágio anterior aos processos de separação, tomou-se a amostra já moída em granulometria passante em peneira ABNT nº 60 e efetuou-se uma análise granulométrica da mesma, utilizando-se as peneiras ABNT nº 100, ABNT nº 150, ABNT nº 200, ABNT nº 270, ABNT nº 325 e

ABNT nº 400. Convém lembrar que as amostras foram peneiradas a úmido, para dissipar a influência dos flocos formados por aglomerados de partículas, fator este muito comum em granulometrias mais finas. O resultado está expresso no quadro VI.

Quadro VI: Análise granulométrica a úmido do rejeito da lavra de dolomito.

ABNT nº	% RETIDA
100	24,81
150	17,37
200	6,99
270	4,42
325	3,24
400	1,91
<400	41,25

Apenas com os dados desta análise granulométrica percebe-se imediatamente que tanto a flotação quanto a separação magnética não são processos de separação muito adequados para o rejeito da lavra, pois em ambos descarta-se a fração passante em peneira ABNT nº 400, que perfaz quase metade da amostra analisada.

4.4.1.-Resultados do Processo de Flotação:

Os teores de (CaO+MgO) na forma de CaO e CO₂ do dolomito puro, do rejeito da lavra de dolomito e dos produtos do processo de separação por flotação submetidos ao calcímetro estão expostos no quadro VII.

Percebe-se, através desta tabela, que o processo de flotação é muito pouco eficiente para separar o dolomito do folhelho no rejeito. Até mesmo a mudança de pH influencia muito pouco neste processo, e ainda existe a necessidade de descarte da fração passante em peneira ABNT nº 400 (ou seja, partículas menores que 25µm), o que neste caso específico acarreta em descartar mais de 40% da amostra. Tentou-se ainda aumentar a quantidade de óleo diesel, para facilitar a flotação, porém, o aumento de óleo *diesel* inibe a formação de bolhas de forma considerável, prejudicando a coleta.

Com todos estes problemas apresentados, a separação do rejeito da lavra de dolomito por flotação foi considerada ineficiente, e portanto nenhum dos produtos de separação foi considerado promissor; conseqüentemente, nenhum foi submetido

Quadro VII: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por flotação, obtidos com calcímetro.

Amostras	CaO+MgO (%)	CO₂(%)
Dolomito	41,26	35,60
Rejeito	35,81	31,76
Decantado-pH5	33,79	29,98
Flotado-pH5	36,99	32,83
Decantado-pH7	33,57	29,77
Flotado-pH7	36,84	32,68
Decantado-pH9	33,23	29,45
Flotado-pH9	36,54	32,34

à Difração de Raios X e à análise química para corretivo de solos.

4.4.2.-Resultados do Processo de Separação Magnética:

Os teores de CaO+MgO na forma de CaO e CO₂ do dolomito puro, do rejeito da lavra de dolomito e dos produtos do processo de separação por separação magnética com intensidade de corrente elétrica de 1,2A submetidos ao calcímetro estão expostos no quadro VIII, enquanto que os teores dos produtos de separação por separação magnética com intensidade de corrente elétrica de 2A (amperagem máxima do equipamento) estão expostos no quadro IX.

Comparando-se estes resultados com o resultado dos produtos de separação por flotação (quadro VII), nota-se uma nítida melhora em determinadas faixas granulométricas, particularmente a das peneiras ABNT nº 100 (no caso da separação magnética a 2A), ABNT nº 150, ABNT nº 200 e ABNT nº 270 (para ambas as intensidades de corrente elétrica). Os produtos de separação não magnéticos, como era esperado, foram os que mais se aproximaram da composição do dolomito, enquanto que os produtos de separação magnéticos se aproximaram da composição

do folhelho. A faixa granulométrica retida na peneira ABNT nº 100 para a intensidade de corrente elétrica de 1,2A provavelmente não apresentou um

Quadro VIII: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação magnética a 1,2A obtidos com calcímetro.

AMOSTRAS	CaO+MgO (%)	CO ₂ (%)
Dolomito	41,26	36,60
Rejeito	35,81	31,76
Não Magnético/Ret.#100	36,26	32,21
Magnético/Ret.#100	15,56	13,82
Não Magnético/Ret.#150	40,98	36,39
Magnético/Ret.#150	13,92	12,34
Não Magnético/Ret.#200	40,45	35,94
Magnético/Ret.#200	21,78	19,36
Não Magnético/Ret.#270	38,29	34,02
Magnético/Ret.#270	29,61	26,31
Não Magnético/Ret.#325	34,97	31,05
Magnético/Ret.#325	30,64	27,21
Não Magnético/Ret.#400	33,74	29,95
Magnético/Ret.#400	32,72	29,05

Quadro IX: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação magnética a 2A obtidos com calcímetro.

AMOSTRAS	CaO+MgO (%)	CO ₂ (%)
Dolomito	41,26	36,60
Rejeito	35,81	31,76
Não Magnético/Ret.#100	41,12	36,47
Magnético/Ret.#100	11,38	10,11
Não Magnético/Ret.#150	40,87	36,23
Magnético/Ret.#150	15,85	14,07
Não Magnético/Ret.#200	39,44	35,03
Magnético/Ret.#200	15,47	13,74
Não Magnético/Ret.#270	38,63	34,30

Magnético/Ret.#270	29,68	26,35
Não Magnético/Ret.#325	35,22	31,27
Magnético/Ret.#325	31,18	27,69
Não Magnético/Ret.#400	34,33	30,48
Magnético/Ret.#400	33,02	29,32

resultado apreciável pela baixa capacidade de separação das fases com esta intensidade. Todas as faixas granulométricas passantes em peneira ABNT nº 270 não apresentaram melhora significativa; portanto, não foram consideradas promissoras, assim como a faixa granulométrica retida na peneira ABNT nº 100 a 1,2A.

Um fator interessante de se observar é a porcentagem de material não-magnético obtido em relação à quantidade total de amostra submetida ao processo de separação magnética, para cada faixa granulométrica, como pode ser observado na figura 14.

Observa-se que para as faixas granulométricas consideradas mais promissoras (retidas nas peneiras ABNT nº 100, ABNT nº 150, ABNT nº 200 e ABNT nº 270) a fração não-magnética representa quase que a totalidade da amostra analisada, enquanto que a mesma fração das faixas granulométricas consideradas menos promissoras representa menos da metade da amostra.

Como foram consideradas promissoras, as faixas granulométricas retidas nas peneiras ABNT nº 100 (apenas com amperagem de 2A) e ABNT nº 150, ABNT nº 200 e ABNT nº 270 (para ambas as amperagens) foram submetidas à análise mineralógica por Difração de Raios X e análise para determinação da qualidade para corretivo de solos. As curvas de difração correspondentes para estas amostras estão inseridas no Anexo I.

Para os produtos de separação submetidos à corrente elétrica de 1,2A, observou-se os seguintes aspectos:

- O produto não magnético retido na peneira ABNT nº 150 (curva 8) apresenta dolomita como carbonato dominante, traços de calcita, quartzo e feldspato do tipo albita. O produto magnético retido na mesma peneira (curva 7) ainda apresenta dolomita, embora o pico seja muito menor, e também apresenta quartzo e feldspato. A diferença é a inexistência de calcita e o surgimento de picos de hematita e pirita.

- Para a fração retida na peneira ABNT nº 200 a 1,2A, a dolomita é o único carbonato existente, desaparecendo a calcita; observa-se que o pico de quartzo torna-se maior no produto de separação não-magnético (curva 10) em relação à

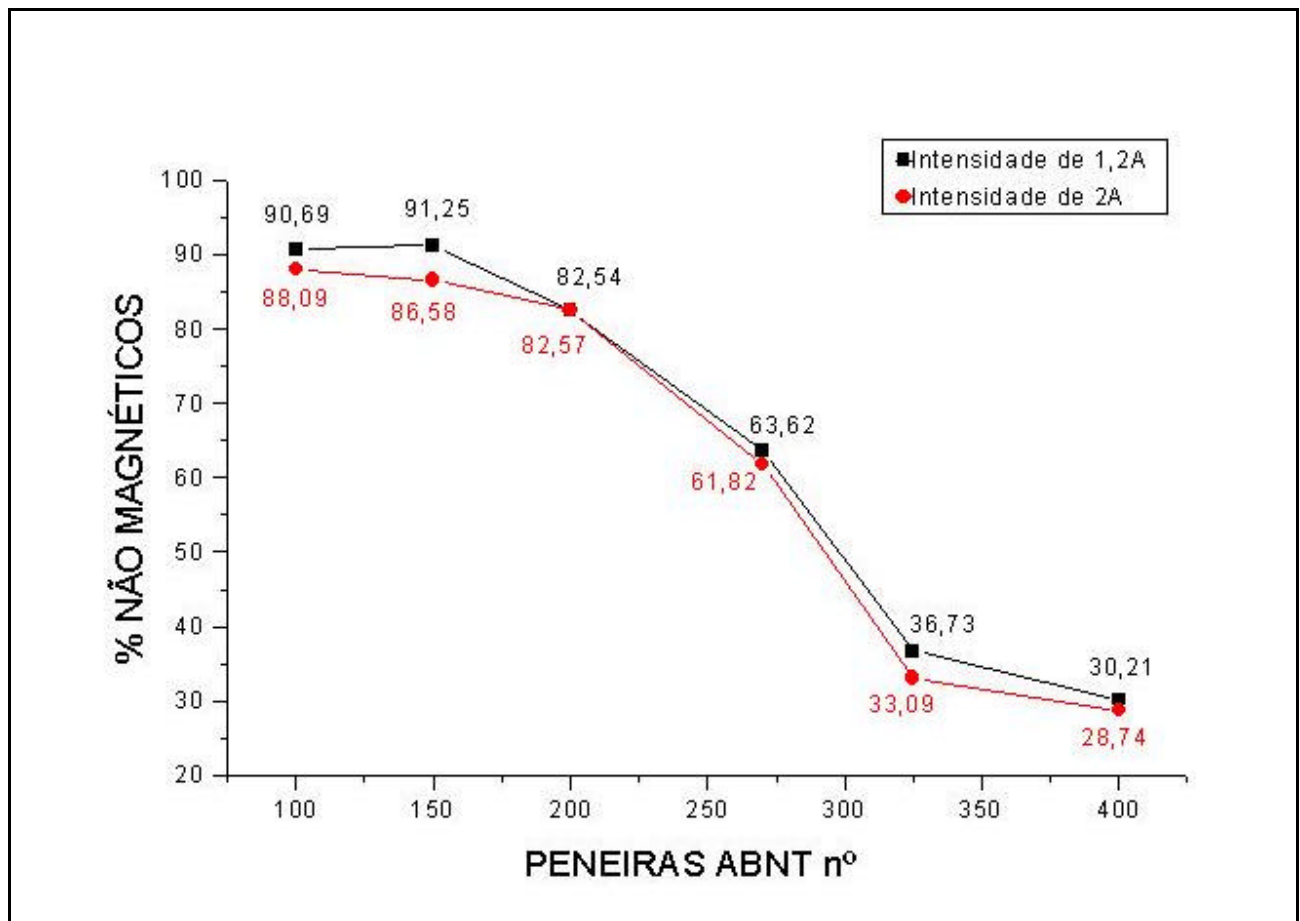


Figura 14: Gráfico da variação da fração não-magnética (em %) dos produtos de separação em relação às faixas granulométricas pelo processo de separação magnética (intensidades de corrente elétrica de 1,2A e 2A).

faixa granulométrica anterior, e ainda ocorre o pico do feldspato. No produto magnético (curva 9), o pico da dolomita aumenta consideravelmente, mostrando que a separação neste caso foi menos eficiente. Novamente observa-se quartzo, feldspato (apenas traços), pirita e hematita.

- As curvas de difração da fração retida na peneira ABNT nº 270 a 1,2A (curvas 11 e 12) são semelhantes ao da fração retida na peneira ABNT nº 200, apresentando a mesma mineralogia, porém, os picos de dolomita e de quartzo são mais abertos e difusos e possuem dimensões similares aos da fração granulométrica imediatamente anterior.

Para os produtos de separação submetidos à corrente elétrica de 2A, observa-se o seguinte:

- Para a fração retida na peneira ABNT nº 100, o produto não-magnético (curva 14) apresenta apenas dolomita como carbonato (sendo que o pico de dolomita é menor em relação ao pico de dolomita das faixas granulométricas separadas a 1,2A), além de quartzo e traços de feldspato. O produto magnético (curva 13) demonstra o aumento do pico de quartzo e a diminuição do pico de dolomita, além da presença do pico de feldspato (praticamente inalterado) e os picos de hematita e pirita.
- Para a fração retida na peneira ABNT nº 150, o produto não-magnético (curva 16) é semelhante ao produto não-magnético da fração anterior, diferindo apenas no teor de feldspato, que aqui é maior; o produto magnético (curva 15) também é muito semelhante ao produto magnético da fração anterior, apresentando comportamento parecido e mesma mineralogia.
- Para a fração retida na peneira ABNT nº 200, o produto não-magnético (curva 18) apresenta dois aspectos importantes: o pico da dolomita torna-se menor em relação aos produtos não-magnéticos das outras frações, e ocorrem traços de hematita, sugerindo que a separação foi menos eficiente neste caso; o produto magnético (curva 17) também apresenta variações: o pico da dolomita aumenta consideravelmente e os picos de hematita e pirita estão mais evidentes.
- As curvas de difração da fração retida na peneira ABNT nº 270 apresentam picos mais abertos e difusos, e o pico de quartzo possui dimensão bem próxima do pico da dolomita, tanto para o produto não-magnético (curva 20) quanto para o produto magnético (curva 19). A curva de difração do produto magnético apresenta *background* mais elevado em relação a todas as outras curvas de difração analisadas.

A análise da determinação da qualidade para corretivo de solos para este processo de separação será descrita em tópico separado.

Mesmo sendo considerado mais eficiente que o processo de flotação, o processo de separação magnética apresenta o mesmo problema que o método anterior: a necessidade de se descartar a granulometria passante em peneira ABNT nº 400. Como já foi exposto anteriormente, esta fração granulométrica perfaz mais de

40% da amostra, e um descarte tão elevado pode tornar este processo inviável para o beneficiamento do rejeito. Ainda deve-se levar em conta que a granulometria passante em peneira ABNT nº 270 também deve ser descartada. No final do processo, o aproveitamento do material separado seria de apenas 30%.

Submeteu-se também a fração passante em peneira ABNT nº 400 ao calcímetro, pois esta poderia privilegiar a fase calcária em detrimento da fase do folhelho. Porém, não foi o que ocorreu: o calcímetro apontou um teor de CaO+MgO de 36,18% e de CO₂ de 32,15% para esta fração granulométrica, pouco diferindo dos teores do rejeito original.

4.4.3.-Resultados do Processo de Separação Mecânica com Sazonamento Prévio:

O processo de separação mecânica com sazonalimento prévio apresenta duas vantagens extremamente importantes, em comparação com os processos de flotação e separação magnética: o seu baixo custo e a sua capacidade de separar frações granulométricas passantes em peneira ABNT nº 400.

Como já foi dito anteriormente, este tipo de separação gera fragmentos grandes, compostos quase que totalmente por dolomitos, e fragmentos pequenos, compostos predominantemente por folhelhos com contribuição carbonática.

Os teores de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO₂ do dolomito puro, do rejeito da lavra de dolomito e dos produtos do processo de separação por separação mecânica com sazonalimento prévio submetidos ao calcímetro estão expostos no quadro X.

Quadro X: Teor de CaO+MgO (na forma de CaO) e CO₂ do dolomito, do rejeito e dos produtos de separação por separação mecânica com sazonalimento prévio obtidos com calcímetro.

AMOSTRA	CaO+MgO (%)	CO₂ (%)
Dolomito	41,26	36,60
Rejeito	35,81	31,76

Grandes fragmentos (média)	40,04	35,57
Pequenos fragmentos (média)	4,33	3,86

Pelo resultado acima, nota-se que os grandes fragmentos obtidos por este processo possuem muita afinidade com o dolomito explorado comercialmente, e os pequenos fragmentos possuem pouca afinidade com o dolomito, ficando muito mais próximos da composição do folhelho. Portanto, os produtos de separação deste tipo de processo foram considerados promissores e submetidos à análise mineralógica por Difração de Raios X e análise da determinação da qualidade para corretivo de solos. As curvas de difração correspondentes a estas amostras estão inseridas no Anexo I.

As curvas de difração dos produtos de separação obtidos por este processo revelou que a separação foi muito eficaz. A curva de difração representante dos grandes fragmentos (curva 21) mostra um pico muito nítido e de alta cristalinidade de dolomita, além de um pico relativamente modesto de quartzo e traços de feldspato. Nota-se também a presença de um pico de 15°, muito provavelmente representando um interstratificado de argilominerais. A curva de difração representante dos pequenos fragmentos (curva 22) mostra um pico muito definido de quartzo, picos modestos de dolomita, hematita e piritita e traços de feldspato. Aqui também nota-se a presença de um pico de 15°, porém muito mais expressivo do que na curva de difração anterior, e que também deve-se tratar de um interstratificado de argilominerais.

Esta última amostra (ou seja, o subproduto da separação mecânica com sazonalidade prévio correspondente aos pequenos fragmentos) também foi caracterizada quimicamente (através de Espectrometria por Raios X e avaliação do teor de Carbono Orgânico) e termicamente (através de Análise Térmica Diferencial e Análise Termo Gravimétrica), uma vez que foi empregada como aditivo para a confecção de blocos cerâmicos estruturais.

A composição química da amostra supracitada foi comparada com a do folhelho pirobotuminoso puro coletado no início do projeto, pois a mesma nada mais é do que um folhelho pirobotuminoso com pequena contribuição carbonática. Comparando-se então as duas, notou-se que a principal diferença são os teores

ligeiramente maiores de CaO e MgO e de LOI no subproduto da separação (fato perfeitamente compreensível pelo maior teor em carbonatos na mesma) e teores ligeiramente menores de SiO₂ e de Al₂O₃ (pelo mesmo motivo explicado acima). Os demais elementos apresentam teores equivalentes. Porém, o teor de carbono orgânico do subproduto da separação supera em muito o teor do folhelho puro (85g/dm³, contra 30,2g/dm³). Muito provavelmente o processo de sazonalidade sofrido pela amostra foi um fator preponderante para o aumento do teor de carbono orgânico.

A curva de ATD (7A) do subproduto de separação apresentou três picos endotérmicos de maior expressão (a 103°C, 584°C e 846°C) e cinco picos endotérmicos de dimensões reduzidas. Pela grande quantidade de matéria orgânica inerente à amostra, a curva de ATD apresentou-se de maneira relativamente distorcida, com aspecto irregular. A curva de ATG (7B) revelou a presença de quatro picos mais destacados: a 70°C, a 377°C, a 511°C e a 850°C, com perda total de massa na ordem de 17%. Como nos casos anteriores, os três primeiros picos endotérmicos referem-se à perda de água de umidade, porém, os picos na faixa de 400°C a 600°C encontram-se muito próximos uns dos outros, dificultando a interpretação dos mesmos. No entanto, concluiu-se que os dois picos endotérmicos na faixa de 400°C são referentes à decomposição de matéria orgânica. O pico a 558°C reflete a desidroxilação de argilomineral e também a passagem do quartzo de α para β . O pico endotérmico a 584°C muito provavelmente tem relação com a pirita, pois é típico deste mineral (SMYKATZ-KLOSS, 1974), indicando oxidação da pirita. Devido à grande quantidade de matéria orgânica, gerando irregularidade nos termogramas, torna-se difícil apontar um padrão de argilomineral para esta amostra.

A análise da determinação da qualidade para corretivo de solos para este processo de separação será descrita em tópico separado.

4.4.4.-Resultados da análise da determinação da qualidade para corretivo de solos:

Esta análise foi realizada com os produtos de separação não-magnéticos retidos nas peneiras ABNT nº 100 (apenas com intensidade de corrente elétrica de 2A) e ABNT nº 150, ABNT nº 200 e ABNT nº 270 (para ambas as intensidades de corrente)

e com o produto de separação referente aos grandes fragmentos obtido pelo processo de separação mecânica com sazonalamento prévio, além do dolomito explorado comercialmente. Analisou-se para todas estas amostras: teor de CaO, teor de MgO e Poder de Neutralização (PN), e os resultados estão expostos no quadro XI. As amostras que se apresentaram dentro das especificações exigidas em relação aos parâmetros supracitados foram posteriormente analisadas quanto ao seu Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT).

O teor de CaO e MgO obtido nesta análise geralmente difere do teor de CaO e MgO obtido pelo método do calcímetro, visto que o método quelatométrico do EDTA é muito mais preciso e compreende apenas a quantidade de CaO e MgO que participa efetivamente do processo de neutralização da acidez do solo.

De acordo com a Portaria SEFIS nº 3, de 12/06/1986, todas as amostras estariam aprovadas quanto ao valor do PN (a referida portaria estipula um valor de PN mínimo de 67%), porém, quanto ao teor de CaO+MgO (cuja valor mínimo estabelecido é de 38%), conclui-se que apenas dois produtos de separação, além do dolomito, satisfazem as exigências da portaria: o produto não-magnético retido em peneira ABNT nº 150 com intensidade de corrente elétrica de 2A e a amostra representativa dos grandes fragmentos obtidos por separação mecânica com sazonalamento prévio. Portanto, foi analisado o PRNT apenas destas três amostras. O resultado está exposto no quadro XII.

De acordo com a já referida portaria da SEFIS, os valores de PRNT de todas as amostras estão dentro das exigências estabelecidas, portanto, qualquer uma destas amostras pode ser utilizada com sucesso como corretivo para solos. Porém, caso se optasse pela separação magnética como processo de separação do rejeito da lavra de calcário, o aproveitamento de material seria extremamente baixo, de menos de 20%, como demonstram os dados da tabela IX; o restante teria que ser descartado. Por outro lado, caso se optasse pela separação mecânica com sazonalamento prévio, o aproveitamento seria muito maior, da ordem de 50 a 55% (visto que, na mina estudada, a composição do rejeito da lavra é de aproximadamente 60% de dolomito e 40% de folhelho).

4.5. Ensaios Tecnológicos Cerâmicos:

Os resultados dos ensaios tecnológicos cerâmicos com os testes de utilização como aditivos na indústria cerâmica estão contidos no Anexo III, na forma de planilhas.

Quadro XI: Resultado da análise da determinação da qualidade para corretivo de solos.

Amostras	CaO (%)	MgO (%)	PN (%)
#150/1,2A	21,00	16,12	80,40
#200/1,2A	19,88	16,12	78,20
#270/1,2A	19,04	15,55	76,70
#100/2A	20,44	16,72	80,40
#150/2A	22,12	16,72	82,60
#200/2A	21,00	16,52	81,60
#270/2A	19,61	15,92	77,89
Grandes. Fragm.	22,41	16,32	83,47
Dolomito	26,32	17,91	90,40

Quadro XII: Valores de PRNT para as amostras analisadas.

Amostras	%retido- #10	%retido- #20	%retido- #50	%passant e-#50	PRNT
Não- mag.#150-2A	—	—	—	100	82,60
Grandes Fragmentos	—	8	21	71	71,11
Dolomito	—	6	20	74	78,83

Para os pisos cerâmicos, observou-se que:

- A moagem das massas cerâmicas foi bastante efetiva, sendo que em todas as amostras a fração granulométrica passante em peneira ABNT 230 perfaz mais de 70% do total. Este fato contribui com a aceleração do processo de sinterização;

- A adição do dolomito à argila X para corpos de prova queimados a 1020°C, em quase todas as proporções, afeta de maneira negativa as propriedades da massa cerâmica (figura 15). A própria argila X não apresenta bons resultados a esta temperatura, relativamente baixa para os padrões de queima vigentes na maior parte das indústrias do Pólo de Santa Gertrudes, pois os seus valores de absorção de água a incluíam no grupo BIII (acima de 10%); contudo, a adição de 2% de dolomito a esta temperatura melhora as propriedades da massa, abaixando a absorção de água a valores que incluíam a massa cerâmica no grupo BIIb (entre 6% a 10%) e aumentando a resistência mecânica. Todas as outras proporções apresentam comportamento inverso, com altos valores de absorção de água e baixa resistência mecânica, tendo como fatores positivos valores mais baixos de retração linear de queima, portanto, apresentando maior estabilidade dimensional e uma diminuição significativa da expansão por umidade, que é extremamente alta na amostra isenta de dolomito (2,10 mm/m). Porém, 1,2mm/m ainda é um valor extremamente alto e preocupante. Este comportamento condiz com o comportamento das massas cerâmicas formuladas e estudadas por SOTÉRIO *et al* (1999), REBMANN & SALVETTI (2000) e GOULART *et al* (2001).
- A adição do dolomito à argila X para corpos de prova queimados a 1070°C, ao contrário da situação anterior, afeta de forma positiva as propriedades da massa cerâmica (figura 16). Nota-se que o dolomito aqui desempenha um papel fundente, chegando a extremos na massa aditivada com 10% deste material (neste caso, os corpos de prova sofreram deformação e empenaram de forma considerável, inviabilizando sua utilização como piso cerâmico). A massa cerâmica com 5% foi a que apresentou os melhores valores, em comparação com a massa isenta de dolomito; a absorção de água abaixou consideravelmente (caindo para 3,66%), porém, ainda dentro do grupo BIIa (valores variando de 3% a 6%), a exemplo da massa sem aditivo (5,70%). Estes resultados divergem dos estudos realizados pelos autores supracitados. A expansão por umidade das massas aditivadas apresentaram valores melhores do que a massa isenta de dolomito; porém, apenas as massas aditivadas com 5% e com 10% apresentaram valores iguais ou menores que 0,6 mm/m, o valor máximo recomendado. No entanto, vale lembrar

que os corpos aditivados com 10% sofreram empenamento, o que inviabiliza o seu uso.

- A 1120°C, todas as amostras confeccionadas com a Argila X sofreram empenamento, mesmo a massa isenta de dolomito. Este fato comprova que a argila X tem comportamento fundente, o que impede sua utilização com esta temperatura máxima de queima. Novamente, o dolomito desempenhou papel fundente, abaixando ainda mais os valores de absorção de água e de resistência mecânica e aumentando os valores de retração linear de queima. A expansão por umidade de todas as amostras estaria dentro do limite recomendado (igual ou menor que 0,6m/mm) (figura 17).
- Os resultados para a Argila Y isenta de dolomito foram considerados desapontadores, especialmente a 1020°C e a 1070°C (ver figuras 18 e 19). A resistência mecânica para estas duas temperaturas ficou muito abaixo da ideal, e os valores de absorção de água e de porosidade aparente ficaram muito acima do limite considerado satisfatório. A 1120°C (ver figura 20), tais valores se enquadraram dentro dos limites considerados satisfatórios, porém, os corpos de prova sofreram empeno, mas tal empeno nem de longe atingiu as proporções observadas nos corpos de prova confeccionados com a Argila X e queimados a esta temperatura. A retração linear de queima, contudo, está muito acima dos valores satisfatórios. Um fator curioso foi a redução do valor da densidade aparente a 1020°C (1,61 g/cm³), em comparação com o corpo de prova a verde (a densidade de prensagem empregada para todos os corpos de prova foi de 1,80 g/cm³). Tal razão se deveu ao fato de que os corpos de prova queimados a 1020°C apresentaram uma taxa de perda ao fogo maior do que a retração linear de queima, e isto fez com que os mesmos perdessem uma quantidade considerável de massa, mas não de volume. Diante dos resultados obtidos, constatou-se que a Argila Y, isoladamente, não é uma argila adequada para a confecção de revestimentos cerâmicos do tipo piso, sendo necessário incorporar aditivos a esta argila, a fim de propiciar um aumento da resistência mecânica e uma diminuição da porosidade aparente e da absorção de água do produto final, diferentemente da Argila X, que sem qualquer aditivação produziu pisos cerâmicos de boa qualidade na faixa de temperatura de 1070°C (ver figuras 21, 22, 23 e 24).

- Os resultados para a Argila Y aditivada com 2% de dolomito se revelaram superiores aos da mesma argila sem aditivação. Em todo caso, à temperatura de 1020°C os corpos de prova ainda não apresentaram bons resultados, sobretudo de absorção de água, ao passo que a 1070°C os resultados obtidos (de absorção de água e de resistência mecânica, sobretudo) credenciaram os corpos de prova a se enquadrarem no grupo BIIb, superando a massa cerâmica anterior a esta temperatura (que se enquadrou no grupo BIII; ver figuras 18 e 19). A 1120°C (figura 20), os corpos de prova iniciaram processo de fusão, sofrendo empeno maior do que o observado na massa cerâmica anterior (ainda assim, menor do que os corpos de prova confeccionados com a Argila X). A 1020°C, observou-se o mesmo fenômeno de redução da densidade aparente ocorrido na amostra anterior, e os motivos são os mesmos. Comparando-se com a Argila X aditivada com 2% de dolomito, notou-se que esta última, à temperatura de 1020°C, produziu pisos de boa qualidade (grupo BIIb), e à temperatura de 1070°C, os pisos se enquadraram dentro do grupo BIIa (ver figuras 21, 22, 23 e 24). O caráter fundente da Argila X com certeza contribuiu para estes melhores resultados, em comparação com a Argila Y.
- Os resultados da massa cerâmica aditivada com 5% de dolomito se revelaram os mais promissores entre os ensaios tecnológicos cerâmicos efetuados com a Argila Y como base. A 1020°C, embora a resistência mecânica tenha apresentado um bom valor, a absorção de água apresentou um valor bastante acima do ideal (que a enquadrou no grupo BIII; ver figura 18). A 1070°C, os resultados de absorção de água e de resistência mecânica foram os melhores obtidos neste ensaio e permitiram aos corpos de prova se enquadrarem dentro do grupo BIIb (figura 19). A 1120°C (figura 20), os corpos de prova já demonstravam indícios de fusão e apresentaram empeno considerável. O já referido fenômeno de redução da densidade aparente nos corpos de prova queimados a 1020°C também foi observado aqui. Comparando-se os resultados relatados acima com os resultados da Argila X aditivada com 5% de dolomito, constatou-se um fenômeno curioso: a 1020°C, a Argila Y apresentou resultados melhores de resistência mecânica. Os valores de absorção de água, contudo, são sempre melhores para a Argila X.

- Os resultados da massa cerâmica aditivada com 10% de dolomito sofreram um ligeiro declínio em relação aos resultados da massa aditivada com 5%, para as três temperaturas de queima. Ainda assim, os corpos de prova queimados a 1070°C (ver figura 19) apresentaram resultados que os possibilitaram ser incluídos no grupo BIIIb. A 1020°C (figura 18), como havia ocorrido na massa cerâmica anterior, os resultados obtidos a enquadraram no grupo BIII, e a 1120°C (figura 20) os corpos sofreram um processo de fusão acentuado, com empeno considerável. Observou-se também aqui o fenômeno da diminuição da porosidade aparente dos corpos de prova queimados a 1020°C, em comparação com a densidade de prensagem. Comparando-se tais resultados com os resultados da Argila X com este mesmo valor de aditivação (ver figuras 21, 22, 23 e 24), observou-se que a 1020°C ambas as massas cerâmicas são inadequadas; porém, a 1070°C, os corpos de prova confeccionados com a Argila Y não se deformaram nem sofreram empeno, mantendo sua integridade física, ao contrário dos corpos de prova confeccionados com a Argila X. A 1120°C, houve deformação e empeno em ambas as situações, inviabilizando assim as condições de uso.
- Em um parâmetro a Argila Y apresenta vantagem em relação à Argila X: a Expansão por Umidade (EPU). Nenhuma massa cerâmica preparada com a Argila Y apresentou valores de EPU acima de 0,6 mm/m, o que ocorria com relativa frequência nas massas cerâmicas preparadas com a Argila X.

Para os revestimentos de monoporosa, observou-se que:

- A moagem das massas cerâmicas foi eficaz, pois a distribuição granulométrica para todas as massas cerâmicas está dentro dos limites exigidos para este tipo de produto;

As propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X e queimados a 1070°C dependem diretamente da proporção do aditivo (figura 25). Os corpos de prova aditivados com 10% de dolomito apresentaram valores de resistência mecânica, absorção de água e expansão por umidade dentro dos limites exigidos para este tipo de produto; porém, a retração linear de queima apresenta um valor muito alto (4,75%), enquanto que o limite recomendado não deve passar de 1%. Os corpos de prova aditivados com 20% de dolomito não se enquadraram dentro dos limites exigidos, especialmente a absorção de água, cujo valor calculado (9,75%)

não se enquadraram dentro do grupo BIII, o grupo exigido para os azulejos. A retração linear de queima é ainda maior do que na situação anterior (6,75%), o que descarta definitivamente esta composição para tal fim. A expansão por umidade de ambas as composições ficou abaixo do valor máximo recomendado;

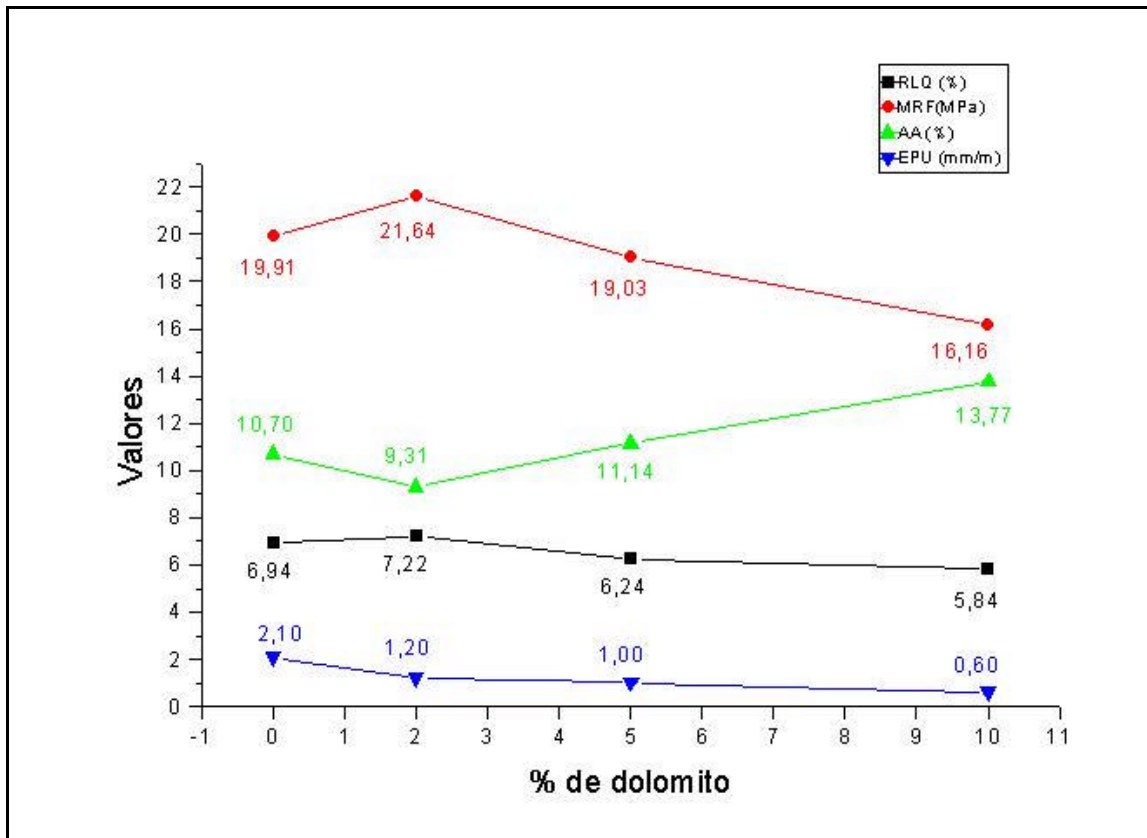


Figura 15: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1020°C.

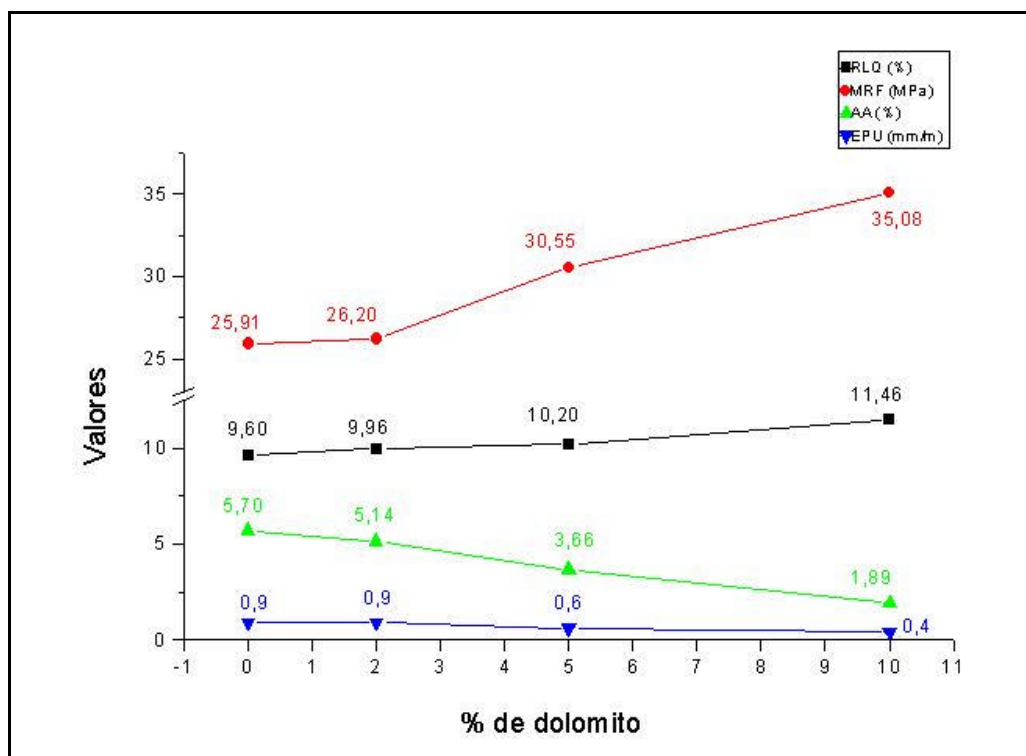


Figura 16: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1070°C.

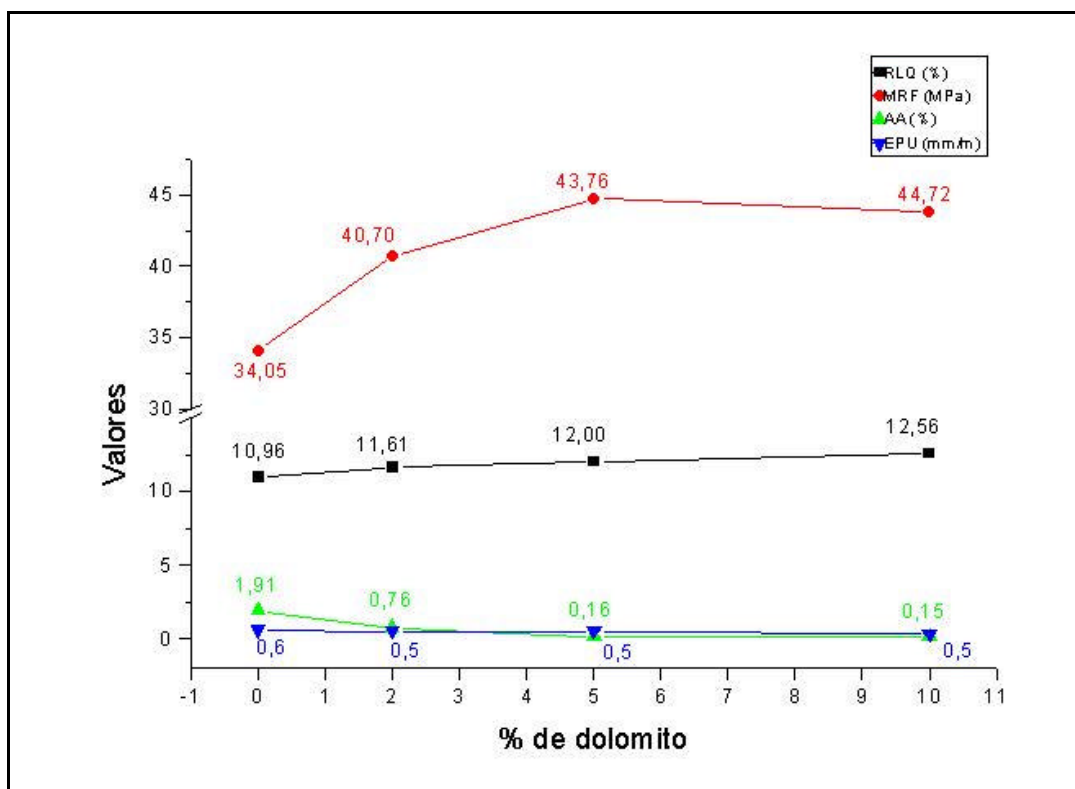


Figura 17: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para piso queimados a 1120°C.

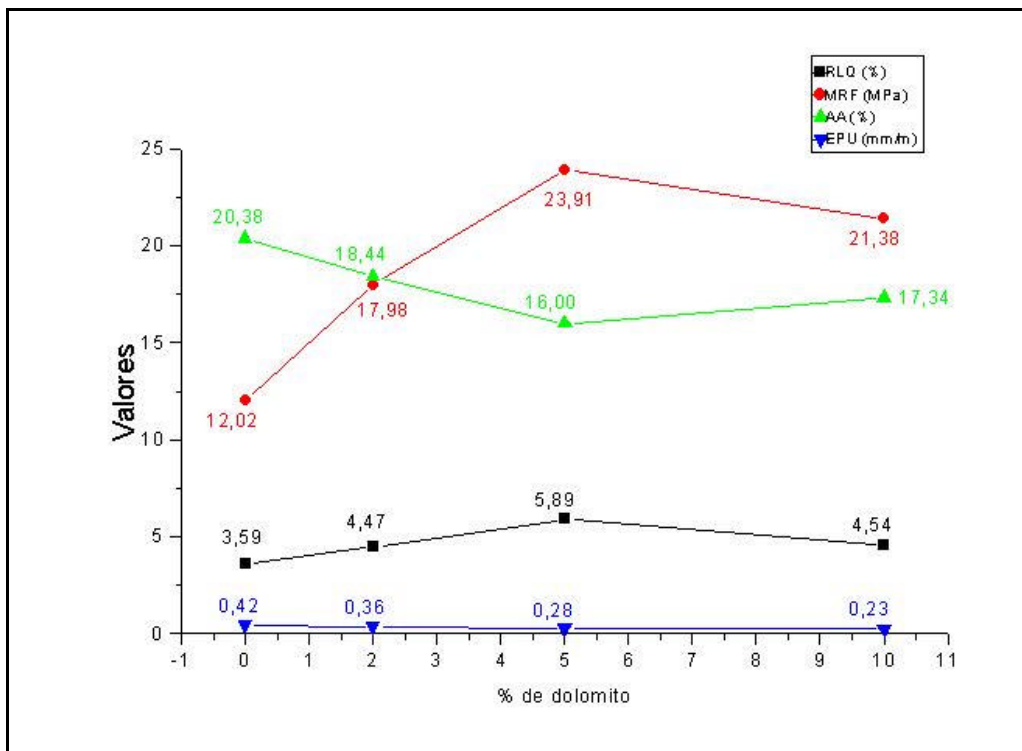


Figura 18: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y para piso queimados a 1020°C.

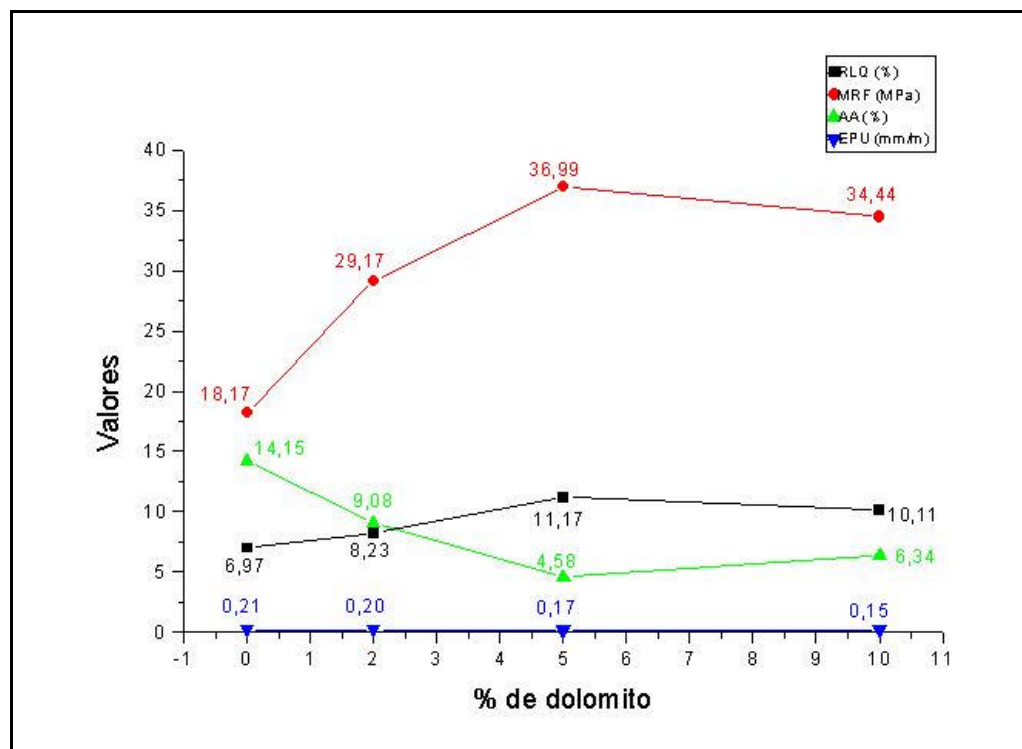


Figura 19: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y para piso queimados a 1070°C.

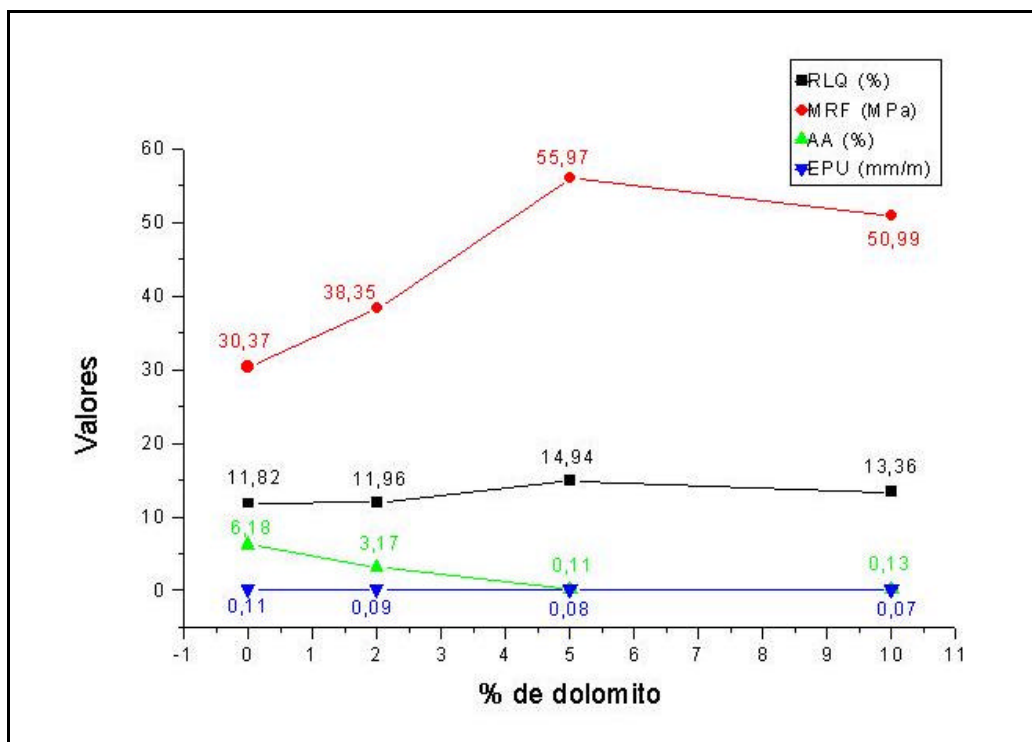


Figura 20: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y para piso queimados a 1120°C.

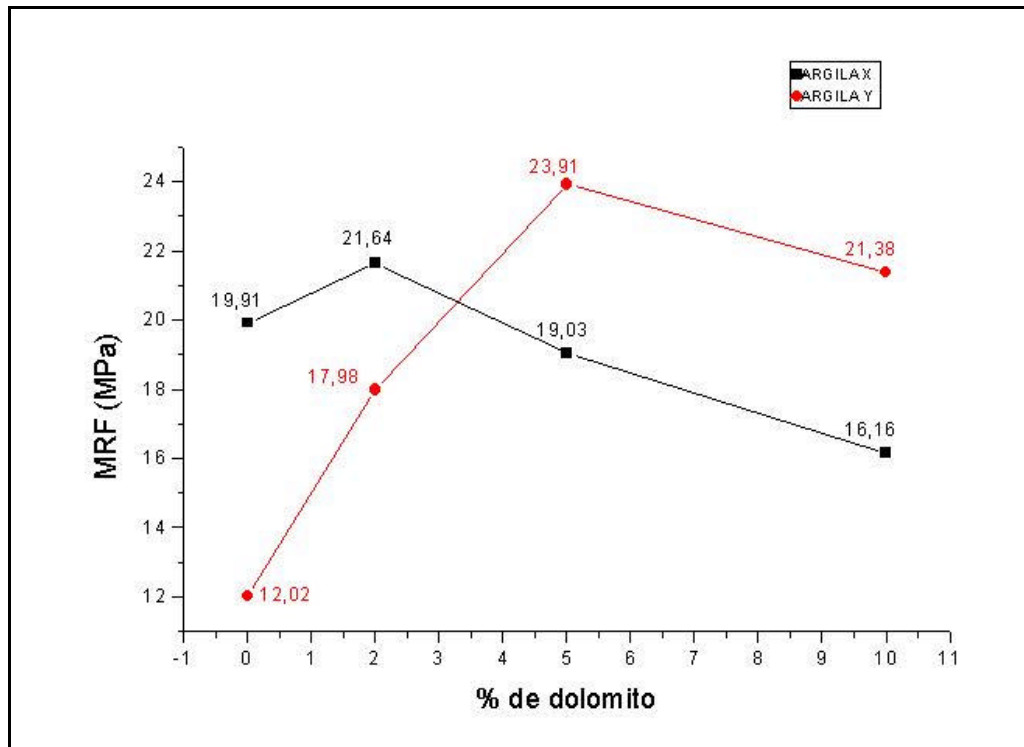


Figura 21: Comparação do Módulo de Ruptura à Flexão entre a Argila X e a Argila Y a 1020°C.

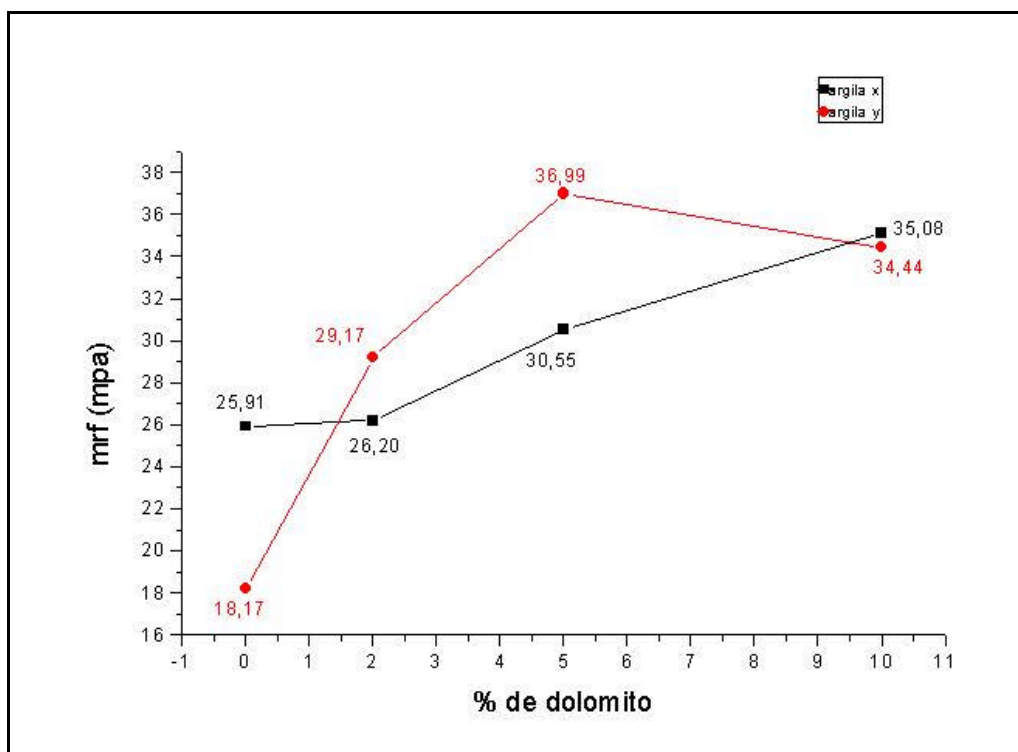


Figura 22: Comparação do Módulo de Ruptura à Flexão entre a Argila X e a Argila Y a 1070°C.

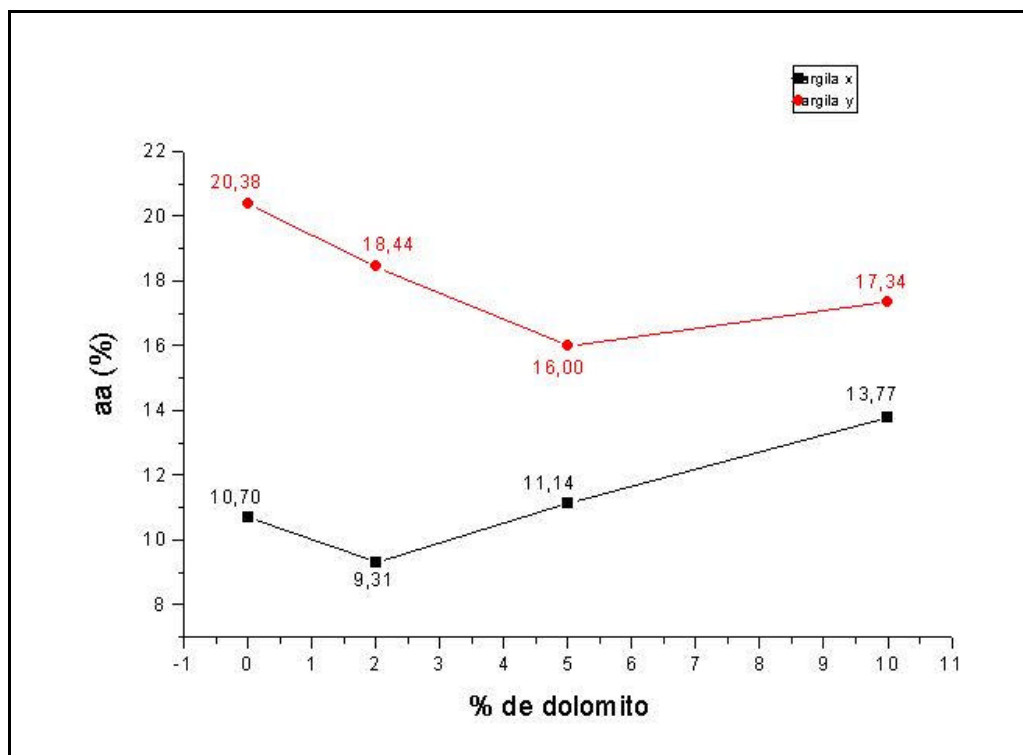


Figura 23: Comparação da Absorção de Água entre a Argila X e a Argila Y a 1020°C.

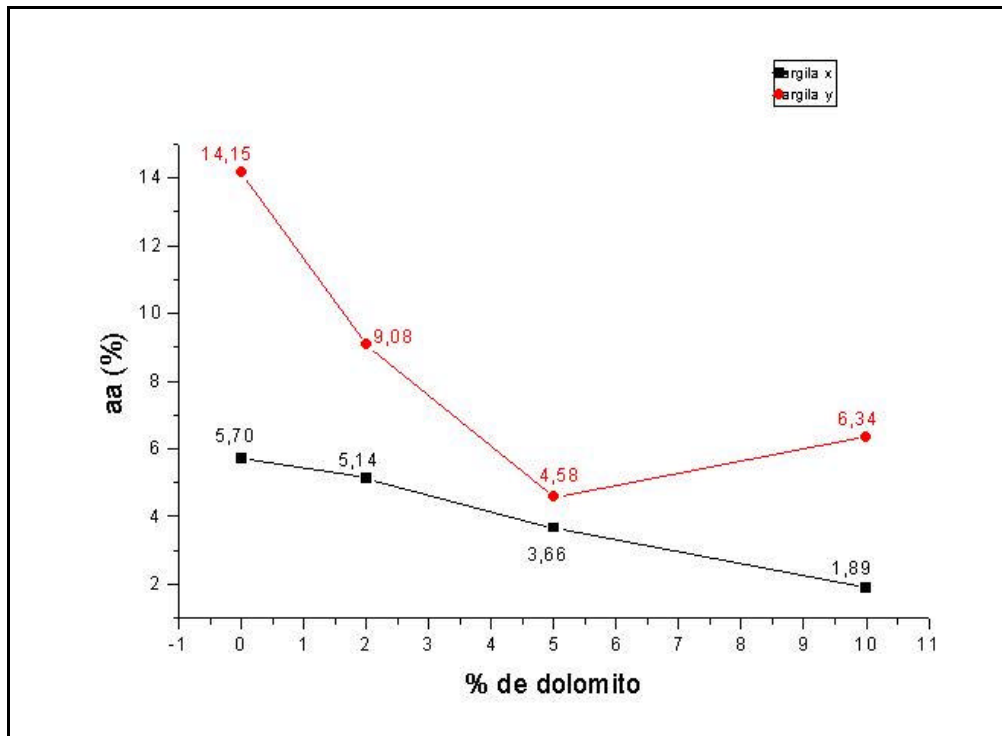


Figura 24: Comparação da Absorção de Água entre a Argila X e a Argila Y a 1070°C.

- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X queimados a 1120°C se fundiram e se deformaram de tal maneira que tornou-se impossível determinar os parâmetros dimensionais dos mesmos (foto 14). Portanto, não foi possível calcular retração linear de queima, resistência mecânica e expansão por umidade. A absorção de água, obviamente, abaixou de forma extrema;
- A partir do fenômeno observado no item anterior, concluiu-se que a argila X não é adequada para a indústria de azulejos, pois possui propriedades muito fundentes, não suportando temperaturas iguais ou maiores do que 1120°C, comumente empregadas neste tipo de indústria;
- Com os resultados obtidos com os corpos de prova confeccionados com a Argila X, decidiu-se abaixar as temperaturas de queima para os corpos de prova confeccionados com a Argila Y, a fim de evitar peças superqueimadas e deformadas;
- Para os corpos de prova confeccionados com a Argila Y, aditivados com 10% de dolomito e queimados a 1020°C, a absorção de água, a granulometria e a resistência mecânica obtiveram resultados satisfatórios; porém, a retração linear de queima ainda está muito acima do exigido para um revestimento de

monoporosa. O mesmo ocorre com os corpos de prova queimados a 1070°C (ver figuras 26 e 27). Também observou-se o fenômeno da diminuição da densidade aparente para os corpos queimados a 1020°C em relação à densidade de prensagem, como havia ocorrido com os corpos de prova do tipo piso.

- Para os corpos de prova aditivados com 20% de dolomito, os valores de absorção de água nas duas temperaturas de queima são ainda maiores do que no caso anterior (figuras 26 e 27). Novamente, observou-se o fenômeno da diminuição da densidade aparente para os corpos queimados a 1020°C em relação à densidade de prensagem.
- A Argila Y, a exemplo da Argila X, também não propicia condições de uso como matéria-prima básica para a confecção de revestimentos cerâmicos do tipo monoporosa para azulejos, mesmo apresentando um comportamento tecnológico cerâmico ligeiramente superior, devido ao seu caráter refratário.
- Como bem observaram SANTOS *et al* (1999) e CHIARI & BOSCHI (2000), deve-se levar sempre em conta que, no processo de preparação de massas cerâmicas, as características individuais das argilas têm importância. A adição de carbonatos por si só não determina o sucesso ou o fracasso de uma determinada composição; parâmetros como a composição química e a composição mineralógica das argilas, sobretudo a proporção illita/caulinita e o teor de quartzo são extremamente importantes na formulação de uma massa cerâmica (SANTOS *et al*, 1999).

Para os blocos cerâmicos estruturais, observou-se que:

Os blocos cerâmicos estruturais confeccionados apenas com a Argila Z apresentaram ótimos valores de resistência à flexão, absorção de água e massa específica aparente, todos acima dos valores mínimos recomendados. Apenas a retração de secagem e a retração de queima apresentaram valores um tanto quanto elevados (com retração total atingindo 12%). O índice de plasticidade (IP) também desta amostra revelou ser ligeiramente superior à média encontrada nas argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (2,3, contra 2,0 da média das argilas do Pólo);

- Os blocos cerâmicos confeccionados com a Argila Z e aditivados com 5% do produto de separação correspondente ao folhelho apresentaram valores ligeiramente inferiores em comparação com os blocos cerâmicos da massa

anterior (a resistência à flexão sofreu uma queda de cerca de 11% e a massa específica aparente caiu 6%, enquanto que a absorção de água cresceu pouco mais que 8%). No entanto, a retração total diminuiu 7%, um efeito desejável, e o índice de plasticidade aumentou ainda mais (passou de 2,3 para 2,8), o que era esperado, devido ao incremento de matéria orgânica na massa com a adição do subproduto da separação (figura 28). Porém, esperava-se que os valores de resistência à flexão e de absorção de água para esta amostra se revelassem superiores em relação à massa anterior, uma vez que o subproduto, que contém alta quantidade em matéria orgânica, auxiliasse no processo de sinterização da massa cerâmica, como ocorreu com massas aditivadas com os subprodutos de separação do xisto de São Mateus do Sul (FLORÊNCIO, 2001). Uma possível explicação é que a contribuição carbonática presente no subproduto de separação, embora pequena (cerca de 4%), interferiu negativamente no processo de sinterização. Também deve-se destacar que o subproduto de separação do xisto de São Mateus do Sul passou por diversos processos

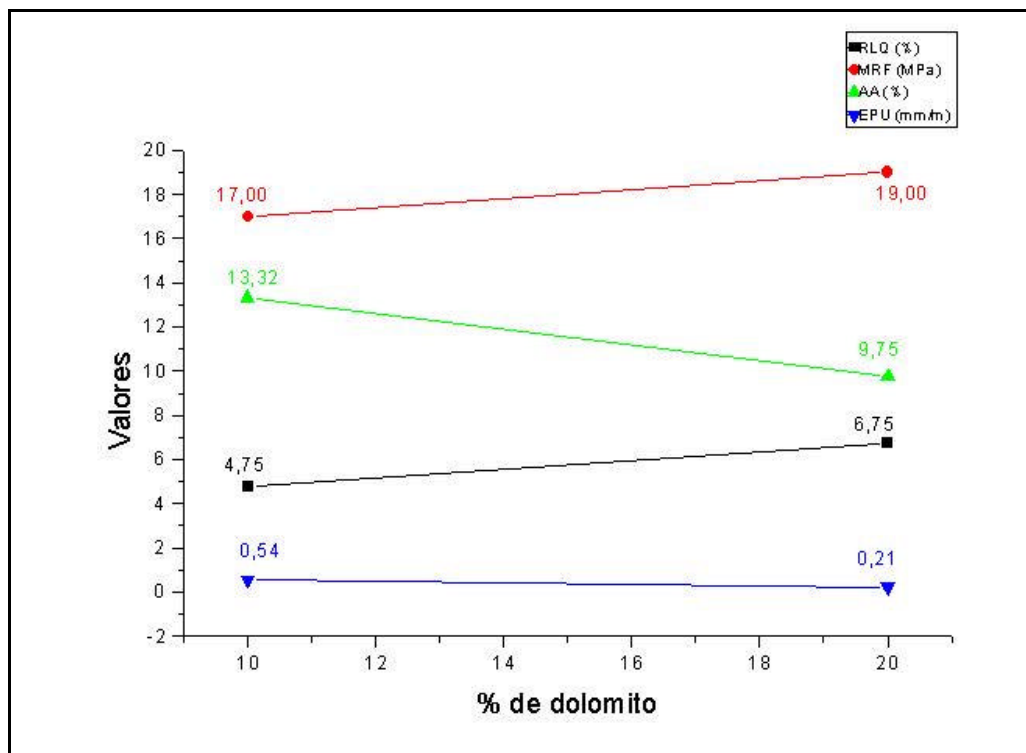


Figura 25: Propriedades dos corpos de prova confeccionados com a Argila X para monoporosa queimados a 1070°C.

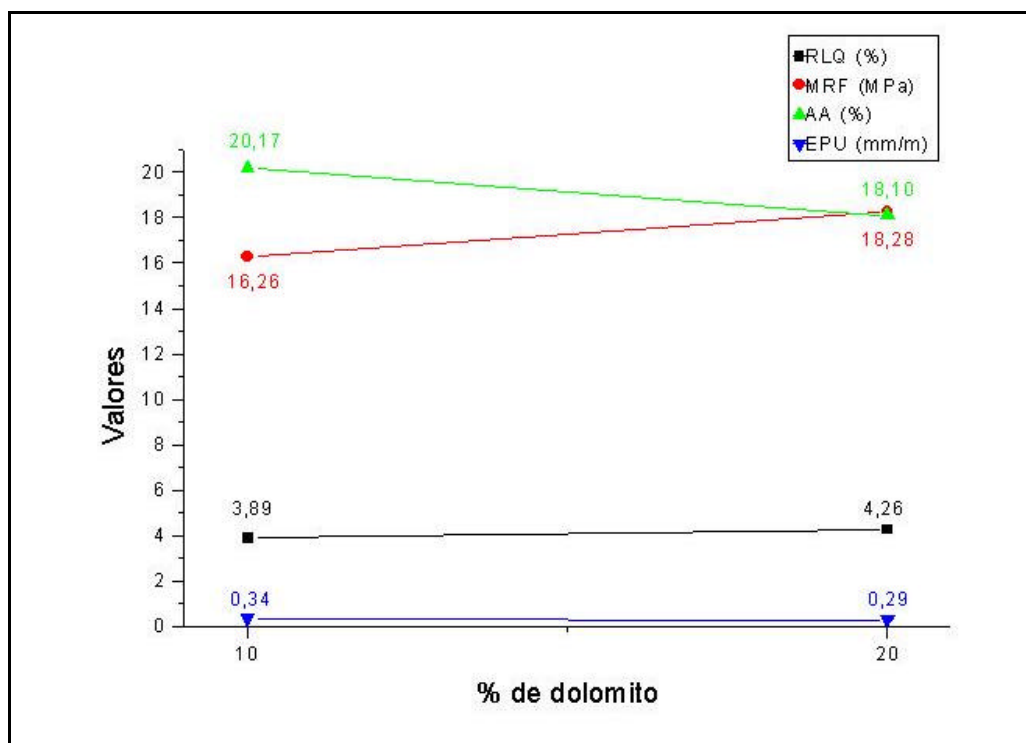


Figura 26: Propriedades dos corpos de prova para monoporosa confeccionados com a Argila Y queimados a 1020°C.

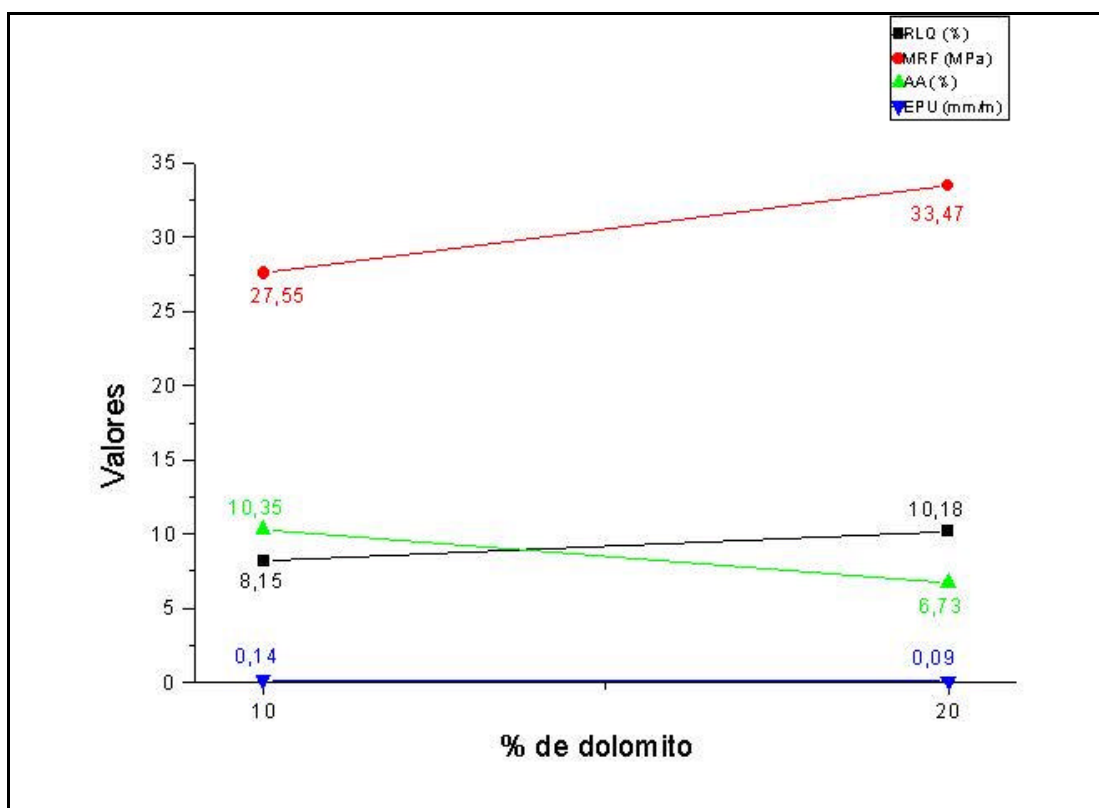


Figura 27: Propriedades dos corpos de prova para monoporosa confeccionados com a Argila Y e queimados a 1070°C.

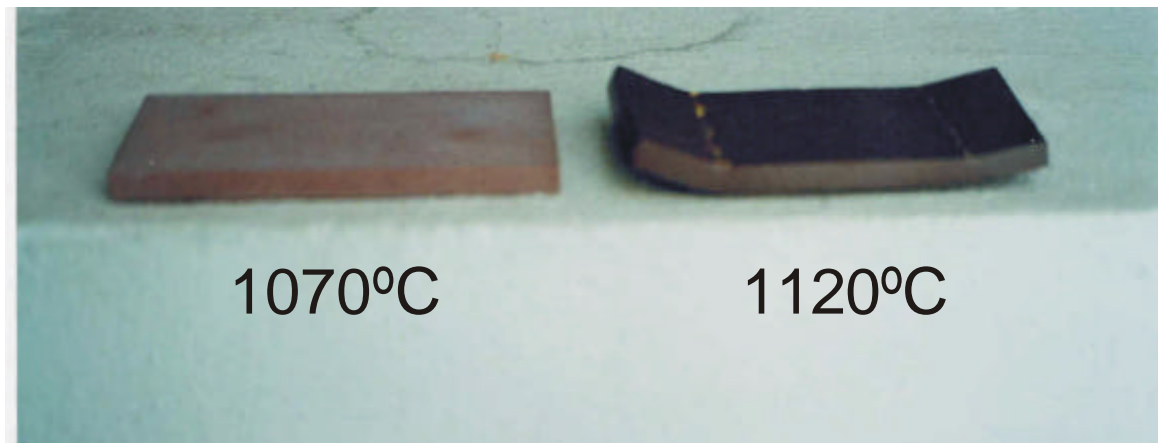


Foto 14: Comparação do empeno entre os corpos de prova confeccionados com a Argila X para monoporosa queimados a 1070°C e a 1120°C.

industriais, ao passo que o subproduto de separação proveniente da separação mecânica com sazonalidade prévio foi incorporado à massa cerâmica praticamente *in natura*. Ainda assim, todos os valores obtidos estão acima dos valores mínimos recomendados, sendo a depreciação dos parâmetros físicos pouco acentuada, e o aumento da plasticidade pode ser um fator importante na aditivação de argilas com problemas de plasticidade (porém, a Argila Z não possui tal problema, uma vez que é uma argila bastante plástica);

- Os corpos de prova confeccionados com 65% do subproduto de separação e 35% da Argila Z não sinterizaram completamente, portanto, não houve o processo de autoqueima (OBERMEIER & VIEIRA, 1998), e os corpos de prova, quando submetidos ao ensaio de absorção de água, simplesmente desmancharam-se em contato com a água, inviabilizando completamente o uso desta formulação. Novamente, a contribuição carbonática deve ter exercido papel crucial para a ocorrência desta situação, além da riqueza do subproduto utilizado em clorita, que é um argilomineral refratário e que, portanto, retarda o

início da sinterização da peça. Uma outra hipótese é a de que os corpos de prova podem não ter sido colocados apropriadamente no forno, dificultando a transferência de calor de uma peça para outra, uma vez que não se teve controle absoluto da fase de queima para esta formulação.

- Deve-se sempre levar em conta que os ensaios tecnológicos cerâmicos descritos neste capítulo foram efetuados em escala laboratorial, sendo que os corpos de prova não possuíam as dimensões mínimas exigidas pela NBR 13818 da ABNT (1997), para poderem ser classificados segundo a absorção de água. Portanto, não é possível classificar rigidamente as formulações cerâmicas de acordo com a absorção de água apresentada pelos corpos de prova confeccionados com as mesmas, e o enquadramento das formulações aos referidos grupos de classificação foi realizado simplesmente para se ter uma idéia básica do comportamento das mesmas, especialmente para fins de comparação entre a argila isenta de aditivo e as formulações obtidas através das diferentes proporções de aditivo.

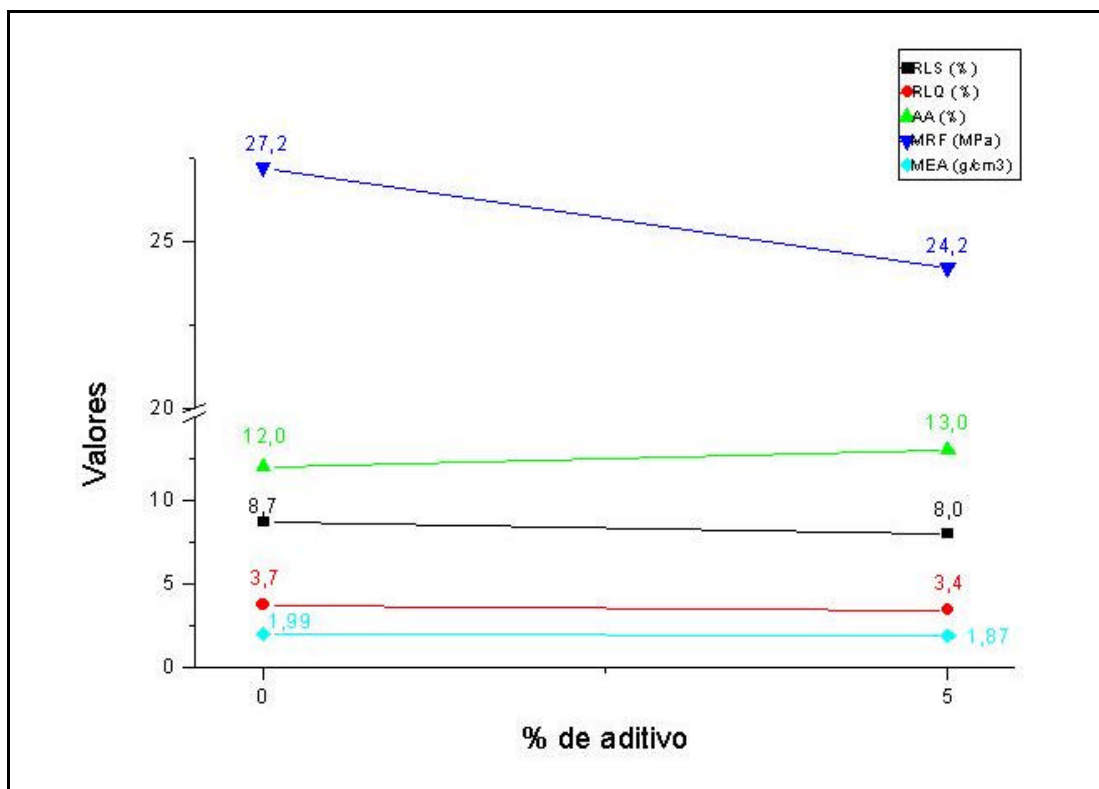


Figura 28: Comparação entre os valores dos parâmetros físicos da Argila Z pura e da Argila Z aditivada com 5% do subproduto de separação correspondente ao folhelho pirobotuminoso.

4.6- Identificação das fases minerais dos corpos de prova queimados:

4.6.1.- Identificação através de Difractometria de Raios X:

As curvas de difração dos corpos de prova queimados estão inseridos no Anexo I.

Para os pisos cerâmicos, observou-se que:

- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X isentos de dolomito (curva 23) apresentaram apenas quartzo e hematita como fases minerais remanescentes após a queima. O pico principal do quartzo a 1020°C é bastante proeminente e com cristalinidade muito bem definida; com o aumento da temperatura, este pico diminui consideravelmente de tamanho e torna-se mais aberto, denotando perda da cristalinidade em função da alta temperatura (início de fusão). Os picos de hematita praticamente não sofreram alteração com o aumento da temperatura;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X aditivados com 2% de dolomito (curva 24) também apresentaram apenas quartzo e hematita como fases minerais remanescentes. Observou-se o mesmo fenômeno descrito acima;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X aditivados com 5% de dolomito (curva 25) apresentaram, além do quartzo e da hematita (apresentando o mesmo comportamento já descrito), diopsídio (proveniente da reação do CaO e do MgO do dolomito com os silicatos presentes na argila). Este último ocorreu nos corpos de prova queimados a 1020°C e a 1070°C, sendo virtualmente inexistente nos corpos de prova queimados a 1120°C;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X aditivados com 10% de dolomito (curva 26) também apresentaram quartzo, hematita e diopsídio, porém neste caso o diopsídio persistiu mesmo nos corpos de prova queimados a 1120°C;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y e isentos de dolomito (curva 27) apresentaram quartzo e hematita como fases minerais predominantes, e

resquícios de feldspato de composição próxima à da albita (que não foi detectado nos corpos de prova confeccionados apenas com a Argila X). O pico do quartzo, na curva de difração de 1020°C, tem grande dimensão e cristalinidade definida. Com o aumento da temperatura, o pico diminui consideravelmente de tamanho e torna-se mais aberto, indicando a perda da cristalinidade em função da alta temperatura. Os picos de hematita praticamente não sofreram alteração com o aumento da temperatura, e os picos referentes ao feldspato ocorrem de forma mais visível na curva de difração de 1020°C, e praticamente inexistem na curva de difração de altas temperaturas;

- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y e aditivados com 2% de dolomito (curva 28) apresentaram os mesmos três minerais descritos acima, além de mullita, que ocorre apenas na curva de difração de 1070°C e 1120°C, com cristalinidade muito incipiente. A composição química aluminosa da Argila Y sem dúvida contribuiu para o surgimento da mullita nos corpos queimados a temperaturas maiores. Em nenhum corpo de prova confeccionado com a Argila X observou-se o surgimento de mullita, uma vez que a composição química desta argila (relativamente deficiente em alumínio e tendo a esmectita como argilomineral dominante) não favoreceu tal fenômeno;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y e aditivados com 5% de dolomito (curva 29) apresentaram, além de quartzo, hematita, feldspato do tipo albita e mullita (já descrito nas amostras acima), piroxênio do tipo diopsídio, também com cristalinidade incipiente e presente com mais notoriedade na curva de difração de 1020°C e de 1070°C. O CaO e o MgO liberado dos carbonatos reagiram com os silicatos presentes na argila, originando o diopsídio. Ainda assim, o diopsídio nesta amostra não ocorre de forma tão pronunciada quanto nos corpos de prova confeccionados com a Argila X, uma vez que, nos corpos de prova confeccionados com a Argila Y, uma parte do SiO₂ reagiu com o Al₂O₃ para formar mullita, deixando menos SiO₂ para o CaO e o MgO;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y e aditivados com 10% de dolomito (curva 30) apresentaram as mesmas fases minerais da amostra anterior, porém os picos de diopsídio aqui tornam-se mais evidentes, sobretudo a 1020°C e

a 1070°C. Mesmo assim, o diopsídio persiste a 1120°C, como havia ocorrido com os corpos de prova confeccionados com a Argila X.

Para os revestimentos de monoporosa, observou-se que:

- Para os corpos de prova confeccionados com a Argila X e aditivados com 10% de dolomito (curva 31), identificou-se como fases minerais remanescentes quartzo, hematita e diopsídio, além de traços de anortita, fase mineral que não foi identificada nos curva de difração anteriores (possivelmente o maior aporte de CaO e de MgO contribuiu para a formação desta fase mineral). Os picos de quartzo, porém, são muito mais modestos do que os identificados nas curvas de difração anteriores, e apenas quartzo e hematita permaneceram quando os corpos de prova foram queimados a 1120°C;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila X e aditivados com 20% de dolomito (curva 32) apresentaram a mesma composição mineralógica dos corpos de prova aditivados com 10% de dolomito, porém, neste caso o dolomito e a anortita (com picos mais proeminentes aqui) persistiram mesmo quando os corpos de prova foram queimados a 1120°C;
- A assembléia mineralógica para as amostras confeccionadas com a Argila X é similar àquela descrita por GOULART *et al* (2001), com exceção da gehlenita (aluminossilicato de cálcio), que foi identificada pelo autor supracitado e não foi evidenciada nos corpos de prova deste trabalho. Isto provavelmente ocorreu por causa do balanço entre os elementos Ca, Mg e Al;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y aditivados com 10% de dolomito (curva 33) também apresentaram quartzo, hematita, mullita, feldspato do tipo albita e diopsídio. Não se observou a ocorrência de anortita, fase mineral que havia sido identificada para os corpos de prova de monoporosa confeccionados com a Argila X. Os picos de feldspato estão mais evidentes aqui;
- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Y aditivados com 20% de dolomito (curva 34) apresentaram as mesmas fases minerais observadas na amostra anterior. Porém, os picos de diopsídio e sobretudo de feldspato encontram-se com cristalinidade muito mais definida e muito maiores do que nas amostras anteriores, o que leva a crer que o feldspato não é apenas uma fase mineral detrítica, mas também é neoformado;

- Em todas as curvas de difração dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y, observou-se a presença de duas bandas: uma na faixa de 7Å, que reflete a existência de fases amorfas, e outra na faixa de 18Å, que pode indicar vitrificação de algum material;
- Mesmo sendo a Argila Y de natureza aluminosa, não se observou gehlenita (aluminossilicato de cálcio), fase mineral identificada em corpos de prova queimados por GOULART *et al* (2001), muito provavelmente porque a maior parte do alumínio foi consumida para a neoformação de mullita, formando diopsídio no lugar de gehlenita.

Para os blocos cerâmicos estruturais, observou-se que:

- Os corpos de prova confeccionados com a Argila Z pura (curva 35) apresentaram os minerais básicos de corpos de prova queimados: quartzo e hematita, sendo o primeiro dominante em relação ao último. Observa-se para esta curva de difração as duas bandas (a primeira a 7 Å e a segunda a 19 Å) refletindo a existência de fases amorfas, visualizadas nas curvas de difração dos corpos de prova confeccionados com a Argila Y;
- A curva de difração correspondente aos corpos de prova confeccionados com a Argila Z aditivados com 5% do subproduto de separação (curva 36) é quase idêntica à curva de difração descrita acima, diferindo desta pela menor expressão dos picos. Novamente observou-se a presença das duas bandas de fases amorfas;
- A curva de difração correspondente aos corpos de prova confeccionados com 35% da Argila Z e 65% do subproduto de separação (curva 37) revelou que o processo de queima foi mais que deficiente; todos os minerais presentes na curva de difração do subproduto de separação e também no da Argila Y (com exceção da caulinita, neste caso) também foram encontrados aqui, inclusive a dolomita, cuja presença em corpos de prova queimados é extremamente nociva, devido à alta reatividade desta fase mineral. Até mesmo o argilomineral com pico de 15 Å, que indica a presença de interestratificados de argilominerais, está presente, embora com magnitude muito mais modesta em relação à curva de difração do subproduto de separação isolado.

4.6.2.-Identificação através de análise de lâmina delgada:

A descrição das lâminas delgadas está exposta no Anexo IV. A partir das lâminas estudadas (tomou-se apenas os corpos de prova queimados a 1070°C para se confeccionar as referidas lâminas; escolheu-se esta temperatura porque foi a que apresentou os melhores resultados cerâmicos), observou-se que as fases minerais que ocorrem em todas as lâminas são quartzo e hematita (remanescentes da massa cerâmica original), além da matriz vítrea/criptocristalina, originária da fusão dos argilominerais, feldspatos e carbonatos primordiais (fotomicrografias 1, 4 e 6).

Para as lâminas correspondentes aos corpos de prova confeccionados com a Argila X, observou-se que:

- Feldspato e um agregado criptocristalino de filissicatos, similar à biotita, aparecem na maior parte das lâminas, porém, sempre como minerais traços (não aparecem nas curvas de difração dos produtos cerâmicos queimados), sendo que o agregado similar à biotita pode ser remanescente e também neoformado a partir da illita ou da hematita primordiais e os feldspatos (tanto feldspato potássico como plagioclásio) são remanescentes.
- Os produtos cerâmicos aditivados com 5% ou mais de dolomito apresentam também piroxênio como fase mineral (muito provavelmente diopsídio, por causa da disponibilidade de CaO e de MgO; fotomicrografia 2). Este fato corrobora as curvas de difração destes produtos, pois o piroxênio encontrado nas mesmas foi o diopsídio.
- Apenas em dois produtos cerâmicos (piso aditivado com 10% de dolomito e revestimento de monoporosa aditivado com 20% de dolomito), observou-se resquícios de carbonatos, porém, de dimensões extremamente reduzidas e na forma de traços (fotomicrografia 3). A presença destes resquícios indica que houve excesso de CaO e MgO (em ambos os casos ocorreu formação de piroxênio), e nem todo o carbonato disponível foi consumido ou decomposto. No entanto, pela quantidade extremamente reduzida, tais carbonatos certamente não provocam defeitos no produto final.

Para as lâminas correspondentes aos corpos de prova confeccionados com a Argila Y, observou-se que:

- Percebe-se nitidamente a presença de agregados criptocristalinos de filossilicatos, similares à biotita (fotomicrografia 5), chegando em algumas lâminas a perfazer 2,5% do total. Porém, em nenhuma curva de difração, observou-se a presença de biotita;
- Inversamente ao caso anterior, mullita, feldspatos e piroxênios, embora ocorram nas curvas de difração, não ocorrem de forma nítida nas lâminas, muito provavelmente porque são minerais neoformados de cristalinidade muito incipiente, apresentando-se na forma de resíduos de identificação muito difícil;
- Não se notou nenhum indício de resquícios de carbonatos nestas lâminas, ao contrário das lâminas dos corpos de prova confeccionados com a Argila X.

5.CONCLUSÕES:

As principais conclusões obtidas estão sumariadas e relacionadas a seguir:

- A composição mineralógica básica dos dolomitos da jazida estudada é: dolomita, quartzo, feldspato, illita e clorita (podendo esta última ser do tipo expansiva). Esta composição difere dos dolomitos estudados por SOUZA (1999) quanto à calcita, virtualmente ausente nos dolomitos da jazida Partezani e presente de forma subordinada nos dolomitos da jazida Cruzeiro;
- A composição mineralógica do rejeito da lavra da jazida Partezani, ou seja, o pacote de intercalações rítmicas dolomito-folhelho negro, compreende todos os minerais apresentados pelo dolomito puro, além da calcita, da hematita e da pirita, correspondendo à mineralogia do rejeito da lavra da jazida Cruzeiro, estudada por SOUZA (1999);

- A composição mineralógica do folhelho é similar à composição do rejeito, podendo ocorrer raros carbonatos entre as lâminas de folhelho. Os outros minerais ocorrem em ambas as amostras;
- A Argila X apresentou um comportamento nitidamente fundente, podendo ser utilizada isoladamente como matéria-prima para a produção de pisos cerâmicos. A adição do dolomito a esta argila acentuou o caráter fundente da massa cerâmica resultante;
- A Argila Y, como era esperado, apresentou propriedades refratárias, comportando-se de forma diferente à já analisada Argila X (de comportamento fundente). Tais propriedades refratárias tornaram-se mais evidentes quando se analisou tal amostra sob o ponto de vista tecnológico cerâmico e sem qualquer aditivação. Constatou-se que, isoladamente, a Argila Y não é uma matéria-prima adequada para a confecção de revestimentos cerâmicos, tornando-se necessário a mistura com outras matérias-primas de caráter mais fundente;
- A Argila Z (tradicionalmente utilizada para a fabricação de blocos cerâmicos estruturais) revelou possuir caráter muito mais refratário do que fundente, uma vez que mostrou-se deficiente em óxidos como CaO, MgO, Na₂O e K₂O. Porém, apresentou maior valor de LOI, que está associado com maior quantidade de matéria orgânica, importante para conferir maior plasticidade à argila;
- Quanto aos processos de beneficiamento do rejeito da lavra para o aproveitamento do dolomito contido na amostra como corretivo de solos, concluiu-se que a flotação, pelo menos nas condições analisadas, é absolutamente impraticável. A separação magnética também é muito pouco eficaz, sendo viável apenas em uma estreita faixa granulométrica. Porém, a separação mecânica com sazramento prévio revelou-se um método eficaz e barato, podendo ser utilizado com sucesso;
- Através do método da separação mecânica com sazramento prévio (que pode inclusive vir a ser melhorado, dado à sua simplicidade), é possível aumentar a produtividade de uma jazida de calcário ou de dolomito, diminuindo-se consideravelmente a quantidade de material desperdiçado, ou seja, o rejeito da lavra. Porém, deve-se considerar sempre a presença de níveis ou concreções silicosas (incluindo as chamadas bonecas de sílex) no calcário resultante do processo de separação, pois em excesso podem diminuir o teor de CaO+MgO do

calcário, além de acarretar problemas na moagem. Quando associadas ao folhelho, geralmente as concreções silicosas são facilmente destacáveis, uma vez que o folhelho é facilmente degradado no sazonalamento, ao passo que as concreções são resistentes a este processo;

- O subproduto de separação correspondente ao folhelho pirobetuminoso no processo de separação mecânica com sazonalamento prévio revelou um teor de carbono orgânico (e, conseqüentemente, de poder calorífico) muito maior do que se imaginava, superando o folhelho puro pirobetuminoso encontrado na Formação Irati na região. Tal fato provavelmente se deve ao processo de sazonalamento sofrido pela amostra, que teria favorecido o incremento de matéria orgânica;
- O dolomito da Formação Irati, aditivado a argilas de comportamento fundente a temperaturas iguais ou maiores do que 1020°C não produz óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio livres, quase todo o CaO e o MgO contidos neste dolomito reagem totalmente com os silicatos existentes nas argilas, formando novas fases minerais estáveis. Apenas em duas amostras encontrou-se resquícios de carbonatos, porém, muito corroídos e de dimensões extremamente reduzidas, sendo que nem calcita e nem dolomita aparecem nas curvas de difração de corpos de prova queimados;
- A adição de dolomito em argilas de comportamento refratário mostrou-se eficiente, especialmente a adição de 5% a 1070°C, melhorando consideravelmente as propriedades tecnológicas cerâmicas do produto final. E, a exemplo de argilas de comportamento fundente aditivadas com dolomito, aqui também se observou a formação de fases minerais, tais como diopsídio e feldspato neoformado. Como as argilas refratárias contêm muito Al_2O_3 em sua composição química, observou-se também neoformação de mullita, mas neste caso a adição do dolomito não exerceu influência predominante, pois mesmo na massa cerâmica isenta de dolomito observou-se tal fase mineral;
- A utilização de argilas da Formação Corumbataí para a fabricação de revestimentos para monoporosa é problemática, senão inviável, pois a presença de illita confere a estas argilas propriedades muito fundentes para a sua utilização na confecção de azulejos, onde se procura empregar argilas praticamente

- desprovidas de fundentes, a fim de se garantir a estabilidade dimensional e de se produzir peças cerâmicas com o menor valor possível de retração linear de queima;
- Apesar do elevado teor em matéria orgânica (muito maior do que o apresentado pelo folhelho pirobotuminoso puro), o subproduto de separação correspondente ao folhelho proveniente do processo de separação mecânica com sazonalidade prévio, até o presente momento, não é um combustível adequado ao processo de autoqueima, como o subproduto do beneficiamento do xisto de São Mateus do Sul. No entanto, em pequenas proporções (até 5%) pode ser aditivado a argilas com problemas de plasticidade, visto que o alto teor de matéria orgânica presente no subproduto confere maior plasticidade à massa cerâmica, e a depreciação dos parâmetros tecnológicos cerâmicos é relativamente modesta;
 - A utilização dos carbonatos na indústria cerâmica está diretamente condicionada à composição química e mineralógica e às propriedades físicas das argilas a serem aditivadas; tal fato fica evidenciado pelo fato de as argilas X e Y, escolhidas para este trabalho, terem produzido juntamente com o dolomito uma massa cerâmica eficaz para os pisos, porém inadequada para os revestimentos de monoporosa;
 - É evidente que a transposição da metodologia utilizada no projeto, totalmente laboratorial, para a indústria cerâmica, é um processo lento, gradual e complexo, sendo a granulometria fina da rocha carbonática (passante em peneira ABNT 270), um fator complicador, e até mesmo inviabilizador a curto prazo. Porém, deve-se levar em conta que procedimentos inviáveis há cerca de uma década atrás atualmente são perfeitamente viáveis. Pode-se citar como exemplo a granulometria da argila empregada no Pólo de Santa Gertrudes na confecção de pisos: há menos de dez anos, a moagem da argila a uma granulometria passante em peneira ABNT 60 era um procedimento por demais oneroso, porém, atualmente diversas indústrias cerâmicas utilizam com sucesso tal granulometria, melhorando a qualidade do produto final sem perder a margem de lucro;
 - Concluiu-se, acima de tudo, que o flanco nordeste da Bacia do Paraná (e a região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, em particular) possui um potencial mineral considerável para a indústria cerâmica. Porém, tal potencial ainda não foi devidamente explorado, o que acarreta desperdício de materiais valiosos. Portanto, torna-se imprescindível o estudo detalhado de tais bens minerais, através de

projetos de pesquisa, a fim de se garantir uma exploração racional dos mesmos. Materiais como calcários, dolomitos, diabásios e arenitos, entre outros, podem e devem ser utilizados na indústria cerâmica de revestimentos e também de cerâmica estrutural; basta apenas observar as situações em que tais materiais possam ser usados e as produzir as formulações adequadas para cada caso.

6.-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABNT (1992) __ NBR 7171: Blocos cerâmicos para alvenaria: Especificação. Rio de Janeiro, ABNT, 11p.

ABNT (1997) __ NBR 13816: Placas Cerâmicas para Revestimentos. Terminologia. Rio de Janeiro, ABNT, 4p.

ABNT (1997) __ NBR 13817: Placas Cerâmicas para Revestimentos. Classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 3p.

ABNT (1997) __ NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimentos. Especificações e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, ABNT, 78p.

ALEXANDRE, J.; SABOYA Jr., F.; SOARES Jr., M.P.; TOLEDO, R.; MANHÃES, A.F. (2001) __ Análise da alterações das propriedades mecânicas de produtos cerâmicos em função do tempo de queima. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. ABC, Florianópolis, 2001, 1CD.*

ALMEIDA, F.F.M. (1964) __ Os fundamentos geológicos do relevo paulista. *In: Bol. IGG, nº 41, pp. 169-263.*

ALMEIDA, J.J.M. (1981) __ Síntese sobre a tectônica da Bacia do Paraná. *In: Simpósio Regional de Geologia, 3, São Paulo, 1981. Atas. São Paulo, SBG, v.1, pp. 1-20.*

ALMEIDA, J.J.M.; BARBOSA, O. (1953) __ Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro. Rio de Janeiro. *Boletim*. Divisão de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 143, pp. 1-97.

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

ANA (2001) __ Agência Nacional de Águas. Retirado em Novembro/2001 do site:
<http://www.ana.gov.br>

ASSINE, M.L. (1993) __ O eólico e o fluvial na Formação Pirambóia. *In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 5, Curitiba, *Boletim de Resumos*. Curitiba, SBG, Núcleo PR/SC/RS, pp. 53-54.

ASSINE, M.L.; ZACHARIAS, A.; PERINOTO, J.A.J. (1999) __ O trato deposicional Tatuí e a transgressão Taquaral no centro-leste do Estado de São Paulo. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste*, 6, São Pedro. *Boletim de Resumos*. São Pedro, SBG, p. 53.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. (1997) __ Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, 1997, 292p.

BARBOSA, O.; GOMES, F.A. (1958) __ Pesquisa de petróleo na Bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. *Boletim*. Divisão de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 171, pp. 1-40.

BARBOSA A.F.; WOHLERS, A.; PAOLIELLO, P.C.; FREITAS, R.O.; MEZZALIRA, S.; PETRI, S.; KNECHT, T. (1964) __ Geologia do Estado de São Paulo. *Bol. IGG*, nº41, 1964.

BAUER, R.J.F.; RAGO, F. (2000) __ Expansão por umidade de placas cerâmicas para revestimento. *Cerâmica Industrial*, 5 (3), maio/junho de 2000, ABC, pp. 41-45.

BJÖRNBERG, A.J.S.; LANDIM, P.M.B. (1966) __ Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (Neoceno-zóico). *Bol. Soc. Bras. Geol.*, São Paulo, 15 (4), pp. 43-68.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (1980) __ *Crystal Structures of Clay Minerals and their X Ray Identification*. Mineralogical Society-Monograph ABNT5. Great Britain, 495p.

BROWN, M.E. (1988) __ *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, Chapman and Hall, 221p.

CABRAL Jr., M. (1991) __ *Avaliação do Potencial Metalogenético da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo para Depósitos Sedimentares Fosfáticos, Evaporíticos e de Metais Base*. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 238p.

CABRAL Jr. *et al* (1988) __ Contribuição à estratigrafia e paleogeografia da interface Itararé e Tatuí (P) e considerações sobre sua potencialidade para carvão no estado de São Paulo. *In: Congr. Bras. Geologia*, 35, 1988, Belém. *Anais...* Belém, SBG, v.2, pp 879-893.

CATANI, R.A. & ALONSO, O. (1969) __ Avaliação da exigência de calcário no solo. *In: Anais da Esc. Sup. Agr. "Luiz de Queiroz"*, v. 26, pp. 141-156.

CAVALCANTE, J.C.; CUNHA, H.C.S.; CHIEREGATI, L.A.; KAEFER, L.Q.; ROCHA, J.M.; DAITX, E.C.; COUTINHO, M.G.N.; YAMAMOTO, K.; DRUMMOND, J.B.V.; POSA, D.B.; RAMALHO, R. (1979) __ Projeto Sapucaí, Estados de SP, RJ e MG. *Relatório Final de Geologia*. DNPM/CPRM, Série Geologia __ DNPM 5. Seção Geologia Básica, v. 2, 229p.

CETEM (1998) __ *Tratamento de Minérios*. Ed. Adão Benvindo da Luz *et al*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1998, 676p.

CHAVES, A.P. (1996) __ Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. 1ª ed., São Paulo, Signus Editora, 1996, 424p.

CHARI, L.C.; BOSCHI, A.O. (2000) __ Correlações entre as características físicas das matérias-primas e as características da massa de revestimentos cerâmicos (via seca) formuladas a partir destas. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. Anais. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.*

CHRISTOFOLETTI, S.R. (1999) __ Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Jazida Cruzeiro) e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 158p.

CHRISTOFOLETTI, S.R.; SOUZA, M.H.O.; GASPAR Jr., L.A.; AMARANTE Jr., A.; FERNANDES, A.C.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. (1997) __ Caracterização geológica e tecnológica das matérias primas para cerâmica vermelha do Pólo de Santa Gertrudes (SP). *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 5, Penedo. Atas. Penedo, SBG, 1997, pp. 409-411.*

CHRISTOFOLETTI, S.R.; MASSON, M.R.; THOMAZELLA, H.R.; FUGIE, A.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. (2001) __ Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte II: Caracterização tecnológica e sua correlação com a geologia. *Cerâmica Industrial, 6 (1), janeiro/fevereiro de 2001, ABC, pp. 24-31.*

COELHO, A.J.G.; FOLLE, A.D.; SOUZA, LM.; BARBOSA, M.A.M.; EIRA, M.T.S.; BOTELHO, T.S. (1988) __ Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes – Métodos Oficiais. LANARV, 1988, 104p.

CORRADI, A.B.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PENNISI, L.; ROMAGNOLI, M. (1996) __ Quantitative determination of pyrite in ceramic clay raw materials by DTA. *Thermochimica Acta, 287: (1), pp. 101-109.*

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1966) __ An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longmas, Green and Co., Ltd, London, 1966, 559p.

ERNESTO, M; RAPOSO, M.I.B.; MARQUES, L.S.; RENNE, P.R.; DIOGO, L.A.; MIN, A. (1999) __ Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *In: Journal of Geodynamics*, 28 (1999), pp. 321-340.

FERREIRA, S.M. (1998) __ Ritmitos várvidos do Subgrupo Itararé: o exemplo da pedreira de varvitos de Itu. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 153p.

FLORÊNCIO, R.S.V. (2001) __ Obtenção de produtos de cerâmica estrutural fabricados com matérias-primas do Subgrupo Itararé e com resíduos industriais derivados do beneficiamento do xisto. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 45, Florianópolis. *Anais*. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.

FORMOSO, M.M.L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B. (1984) __ Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. São Paulo, 1984. Ed. Edgard Blücher Ltda., 217p.

FRANÇA, A.B.; POTTER, P. E. (1988) __ Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). *Bol. Geoc. PETROBRÁS*. Rio de Janeiro, nº 2, p. 147-191.

FÚLFARO, V.J. (1972) __ The Paraná Basin Upper Permian and Lower Mesozoic stratigraphic succession. *In: Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 44 (suplemento), pp. 147-148.

FÚLFARO, V.J.; SUGUIO, K. (1968) __ A Formação Rio Claro, Neocenozóico, e seu ambiente de deposição. *OIGG*, São Paulo, v. 20, pp. 45-60.

FÚLFARO, V.J.; STEVAUX, J.C.; SOUZA FILHO, E.E.; BARCELOS, J.H.; (1984) __ A Formação Tatuí (P) no Estado de São Paulo. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro, 1984, pp. 711-722.*

GAMA Jr., E. (1979) __ A Sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati): um modelo geomórfico. *Rev. Bras. Geoc., São Paulo, 9 (1), pp. 1-16.*

GAMA Jr., E.; BANDEIRA Jr., A.N.; FRANÇA, A.B. (1982) __ Distribuição espacial e temporal das unidades litoestratigráficas paleozóicas na parte central da Bacia do Paraná. *Rev. Bras. Geoc., São Paulo, 12 (4), pp. 578-589.*

GAMA Jr., E.; PERINOTTO, J.A.J.; RIBEIRO, H.J.P.S. (1991) __ Contribuição ao estudo da parasseqüência no Subgrupo Itararé (P-C) no Estado de São Paulo. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 2, SBG, São Paulo. Boletim de Resumos. p. 37.*

GASPAR Jr., L.A. (1999) __ Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Jazida Peruchi) e suas implicações como matéria prima para cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 202p.

GASPAR Jr., L.A.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; SOUZA, M.H.O.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T. (1997) __ Panorama Atual do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes em Função de Novos Estudos Mineralógicos e Texturais da Matéria Prima Utilizada na Indústria de Revestimentos. *In: Congr. Bras. Cer, 41, São Paulo, 1997. Anais. São Paulo, ABC, pp. 696-699.*

GASPAR Jr., L. A.; SOUZA, M.H.O.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. (1999) __ Caracterização química, mineralógica e textural de rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua utilização como matéria prima na indústria cerâmica de revestimentos. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 6, São Pedro. Boletim de Resumos. São Pedro, SBG, 1999, p. 136.*

GASPAR Jr., L.A.; SOUZA, M.H.O.; MORENO, M.M.T. (2001) __ Aditivaco dos filitos do Grupo São Roque (SP) s argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes pelo processo de via seca. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.*

GAUDIN, A.M. (1956) __ Flotation. New York: McGraw-Hill, 1956.

GIMENEZ, N.L.; CHANG, M.R.C. (1997) __ Análise de folhelhos da Formao Tatuí (Permiano-Estado de São Paulo) através da Difractometria de Raios-X. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 5, Penedo. Atas. Penedo, SBG, 1997, pp. 25-26.*

GIMENEZ, N.L.; CHANG, M.R.C.; TAI, W.F. (1997) __ Caracterizao petrográfica dos arenitos da Formao Tatuí no Estado de São Paulo. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 5, Penedo. Atas. Penedo, SBG, 1997, pp. 38-39.*

GOLDSMITH, A.; WATERMAN, T.E.; HIRSCHORN, H.J. (1961) __ Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. Mc Millan Co., 1961.

GONÇALVES, J.C. (2000) __ Proposta metodológica para utilizao de argilas cauliniticas da região de Mogi Guaçu (SP) na produo de placas cerâmicas tipo monoporosa. Tese de Doutorado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 154p.

GONÇALVES, J.C.; COSIN, S.; MORENO, M.M.T. (2000) __ Caracterizao tecnológica de argilas brancas da região de Mogi Guaçu para a produo de placas cerâmica tipo monoporosa. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. Anais. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.*

GOULART, E.P.; RIBEIRO, E.P.; PORTELA, J.C.S.; HORITA, G.; CAMARGO, A.C. (2001) __ Efeitos da adio de carbonatos  massa para cermicade revestimento de queima vermelha. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.*

GRIMSHAW, R.W. (1977) __ The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials. Ernest Benn Ltd., 4^a ed.

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

HACHIRO, J.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.I. (1993) __ O caráter cronoestratigráfico da unidade Irati. *In: Boletim IG/USP, Publicação Especial, v.12, pp. 51-52, apresentado nas Jornadas Científicas, 2, São Paulo.*

HUMMEL, F.A. (1984) __ A Review of thermal Expansion Data of Ceramic Materials, Especially Ultra Low Expansion Compositions. *Interceram, vol. 33 (1984), nº6, pp. 27-30.*

INÁCIO, A. (1985) __ Características climáticas de Rio Claro. IGCE/UNESP, *campus de Rio Claro, 1985 (bacharelado em Geografia). Inédito.*

INCULET, I.I. (1984) __ Electrostatic mineral separation. New York: Research Studies Press Ltd., 1984. 153p.

INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTIN CODAZZI (1973) __ Métodos Analíticos de Laboratório de Solos. Bogotá, Colómbia, 3^a. edição, pp. 3-5.

IPT (1981) __ Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo. Pró-Minério/SICCT, v. 1, 1981. 125p.

JCPDS (1980) __ Powder Diffraction File, Inorganic Phases. JCPDS, International Center for Diffraction Data, 1980.

KINJO, T. (1983) __ Conceitos de acidez de solos. *In: Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, 15, Campinas, Soc. Bras. Ciência do Solo, pp. 23-31.*

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. (1974) __ X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley and Sons, 2^a ed., 1974, chap. 7.

LACHANCE; G.R.; CLAISSE, F. (1995) __ Quantitative X-Ray fluorescence analysis: Theory and Application. John Wiley & Sons Ltda, England, 401p.

LANDIM, P.M.B. (1970) __ O Grupo Passa Dois (P) na Bacia do rio Corumbataí (SP). Rio de Janeiro. *Boletim*. Divisão de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 252, pp. 1-103.

LANDIM, P.M.B. (1972) __ Upper Paleozoic glaciation in the northeastern Paraná Basin, Brazil (Tubarão Group). *In: International Geological Congress, 24, Montreal, 1972. Proceedings*. Montreal. theme D, part 3, pp. 406-414.

LEGLER, H.C.M. & BERGMANN, C.P. (1998) __ Beneficiamento de fonólito para aplicação na indústria cerâmica. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 42, Poços de Caldas. Anais*. Poços de Caldas, ABC, pp. 93-96.

LUCENA, S.M.P.; ARAÚJO, M.A.B.; LIMA, P.D.S. (2001) __ Composição mineralógica de argilominerais e tendência à fratura de corpos de prova cerâmicos durante a secagem. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais*. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.

MAIA, L.J.Q.; SALVETTI, A.R. (2001) __ Utilização de resíduo de basalto moído na fabricação de tijolos extrudados. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais*. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.

MALAVOLTA, E. (1985) __ A prática da calagem. 5^o ed. Mineradora Pagliato Ltda., Sorocaba, SP, 1985. *Boletim Técnico*, 2, 43p.

MARCONATTO, L.P.; TOLEDO, C.E.V.; BERTINI, R.J. (1999) __ A litoestratigrafia e a paleobiota associada, na transição entre as formações Irati e Corumbataí (Permiano-

Grupo Passa Dois-Bacia do Paraná) na região de Rio Claro (SP). *In: Simpósio de Geologia do Sudeste*, 6, São Pedro. *Boletim de Resumos*. São Pedro, SBG, 1999, p. 75.

MASSON, M.R. (1998) __ Rochas da Formação Corumbataí como matéria prima para indústria cerâmica: sua influência na qualidade dos produtos. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 130p.

MASSON, M.R.; ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. (1997) __ Estudo das argilas da Formação Corumbataí, no Estado de São Paulo, como matéria prima para indústria cerâmica de revestimentos: sua influência na qualidade dos produtos, resultados preliminares. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste*, 5, Penedo. *Atas*. Penedo, SBG, 1997, pp. 428-430.

MATHIEU, G.I. & SEROIS, L.L. (1988) __ Advances in technology of magnetic separation. XIV International Mineral Processing. 1988. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc. 2v. v.1, pp. 905-915.

MATTOS, S.L.F. (1995) __ O contato entre o Grupo Passa Dois e a Formação Pirambóia na borda leste da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo. São Paulo, Dissertação de Mestrado, IG/USP, 110p.

MENDES, J.C.; FÚLFARO, V.J.; AMARAL, S.E.; LANDIM, P.M.B. (1966) __ A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. *Bol. Soc. Bras. Geol.* São Paulo, 15 (3) pp. 23-43.

MENEGON, V.A. (1990) __ Aspectos gerais sobre as minerações de calcário da Formação Irati e caracterização geotécnica do rejeito na região de Rio Claro e Piracicaba (SP). Rio Claro, Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 75p.

MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. (1994) __ Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências* PETROBRÁS, v. 8, pp. 69-82.

MOTHÉ FILHO, H.F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C.G. (2001) __ Propriedades térmica e mecânica do cerâmico obtido com rejeito da indústria do granito e do mármore. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.*

MOORE, D.M.; REYNOLDS Jr., R.C. (1989) __ X-Ray and Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York, 332p.

MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V.; CAMPOS, G.C. (1997) __ Caracterização química e mineralógica da matéria prima para cerâmica vermelha da Formação Corumbataí-Jazida Sartori, Rio Claro. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 5, Penedo. Atas. Penedo, SBG, 1997, pp. 417-419.*

MORENO, M.M.T.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; VALARELLI, J.V. (200) __ Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial, 5 (4), julho/agosto 2000, ABC, pp. 47-50.*

MULHERN, P.J.; BERGER, G.W.; HUNTLEY, D.J. (1981) __ A technique for the magnetic separation of silt-sized elements. *In: Journal of Sedimentary Petrology, 51: (2), 1981, pp. 672-674.*

NORTHFLEET, A.A.; MEDEIROS, R.A.; MUHLMAN, H. (1969) __ Reavaliação dos dados geológicos da Bacia do Paraná. *Boletim técnico da Petrobrás, 12 (3), pp. 291-346.*

OBERMEIER, H.F.; VIEIRA, V.N. (1998a) __ Adição de resíduos industriais à massa cerâmica para redução de consumo de combustível. *In: Congresso de Cerâmica, 42, v. 1, Poços de Caldas. Anais. Poços de Caldas, ABC, 1998, pp. 236-238.*

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

OBERTEUFFER, J.A. (1974) __ Magnetic Separation: a review of principles, devices, and applications. *In: IEEE Transactions on Magnetics, 2, v. 10, pp. 223-238.*

OLIVEIRA, F.P. (1889) __ Reconhecimento geológico do Vale do Rio Paranapanema. São Paulo, *Boletim da Comissão Geográfica e Geológica, (2), pp. 3-31.*

OLIVEIRA, C.R.; CASTRAL Jr., J.; SANTOS, C.V.; BOLFARINI, C.; CHIARI, L.C. (2000) __ Desenvolvimento de massa para produção de pisos via seca a partir de matérias-primas naturais da região de Corumbataí (SP). *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. Anais. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.*

OLIVEIRA, M.C.A.; RODRIGUES, E.P.; ARTUR, A.C. (2000) __ Ardósia como matéria-prima para cerâmica. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. Anais. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.*

OMETTO, J.C. (1989) __ Registros e estimativas e parâmetros geológicos da região de Piracicaba, SP. Piracicaba, FEALQ.

PERINOTTO, J.A.J. (1987) __ Análise Estratigráfica da seqüência portadora de carvão de Cerquilho (SP) São Paulo. Dissertação de Mestrado, IG/USP.

PERINOTTO, J.A.J. (1992) __ Análise estratigráfica da Formação Palermo (P) da Bacia do Paraná, Brasil. Rio Claro, Tese de Doutorado. IGCE/UNESP, 126p.

PONÇANO, W. (1981) __ Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo, escala 1:1.000.000. São Paulo, IPT/PROMOCET, PROMINÉRIO, v. I e II, 1981.

QUAGGIO, J.A. (1983) __ Acidez do solo e calagem. *In*: MARCONI, A. Coord., Curso de Atualização em Adubação de Plantas Cultivadas. ESALQ/USP, ANDA, Instituto de Potassa (EUA, Suíça). Piracicaba, SP, 1983. 19p.

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

RAO, S.; NARAYANA, B.V.; SUBRAMANIAN, S. (1997) __ Optimization studies on limestone beneficiation. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 4: (4), pp. 139-144.

REBMANN, M.S.; SALVETTI, A.R. (2000) __ Efeito da adição de carbonatos em corpos cerâmicos. Parte II: Influência da granulometria. *In*: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. *Anais*. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.

RIBEIRO, A.P.; SOARES, L.; COELHO, A.C.V.; TOFFOLI, S.M.; DIAZ, F.F.R.V. (2000) __ Caracterização de filitos brancos da região de Itapeva, SP. *In*: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. *Anais*. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.

ROSADA Jr., J.; COSTA, G.V.; CASTRO, J.C. (1999) __ Análise faciológica do Grupo Itararé nas rodovias SP-308 e SP-79. *In*: Simpósio de Geologia do Sudeste, 6, São Pedro. *Boletim de Resumos*. São Pedro, SBG, 1999, p. 70.

SANFORD, R.N.; LANGE, F.W. (1960) __ Basin study approach to oil evaluation of Paraná Miogeosyncline South Brazil. Tulsa, Oklahoma. *AAPG Bull.*, 44 (8), pp. 1316-1370.

SANTOS, P.S. (1989) __ Ciência e Tecnologia de argilas. São Paulo, ed. Büchler, v. 1 a 3, 499p.

SANTOS, I.S.S.; CALARGE, L.M.; SCHERER, A.R.; KAZMIERCZAK, C.S.; MACHADO, C.G.S.; BATTISTI, S. (1999a) __ Estudo de misturas de argilas com a incorporação de resíduo industrial inorgânico para aplicação em blocos. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 1999, 1-CD.*

SANTOS, C.V.; PEREIRA CHAGAS, A.A.P.; CASTRAL Jr., J. (1999b) __ Estudo da influência da proporção dos argilominerais illita/kaolinita nas propriedades físicas de argilas da região de Santa Gertrudes (SP). *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 1999, 1-CD.*

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

SEGURA, A. (1995) __ Monococción Porosa – Ferro Espanha – Castellón – 13p. 1995.

SILVA, A.G.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. (2001) __ Estudo da aplicabilidade da lei da aditividade na formulação de massas de revestimentos cerâmicos. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.*

SMYKATZ-KLOSS, W (1974) – Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1974, 185p.

SOARES, P.C. (1972) __ O limite glacial/pós-glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências, 44 (suplemento).*

SOARES, P.C. (1974) __ Elementos estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: classificação e gênese. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28, v. 4, Porto Alegre. SBG. Anais. Porto Alegre, 1974, pp.107-121.*

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B. (1973) __ Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. *In: Congresso Brasileiro de Geologia*, 27, v. 1, Aracaju. SBG. *Anais*. Aracaju, 1973, pp. 243-256.

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; WU, T.F.T.; FIORI, A.P. (1977) __ Associação litológica do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. *Rev. Bras. Geoc.*, São Paulo, 7 (2), pp. 131-149.

SOARES, R.W.; MENEZES, V.J.; FONSECA, M.V.A.; DWECK, J. (1997) __ Characterization of carbonaceous products by TG and DTA. *Journal of Thermal Analysis*, 49: (2), pp. 657-661.

SOBRINHO, D.S.G.; CARVALHO, J.B.Q.; NEVES, G.A.; PATRÍCIO, S.M.R. (1999) __ Utilização dos resíduos de rochas graníticas na produção de blocos estruturais. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 43, Florianópolis. *Anais*. Florianópolis, ABC, 1999, 1-CD.

SOTÉRIO, J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. (1999) __ Estudo da influência do teor de calcita em diferentes tamanhos de partículas sobre as características de revestimentos cerâmicos. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 43, Florianópolis. *Anais*. Florianópolis, ABC, 1999, 1-CD.

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

SOUZA, M.H.O.; GASPAR Jr., L.A.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T. (1998) __ O papel do geólogo no controle de qualidade da matéria prima utilizada na indústria cerâmica. *In: Congresso de Cerâmica*, 42, v. 1, Poços de Caldas. *Anais*. Poços de Caldas, ABC, 1998, pp. 137-140.

SOUZA, M.H.O.; GASPAR Jr., L.A.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T. (2000) __ A importância da diversificação das matérias-primas cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes, Estado de São Paulo. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44, São Pedro. Anais. São Pedro, ABC, 2000, 1-CD.*

SOUZA, M.H.O.; GASPAR Jr., L.A.; MORENO, M.M.T. (2001) __ Caracterização do folhelho negro pirobetuminoso da Formação Irati da região de Rio Claro (SP) para possível utilização como aditivo na indústria de tijolos. *In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis. Anais. Florianópolis, ABC, 2001, 1-CD.*

SOUZA, M.O.L. (1998) __ Caracterização estrutural do Domo de Pitanga-SP. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro.

STASZCZUCK, P. (1983) __ Effect of flotation reagents on hydration of pit-coal and limestone surfaces. 2. The effect of flocculants on hydration of pit-coal and limestone surfaces. *Powder Technology, 34: (2), pp. 167-172.*

THOMAZELLA, H.R. (1999) __ A influência do sazonalidade nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de Rio Claro (SP). Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, *campus* de Rio Claro, 102p.

THOMAZELLA, H.R.; ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. (1997) __ A influência do sazonalidade e caracterização da matéria prima (Formação Corumbataí) para cerâmica vermelha na região de Rio Claro (SP): Resultados Preliminares. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 5, Penedo. Atas. Penedo, SBG, 1997, pp. 386-388.*

THOMAZELLA, H.R.; BERBERT, B.C.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; MASSON, M.R.; ZANARDO, A. (1999) __ O desempenho dos pelitos da Formação Corumbataí para cerâmica via úmida. *In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 6, São Pedro. Boletim de Resumos. São Pedro, SBG, 1999, p. 130.*

TSAI, S.C.; LUMPKIN, R.E. (1984) __ Oil-shale beneficiation by Froth flotation. *Fuel*, 63: (4), pp. 435-439.

UNIVERSIDADE LOUIS PASTEUR (1978) __ Technique de Préparation des minéraux argileux en vue de l' analyse par diffraction des rayons-X. Strasbourg, 1978. CNRS, 34p.

VIEIRA, A.J. (1973) __ Geologia do centro e nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 27, v.3, Aracaju, SBG. Anais. Aracaju, 1973, pp. 259-278.*

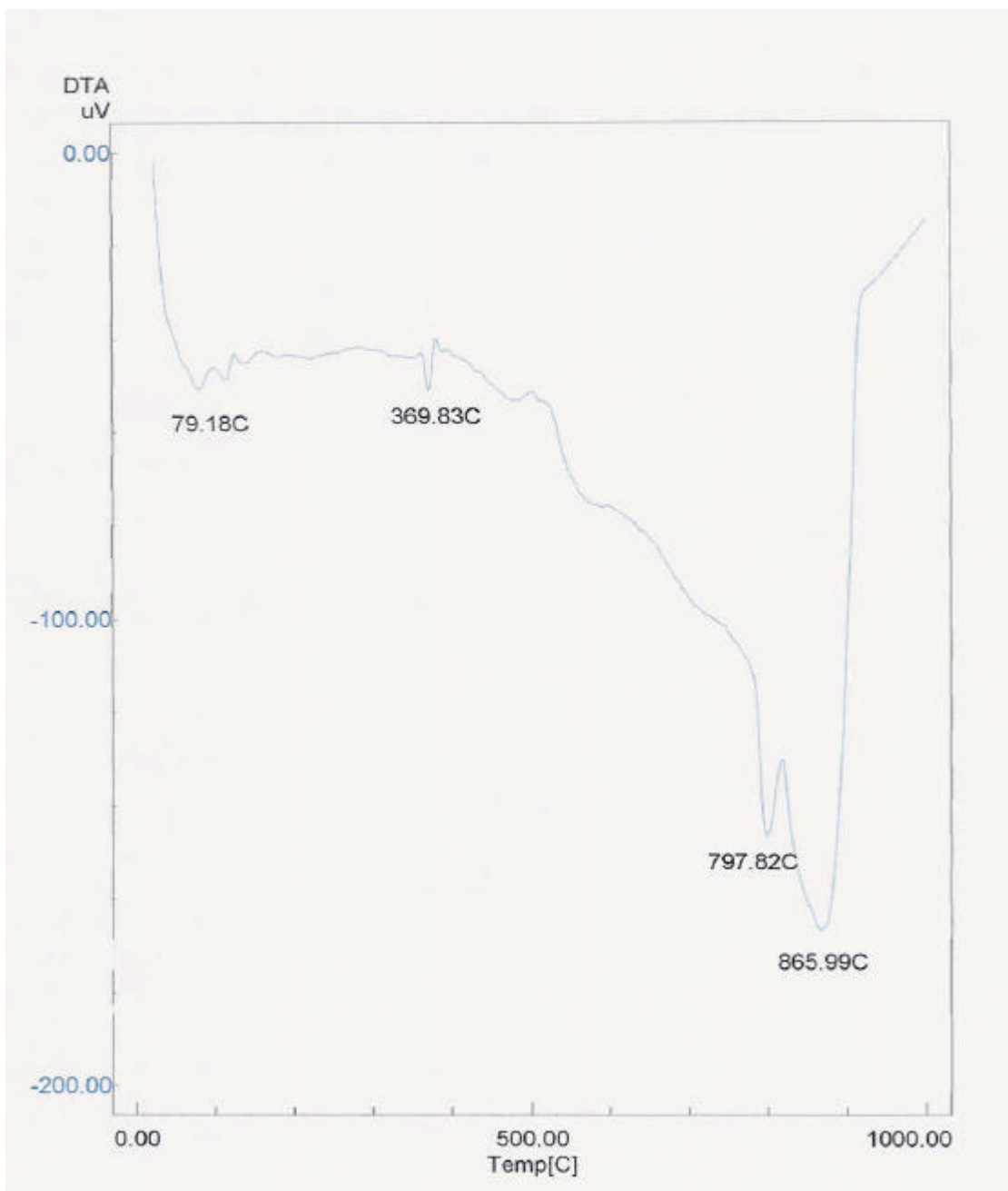
VOLKWEISS, S.J. & LUDWICK, A.E. (1971) __ O melhoramento do solo pela calagem. Faculdade de Agronomia, UFRGS. Porto Alegre, 1971 (Boletim Técnico, 1).

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; APPI, V.T.; SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R.; MARQUES, A.(1986) __ Análise da Bacia do Paraná. Rio de Janeiro. (Relatório interno PETROBRÁS-DEPEX/CENPES).

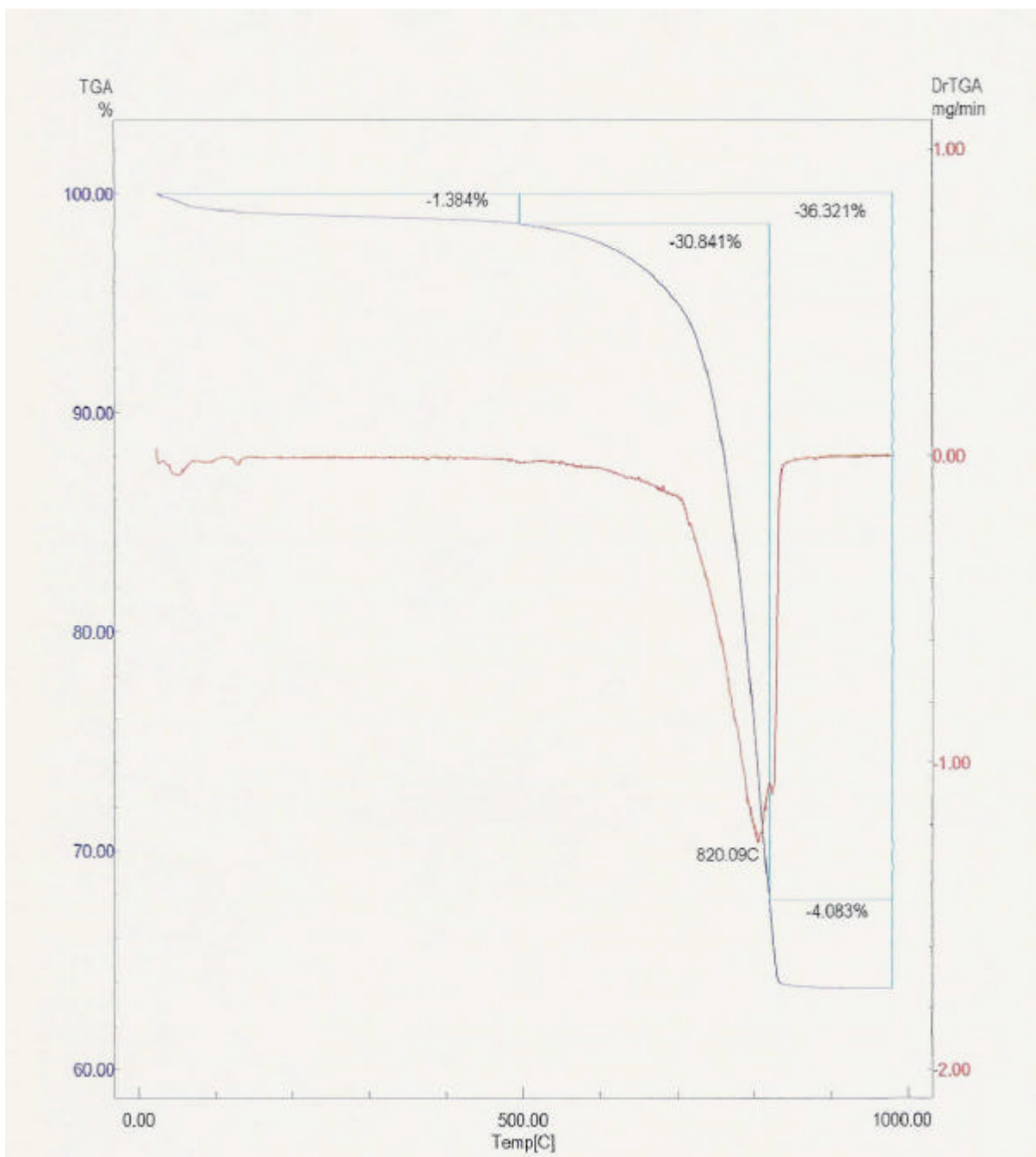
ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, F.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. (1987) __ Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. *In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 3, SBG, Curitiba, v. 1. Atas.Curitiba,1987pp. 441-477.*

ANEXO I
ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

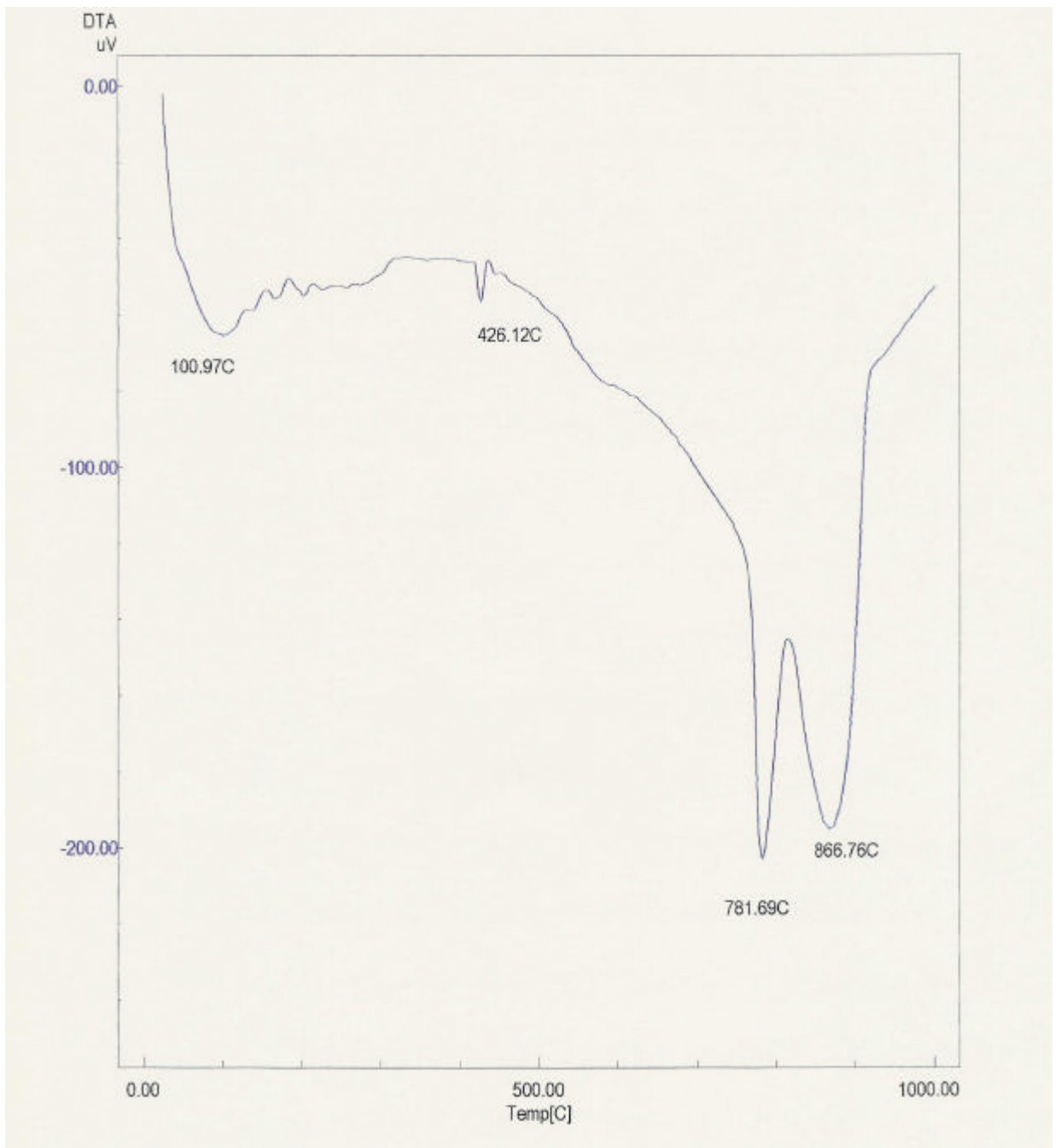
ANEXO II
CURVAS DE ATD E ATG



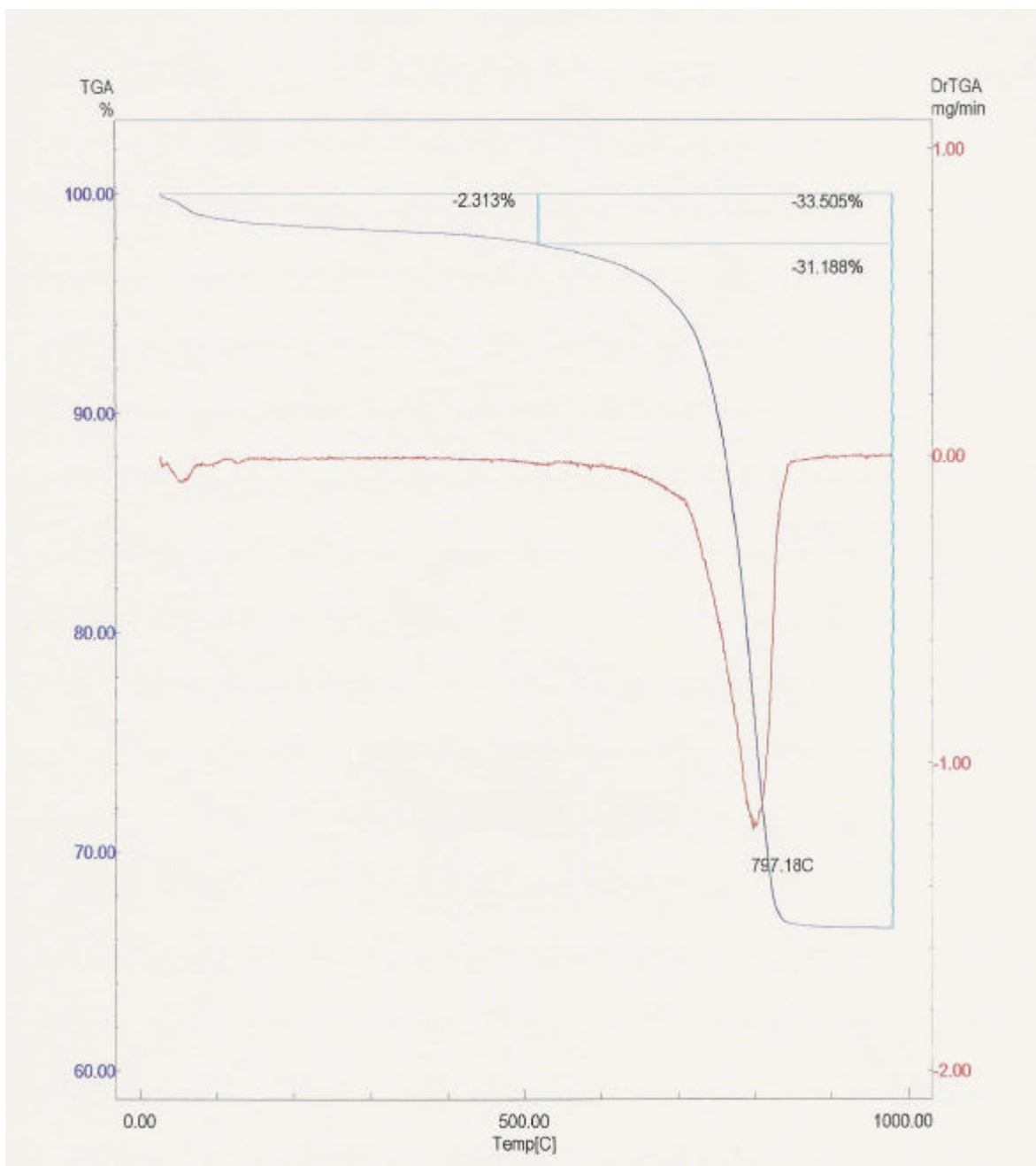
Curva 1A: ATD do dolomito "puro"



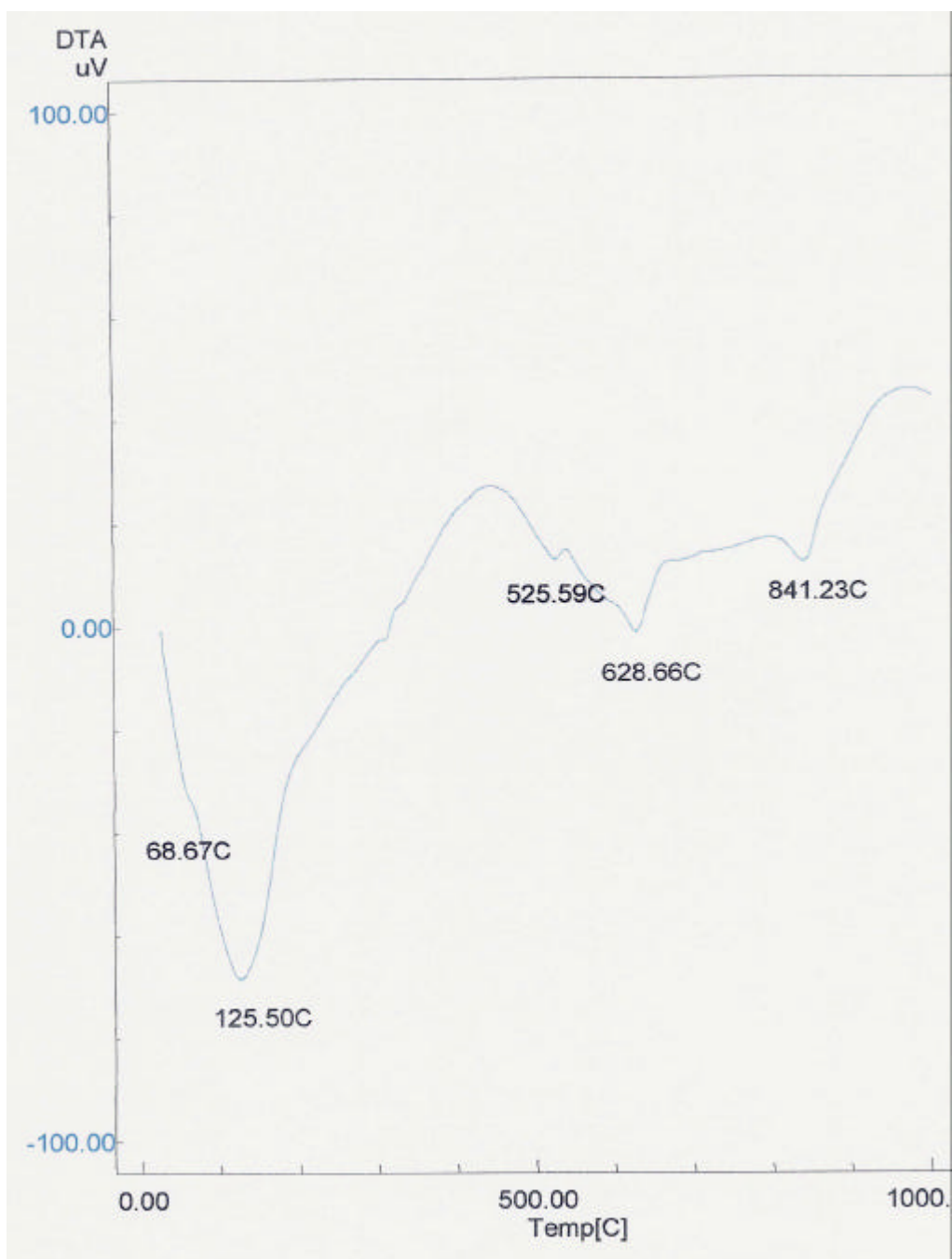
Curva 1B: ATG do dolomito "puro"



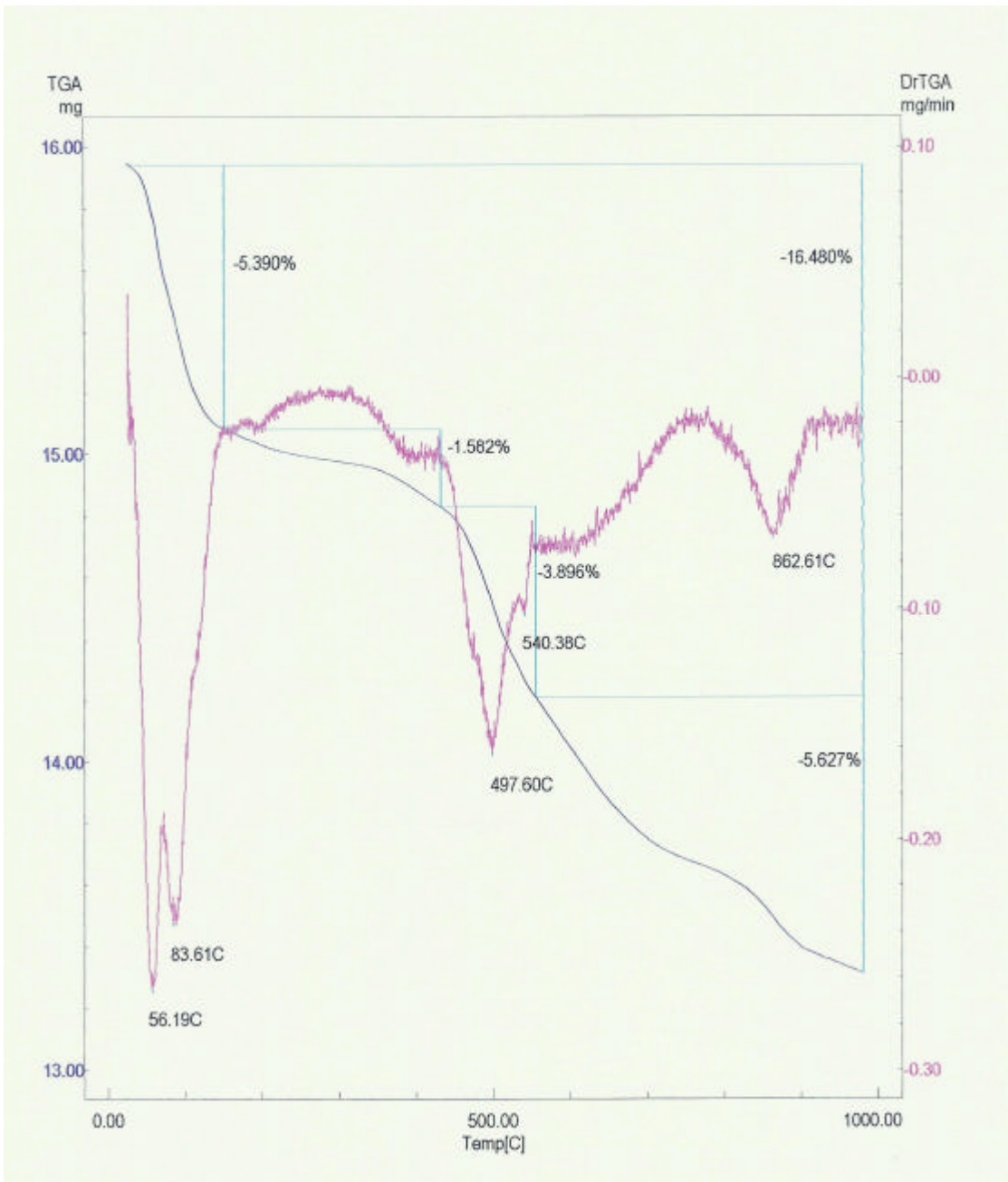
Curva 2A: ATD da intercalação dolomito/folhelho



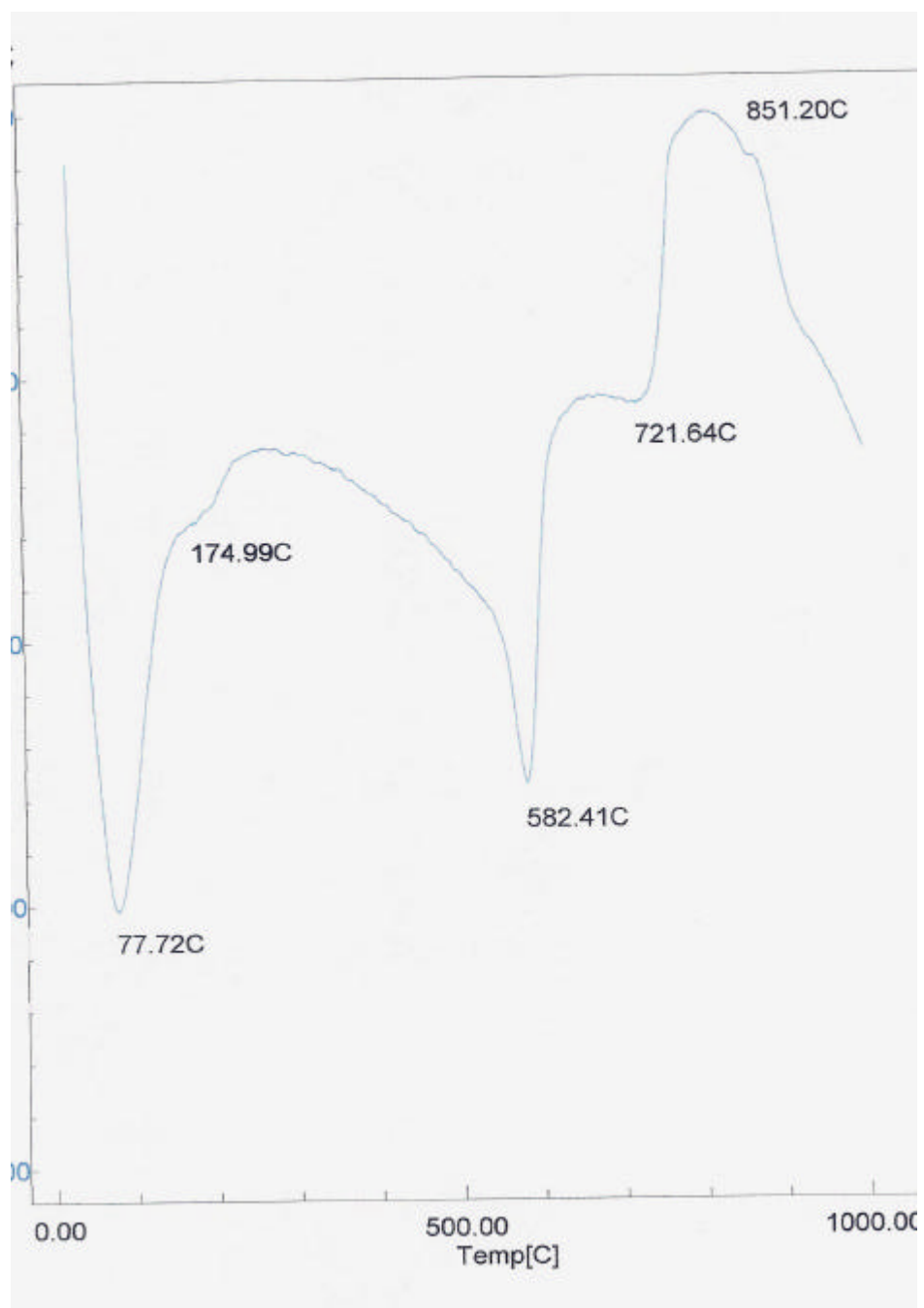
Curva 2B: ATG da intercalação dolomito/folhelho



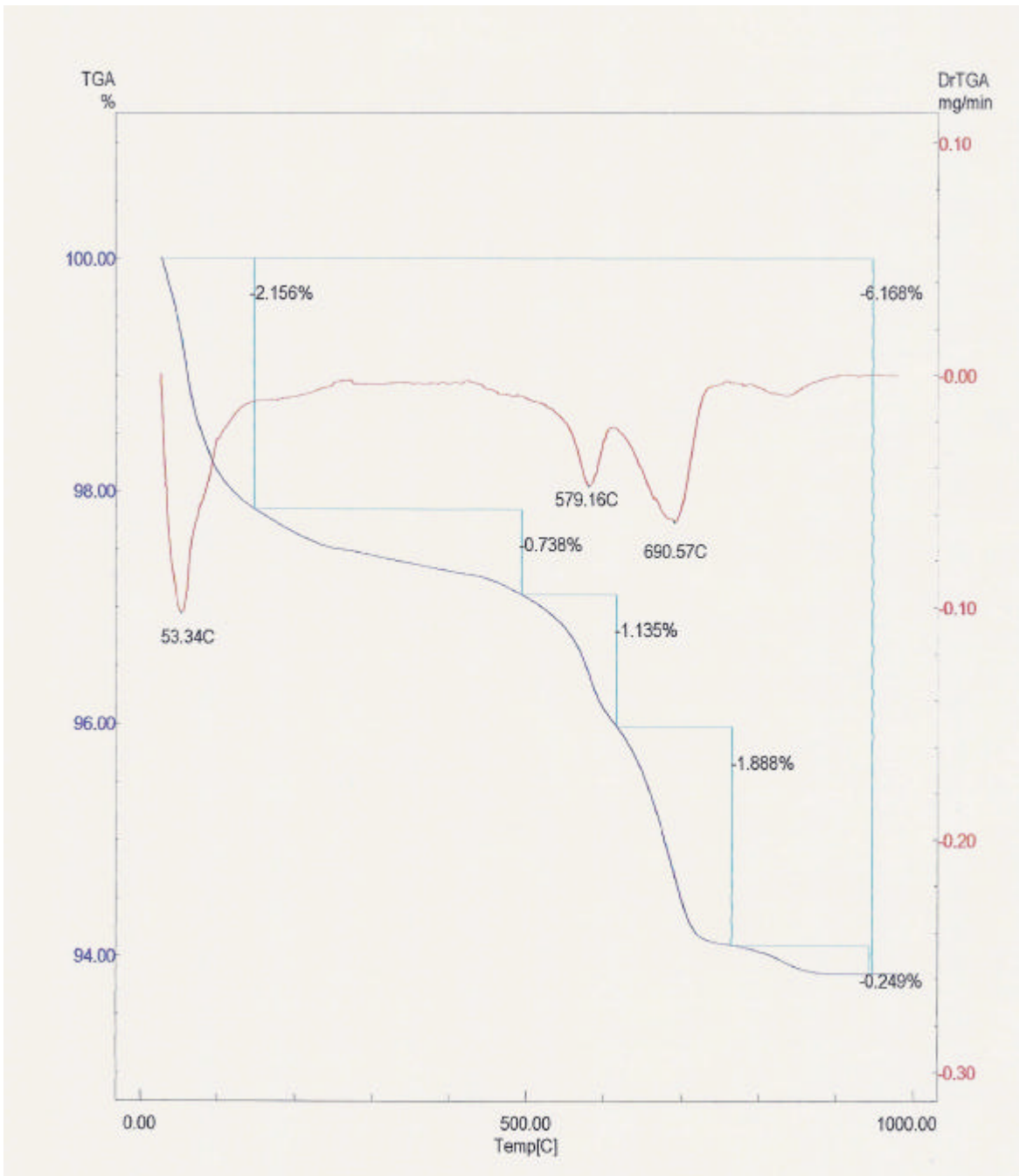
Curva 3A: ATD do folhelho "puro"



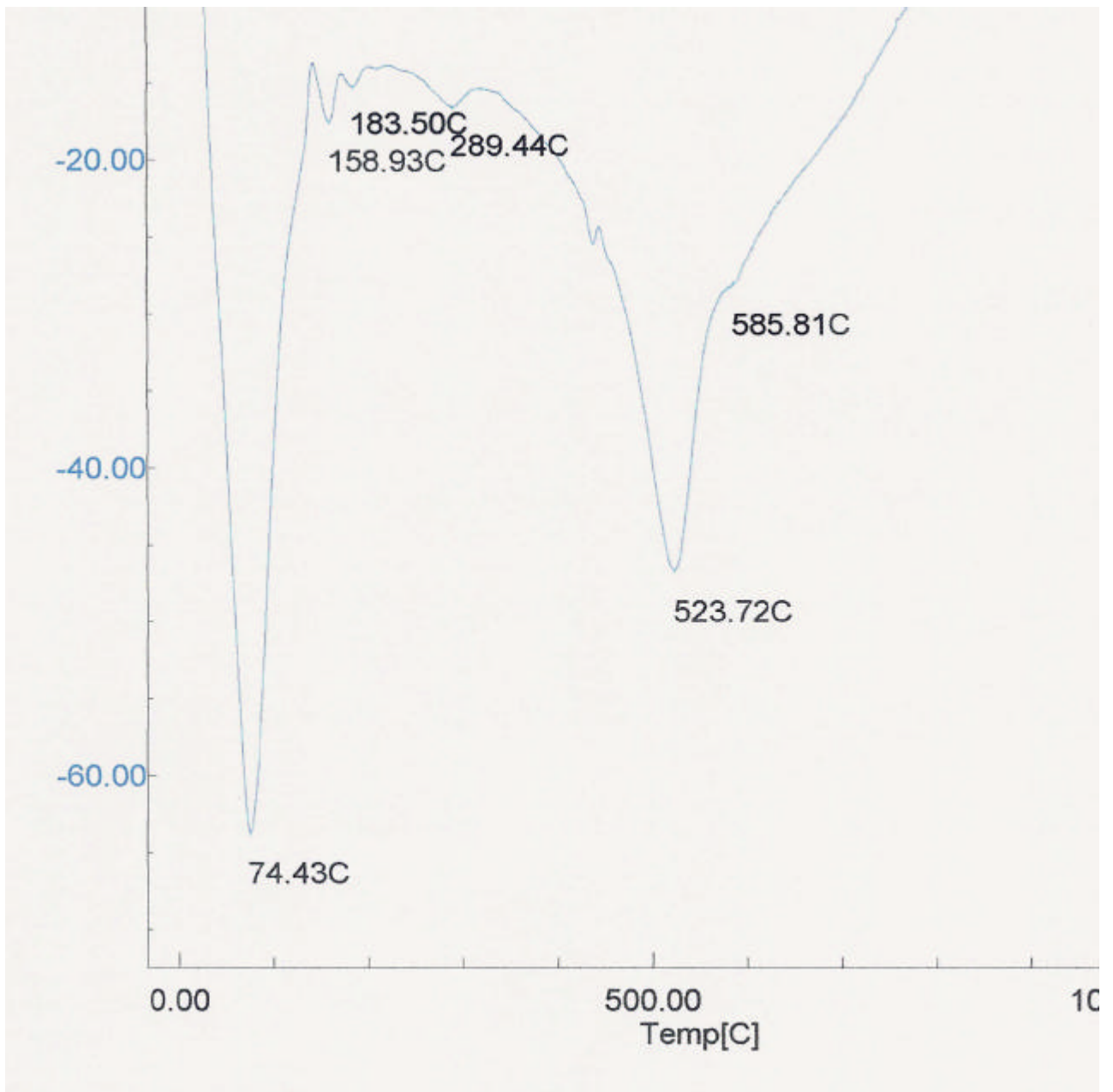
Curva 3B: ATG do folhelho "puro"



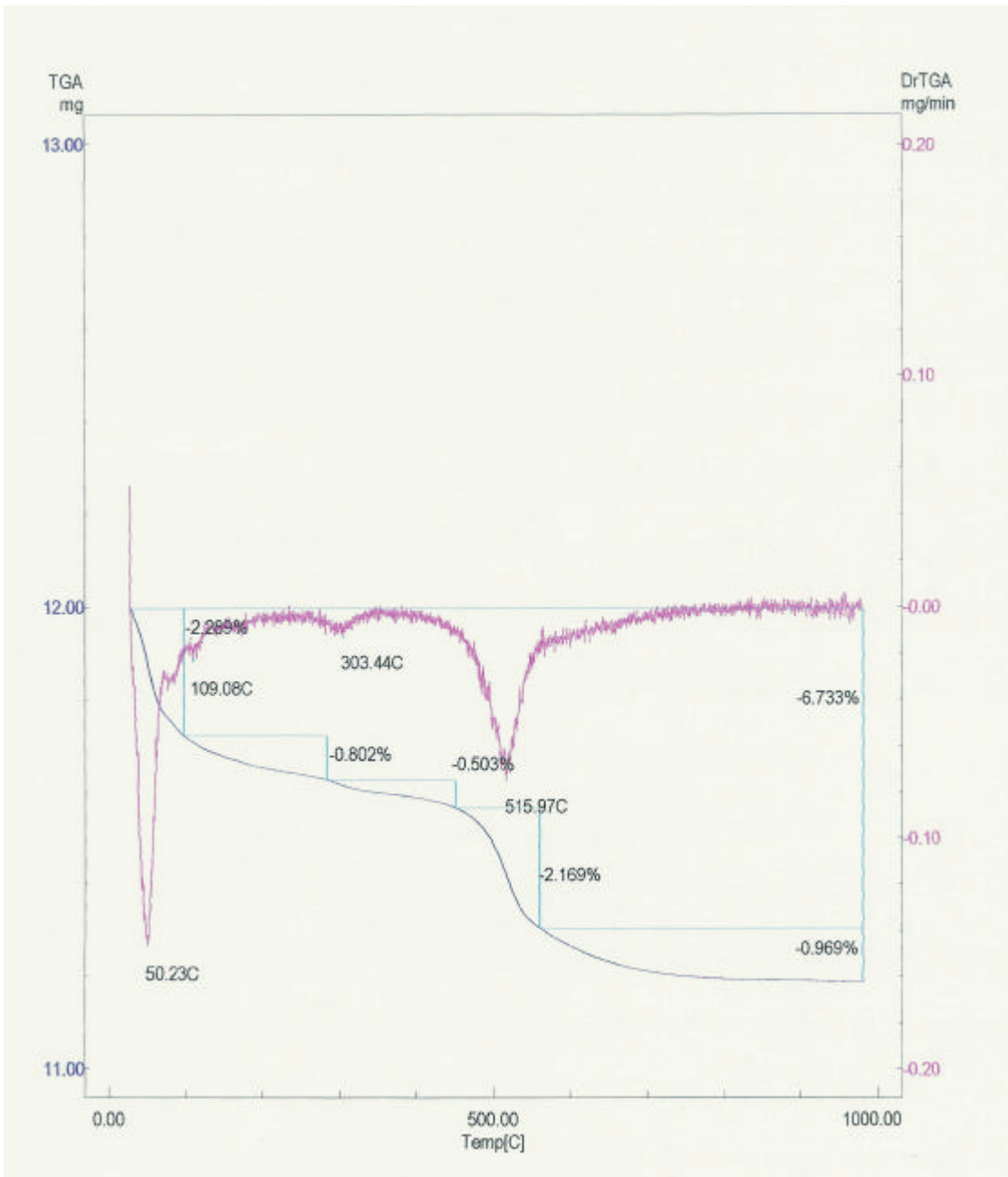
Curva 4A: ATD da Argila X



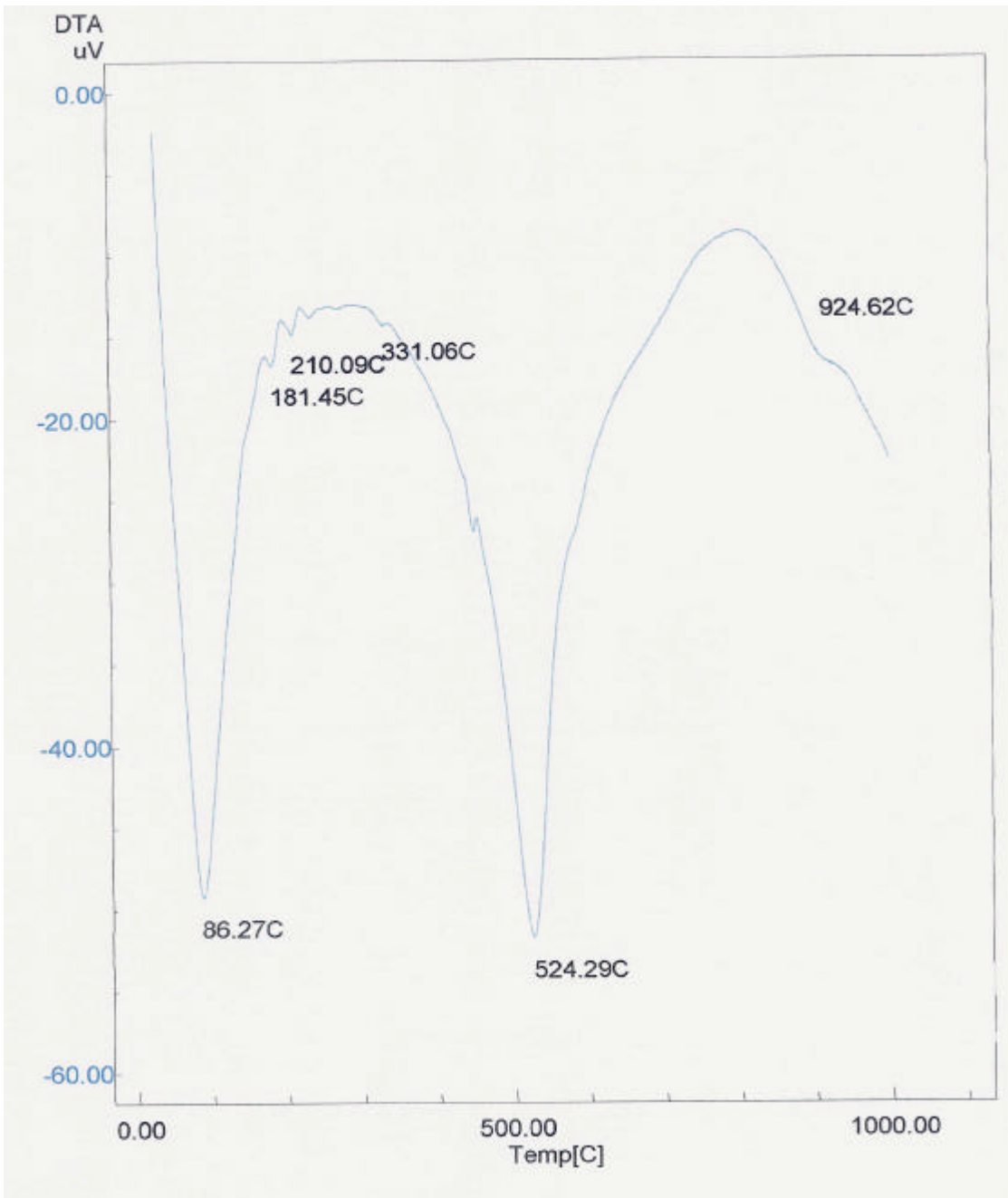
Curva 4B: ATG da Argila X



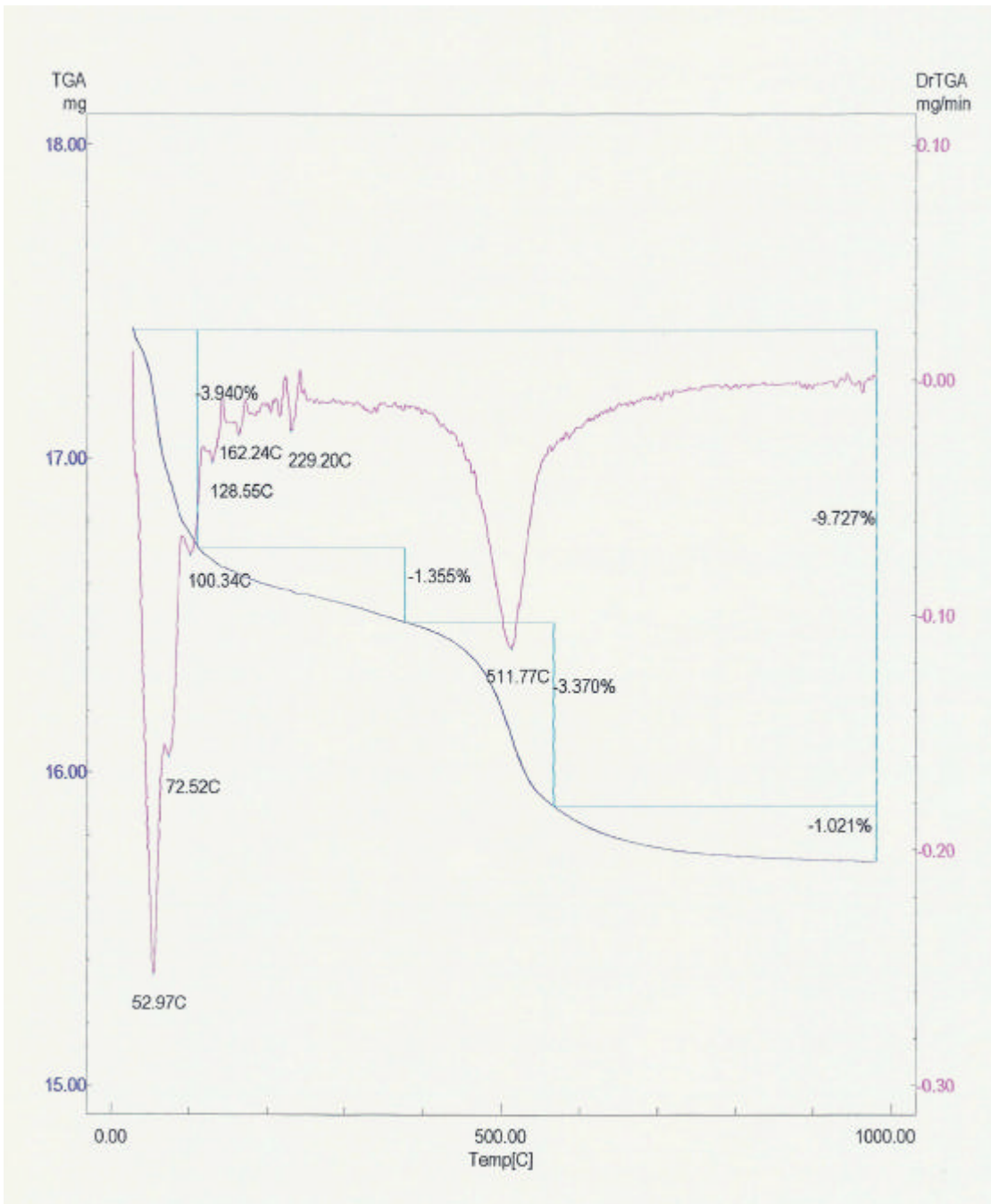
Curva 5A: ATD da Argila Y



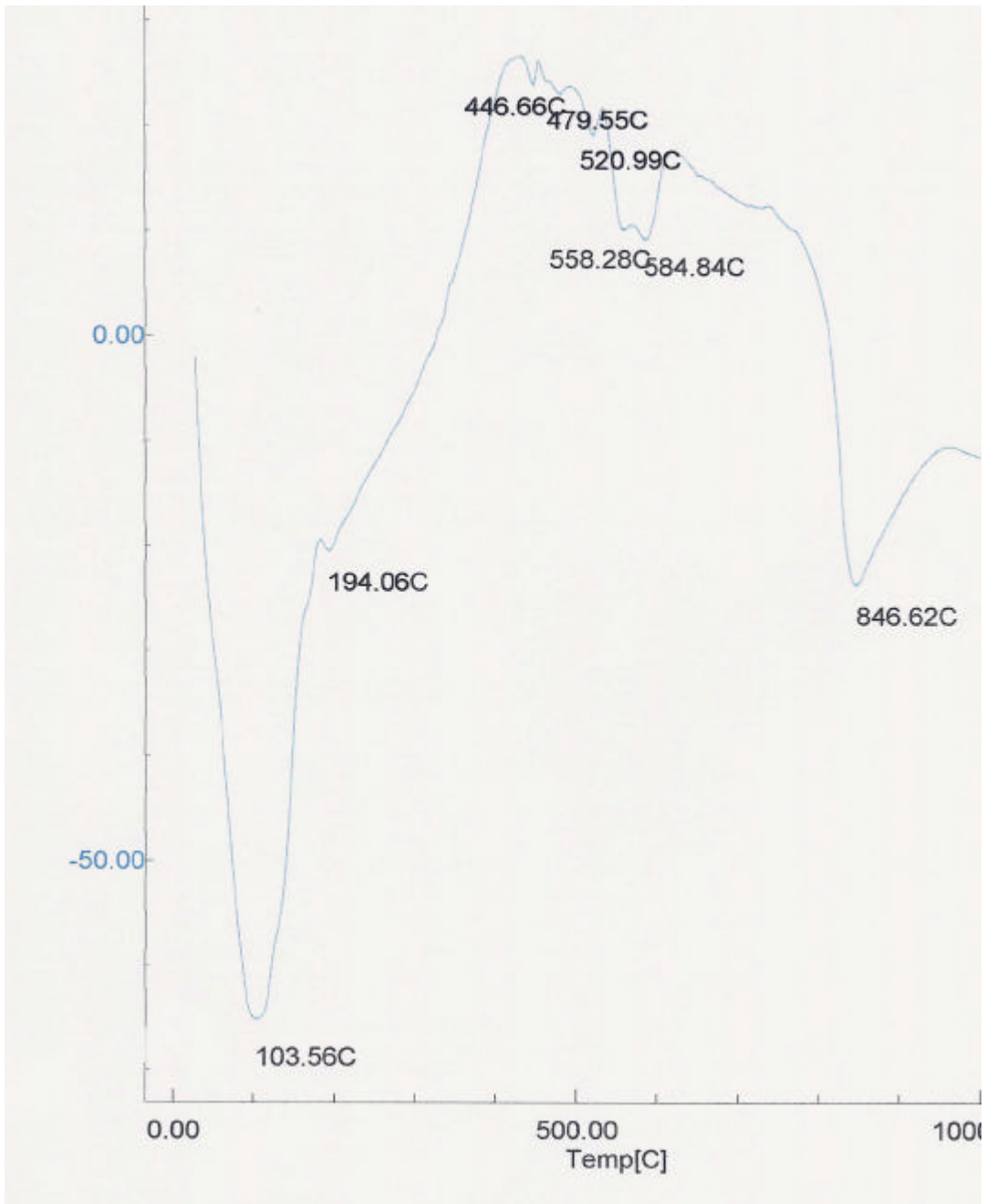
Curva 5B: ATG da Argila Y



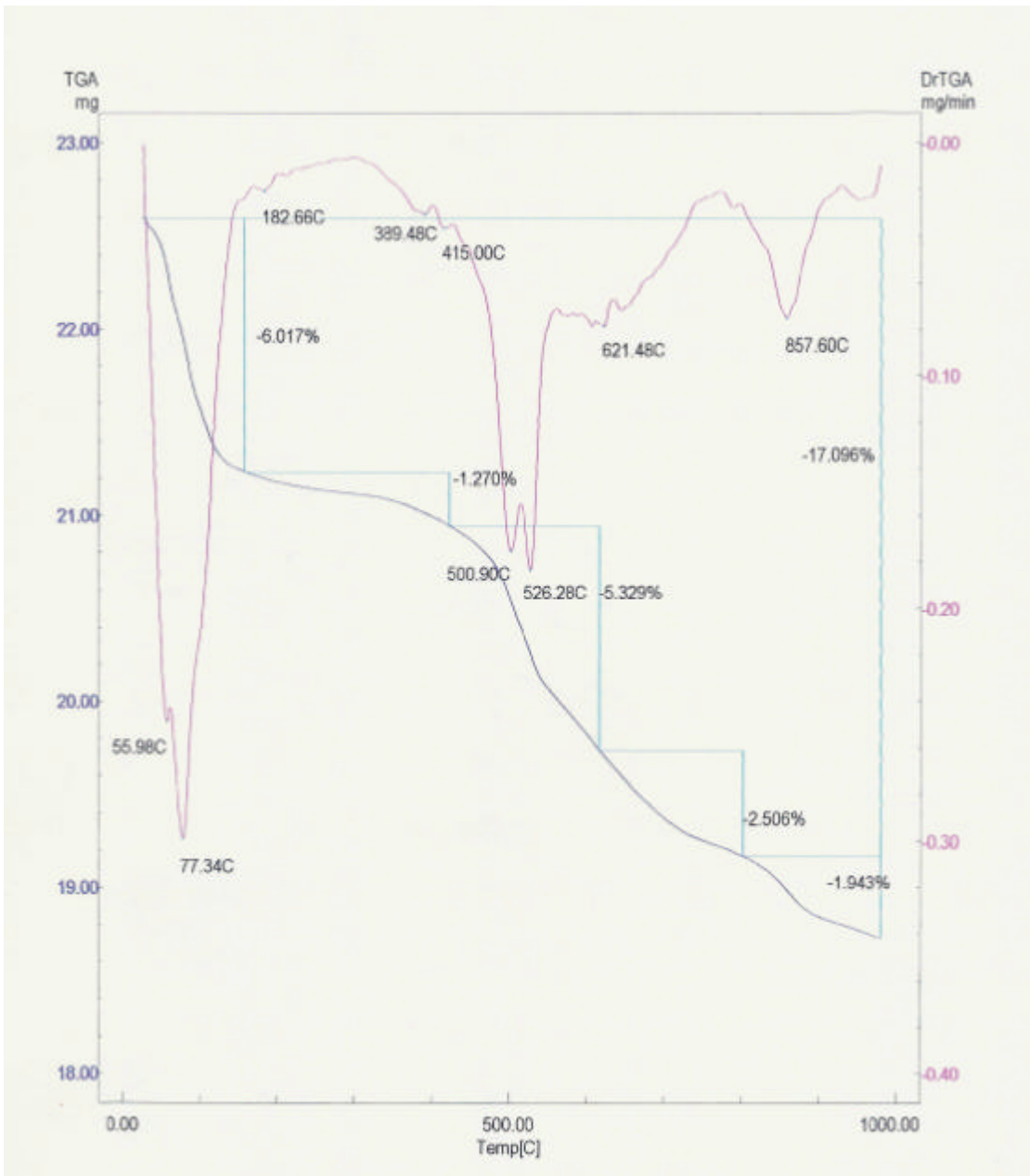
Curva 6A: ATD da Argila Z



Curva 6B: ATG da Argila Z



Curva 7A: ATD do subproduto de separação correspondente ao folhelho



Curva 7B: ATG do subproduto de separação correspondente ao folhelho

ANEXO III

PLANILHAS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS

PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS				
Argila X com dolomito para pisos				
Ensaio dos corpos de prova a cru	0%	2%	5%	10%
MRF (MPa)	0,53	0,68	0,39	0,45
Umidade de Prensagem (%)	9,11	8,67	9,41	10,13
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	1,79	1,79	1,79	1,79
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C	0%	2%	5%	10%
Retração Linear de Secagem (%)	0,42	0,28	0,56	0,42
MRF (MPa)	1,56	1,42	1,53	1,66
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1020°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,15	4,83	5,83	7,45
Retração Linear de Queima (%)	6,94	7,22	6,24	5,84
MRF (MPa)	19,91	21,64	19,03	16,16
Absorção de Água (%)	10,70	9,31	11,14	13,77
Porosidade Aparente (%)	21,42	19,08	22,10	28,10
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,00	2,05	1,99	1,95
Expansão por Umidade (mm/m)	2,10	1,20	1,00	0,60
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,18	4,87	5,87	7,42
Retração Linear de Queima (%)	9,60	9,96	10,20	11,46
MRF (MPa)	25,91	26,20	30,55	35,08
Absorção de Água (%)	5,70	5,14	3,66	1,89
Porosidade Aparente (%)	12,46	11,34	8,20	4,35
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,19	2,21	2,25	2,32
Expansão por Umidade (mm/m)	0,90	0,90	0,60	0,40
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1120°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,25	4,91	5,93	7,45
Retração Linear de Queima (%)	10,96	11,61	12,00	12,56
MRF (MPa)	34,05	40,70	43,76	44,72
Absorção de Água (%)	1,91	0,76	0,16	0,15
Porosidade Aparente (%)	1,78	0,37	0,23	0,35
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,30	2,31	2,36	2,33
Expansão por Umidade (mm/m)	0,60	0,50	0,50	0,30
Granulometria (Lavagem)	0%	2%	5%	10%
Peneiras	% retida nas peneiras			
ABNT 35	0,00	0,00	0,00	0,00
ABNT 60	2,98	2,60	1,93	0,80
ABNT 120	11,28	10,33	10,31	9,50
ABNT 230	15,03	13,89	13,71	15,36
Prato	70,71	73,18	74,05	74,34
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS				
Argila Y com dolomito para pisos				
Ensaio dos corpos de prova a cru	0%	2%	5%	10%
MRF (MPa)	0,28	0,34	0,58	0,40
Umidade de Prensagem (%)	8,90	7,40	8,30	8,20
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	1,80	1,80	1,79	1,79
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C	0%	2%	5%	10%
Retração Linear de Secagem (%)	0,13	0,18	0,36	0,25
MRF (MPa)	1,02	1,22	1,56	1,28
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1020°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,71	5,15	6,12	7,79
Retração Linear de Queima (%)	3,59	4,47	5,89	4,54
MRF (MPa)	12,02	17,98	23,91	21,38
Absorção de Água (%)	20,38	18,44	16,00	17,34
Porosidade Aparente (%)	35,01	31,29	29,47	30,07
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,61	1,63	1,69	1,66
Expansão por Umidade (mm/m)	0,42	0,36	0,28	0,23
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,80	5,45	6,36	7,94
Retração Linear de Queima (%)	6,97	8,23	11,17	10,11
MRF (MPa)	18,17	29,17	36,99	34,44
Absorção de Água (%)	14,15	9,08	4,58	6,34
Porosidade Aparente (%)	26,31	18,74	10,04	13,00
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,83	1,87	1,94	1,91
Expansão por Umidade (mm/m)	0,21	0,20	0,17	0,15
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1120°C	0%	2%	5%	10%
Perda ao fogo (%)	4,82	5,55	6,45	7,98
Retração Linear de Queima (%)	11,82	11,96	14,94	13,36
MRF (MPa)	30,37	38,35	55,97	50,99
Absorção de Água (%)	6,18	3,17	0,11	0,13
Porosidade Aparente (%)	13,38	6,85	0,28	0,32
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,98	2,03	2,08	2,05
Expansão por Umidade (mm/m)	0,11	0,09	0,08	0,07
Granulometria (Lavagem)	0%	2%	5%	10%
Peneiras	% retida nas peneiras			
ABNT 35	0,02	0,02	0,08	0,04
ABNT 60	1,20	0,56	0,18	0,10
ABNT 120	16,38	12,94	2,08	1,00
ABNT 230	16,86	17,68	12,88	9,90
Prato	65,54	68,80	84,78	88,96
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS		
Argila X com dolomito para monoporosa		
Ensaio dos corpos de prova a cru	10%	20%
Umidade de Prensagem (%)	9,51	9,78
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	1,79	1,79
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C		
Retração Linear de Secagem (%)	0,42	0,30
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C		
Perda ao fogo (%)	8,36	11,39
Retração Linear de Queima (%)	4,75	6,75
MRF (MPa)	17,00	19,00
Absorção de Água (%)	13,32	9,75
Porosidade Aparente (%)	24,60	19,30
Densidade Aparente (%)	1,91	1,98
Expansão por Umidade (mm/m)	0,54	0,21
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1120°C		
Perda ao fogo (%)	xxx	xxx
Retração Linear de Queima (%)	xxx	xxx
MRF (MPa)	xxx	xxx
Absorção de Água (%)	1,84	0,19
Porosidade Aparente (%)	3,94	0,31
Densidade Aparente (%)	1,92	2,04
Expansão por Umidade (mm/m)	xxx	xxx
Granulometria (Lavagem)		
Peneiras	10%	20%
	% retida nas peneiras	
ABNT 120	0,15	0,08
ABNT 230	4,62	3,87
Prato	95,23	96,05
Total	100,00	100,00

*xxx=Não foi possível determinar

PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS		
Argila Y com dolomito para monoporosa		
Ensaio dos corpos de prova a cru	10%	20%
Umidade de Prensagem (%)	9,60	9,50
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	1,80	1,80
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C		
Retração Linear de Secagem (%)	0,20	0,26
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C		
Perda ao fogo (%)	7,70	10,81
Retração Linear de Queima (%)	3,89	4,26
MRF (MPa)	16,26	18,28
Absorção de Água (%)	20,17	18,10
Porosidade Aparente (%)	34,87	31,99
Densidade Aparente (%)	1,65	1,71
Expansão por Umidade (mm/m)	0,34	0,29
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1120°C		
Perda ao fogo (%)	7,87	10,96
Retração Linear de Queima (%)	8,15	10,18
MRF (MPa)	27,55	33,47
Absorção de Água (%)	10,35	6,73
Porosidade Aparente (%)	34,87	14,49
Densidade Aparente (%)	1,93	1,98
Expansão por Umidade (mm/m)	0,14	0,09
Granulometria (Lavagem)		
Peneiras	10%	20%
	% retida nas peneiras	
ABNT 120	0,12	0,05
ABNT 230	4,44	3,67
Prato	95,44	96,28
Total	100,00	100,00

PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS CERÂMICOS			
Argila Z com aditivo para blocos cerâmicos estruturais			
Ensaio dos corpos de prova a cru	0%	5%	65%
Umidade de Extrusão (%)	28,00	28,00	28,00
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C	0%	5%	65%
Retração Linear de Secagem (%)	8,70	8,00	6,60
Ensaio dos corpos de prova queimados a 950°C	0%	5%	65%
Retração Linear de Queima (%)	3,70	3,40	0,00
MRF (MPa)	27,20	24,20	9,40
Absorção de Água (%)	12,00	13,00	Xxx
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,99	1,87	1,86
Índice de Plasticidade (IP)	2,20	2,80	3,20

*xxx=Não foi possível determinar

ANEXO IV
DESCRIÇÃO DAS LÂMINAS DELGADAS DOS
CORPOS DE PROVA QUEIMADOS

Argila X para piso, isenta de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (15%);
- Hematita (4%);
- Matriz Vítreo Criptocristalina (81%).

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Ocorre na forma de raros cristais de porte médio, sem a extinção ondulante característica, e mais freqüentemente como pequenos cristais (resíduos) dispersos na massa vítrea/criptocristalina, sobressaindo-se desta pelo relevo um pouco maior e pelo aspecto límpido.
- Hematita: Geralmente na forma de cristais opacos de porte pequeno a médio, em alguns pontos associados à formação de óxidos e hidróxidos de ferro.
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Domina a maior parte da lâmina, apresentando relevo baixo a médio e aspecto manchado. Dentro pode-se observar traços de feldspato potássico e plagioclásio, todos provavelmente de origem detrítica, e sob a forma de resíduos corroídos. Observa-se também fragmentos líticos mal preservados.

Argila X para piso, aditivada com 2% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (12%);
- Hematita (3%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (85%);
- Agregados Criptocristalinos (traços);
- Feldspatos (feldspato potássico e plagioclásio) (traços).

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Ocorre com menor frequência sob a forma de cristais de porte médio, sem extinção ondulante, relevo médio a alto, e com maior frequência sob a forma de resíduos imersos na massa vítrea/criptocristalina, porém, com cristalinidade muito mais definida e aspecto mais límpido do que os demais resíduos presentes nesta massa.
- Hematita: Cristais opacos de porte pequeno a médio, dispersos de maneira relativamente homogênea;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Perfazendo a maior parte da lâmina, com a fase vítrea se apresentando como uma massa de relevo baixo a médio, aspecto manchado e coloração amarronada. Observou-se traços de resíduos de agregados criptocristalinos de filossilicatos, com aparência similar à biotita (frequentemente associados à hematita) pouco corroídos, e resíduos de plagioclásio (oligoclásio provavelmente) e feldspato potássico muito corroídos e bastante fundidos. Todos estes resíduos observados na massa provavelmente são de origem detrítica, com a possível exceção dos agregados criptocristalinos, que apresentam sinais aparentes de neoformação.

Argila X para piso, aditivada com 5% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (11%);
- Hematita (4%);
- Matriz Vítreo/Cripcristalina (83%);
- Piroxênio (diopsídio?) (2%);
- Agregados cripcristalinos (traços);
- Feldspatos (plagioclásio e feldspato potássico) (traços).

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Ocorre na forma de cristais de porte médio dispersos na lâmina ou formando pequenos agregados, e mais freqüentemente como resíduos de cristalinidade bem definida imersos na matriz vítrea/cripcristalina.
- Hematita: Ocorre como cristais opacos de porte pequeno a médio, dispersos homogeneamente pela lâmina e associados aos agregados cripcristalinos;
- Matriz Vítreo/Cripcristalina: Ocorre como uma grande massa de coloração amarronada, relevo médio a baixo e baixa birrefringência, perfazendo a maior parte da lâmina. Dentro desta matriz observam-se resíduos de piroxênio, agregados cripcristalinos e de feldspatos;
- Piroxênio: Ocorrem como resíduos formando agregados cripcristalinos de coloração levemente esverdeada e destacando-se pelo relevo alto, ou dispersos na matriz. Pela disponibilidade dos elementos químicos presentes na massa cerâmica original, pode-se afirmar que se trata de diopsídio;
- Agregados Cripcristalinos: Ocorrem como palhetas de coloração avermelhada, similares à biotita, em parte detríticas, em parte neoformadas;
- Feldspatos: Observou-se traços tanto de feldspato potássico como de plagioclásio, geralmente detríticos, muito corroídos, sendo que no plagioclásio observa-se formação de piroxênio nas bordas.

Argila X para piso, aditivada com 10% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (13%);
- Hematita (3,5%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (81%);
- Piroxênio (diopsídio?) (2,5%);
- Agregados criptocristalinos (traços);
- Feldspato (feldspato potássico e plagioclásio) (traços);
- Carbonatos (traços).

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Raramente como cristais de porte médio, corroídos, com formação de piroxênio nas bordas, e mais freqüentemente como resíduos imersos na matriz, de aspecto límpido e relevo maior que a matriz;
- Hematita: Ocorre sob a forma de cristais opacos de porte pequeno a médio, dispersos de forma homogênea pela lâmina, associados aos agregados criptocristalinos;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Domina a maior parte da lâmina, com aspecto de uma grande massa de cor amarronada, de relevo médio a baixo e birrefringência baixa. Nesta é possível observar, além dos já citados resíduos de quartzo e hematita, piroxênio, feldspato, agregados e carbonatos;
- Piroxênio: Provavelmente diopsídio, ocorre formando agregados esverdeados de cristalinidade incipiente ou mais freqüentemente como resíduos imersos na matriz, destacando-se pelo relevo muito alto; em alguns casos forma cristais de porte pequeno a médio, porém, com cristalinidade muito baixa. Formado a partir da reação dolomita+quartzo;
- Feldspato: observou-se traços de feldspato potássico e de plagioclásio do tipo sódico, sendo ambos de origem detrítica. Este último apresenta-se extremamente corroído, com formação de piroxênio nas bordas;

- Agregados criptocristalinos: Ocorrem como agregados de filossilicatos de coloração avermelhada, similares à biotita, parte detríticos, parte neoformados a partir da hematita e da illita;
- Carbonatos: Observou-se apenas dois resíduos de dimensões extremamente reduzidas, com birrefringência extremamente elevada. A presença destes resíduos indica que nem todo o carbonato foi consumido para formar piroxênio.

Argila X para monoporosa, aditivada com 10% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (13%);
- Hematita (3%);
- Matriz Vítreo/Cripcristalina (79%)
- Piroxênio (diopsídio?) (3%)
- Agregados cripcristalinos (traços)
- Feldspato (feldspato potássico e plagioclásio) (2%)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Ocorre na forma de cristais minúsculos de cristalinidade bem definida, sem extinção ondulante, imersos na matriz vítreo/cripcristalina, sem formar agregados cristalinos. Devido ao processo de moagem ser mais eficiente para os produtos de monoporosa, são praticamente inexistentes cristais de porte médio e grande;
- Hematita: Ocorre como cristais opacos de porte pequeno, dispersos homogeneamente pela lâmina e associados aos agregados cripcristalinos;
- Matriz Vítreo/Cripcristalina: Ocorre como uma grande massa de coloração amarronada, relevo médio a baixo e birrefringência baixa, contendo todos os resíduos das outras fases minerais (quartzo, hematita, piroxênio e traços de agregados e feldspato);
- Piroxênio: Ocorrem em geral como resíduos formando agregados cripcristalinos de coloração levemente esverdeada e destacando-se pelo relevo alto, ou mais raramente imersos na matriz. Em ambos os casos, os cristais possuem cristalização incipiente. Pela disponibilidade dos elementos químicos presentes na massa cerâmica original, pode-se afirmar que se trata de diopsídio;
- Agregados cripcristalinos: Podendo ser de origem detrítica ou neoformada (a partir da illita e da hematita primordiais), ocorrem freqüentemente como palhetas e agregados de filossilicatos de coloração avermelhada, semelhantes à biotita;

- Feldspato: Observou-se tanto feldspato potássico como plagioclásio (muito provavelmente anortita, apesar de ser difícil determinar apenas pela análise microscópica), geralmente detríticos, muito corroídos, sendo que no plagioclásio observa-se formação de piroxênio nas bordas.

Argila X para monoporosa, aditivada com 20% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (10%);
- Hematita (3%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (82%);
- Piroxênio (diopsídio?) (3%);
- Agregados criptocristalinos (traços);
- Feldspato (feldspato potássico e plagioclásio) (2%);
- Carbonatos (traços).

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Sempre na forma de resíduos corroídos, com formação de piroxênio nas bordas, imersos na matriz, destacando-se desta pelo aspecto límpido;
- Hematita: Ocorre sob a forma de pequenos cristais, dispersos de forma homogênea pela lâmina, freqüentemente associados aos agregados criptocristalinos;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Domina a maior parte da lâmina, com aspecto de uma grande massa de cor amarronada, de relevo médio a baixo e birrefringência baixa. Nesta é possível observar, além dos já citados resíduos de quartzo e hematita, piroxênio, feldspato, agregados criptocristalinos e carbonatos;
- Piroxênio: Provavelmente diopsídio, ocorre formando agregados esverdeados de cristalinidade incipiente ou mais raramente como resíduos imersos na matriz, destacando-se pelo relevo muito alto; em todos os casos, a cristalinidade é muito baixa. Formado a partir da reação dolomita+quartzo;
- Feldspato: observou-se feldspato potássico e plagioclásio cálcico (este último mais comum), sendo ambos de origem detrítica. O plagioclásio apresenta-se extremamente corroído, com formação de piroxênio nas bordas;
- Agregados criptocristalinos: Ocorrem como palhetas ou agregados de filossilicatos de coloração avermelhada, similares à biotita, em parte detríticos, parte neoformados a partir da hematita e da illita;

- Carbonatos: Observou-se apenas três resíduos de dimensões extremamente reduzidas, com birrefringência extremamente elevada. A presença destes resíduos indica que nem todo o carbonato foi consumido para formar piroxênio.

Argila Y para piso, isenta de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (19%);
- Hematita (3%);
- Matriz Vítreo/Cripcristalina (78%)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Raros cristais de porte médio, com extinção ondulante discreta a ausente, e mais freqüentemente como resíduos dispersos na matriz vítrea/cripcristalina, destacando-se desta pelo aspecto límpido;
- Hematita: Cristais opacos de porte médio a pequeno, é responsável pelo aspecto “manchado” da lâmina;
- Matriz Vítreo/Cripcristalina: Dominando a maior parte da lâmina, apresentando relevo baixo a médio e de aspecto turvo. Observam-se raros resquícius de feldspato muito corroídos.

Argila Y para piso, aditivada com 2% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (17%);
- Hematita (2,5%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (80,4%);
- Agregados criptocristalinos (traços)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Poucos cristais de porte médio praticamente sem extinção ondulante e relevo médio a alto, e mais freqüentemente como pequenos cristais imersos na matriz vítrea/criptocristalina, destacando-se pelo aspecto límpido;
- Hematita: Cristais opacos de porte médio, “manchando” a lâmina;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Sob a forma de uma massa de relevo baixo, coloração marrom, dominando a maior parte da lâmina. Observou-se dentro desta massa agregados criptocristalinos de filossilicatos de coloração avermelhada, semelhantes à biotita, em parte detriticos, em parte neoformados, destacando-se pelo pleocroísmo.

Argila Y para piso, aditivada com 5% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (14%);
- Hematita (2,5%);
- Agregados criptocristalinos (1,5%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (82%)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Raros cristais de porte médio dispersos na lâmina, ou mais freqüentemente sob a forma de resíduos de alto a médio relevo imersos na matriz vítrea/criptocristalina;
- Hematita: Cristais opacos de porte pequeno a médio, dispersos homogeneamente pela lâmina e associados aos agregados criptocristalinos;
- Agregados criptocristalinos: Palhetas e agregados de filossilicatos de coloração castanho-avermelhada, de aparência semelhante à biotita, parte detríticos, parte neoformados a partir da hematita e da illita pré-existentes;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Perfazendo a maior parte da lâmina, ocorre como uma grande massa amarronada, de relevo médio a baixo, onde é possível observar resíduos de quartzo, agregados criptocristalinos e raros cristais relativamente euedrais com relevo mais alto*.

*É possível que tais resíduos possam ser piroxênios neoformados, porém, não há maneira de identificá-los, devido à sua cristalinidade muito incipiente.

Argila Y para piso, aditivada com 10% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo: (12%);
- Hematita (2%);
- Agregados criptocristalinos (2%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (84%)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Raramente como cristais de porte médio dispersos na lâmina, e mais freqüentemente como resíduos imersos na matriz, destacando-se pelo aspecto límpido;
- Hematita: Cristais opacos de porte pequeno a médio, dispersos de forma homogênea pela lâmina, associados à formação de agregados criptocristalinos;
- Agregados criptocristalinos: Palhetas e agregados de filossilicatos de cor castanho-avermelhado, pleocróicos, de aparência semelhante à biotita, em parte detríticos, em parte neoformados a partir da illita e da hematita pré-existentes;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Domina a maior parte da lâmina, com aspecto de uma grande massa amarronada, relevo médio a baixo e aspecto turvo. É possível observar dentro desta matriz resíduos de quartzo, agregados criptocristalinos e resíduos com relevo mais alto de identificação muito difícil*.

*Provavelmente piroxênios neoformados.

Argila Y para monoporosa, aditivada com 10% de dolomito:

FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (12%);
- Hematita (2%);
- Agregados criptocristalinos (2,5%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (83,5%)

DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Na forma de resíduos de cristalinidade muito definida, sem extinção ondulante, imersos e dispersos na matriz vítrea/criptocristalina. Pela moagem mais eficiente, não existem cristais de porte médio e grande;
- Hematita: Ocorre como pequenos cristais opacos, dispersos homogeneamente pela lâmina e associados aos agregados criptocristalinos;
- Agregados criptocristalinos: Pequenos agregados ou palhetas castanho-avermelhadas, destacando-se pelo pleocroísmo, semelhantes à biotita, em sua maior parte detrítica, mas com casos de neoformação a partir da illita e da hematita primordiais;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Ocorre como uma grande massa espessa, de coloração amarronada, relevo médio a baixo, contendo resíduos de quartzo, hematita, agregados criptocristalinos e resíduos euedrais/subeudrais com relevo mais alto, praticamente impossíveis de se identificar*

*Provavelmente piroxênios neoformados.

Argila Y para monoporosa, aditivada com 20% de dolomito:

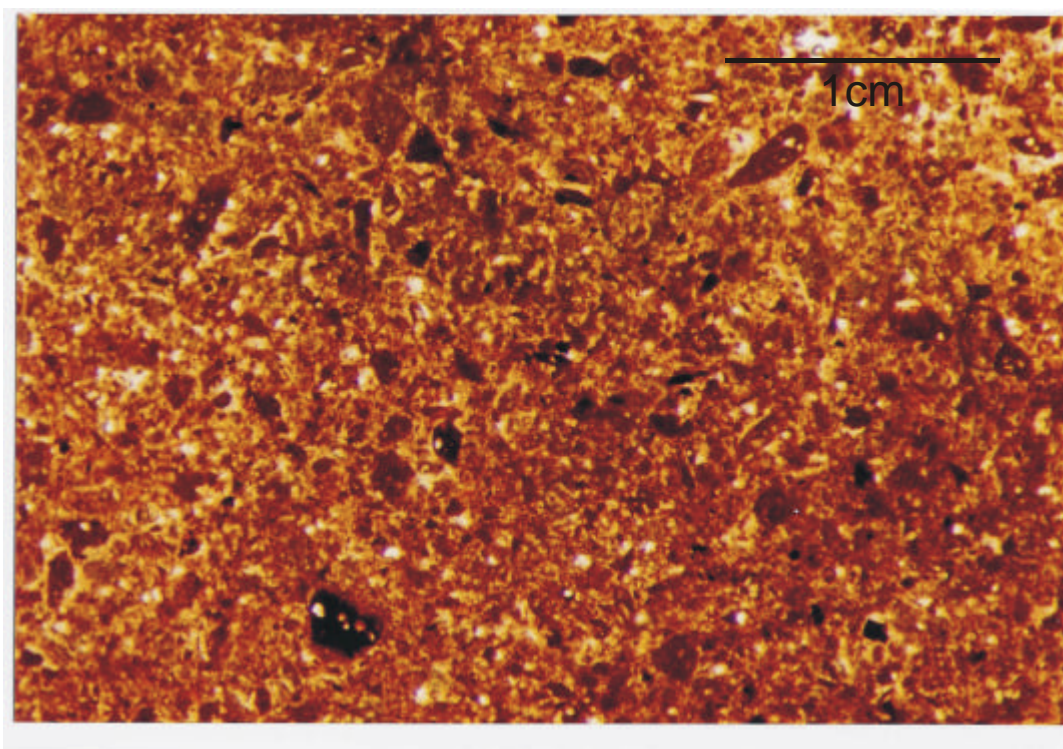
FASES MINERAIS OBSERVADAS:

- Quartzo (10%);
- Hematita (3%);
- Agregados criptocristalinos (2,5%);
- Matriz Vítreo/Criptocristalina (84,5%)

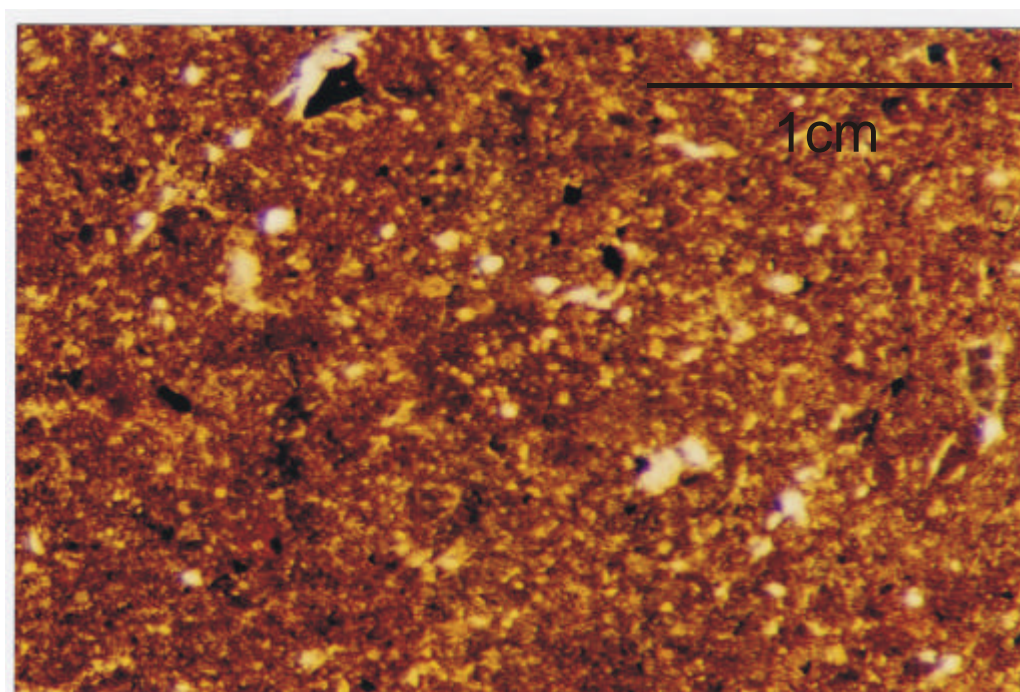
DESCRIÇÃO DAS FASES MINERAIS:

- Quartzo: Sempre na forma de resíduos de aspecto límpido, imersos na matriz, sem extinção ondulante e levemente corroídos;
- Hematita: Ocorre sob a forma de pequenos cristais opacos, dispersos de forma homogênea pela lâmina, associados à formação de agregados criptocristalinos;
- Agregados criptocristalinos: Pequenas palhetas e, mais raramente, pequenos agregados pleocróicos, de cor castanho-avermelhada, similares à biotita, em parte detríticos, em parte neoformados a partir da illita e da hematita primordiais;
- Matriz Vítreo/Criptocristalina: Domina a maior parte da lâmina, apresentando-se mais espessa do que nas outras amostras, cor marrom-avermelhada, relevo médio a baixo, contendo resíduos de quartzo, hematita, agregados criptocristalinos e resíduos relativamente euedrais, com relevo mais alto, praticamente impossíveis de se identificar devido à sua cristalinidade incipiente*.

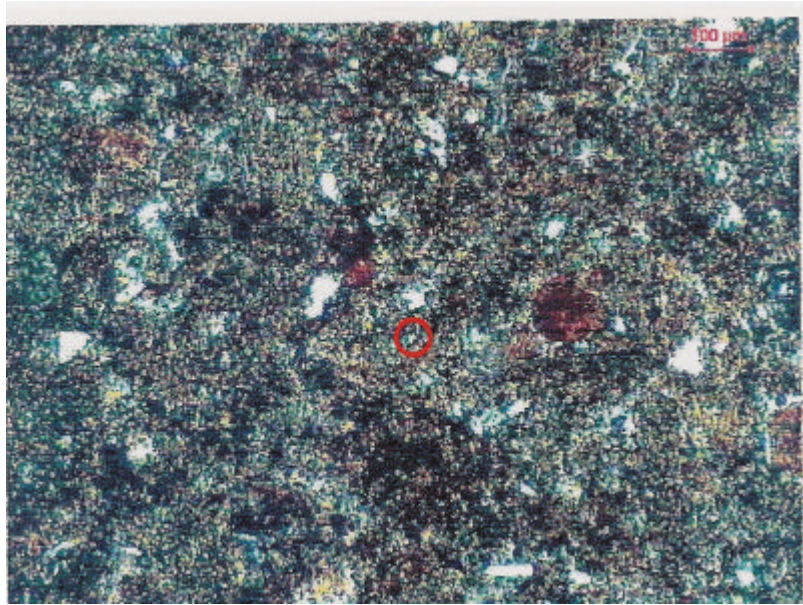
*Possivelmente piroxênios neoformados.



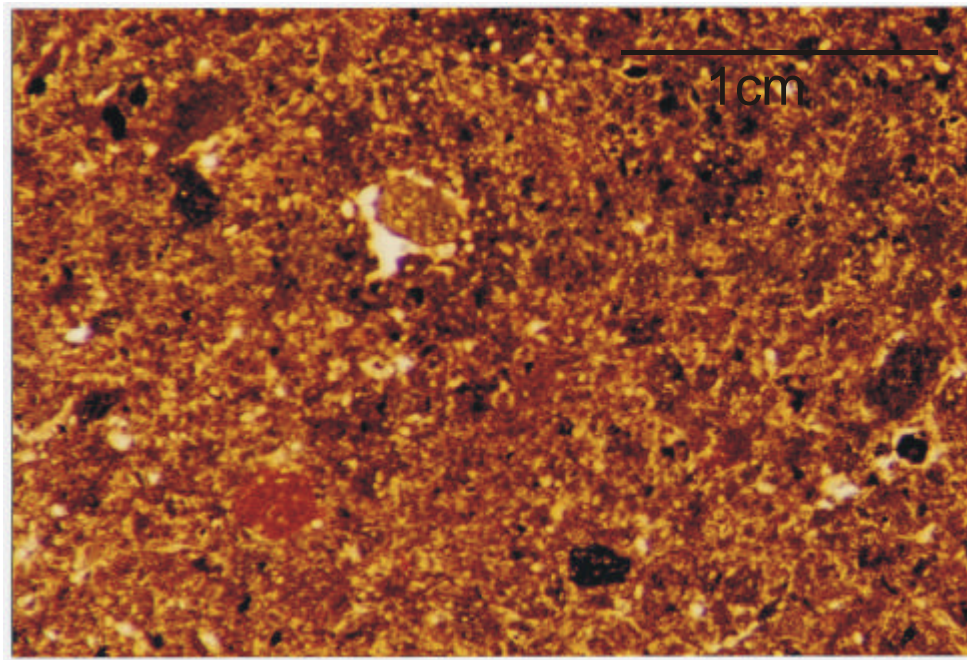
Fotomicrografia 1: Aspecto geral da matriz vítrea/criptocristalina do corpo de prova confeccionado com a Argila X para piso e isento de dolomito.



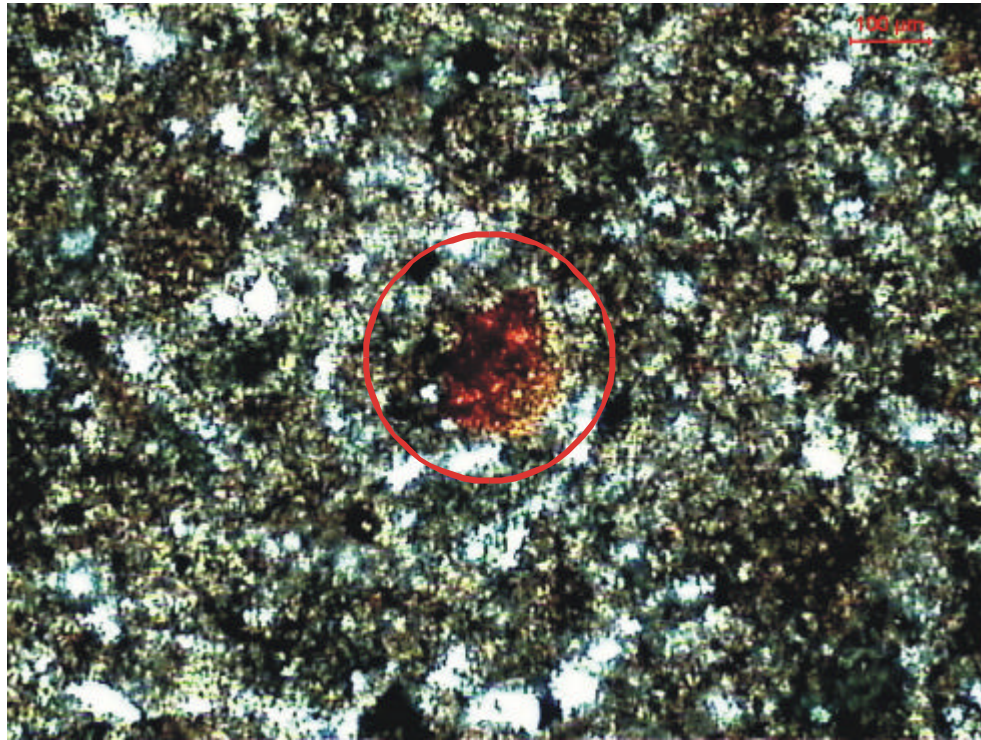
Fotomicrografia 2: Cristais euedrais (ao centro) de relevo mais alto, que foram interpretados como piroxênios com cristalização incipiente, no corpo de prova confeccionado com a Argila X para piso e aditivado com 5% de dolomito.



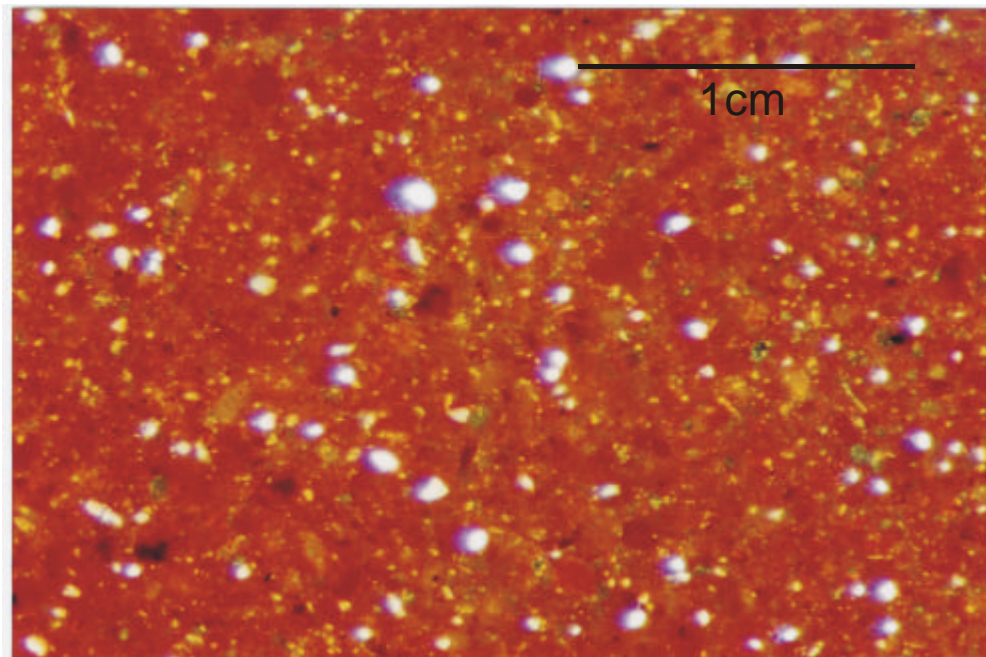
Fotomicrografia 3: Resquíio de carbonatos (assinalado) em meio a dois agregados criptocristalinos. Corpo de prova confeccionado com a Argila X para monoporosa e aditivado com 20% de dolomito.



Fotomicrografia 4: Panorâmica da matriz vítrea/crptocristalina do corpo de prova confeccionado com a Argila Y para piso e isenta de dolomito.



Fotomicrografia 5: Agregado criptocristalino neoformado (assinalado), imerso na matriz vítrea/criptocristalina, no corpo de prova confeccionado com a Argila Y para piso e aditivada com 5% de dolomito.



Fotomicrografia 6: Resíduos de quartzo imersos na matriz vítrea/criptocristalina, no corpo de prova confeccionado com a Argila Y para monoporosa e aditivado com 10% de dolomito.