

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

ROGERS RAPHAEL DA ROCHA

**PROPRIEDADES QUÍMICO-MINERALÓGICAS E CERÂMICAS DE ROCHAS DA
FORMAÇÃO CORUMBATAÍ: APLICAÇÃO NA DIVERSIFICAÇÃO DE PRODUTOS**

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Geologia Regional

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo

Rio Claro - SP

2012

620.112 Rocha, Rogers Raphael da
R672p Propriedades químico-mineralógicas de rochas da
formação Corumbataí: aplicação na diversificação de
produtos / Rogers Raphael da Rocha. - Rio Claro : [s.n.], 2012
203 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo

1. Ciência dos materiais. 2. Argilas. 3. Matérias-primas
cerâmicas. 4. Argilominerais. 5. Formulação cerâmica. I.
Título.

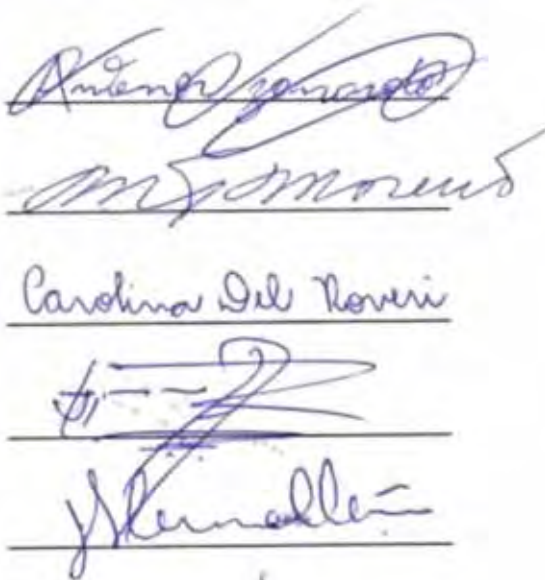
Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

ROGERS RAPHAEL DA ROCHA

**PROPRIEDADES QUÍMICO-MINERALÓGICAS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ: APLICAÇÃO NA DIVERSIFICAÇÃO DE PRODUTOS**

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Geologia Regional

Comissão Examinadora



Antônio Carlos
M. S. Moura
Carolina Del Roveri
Dr. Z
J. K. M. A. L.

Rio Claro, SP, 13 de Junho de 2012

Resultado: Aprovado

DEDICATÓRIA

À Katia, Guilherme e Gustavo

Com muito amor e carinho

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos especiais ao Prof. Antenor e a Profa. Margarita que durante todos estes anos tiveram o carinho e alegria em transmitir seus conhecimentos.

Meus agradecimentos aos amigos do Grupo de Cerâmica da Unesp, em especial à Carol pela excelente organização dos trabalhos, Ana Candida, aos Profs da Unesp Jairo, Tamar, Artur, Sebastião, Sturaro.

Meus agradecimentos à Cerâmica Rocha e toda a família.

Aos meus amigos da Cerâmica, Rafael e Marcelo que sempre mostraram disposição para o árduo trabalho de preparação das amostras, ao Luizão pela ajuda e interesse.

Meus agradecimentos pela ajuda e colaboração para o desenvolvimento dos ensaios: aos amigos da Esmaltec, Jovail, Leco, Chico, Zé e Lupércio aos amigos da Colorminas, em especial ao Eduardo, Henrique, Abi.

Aos amigos, Chico Motta pelas valiosas discussões e colaborações nas áreas de matérias-primas, Luiz Henrique e Fernanda na enorme assistência prestada e suporte computacional, ao Prof. Marcelo pelo ajuda e suporte gráfico, ao Marquinho Antonello e Eng. Eduardo pelo suporte de engenharia, ao Prof. Marcio e Prof. Walter da UFSCar.

Às Minerações pelo fornecimento das matérias-primas, ao Calcário Cruzeiro, Caio, Sr. Antoninho, Sérgio; à Partezani, Marquinho e Cletinho, Ricardo; ao Sr. Mario Pieroni; ao Sr. Nelson Paganoti; à Cristofoleti, ao Amauri, e à Tute Mineração.

In memoriam ao Prof. Persio, cujas publicações são fundamentais para o estudo das argilas no Brasil e no mundo.

RESUMO

Este estudo procurou encontrar subsídios para fomentar inovações e melhorias de produtos cerâmicos com a utilização das rochas sedimentares de diversos estratos da Formação Corumbataí, localizados na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, mediante estudos químico-mineralógicos associados às propriedades cerâmicas. A qualidade especial dessa matéria-prima conduziu a um grande crescimento produtivo na fabricação de uma única tipologia de revestimentos cerâmicos através da moagem via seca, tendo como consequências: a aceleração da atividade minerária, o aumento da oferta destes produtos no mercado e a diminuição das margens de lucro. A necessidade de se pensar na diversificação e inovação dos produtos cerâmicos é devido ao aumento da competitividade entre as empresas situadas no pólo, e também, com suas concorrentes nacionais e internacionais (China). Outros materiais, como a madeira, o cimento e polímeros, também concorrem com as vendas dos produtos cerâmicos, sendo que as cerâmicas são superiores nas propriedades de inércia química e limpeza, porém perdem na questão da instalação e do peso. A busca por um crescimento sustentável para a fabricação de produtos cerâmicos é muito importante para o pólo de Santa Gertrudes, por estar ligada ao extrativismo mineral e também por ser uma das maiores indústrias empregadoras de recursos humanos da região. A caracterização química e mineralógica explicou as diferenças encontradas nas propriedades cerâmicas medidas, assim como nas distribuições granulométricas e plasticidades, cujas influências são muito importantes para o processamento cerâmico, mostrando a diferença existente entre as amostras de diferentes estratos dos perfis estratigráficos mais utilizados pelas indústrias cerâmicas. Com estas informações comprova-se a qualidade destas matérias-primas e tornam-se previsíveis seus comportamentos, além de ser possível inovar durante a formulação de massas cerâmicas e otimizar os processos de fabricação para a obtenção de produtos com melhores características e adequadas ao seu uso de destino.

Palavras-chave: ciência dos materiais, argilas, matérias-primas cerâmicas, argilominerais, formulação cerâmica.

ABSTRACT

This study aims to find innovations and improvements of the ceramic products by using the various strata of Corumbataí Formation, which are located in the ceramic region of Santa Gertrudes, and using the information obtained by the association between the chemical-mineralogical analyses and the ceramic properties. The special quality of this raw material has led to a great increase in the production of a single type of ceramic tiles obtained by the dry grinding process, causing some consequences like these: accelerated mining activity, the increase in the supply of these products in the market and the decrease in the profit. The need of thinking about the diversification and the innovation of the ceramic products is due to the increased competition among the companies located in the area and also among their national and international competitors (China). Other materials such as wood, cement and polymers, also compete with the ceramic products in sales, where the ceramics are superior in the chemical properties and cleanliness, but inferior concerning weight and installation. The search for a maintainable growth for the manufacturing of ceramic products is very important to Santa Gertrudes, as this industrial area is one of the biggest employers of human resources in this region and it is related to the mineral extraction. The chemical-mineralogical characterization explained the differences found in the ceramic properties which were measured, as well as in the particle size distributions and plasticities, whose influences are very important to the ceramic process, showing the existing difference among the samples of different strata of the stratigraphic column most used by the ceramic industries. With this information the quality of these raw materials is proved and their behavior is predictable, as well as it is possible to innovate during the formulation of ceramic bodies and in the optimization of the manufacturing processes in order to obtain products with better characteristics for their future use.

Key-words: materials science, clays, ceramic raw materials, clayminerals, ceramic body formulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Extração de argilas da Formação Corumbataí no início das produções de cerâmica em Santa Gertrudes (Fonte: Aspacer, 2009).	20
Figura 2: Localização das minas estudadas em relação aos principais municípios do pólo cerâmico de Santa Gertrudes.	25
Figura 3: Fotos das minas (a) Cruzeiro Frente 1, (b) Cruzeiro Frente 2.....	27
Figura 4: Foto da mina Paganoti	27
Figura 5: Fotos das minas (a) Partezani Mina 1, (b) Pieroni	29
Figura 6: (a) Cristofoleti Mina 1, (b) Mina Tute	29
Figura 7: Aparelho de Vicat-cone modificado.....	40
Figura 8: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).	43
Figura 9: Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).	44
Figura 10: Produção por tipos de produtos (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2011).	44
Figura 11: Vendas para Exportação (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).	45
Figura 12: Localização da Bacia do Paraná no Brasil (Fonte: Adaptado de Taioli, 2000).	46
Figura 13 – Pólos de cerâmica vermelha e revestimentos no Estado de São Paulo (Fonte: Adaptado de Cabral, 2001).	51
Figura 14 – Principais depósitos de argilas plásticas, refratárias, caulins e bauxita do Estado de São Paulo (Fonte: Adaptado de Cabral, 2001).	53
Figura 15: Principais operações para obtenção das massas cerâmicas pelo processo via seca (Fonte: Adaptado de IPT, 2002)	62
Figura 16: Fluxograma do processo de preparação de massa via seca tradicional de Santa Gertrudes.	63
Figura 17: Esquema de preparação de massa via úmida (Fonte: Adaptado de ACIMAC, 1998).	64
Figura 18: Modelo de um ciclo de queima genérico (Fonte: Adaptado de ITC, 2010).	68
Figura 19: Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes.	69

Figura 20: Classificação de massas cerâmicas vermelha segundo a granulometria, conforme diagrama de Winkler (Fonte: Adaptado de Pracidelli, 1997; Santos, 1989).	72
Figura 21: Modelo de estrutura de argilomineral (Fonte: Adaptado de Amorós, 1994b)	84
Figura 22: (a) Variação das cargas sobre as partículas coloidais supondo diversos valores de pH (BARBA et al., 2002) (b) Mudança de carga na aresta das partículas.	96
Figura 23: Gráfico de comparação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as amostras em estudo.	100
Figura 24: Gráfico de comparação do teor de óxido de cálcio para as amostras em estudo.	101
Figura 25: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Cristofoleti 1 (CF1) e (b) Diagrama ternário da mina Cristofoleti 2 (CF2).	103
Figura 26: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Cruzeiro (CR) e (b) Diagrama ternário da mina Pieroni (PI).	104
Figura 27: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Paganoti (PG) e (b) Diagrama ternário das minas Partezani (PT).	105
Figura 28: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Tute (TU) e (b) Diagrama ternário de todas as minas amostradas.	105
Figura 29: Gráfico com os teores de (Ca, Na, K e LOI) para as 30 amostras estudadas.	106
Figura 30: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Cristofoleti 1 (CF1).	110
Figura 31: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Cristofoleti 2 (CF2).	110
Figura 32: Difrátograma de raios X das minas Cristofoleti CF1 e CF2, das amostras tratadas GNQ.	111
Figura 33: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Cruzeiro 1 (CR1).	112
Figura 34: Difrátograma de raios X das amostras tratadas CR1B5 da amostras tratada GNQ.	113
Figura 35: Difrátograma de raios X da CR1B3 e CR1B4 das amostras tratadas GNQ.	114
Figura 36: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Cruzeiro 2 (CR2).	114
Figura 37: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Paganoti (PG).	115

Figura 38: Difrátogramas de raios X da mina Paganoti das amostras tratadas GNQ.	116
Figura 39: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Pieroni (PI).	117
Figura 40: Difrátogramas de raios X da mina Pieroni das amostras tratadas GNQ.	118
Figura 41: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Partezani 1 (PT1). ...	119
Figura 42: Difrátograma de Raios X da amostra total da mina Partezani 2 e 3 (PT2 e PT3)	120
Figura 43: Difrátograma de raios X da amostra total da mina Tute (TU).	121
Figura 44: Distribuição granulométrica (moagem via seca), (a) mina Cristofoleti 1 (CF1) e (b) mina Cristofoleti 2 (CF2), por difração a laser.....	124
Figura 45: Distribuição granulométrica (moagem via seca) da mina Cruzeiro, (a) frente CR1 e (b) frente CR2, por difração a laser.....	125
Figura 46: Distribuição granulométrica (moagem via seca) das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI), (a) mina PG e (b) mina PI, por difração a laser	126
Figura 47: Distribuição granulométrica (moagem via seca) das minas Partezani, (a) mina PT1 e (b) minas PT2 e PT3, por difração a laser	126
Figura 48: Distribuição granulométrica (moagem via seca) da mina Tute (TU), por difração a laser.....	127
Figura 49: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Cristofoleti, (a) mina CF1 e (b) mina CF2, por difração a laser	128
Figura 50: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) da mina Cruzeiro, (a) frente CR1 e (b) frente CR2, por difração a laser.....	129
Figura 51: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI), (a) mina PG e (b) mina PI, por difração a laser.	129
Figura 52: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Partezani, (a) mina PT1 e (b) mina PT2 e PT3.....	130
Figura 53: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) da mina TU.....	130
Figura 54: Gráficos de consistência das amostras das minas Cristofoleti (CF1 e CF2).	135
Figura 55: Gráficos de consistência das amostras da mina Cruzeiro (CR1 e CR2).	136
Figura 56: Gráficos de consistência das amostras das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI).	137

Figura 57: Gráficos de consistência das amostras das minas Partezani PT1, PT2 e PT3.....	138
Figura 58: Gráficos de consistência das amostras da mina Tute (TU).....	138
Figura 59: Gráficos de consistência (a) Grupo 1, baixa plasticidade, e (b) Grupo 2, amostras de plasticidade intermediária.	139
Figura 60: Gráficos de consistência do Grupo 3 das amostras de alta plasticidade.	139
Figura 61: Diagrama de relacionamento entre a profundidade do cone versus a porcentagem de umidade (Análise de Consistência), obtido no software Jump 5.1.	141
Figura 62: Diagrama da análise granulométrica classificada pelos grupos da análise de consistência.....	143
Figura 63: Diagrama da variação da densidade aparente a seco (g/cm^3) (DAS). ...	146
Figura 64: Diagrama da variação da retração linear de secagem em (%)	147
Figura 65: Diagrama da variação do módulo de ruptura à flexão a seco em (MPa).	150
Figura 66: Diagrama representando a variação da absorção de água com a temperatura de queima para todas as amostras estudadas.	153
Figura 67: Diagrama representando a variação da retração linear de queima com a temperatura para todas as amostras estudadas.	154
Figura 68: Diagrama representando a variação do módulo de ruptura à flexão queimado com a temperatura para todas as amostras estudadas.	155
Figura 69: Diagrama representando a variação da perda ao fogo com a temperatura de queima para todas as amostras estudadas.	157
Figura 70: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T1 e T2.....	161
Figura 71: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T3 e T4.....	163
Figura 72: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T5 e T6.....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coordenadas UTM obtidas por GPS das minas estudadas (Datum: SAD69).....	25
Tabela 2: Limites de detecção dos elementos maiores da análise química feita por ICP (Fonte: Adaptado de ACME, 2010).	37
Tabela 3: Características das argilas para uso em cerâmica vermelha (Fonte: Adaptado de Santos, 1989).....	71
Tabela 4: Características funcionais das argilas de queima avermelhada, provenientes de planície de inundação (argilas quaternárias) e de bacias sedimentares (argilas formacionais) (Fonte: Adaptado de Motta et al, 2004).	73
Tabela 5: Propriedades cerâmicas de alguns argilominerais (Fonte: Adaptado de Santos, 1989).	73
Tabela 6: Classificação técnico comercial dos revestimentos cerâmicos italianos (Fonte: Modificado de Timellini, 2002).	77
Tabela 7: Classificação de placas cerâmicas segundo a absorção de água e processo de fabricação (Fonte: Modificado de ABNT, 1997).	81
Tabela 8: Tabela de classificação dos argilominerais (Fonte: Modificado de Faure, 1991).	87
Tabela 9: Principais parâmetros de tamanho de partícula (Fonte: Adaptado de Barba et al, 2002).	94
Tabela 10: Análise química dos elementos maiores das amostras em estudo (Método 4A <i>Full Suite</i> , Acme Labs, 2010).	99
Tabela 11: Comparação entre as amostras com a maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o teor de carbonato de cálcio.	102
Tabela 12: Resumo dos principais minerais presentes nas minas estudadas.	108
Tabela 13: Resumo da distribuição de partículas por difração a laser em % vol, para amostras moídas via seca.	127
Tabela 14: : Resumo da distribuição de partículas por difração a laser em % vol, para amostras moídas via úmida	131
Tabela 15: Comparação do tamanho partícula em μm com distribuição abaixo de 50%, D (0,5), das curvas granulométricas obtidas da moagem via seca e via úmida	131
Tabela 16: Resumo de material retido em peneiras (%).	133

Tabela 17: Resumo do agrupamento obtido nos gráficos de consistência.	140
Tabela 18: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 1 dos gráficos de consistência.	141
Tabela 19: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 2 dos gráficos de consistência.	142
Tabela 20: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 3 dos gráficos de consistência.	142
Tabela 21: Amostras com alto valor de retração de secagem em porcentagem.....	149
Tabela 22: Composição das formulações utilizando-se as amostras dos grupos G1, G2 e G3.....	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCSG – Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes

ASPACER - Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento

SINCER – Sindicato das Indústrias da Construção, do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos

AQUA – Alta Qualidade Ambiental

APL – Arranjo Produtivo Local

GPS – *Global Positioning System* ou Sistema de Posicionamento Global

UTM – Sistema Universal de Coordenadas Transverso de Mercator

CF1 – Cristofoleti Mina 1

CF2 – Cristofoleti Mina 2

CR1 – Cruzeiro Frente 1

CR2 – Cruzeiro Frente 2

PG – Mina Paganoti

PT1 – Partezani Mina 1

PT2 – Partezani Mina 2

PT3 – Partezani Mina 3

PI – Mina Pieroni

TU – Mina Tute

Fm. – Formação geológica

IE – Argilominerais Interestratificados

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ISO – *International Organization for Standardization*

DAS – Densidade Aparente de Corpos-de-Prova Secos

AA – Absorção de Água

RLS – Retração Linear de Secagem

RLQ – Retração Linear de Queima

MRFQ – Módulo de Ruptura à Flexão de Corpos-de-Prova Queimados

MRFS – Módulo de Ruptura à Flexão de Corpos-de-Prova Secos

PF – Perda ao Fogo

DRX – Difractograma de raios X

GNQ – Difractograma da fração fina, glicolada e queimada

ICP – *Inductively coupled plasma*, plasma acoplado indutivamente

LOI – *Loss on ignition*, perda ao fogo da análise química

λ – Comprimento de onda do feixe de raios X

θ – ângulo de incidência

d – distância interplanar

t_p – tamanho de partícula

n – número de moles

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	23
3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO ÀS ÁREAS DE ESTUDO	24
4. MÉTODOS	31
4.1. Levantamento bibliográfico	31
4.2. Trabalhos de campo e coleta de amostras	31
4.3. Atividades de Laboratório	32
4.3.1 Tratamento preliminar	32
4.3.2 Moagem a seco em moinhos de martelos	33
4.3.3 Preparação dos corpos-de-prova	34
4.3.4 Caracterização de corpos-de-prova das matérias-primas e misturas	34
4.3.5 Análise química	37
4.3.6 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)	38
4.3.7 Determinação da distribuição granulométrica por difração de laser	38
4.3.8 Ensaio granulométrico a seco em peneiras	39
4.3.9 Medidas de plasticidade (Curvas de Consistência)	39
5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA	41
5.1. Panorama das indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes	41
5.2. A Bacia do Paraná como fonte de matéria-prima	45
5.3. Minerais para uso em formulações com a Formação Corumbataí	48
5.3.1 Argilas para cerâmica vermelha	49
5.3.2 Argilas plásticas para cerâmica branca	52
5.3.3 Argilas refratárias	53
5.3.4 Caulim	55
5.3.5 Rochas carbonáticas	55
5.3.6 Filitos	56

5.4. Minerais argilosos do pólo cerâmico de Santa Gertrudes.....	57
5.5. Processos de fabricação cerâmica	61
5.5.1 Preparação de massa pelo método via seca	61
5.5.2 Preparação de massa pelo método via úmida.....	63
5.6. Revestimentos cerâmicos.....	66
5.7. Cerâmica vermelha.....	70
5.8. Formulação de massa	72
5.9. Características dos produtos cerâmicos	73
5.9.1 Revestimentos cerâmicos.....	73
5.9.2 Funcionalidade e Durabilidade	75
5.9.3 Tipologias de revestimentos cerâmicos	76
5.10. Composição química e mineralógica	83
5.10.1 Mineralogia de Argilas	83
5.10.2 Argilominerais de Camadas (1:1)	88
5.10.3 Argilominerais de Camadas (2:1)	88
5.10.4 Argilominerais de Camadas Mistas.....	93
5.10.5 Argilominerais Fibrosos	93
5.11. Tamanho de partícula.....	94
5.12. Sistema água + argila	95
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
6.1. Análise Química.....	98
6.2. Análise Mineralógica.....	107
6.3. Distribuição de Tamanho de Partícula.....	123
6.3.1 Análise granulométrica por difração a laser	123
6.3.2 Análise granulométrica em peneiras a seco após moagem secundária	132
6.4. Plasticidade (Análise de Consistência)	133
6.5. Propriedades Cerâmicas	144

6.5.1 Comparação das Propriedades Cerâmicas Pré-Queima.....	144
6.5.2 Comparação das Propriedades Cerâmicas Pós-Queima	151
6.5.3 Formulações das Matérias-Primas Analisadas.....	157
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
APÊNDICE 1	180
APÊNDICE 2	186
APÊNDICE 3	190
APÊNDICE 4	201

1. INTRODUÇÃO

O pólo cerâmico de Santa Gertrudes reúne geograficamente fornecedores de matérias-primas e de insumos como, esmaltes, corantes, materiais serigráficos, materiais de embalagens, de manutenção, bem como designers gráficos. Também envolve universidades, associações de classes, órgãos governamentais e outras instituições. Está entrando numa fase de maturidade que é caracterizada por elevada produção, voltada principalmente para o mercado interno e em menor porcentagem para o mercado externo (CHRISTOFOLETTI et al., 2009).

Ocorreu no pólo uma evolução, que passou por uma série de etapas até alcançar o sistema produtivo atual.

Por volta de 1930 a região de Santa Gertrudes produzia telhas e tijolos, inicialmente prensados a mão, posteriormente através do processo de extrusão, e queima em fornos do tipo garrafão. Naquela época, as argilas utilizadas encontravam-se localizadas próximas às fábricas e aflorantes na superfície das minas (rocha sedimentar alterada da Formação Corumbataí e depósitos aluvionares), eram plásticas e queimavam com cor vermelha. A extração das argilas era manual com o auxílio de pás e carroças (Figura 1).

Tais produtos ainda são fabricados em algumas localidades dentro do pólo, em Jacutinga, Batovi e Ferraz no município de Rio Claro, porém com a utilização de equipamentos modernos.

Em 1963 foi criado o Sindicato das Indústrias da Construção, do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes, o Sincer, promovendo as referências do chamado pólo cerâmico de Santa Gertrudes (PCSG). Já a Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimentos, Aspacer, foi fundada em 1999, consolidando o setor (ASPACER, 2009).

Com a produção dos lajotões cerâmicos (produto usado para revestimento, de grande espessura e alta absorção de água) entre os anos de 1960 e 1970, iniciou-se uma mudança tecnológica do processo de fabricação, com a aquisição de máquinas (prensas e fornos). Contudo o processo de moagem neste período resultava num produto de granulometria grossa, que impedia uma melhora significativa da qualidade destes produtos.



Figura 1: Extração de argilas da Formação Corumbataí no início das produções de cerâmica em Santa Gertrudes (Fonte: Aspacer, 2009).

Por volta de 1985, a introdução de projetos e equipamentos italianos, como prensas hidráulicas, secadores contínuos e, principalmente, fornos contínuos do tipo túnel, surgiu a possibilidade da fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados.

A partir deste momento, ocorreu um incremento da produção de revestimentos e conseqüentemente do consumo de argilas.

Concomitantemente houve uma evolução significativa do sistema de moagem e redução da granulometria, ocasionando impactos ambientais, como a geração de poeira e a exploração desorganizada, conforme Silva (2005). Este aumento fez com que a região atingisse um consumo de argilas na ordem de 0,5 milhões de toneladas por mês, no ano de 2010.

Atualmente, o pólo cerâmico concentra várias empresas que produzem revestimentos cerâmicos pelo método da via seca e algumas empresas que mudaram para a via úmida e que deixaram de utilizar as argilas da Formação Corumbataí.

Esta mudança foi radical e o processo de fabricação escolhido evoluiu (a partir de 2007) para produtos com absorção de água menor 0,5% segundo a norma NBR 15.463 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conhecidos como *porcelanatos*, que são produtos de alto valor agregado.

As cerâmicas que continuaram no processo de moagem via seca passaram a dar mais importância para as características das argilas, principalmente em relação aos contaminantes, estudados por Masson (1998).

Novamente há o interesse de diversificar os produtos cerâmicos fabricados, e uma das causas seria o aumento produtivo. Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos (Anfacer) implica na grande concorrência enfrentada pelas empresas, principalmente por aquelas com baixa produtividade.

A cor vermelha após a queima dos produtos cerâmicos da região de Santa Gertrudes dificulta o aumento do valor destes produtos no mercado consumidor nacional e internacional, por uma barreira criada pelas áreas de vendas e *marketing* de produtores concorrentes.

O consumo de energia para fabricação de produtos cerâmicos também deve ser analisado com cuidado. No caso das cerâmicas de revestimentos é utilizado o gás natural que é um recurso não-renovável, enquanto que as cerâmicas vermelhas se utilizam da queima da madeira e outros resíduos de celulose que são recursos renováveis além dos óleos Tipo A1 ou b.p.f. (baixo ponto de fluidez), não-renovável.

Na busca de processos ecológicos, existe a possibilidade da incorporação de resíduos na formulação, inertizando-os, sendo esta uma tendência tecnológica muito utilizada.

O sucesso no uso de resíduos pode trazer ganhos, tanto de natureza ambiental, melhorando o destino de materiais problemáticos, como econômicos, para os fornecedores de resíduos e para indústria cerâmica consumidora.

Há uma série de resíduos minerais com possibilidades de serem agregados às massas cerâmicas, entre eles os rejeitos de serragem de rochas para revestimento e de finos de mineração. Também os resíduos do próprio processo cerâmico como o lodo gerado no tratamento de água dos processos de moagem de esmaltes e das linhas de esmaltação, como já vem sendo utilizado.

No estágio evolutivo atual, as indústrias do pólo cerâmico deparam-se com uma nova realidade: da concorrência e globalização, que vai requerer dos empresários a busca de novos nichos de mercado.

Além disso, a diversificação e criação de novos produtos podem colaborar com o crescimento e geração de novos empregos na região.

Existe a possibilidade de fabricação de diferentes tipologias de revestimentos esmaltados ou não esmaltados (rústicos), diminuindo os custos com esmaltes; blocos estruturais e telhas com melhores características técnicas e processos de fabricação mais eficientes energeticamente; fachadas ventiladas e outros produtos que agreguem valor.

Deve-se levar em consideração, a necessidade de se fazer uma análise mais crítica do processo de secagem nos pátios, através das características mineralógicas das matérias-primas e do conhecimento de suas propriedades, junto com o desenvolvimento de novos equipamentos, que podem levar a uma nova revolução no sistema de preparação de massa e na criação de novos produtos.

2. OBJETIVOS

O estudo realizado teve como principal objetivo fornecer subsídios para fomentar o aprimoramento da qualidade dos materiais cerâmicos atualmente fabricados nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes, com vistas à inovação e diversificação de produtos para o mercado consumidor.

Para tanto, outros objetivos complementares foram definidos:

- Relacionamento das características químicas e mineralógicas das minas estudadas com as propriedades cerâmicas, em função das características de extração adotada pela região.
- Estudos granulométricos de moagem e de plasticidade para otimizar o processo via seca utilizado no pólo cerâmico de Santa Gertrudes.
- Classificação das argilas da região de Santa Gertrudes em grupos de acordo com suas características químicas, mineralógicas e parâmetros de processo, como teor de carbonatos, plasticidade e dureza de moagem.
- Avaliação das propriedades dos materiais cerâmicos a base de argilas na busca de inovação.
- Geração de uma base de informação para estudo de novas minas e para o desenvolvimento de formulações com as argilas da Formação Corumbataí.

3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO ÀS ÁREAS DE ESTUDO

A área de estudo está situada na porção centro-leste do Estado de São Paulo, tendo como ponto de referência o município de Santa Gertrudes e abrange os seguintes municípios: Rio Claro, Cordeirópolis, Limeira e Araras. Encontram-se exposições, em cavas de minas, corte de estradas e afloramentos naturais de camadas de rochas da Formação Corumbataí, que é o principal objeto de estudo na presente pesquisa.

Abrange o perímetro delimitado pelas coordenadas 47°20' e 47°40' N/S e de 22°16' e 22°38' das folhas topográficas de Rio Claro (SF-23-M-I-4), Araras (SF-23-M-II-3) e Limeira (SF-23-M-IV-1).

A região do pólo cerâmico é atendida por diversas rodovias, sendo que o município de Cordeirópolis se encontra no entrocamento de três importantes rodovias do estado de São Paulo: as rodovias Bandeirantes, Anhangüera e Washington Luiz, tornando esta região um grande centro logístico e facilitando o transporte dos produtos para as principais capitais da região sudeste e sul do país, que representam os principais centros consumidores de materiais de construção do Brasil.

A Tabela 1 contém as coordenadas de localização em UTM (Sistema Universal de Coordenadas Transverso de Mercator) e níveis de altitudes das minas estudadas que foram obtidas com a utilização de GPS (Sistema de Posicionamento Global).

As minas relacionadas para os estudos apresentados neste trabalho encontram-se nos municípios de Limeira (Mina Cruzeiro), Araras (Mina Paganoti), Rio Claro (Mina Partezani, Mina Pieroni, Mina Cristofoleti 1 e 2, Mina Tute), e fazem parte do contexto “Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes”.

Na Figura 2 observa-se a localização das minas escolhidas para este estudo, nota-se que as minas se encontram bem distribuídas geograficamente no entorno do município de Santa Gertrudes.

As áreas Cruzeiro Frente 1 (CR1) e Cruzeiro Frente 2 (CR2) embora próximas (áreas contíguas), tem o mesmo decreto de lavra, mas possuem características distintas, que podem ser observadas até pela topografia do terreno, por isso foram tratadas separadamente.

Tabela 1: Coordenadas UTM obtidas por GPS das minas estudadas (Datum: SAD69).

Coordenadas→ Áreas↓	Sigla	Coordenada N-S	Coordenada E-W	Altitude (m)
Cristofoleti Mina 1	CF1	23K0231532	7521059	540
Cristofoleti Mina 2	CF2	23K0230592	7526781	598
Cruzeiro Frente 1	CR1	23K0248481	7505118	654
Cruzeiro Frente 2	CR2	23K0249023	7505458	641
Paganoti	PG	23K0251306	7531241	690
Partezani Mina 1	PT1	23K0234656	7506449	573
Partezani Mina 2	PT2	23K0235424	7507416	567
Partezani Mina 3	PT3	23K0234843	7507990	560
Pieroni	PI	23K0232239	7512374	552
Tute	TU	23K0241575	7535652	639

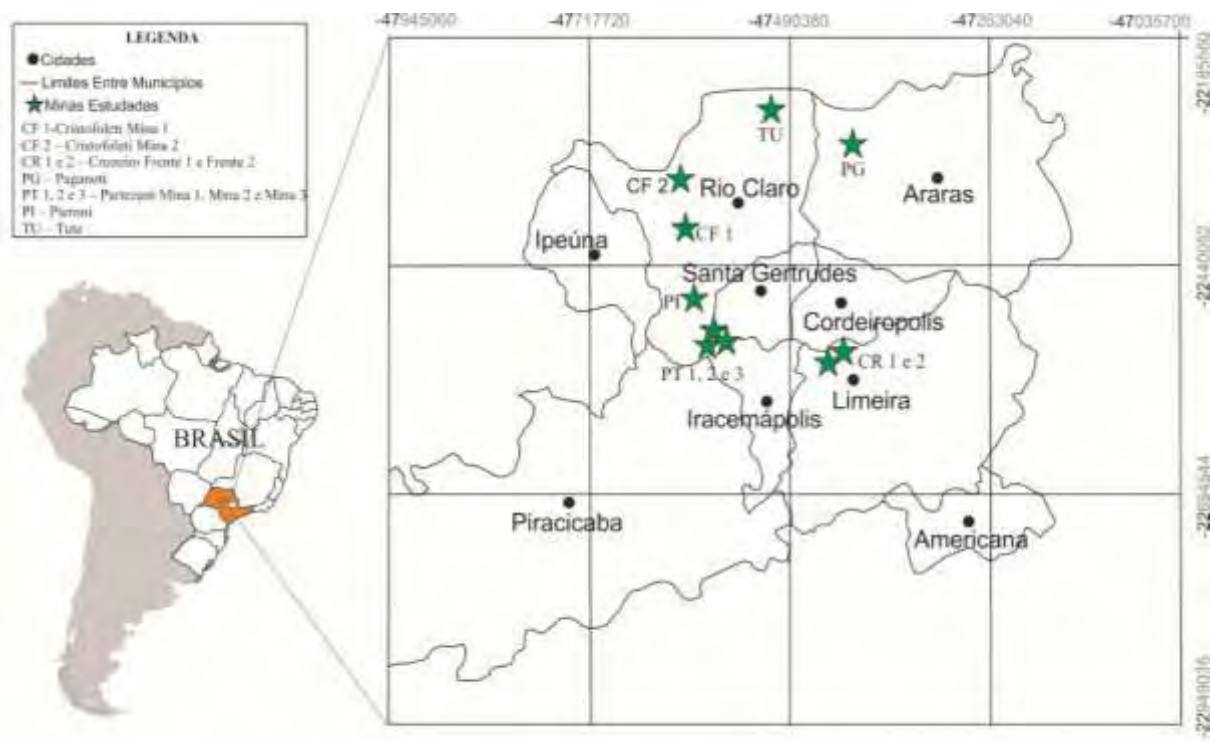


Figura 2: Localização das minas estudadas em relação aos principais municípios do pólo cerâmico de Santa Gertrudes.

As minas Partezani encontram-se dentro da mesma propriedade mas em localizações distintas.

Independente do posicionamento estratigráfico que ocupam na coluna, observou-se localmente variações horizontais e verticais nos corpos dos minérios argilosos.

Nota-se que as minas escolhidas estão distribuídas em uma área muito representativa do pólo cerâmico, dentro dos limites máximos de distâncias (aproximadamente 30km), aceitos atualmente pelas indústrias, os quais tornam viáveis os custos de transporte das matérias-primas das minas até as unidades produtoras.

Os custos de transporte do minério para uma distância de 30km é de aproximadamente R\$5,30/t enquanto que o custo do minério (fora o custo de extração) é de R\$6,30/t, nota-se que algumas indústrias aceitam buscar argilas mais distantes, em função da qualidade da mesma.

A mina Cruzeiro situada na cidade de Limeira, que teve o início de sua exploração baseada na extração de calcário dolomítico, atualmente tem grande importância no abastecimento de argilas para as indústrias cerâmicas da região, que utilizam o processo de preparação de massa via seca.

Tem também como destino, duas fábricas situadas no Estado do Espírito Santo, sendo que, em uma das fábricas a argila entra como parte da formulação da massa produzida por via úmida, para fabricação de revestimentos cerâmicos, e na outra como parte da formulação de uma massa via seca.

Esta argila tem como características a facilidade de defloculação além de ser fundente (ROCHA, 2007).

Outra característica importante na escolha desta mina é a exposição contínua, na frente de lavra, do perfil que se estende da base da Formação Irati até a porção intermediária da Formação Corumbataí (mais de 60 metros de espessura, dos quais cerca de 45 metros referem-se à Formação Corumbataí e o restante à Formação Irati) e também por ser uma lavra organizada com bancadas bem determinadas em função do uso, como pode ser observado na Figura 3a.

Com a evolução e aumento do tamanho da frente de lavra desta mina, verificou-se a necessidade da divisão em duas frentes. A mais importante foi identificada como Frente 1, que é a frente mais antiga e que exibe o perfil acima mencionado, e a Frente 2, localizada ao lado direito (a leste) da Frente 1,

acompanha o perfil da borda do morro e possui uma predominância de rochas argilosas mais intemperizadas.

Em função do acelerado processo de urbanização de Limeira, a mina Cruzeiro já faz parte do entorno da cidade, fazendo com que sua exploração se tornasse mais cautelosa, principalmente em relação ao uso de explosivos e na geração de poeira, muitos cuidados estão sendo tomados, como a utilização de barreiras vegetais (cortinas verdes) e controle do tráfego de veículos.



(a)



(b)

Figura 3: Fotos das minas (a) Cruzeiro Frente 1, (b) Cruzeiro Frente 2

A mina Paganoti (Figura 4) encontra-se no município de Araras. Em relação à distribuição espacial das jazidas do pólo, ela está localizada num ponto bem distante (aproximadamente 35 km) de Santa Gertrudes. Esta mina é correlacionável, quanto ao posicionamento estratigráfico ao topo da mina Cruzeiro.



Figura 4: Foto da mina Paganoti

Esta mina pode se tornar uma grande área de exploração de argila para uso na indústria cerâmica. Com o avanço das explorações, poderá expor em um mesmo local e de forma contínua, cerca de 100 metros da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí, considerando a topografia e o posicionamento horizontal dos estratos.

As minas Partezani e Pieroni (Figura 5) estão localizadas no município de Rio Claro, próximas a uma grande concentração de minas que abastecem fábricas com elevadas produções, como as minas Delta, Majopar, Ferreira, Parallupe, Almeida e Estrela D'Alva (esta última já esgotada).

Esta região se tornou a maior concentração de minas abertas da Formação Corumbataí após a interdição da Mina Granusso em 25 de abril de 2005 em Cordeirópolis/Santa Gertrudes.

Estas minas, a exemplo da base da mina Cruzeiro, estão posicionadas na base da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí, porém abrangem uma menor porção da coluna estratigráfica (não possuem a porção superior presente na mina Cruzeiro).

As argilas são mais plásticas e possuem características de alteração intempérica acentuada nas camadas superiores, onde fazem contato com a Formação Rio Claro.

A mina Partezani pela sua grande extensão territorial, permitia diversas opções de escolha para a realização deste trabalho. Nestas condições foram definidas três áreas de estudo, as quais foram denominadas de Mina 1, Mina 2 e Mina 3, sendo que o material das Minas 1 e 2 são largamente utilizadas para a preparação de massa cerâmica, enquanto que o material da Mina 3 não é utilizado.

A mina Pieroni (Figura 5b) está localizada próxima da mina Partezani, e possui quatro estratos bem distintos, sendo que apenas um deles, uma camada central do perfil, é a que representa o maior volume extraído para massa cerâmica.

A argila do topo é um material muito alterado e plástico que é descartado, e os materiais da base da mina são utilizados em baixa porcentagem. É uma mina que fornece matéria-prima para várias fábricas da região e encontra-se em fase de contínuo crescimento.



(a)



(b)

Figura 5: Fotos das minas (a) Partezani Mina 1, (b) Pieroni

A Cristofoleti Mina 1 (Figura 6a) está localizada no bairro de Batovi, vizinha à fábrica de revestimentos que a controla.



(a)



(b)

Figura 6: (a) Cristofoleti Mina 1, (b) Mina Tute

Esta mina tem como característica principal a grande quantidade de material plástico, presente nas duas camadas superiores, com espessura de aproximadamente 24m, e mantém parte desta plasticidade mesmo na base da mina, sendo que todo este material é bem homogêneo e utilizado para massa cerâmica, tal fato é raro na região.

Tais como as argilas da mina Partezani e Pieroni, esta mina também se encontra na base da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí.

A mina Cristofoleti 2 está próxima do bairro Jacutinga, e possui características muito diferentes da mina 1, principalmente pelo fato de possuir camadas com alto teor de carbonatos e posicionar-se na porção intermediária a superior da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí.

A mina Tute (Figura 6b), apesar da proximidade com a mina Paganoti, encontra-se no município de Rio Claro, próximo a Ajapi.

Tem como característica principal o alto teor de carbonatos, e se assemelha com a mina Cristofoleti 2. Esta mina estaria situada no topo da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí.

4. MÉTODOS

4.1. Levantamento bibliográfico

Constou da coleta de documentação básica e análise de dados existentes, sobre caracterização de matérias-primas cerâmicas tanto nacionais como internacionais, principalmente dos países Itália e Espanha, processos produtivos cerâmicos (prensagem e extrusão), preparação de massa via seca, preparação de massa via úmida, geologia regional, em particular a Formação Corumbataí, na região de Santa Gertrudes – SP.

4.2. Trabalhos de campo e coleta de amostras

Os estudos desenvolvidos pelo Grupo “Qualidade em Cerâmica” do DPM/IGCE/UNESP - Rio Claro foram a principal fonte de referências na seleção das minas, permitindo a obtenção de amostras bem diferenciadas.

As minas estudadas foram selecionadas de modo a representar toda a coluna estratigráfica da Formação Corumbataí.

Dessa forma as minas Cristofoleti 1, a base das minas Cruzeiro, Partezani e Pieroni localizam-se acima do contato entre a Formação Irati e Corumbataí (Base da Fm. Corumbataí), enquanto que a mina Cristofoleti 2, topo da mina Cruzeiro ocupam a posição intermediária e as minas, Paganoti e Tute o topo da Formação Corumbataí.

As minas estudadas, estão localizadas nas encostas de morros e são lavradas principalmente por escavadeiras hidráulicas ou pás carregadeiras nas porções superiores, onde o material se encontra mais alterado. A medida que a lavra se aprofunda ocorre um “endurecimento” destas camadas (litificação) necessitando o uso de explosivos para o desmonte.

A coleta das amostras foi feita baseada nas configurações das bancadas existentes, e segue o modelo utilizado pelas indústrias da região em considerar a seguinte divisão: argilas moles, intermediárias e duras.

Para a coleta sistemática das amostras utilizou-se de perfuratriz de acionamento pneumático e de máquinas escavadeiras, e o material foi cuidadosamente recolhido e armazenado em sacos plásticos, e identificados.

Foi dada atenção à quantidade coletada para que não faltasse material durante a etapa de laboratório e que fosse representativa daquela camada. Foi determinada uma quantidade mínima de 30 kg por amostra.

Para a identificação das amostras foram registradas as seguintes informações: o nome da amostra, fazendo referência à mina e a bancada, a data da coleta, a profundidade do furo e o posicionamento dado pelo GPS.

4.3. Atividades de Laboratório

As matérias-primas foram caracterizadas quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX), análise química através da espectrometria de emissão *ICP* – plasma acoplado indutivamente, distribuição de tamanho de partícula por difração a laser e por peneiras, consistência plástica por penetração de cone (*Vicat-cone*).

Os corpos-de-prova para caracterização das propriedades cerâmicas foram preparados pelo método de moagem via seca, com características semelhantes à utilizada no PCSG.

Os dados obtidos através das propriedades cerâmicas, de distribuição de tamanho de partículas e plasticidade foram tratados estatisticamente com a utilização do software JUMP 5.1 do fabricante SAS.

4.3.1 Tratamento preliminar

As amostras coletadas foram quarteadas em frações menores de aproximadamente 5kg utilizando-se um quarteador do tipo Jones para garantir a representatividade das alíquotas nos ensaios de laboratório.

As amostras coletadas com perfuratriz apresentavam fragmentos inferiores a 8mm, que é muito inferior à abertura de 20mm das aletas do quarteador, enquanto que para as amostras coletadas com máquinas escavadeiras, foi necessário uma britagem prévia ao procedimento de quarteamento, além de uma secagem do

material coletado para que não houvesse aderência da amostra nas paredes do quarteador.

4.3.2 Moagem a seco em moinhos de martelos

O método de moagem a seco em moinho de martelos, permite uma primeira redução no tamanho de partículas da amostra e promove uma melhor homogeneização do material.

A amostra deve se encontrar suficientemente seca para o seu processamento. Se a amostra for submetida somente à britagem, a umidade não deve ser superior a 10% (% em peso sobre base seca), dependendo do material a ensaiar. Caso contrário a argila se adere às paredes do equipamento, dificultando a realização desta operação. Assim, quando está muito úmida, deve ser realizada uma secagem prévia a uma temperatura não superior à 110 °C, para evitar a perda de plasticidade das matérias-primas. O período de tempo que deve permanecer o material no secador dependerá de sua umidade inicial e sua capacidade de perdê-la, assim como da quantidade. Geralmente o período de secagem será inferior a 1 hora. Se a amostra for submetida a uma moagem via seca para a obtenção de uma granulometria mais fina, esta deverá estar completamente seca.

A britagem prévia poderá ser necessária antes da moagem, se o material tiver um tamanho superior a 2cm, num britador de mandíbulas ou num equipamento similar. Antes do uso do equipamento, limpar o interior e a caixa de recolhimento da amostra para evitar possível contaminação. Pode ser realizada uma limpeza adicional, passando uma pequena quantidade da amostra. Se não dispor de um equipamento de britagem, esta operação poderá ser realizada com um martelo ou um moinho de martelos devidamente adaptado.

Neste trabalho a sequência de moagem via seca foi feita em duas etapas, a primeira num moinho de martelos, com grelhas espaçadas com 5mm de vão, esta primeira moagem foi chamada de moagem primária. O material desta etapa foi peneirado em malha 35 ABNT (abertura 0,5mm), e a parte retida foi para uma segunda moagem, chamada de secundária.

A moagem secundária foi realizada também em um moinho de martelos modelo CT-058 do fabricante Servitech. A tela metálica perfurada de saída do material do moinho dependerá da faixa granulométrica que se queira obter.

Foi escolhida para a preparação da amostra uma peneira com furos de abertura de 1mm, de modo que o material obtido tenha um tamanho de partículas passante em peneira de laboratório de malha 35 ABNT (0,5mm).

Os materiais da moagem secundária e primária foram misturados e homogeneizados, para a obtenção de distribuição granulométrica, similar à do sistema industrial adotado pelo processo via seca de Santa Gertrudes, onde a sequência de moagem consiste em um moinho de martelos e um moinho pendular.

A limpeza do moinho tem grande importância para evitar contaminação, e deve ser feita após o término da moagem, com a ajuda de objetos que não contaminem a massa argilosa.

4.3.3 Preparação dos corpos-de-prova

Com as matérias-primas previamente moídas e homogeneizadas, foi feita adição de água para se atingir 10% de umidade, que foi controlada através de uma balança com infravermelho da marca Gehaka modelo BK6000, e homogeneizadas utilizando-se uma peneira de malha 8 ABNT (2,36mm). A conformação deve ocorrer após um período de 24 horas para a homogeneização completa dessa umidade adicionada. Utilizou-se o método de prensagem a seco com molde no tamanho 10,0 x 3,5 cm e uma pressão de 250kgf/cm² em uma prensa hidráulica, sendo que o controle da pressão foi determinado pela densidade aparente do corpo-de-prova úmido no valor de 2g/cm³ e a massa foi padronizada em 50g.

4.3.4 Caracterização de corpos-de-prova das matérias-primas e misturas

As amostras secas foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à flexão, retração linear de secagem e densidade aparente.

Densidade aparente dos corpos-de prova seco (DAS)

A densidade aparente foi calculada através das medidas das dimensões das peças e da sua massa.

$$D.A. = \frac{m}{V}$$

onde:

- m = massa do corpo-de-prova em (g)
- V = volume do corpo-de-prova (cm³)

Retração linear de secagem (RLS)

A retração linear de secagem foi determinada medindo o comprimento dos corpos-de-prova após a prensagem (L_i) e após a secagem (L_f) em estufa a 110°C por 24h com o auxílio de um paquímetro e foi calculada percentualmente pela relação:

$$\%RLS = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100$$

onde:

- L_f é o comprimento do corpo seco (mm)
- L_i é o comprimento do corpo úmido (mm)

Estes corpos-de-prova foram secos até umidade abaixo de 1%, e foram queimados em forno a rolo de laboratório da marca Cifel, num ciclo de 30 min nas seguintes temperaturas 1000°C, 1020°C, 1040°C, 1060°C e 1080°C. As temperaturas de 1000°C e 1080°C foram necessárias para complementar os dados obtidos para aqueles corpos-de-prova que tiveram um comportamento refratário ou fundente nas temperaturas de 1020, 1040 e 1060°C.

As amostras queimadas foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à flexão, densidade aparente, absorção de água e retração linear de queima.

Os ensaios de absorção de água e módulo de ruptura à flexão tiveram como base os procedimentos da norma técnica ABNT-NBR 13.818/1997 (ABNT, 1997).

Resistência mecânica à flexão (MRF)

Os corpos-de-prova prensados, secos e queimados, foram ensaiados em um flexímetro da marca Nannetti modelo FM/96, para a determinação do módulo de

resistência à flexão em três pontos, obtendo-se o módulo de ruptura à flexão de corpos-de-prova secos (MRFS) e módulo de ruptura à flexão de corpos-de-prova queimados (MRFQ).

O módulo de resistência à flexão, que é uma resistência intrínseca do material, no qual já é descontada a geometria da peça, é calculado pela seguinte expressão:

$$MRF = \frac{3}{2} \times \frac{FL}{be^2} \times 9,8066 \text{ MPa}$$

onde:

- F = carga de ruptura (kgf);
- L = distância entre apoios (cm);
- b = largura do corpo-de-prova (cm);
- e = espessura do corpo-de prova (cm)

Absorção de água (AA)

Os corpos-de-prova foram submersos em água aquecida a 100°C por 24h, e foram medidas a massa seca (Ms) e a massa após a imersão em água (Mu).

A absorção de água foi obtida pela seguinte expressão:

$$\%AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100$$

onde:

- Mu é a massa úmida
- Ms é a massa seca

Retração linear de queima (RLQ)

A retração linear de queima foi calculada percentualmente pela relação:

$$\%RLQ = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100$$

onde:

- L_f é o comprimento do corpo queimado (mm)
- L_i é o comprimento do corpo seco (mm)

Perda ao fogo (PF)

A perda ao fogo foi determinada pela diferença entre a massa do corpo-de-prova seco (m_s) e a massa do corpo-de-prova queimado (m_q), medidas em balança com 3 casas decimais. A fórmula usada para o cálculo foi a seguinte:

$$\%PF = \frac{m_q - m_s}{m_s} \times 100$$

onde:

- m_q é a massa do corpo-de-prova queimado
- m_s é a massa do corpo-de-prova seco

4.3.5 Análise química

As análises químicas dos elementos maiores foram realizadas por ICP – espectrometria de emissão 4A *Full Suite*, digestão nítrica diluída e fusão de lítio metaborato/tetraborato e *LOI* – *Loss on ignition* por diferença de peso após queima a 1000°C pelo Laboratório Acme Labs, localizado em Vancouver (Canadá).

Os limites de detecção para este grupo de elementos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Limites de detecção dos elementos maiores da análise química feita por ICP (Fonte: Adaptado de ACME, 2010).

Elementos	Limite min.	Limite máx.(%)
SiO ₂	0,01%	100
Al ₂ O ₃	0,01%	100
Fe ₂ O ₃	0,04%	100
CaO	0,01%	100
MgO	0,01%	100
Na ₂ O	0,01%	100
K ₂ O	0,01%	100
MnO	0,01%	100
TiO ₂	0,01%	100
P ₂ O ₅	0,01%	100
Cr ₂ O ₃	0,002%	100
Ba	5 ppm	100
LOI	0,02%	100

4.3.6 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

A identificação por raios X das fases cristalinas dos materiais baseou-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas.

As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é um número inteiro correspondendo à ordem de difração, d é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência em relação ao conjunto de planos paralelos difratados), fornecendo com isso informações referentes às distâncias interplanares e à intensidade de reflexão, o que possibilita a caracterização da fase sólida reticular (Dinger, 2005).

A caracterização dos pós por difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, com radiação de cobre. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ variando de 3° a 65° , modo contínuo a velocidade $3^\circ (2\theta) / \text{min}$ e filtro de níquel.

As argilas foram preparadas através de moagem passante em malha 325 ABNT de abertura $44\mu\text{m}$ para a determinação na amostra total, e também foi feita a separação granulométrica da fração menor que $2\mu\text{m}$ através do processo de decantação das partículas maiores que $2\mu\text{m}$. A parte mais fina que ficou em suspensão foi centrifugada para retirar o excesso de água e depositada em lâmina de vidro, a qual foi amostrada na forma natural (N), em seguida deixada em atmosfera de etileno-glicol (G) por 24h (sem saturação por potássio) e por último aquecida (Q) a 500°C por 2 horas, sendo então analisadas nos diagramas GNQ (glicolada-natural-queimada).

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do software DIFFRACplus – EVA 2.0, com a base de dados centrada no sistema JCPDS.

4.3.7 Determinação da distribuição granulométrica por difração de laser

Na técnica de difração de laser utiliza-se um raio de luz monocromático colimado, que ao incidir sobre as partículas, produz-se fenômenos de dispersão de

luz. Tais fenômenos podem ser interpretados pelas teorias de difração de Fraunhofer e em alguns casos, com base na dispersão de Mie.

Foram realizados testes de medições de granulometria, sem ultra-som e com variações de tempo de ultra-som. Desta forma verificou-se a interferência causada pelo ultra-som na desagregação do material e sua interferência na distribuição do tamanho medido pelo laser.

A análise granulométrica foi realizada pela técnica de difração de laser no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, na qual uma alíquota da amostra é colocada em uma solução de água e hexametassilicato de sódio (10%), e aplicação de 15s de ultra-som com *ultrasonic displacement* de 12,5.

Foram adicionadas alíquotas das amostras na solução de água previamente calibrada pelo equipamento (medida do *background*), o que pode ser visto no recurso gráfico apresentado pelo software do equipamento durante o ensaio.

Foram feitas 3 leituras de cada amostra e calculada uma média.

Parâmetros do equipamento:

- *Pump speed: 2100 RPM*
- *Ultrasonic displacement: 12:50*
- *Ultra sonic timer: 00:15*

4.3.8 Ensaio granulométrico a seco em peneiras

Foram pesadas amostras de 65g, e secas em estufa a 110°C até atingirem peso constante.

Novamente foi pesado uma amostra de 50g que foi colocada na primeira peneira da seguinte sequência de malhas (40, 60, 80, 100, 120, 140) ABNT, em um agitador de peneiras da marca Bertel, tipo magnético, para análises granulométricas.

A pesagem do material retido em cada peneira foi feita em balança semi-analítica.

4.3.9 Medidas de plasticidade (Curvas de Consistência)

Foi utilizado o equipamento de Vicat-Cone adaptado conforme proposto por Vaillant (2008), onde a sonda Vicat foi substituída por um cone com ângulo de 30° conforme a Figura 7, o molde original foi substituído por um cilindro de polipropileno

de 4cm de diâmetro interno, 4,8cm de altura e 2mm de espessura conforme Moreno (2010).

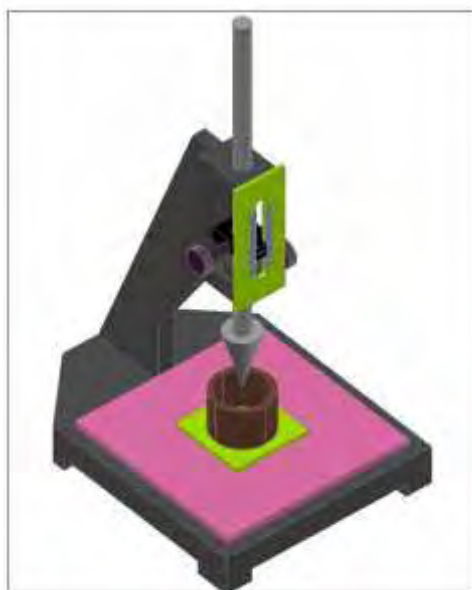


Figura 7: Aparelho de Vicat-cone modificado.

Para cada ponto da curva foi pesada 80,0g (devido ao tamanho do recipiente) de amostra seca à 70°C.

Inicialmente foi feita a medida da umidade residual da amostra, em balança com infravermelho, para calcular a quantidade de água inicial a ser adicionada para se fazer a primeira leitura.

Sendo que a quantidade de água a ser adicionada (com uma bureta de 25ml) é aquela na qual foi possível obter uma massa plástica (trabalhável) e que não esteja esfalerando, e que permita uma leitura no aparelho Vicat-Cone.

A ponta do cone foi ajustada na altura da superfície da massa já condicionada dentro do molde cilíndrico que deve estar sobre uma placa de vidro, e as leituras foram realizadas 30s após soltar a haste.

As medidas foram repetidas, após virada do cilindro e remoldagem da massa (4 leituras). Mais pontos foram feitos pesando novamente 80,0g da amostra e aumentando o volume de água em 1 ou 2 ml, conforme o tipo de material que se está trabalhando.

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA

5.1. Panorama das indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes

O desenvolvimento do setor da cerâmica vermelha no Brasil foi impulsionado, a partir de meados da década de 1960, pela implementação de políticas públicas habitacionais, por meio da criação do Sistema Financeiro da Habitação e do Banco Nacional da Habitação. Durante a década de 1970, sustentada por uma demanda continuada, ocorre o *boom* da construção civil no país, provocando a modernização e expansão da indústria cerâmica nacional (LUZ, 2005).

Atualmente a região Nordeste vem se destacando como uma região promissora, principalmente nos estados da Bahia, Pernambuco e Ceará, através de programas de financiamento como o Minha Casa, Minha Vida e incentivos fiscais para as indústrias (ANAMACO, 2011).

A construção civil brasileira além de buscar soluções sob aspecto econômico, também procura soluções ecológicas, como é o caso da certificação AQUA (Alta Qualidade Ambiental) da Fundação Vanzolini, para criar alternativas na construção civil em larga escala, com qualidade e baixo custo, em um país que tinha um *déficit* de 7,9 milhões de moradias em 2009, segundo Ipea (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada) (IPEA, 2011).

Aspectos geológicos associados a outros condicionantes como, proximidades de mercados, infra-estrutura e cultura empresarial, tem conduzido a concentração da indústria cerâmica em territórios específicos, levando à constituição de aglomerados produtivos.

Em determinadas regiões, essas aglomerações de empresas chegam a constituir o que se chama de arranjos produtivos locais (APLs) de base mineral.

Nesses casos, as concentrações de empresas podem, no mesmo território, agregar outros segmentos da cadeia produtiva, como fornecedores de insumos (equipamentos, embalagens, aditivos, etc) e serviços, apresentando graus variados de interação entre os agentes empresariais e organismos externos, governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e inovação.

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 93 empresas com 117 plantas industriais, localizadas principalmente no estado de São Paulo e nas regiões sul e nordeste do Brasil.

O pólo cerâmico de Santa Gertrudes é formado pelas cidades de Limeira, Cordeirópolis, Santa Gertrudes, Rio Claro, Ipeúna, Piracicaba e Araras, responsáveis por 15 mil empregos diretos e 200 mil empregos indiretos. Estão localizadas 34 das 47 cerâmicas do Estado de São Paulo (ASPACER, 2011).

Os fabricantes brasileiros estão atualizados com a melhor tecnologia de equipamentos disponível no mundo, desenvolvida principalmente na Itália, porém já vem sendo comercializadas máquinas fabricadas na China, semelhantes às italianas.

Uma característica especial da produção brasileira é a utilização de dois processos produtivos distintos: a Via Seca e a Via Úmida, sendo que o processo Via Seca predomina na região de Santa Gertrudes.

A indústria brasileira possui uma capacidade instalada de 875 milhões de m², alcançando uma produção de 844,3 milhões de m² em 2011, possui o 2º maior mercado consumidor, é o 2º maior produtor além de ser 5º maior exportador mundial.

O mercado mundial de revestimentos cerâmicos segue uma tendência de crescimento, sendo a China a líder em produção e consumo.

No comércio internacional, a China continua seu processo de expansão das exportações e os EUA seguem como maior mercado importador, do qual o Brasil se constitui no 2º principal fornecedor, com 15% das compras externas norte-americanas.

Nas Figuras 8 e 9, observa-se que o aumento da produção brasileira de revestimentos cerâmicos cresce continuamente ao decorrer dos anos, enquanto que o consumo no mercado interno teve uma estabilização entre 2002 e 2007, ocasionando um excesso de oferta, fato que pode ter sido compensado através do aumento das exportações(Figura 11). Em seguida, volta a ter um crescimento no consumo a partir de 2007.

Há um aumento pequeno da produção de porcelanatos nos últimos anos, materiais considerados de alto valor agregado, e destinado a uma faixa de mercado estreita, fato que pode estar relacionado com o aumento de renda da população brasileira e diminuição do preço de venda (Figura 10).

O crescimento da produção de porcelanato não foi maior devido ao aumento das importações de porcelanatos chineses, principalmente os mais caros, como os porcelanatos técnicos (polidos). Estima-se que a quantidade de porcelanato importado seja equivalente à produzida no Brasil no período entre 2007 à 2010.

Em 2011, ocorreu uma nova mudança no mercado de porcelanatos devido ao aumento da tarifa do imposto cobrado na importação.

Verifica-se a necessidade de uma adequação da produção de revestimentos cerâmicos brasileiros em função das mudanças do mercado interno e externo. Esta adequação pode ser tanto em relação à tipologia dos produtos, quanto ao processo de produção.

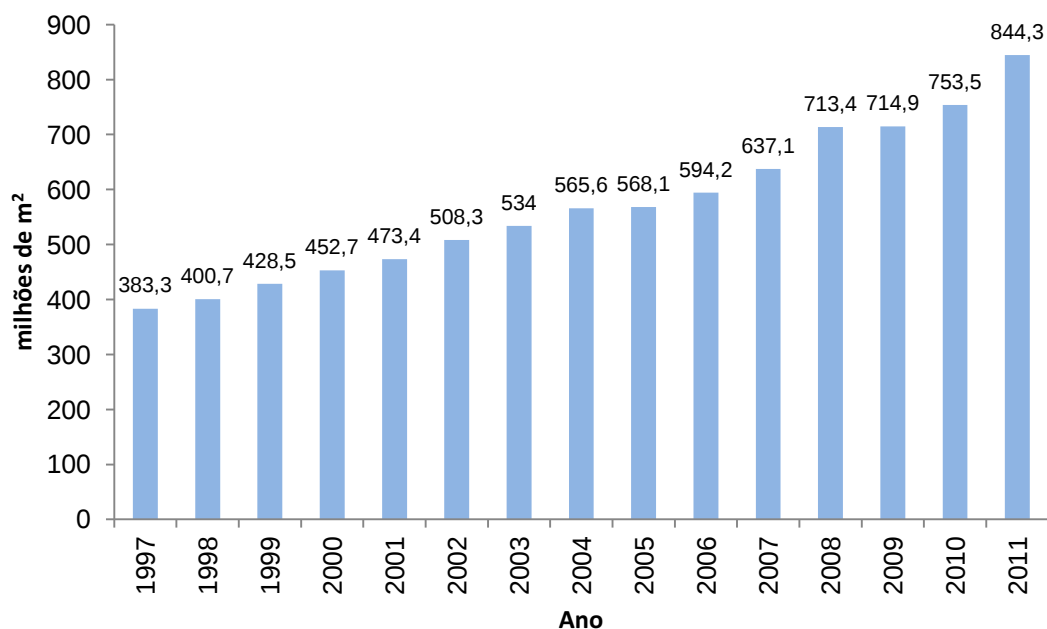


Figura 8: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).

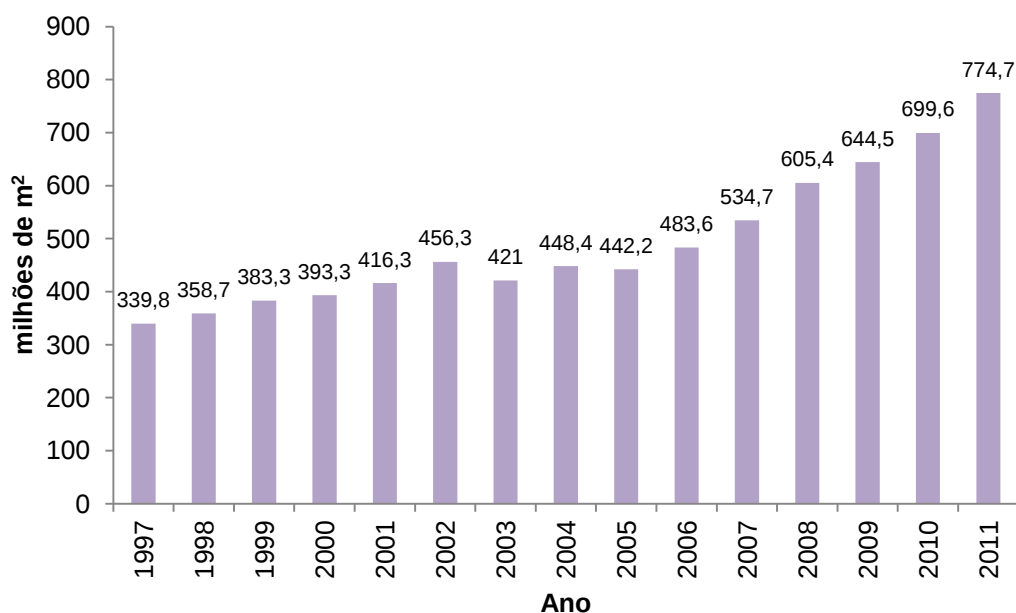


Figura 9: Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).

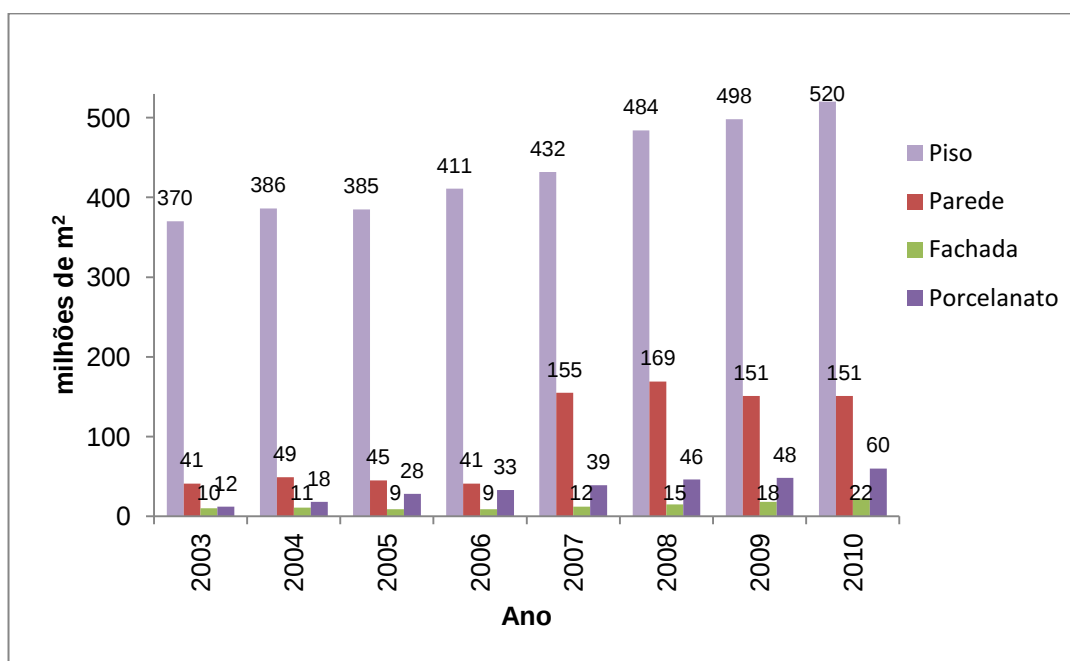


Figura 10: Produção por tipos de produtos (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2011).

No gráfico da Figura 10, observa-se uma variação muito grande na produção de revestimentos de parede, que pode ser devido a uma mudança no critério de pesquisa adotado no ano de 2007. Tal variação não deve estar relacionada com mudanças nos sistemas de produção, pois não foi verificada mudanças no parque industrial que justificasse tal variação.

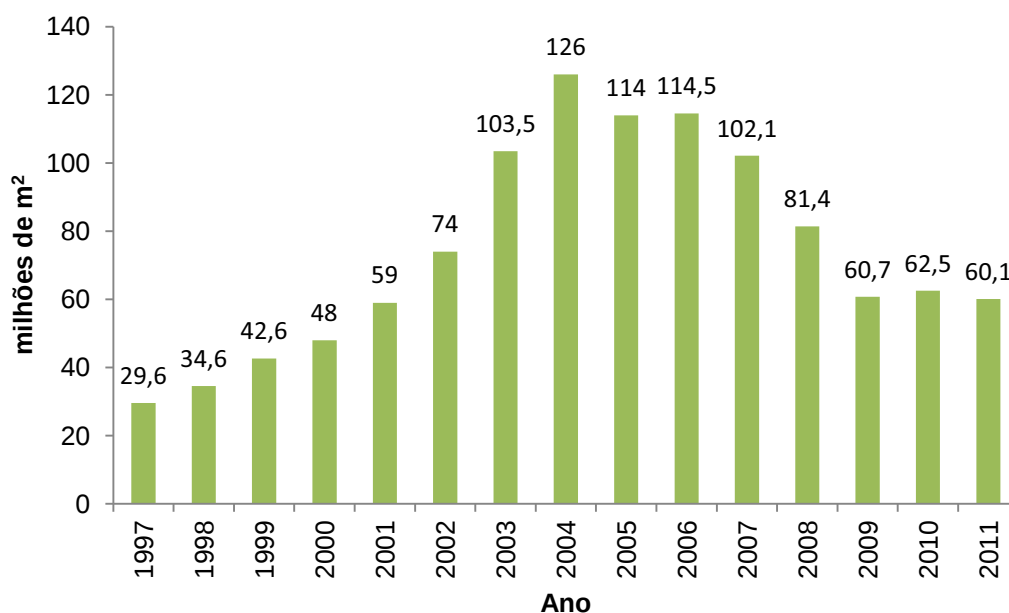


Figura 11: Vendas para Exportação (Fonte: Adaptado de Anfacer, 2012).

5.2. A Bacia do Paraná como fonte de matéria-prima

A Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes é a principal fonte de matéria-prima para a produção de massa para a fabricação de revestimentos cerâmicos. De idade Neopermiana, pertence ao Grupo Passa Dois e está inserida na Bacia Sedimentar do Paraná.

As argilas das bacias sedimentares, também denominadas de formacionais, são aquelas relacionadas às unidades geológicas antigas. Essas bacias constituíram grandes áreas deprimidas que acumularam sedimentos, em grande parte em ambientes marinhos. Com a evolução geológica, esses sedimentos sofreram litificação, transformando-se em rochas compactas, e hoje se encontram parcialmente expostos no continente, modelados na forma de colinas, morros ou planícies, como pode ser observado na região do pólo de Santa Gertrudes.

A Bacia do Paraná (Figura 12) recobre uma imensa área da plataforma Sul-Americana estando presente no norte e noroeste do Uruguai, partes do Paraguai e Argentina. Esta Bacia cobre uma área de aproximadamente 1.700.000 km², tem um forma alongada no sentido NE-SW e tem aproximadamente 1750 km de comprimento e 900 km de largura. O preenchimento sedimentar desta Bacia está condicionado aos ciclos eustáticos-tectônicos ligados à evolução do Oeste Gondwana durante os períodos Paleozóicos e Mesosóicos (HOLZ, 2009). A maior

parte está em território brasileiro com uma extensão de aproximadamente 1.000.000 km². Constitui o substrato de parte dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso.



Figura 12: Localização da Bacia do Paraná no Brasil (Fonte: Adaptado de Taioli, 2000).

De acordo com Milani et al. (1994), o conjunto sedimentar que compõe o quadro litoestratigráfico da Bacia do Paraná pode ser dividido em seis grandes sequências: ordovício-siluriana, devoniana, carbonífero-eotriássica, neotriássica, jurássica-eocretácea e neocretácea.

As principais características de cada uma das sequências são sintetizadas a seguir:

Ordovício-Siluriana: do ponto de vista litoestratigráfico é representada pelo Grupo Rio Ivaí, composto pelas formações Alto Garças (conglomerados e arenitos conglomeráticos), Iapó (diamictitos) e Vila Maria (folhelhos e siltitos).

Devoniana: é formada pelo Grupo Paraná, composto pelas formações Furnas (arenitos branco-amarelados, caulíníticos, com estratificações cruzadas) e Ponta Grossa (folhelhos sílticos, siltitos e arenitos).

Carbonífero-Eotriássica: é constituída pelos grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, representando a sequência mais espessa da Bacia do Paraná. O Grupo Itararé encontra-se interdigitado com a Formação Aquidauana. Nessas unidades predominam rochas siliciclásticas grossas a finas glácio-marinhas e continentais.

O Grupo Guatá é formado pelas formações Rio Bonito e Palermo (no Estado de São Paulo essas formações são equivalentes à Fm. Tatuí). O Grupo Passa Dois

é formado pelas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (no Estado de São Paulo, a Formação Corumbataí é equivalente às Formações Serra Alta, Teresina e parte da Fm. Rio do Rasto, com as quais se interdigita).

Neotriássica: é representada pelas Formações Pirambóia e Rosário do Sul (arenitos avermelhados e esbranquiçados, médios a finos, com estratificação cruzada).

Jurássica-Eocretácia: é formada pelas Formações Botucatu (arenitos eólicos) e Serra Geral (derrames basálticos e intrusivas associadas).

Neocretácia: formada pelos grupos Caiuá e Bauru. São representadas por depósitos continentais areno-conglomeráticos, com seixos de diversas litologias, maciços ou com estratificação cruzada, ocorrendo também depósitos sílticos-argilosos e carbonatos de caliche (ROVERI, 2010, apud MILANI et al, 1994¹).

Em decorrência da constituição do substrato geológico brasileiro, que dispõe de extensas coberturas sedimentares – bacias fanerozóicas e depósitos cenozóicos – aliado à evolução geomorfológica, que propiciou a geração de expressivas coberturas residuais intempéricas, os depósitos de argilas para fins cerâmicos possuem ampla distribuição geográfica em todo o território nacional. Segundo este contexto geológico, são distinguidos dois tipos principais de depósitos de argila: argilas quaternárias e bacias sedimentares (LUZ, 2005).

As argilas quaternárias caracterizam-se pela elevada umidade e alta plasticidade, o que lhes propicia boa trabalhabilidade para os processos de conformação plástica, a exemplo dos produtos extrudados. Este tipo de argila pode ser encontrado em planícies aluvionares, nas regiões interiores, e na planície costeira junto às regiões litorâneas. Esses locais constituem zonas saturadas em água, ou sujeitas à inundações periódicas, onde, com as camadas argilosas, comumente acumula-se matéria-orgânica (MOTTA et al, 2004).

Nesses ambientes, as argilas puras constituem bolsões e lentes e estão associadas a argilas arenosas, menos plásticas. A fração arenosa é geralmente representada pelo quartzo, podendo conter feldspato e mica.

De forma geral, no território brasileiro, as argilas aluvionares constituem-se de caulinitas detríticas, devido à disponibilidade desse mineral na área-fonte (regiões que serviram de suprimento para a formação dos depósitos sedimentares). Isso

¹ Milani et al. Bacia do Paraná. B. Geoci. Petrobras, 1994.

decorre do clima quente e úmido dominante no período Quaternário (e final do Terciário) que favoreceu o desenvolvimento da caulinita nos espessos mantos de intemperismo, seguindo de erosão e carreamento detrítico nas estações chuvosas. Ocasionalmente, em áreas mais restritas, pode-se encontrar também argilas detríticas mistas, compostas de caulinita e illita (eventualmente esmectita), devido à contribuição na fonte de rochas menos alteradas, ou pelas condições mais áridas, que possibilitaram o enriquecimento nesses minerais.

Uma característica importante das argilas de bacias sedimentares é a grande dimensão dos depósitos, formando pacotes argilosos contínuos e homogêneos que podem atingir espessuras de algumas dezenas de metros. No entanto, nessas extensas camadas podem ocorrer variações de granulometria (pacotes mais arenosos ou mais argilosos), de composição química (domínio mais carbonáticos ou mais alcalinos) e de composição de argilominerais (variação nas proporções entre illita, esmectita e caulinita), influenciando o desempenho cerâmico das matérias-primas (MOTTA, 2004).

5.3. Minerais para uso em formulações com a Formação Corumbataí

Os recursos minerais são constituintes intrínsecos do registro geológico, de modo que há uma dependência das condições evolutivas de cada segmento litosférico e da variação com o tempo geológico.

Historicamente, o Estado de São Paulo mostrou as primeiras descobertas minerais brasileiras, ocorridas no final do século XVI, porém com as descobertas de ouro e diamante em Minas Gerais, no séculos XVII e XVIII, a economia paulista voltou-se para a atividade agrícola, que impulsionava a ocupação populacional e em seguida o desenvolvimento industrial (CABRAL JR, 2001).

O perfil da indústria mineral paulista, é voltada predominantemente para o consumo interno, atuando no abastecimento da indústria de transformação (setores cerâmicos, siderúrgico, cimenteiro, vidreiro, entre outros), de insumos para a agricultura, e de forma vigorosa, na construção civil, participando na sustentação da expansão e consolidação do maior conglomerado urbano industrial da América Latina.

O volume de produção desses bens minerais é tão expressivo, que apesar de São Paulo não se caracterizar como um Estado minerador, ele se insere entre os grandes produtores de bens minerais do Brasil.

Os materiais para construção civil “in natura”, compreendem uma série de bens minerais que se caracterizam pelo seu baixo valor unitário e transporte de grandes volumes, incluem as areias e cascalhos, rochas para brita e rochas para cantaria.

Na Bacia do Paraná, os jazimentos de areia mais significativos estão relacionados às Formações Pirambóia, Botucatu e coberturas cenozóicas (Fm. Rio Claro), subordinadamente são também explotadas areias do Grupo Itararé.

Para a indústria cerâmica, as argilas tem uma alta prioridade, o seu valor e consumo vão depender do tipo de cerâmica em que serão utilizadas.

A indústria cerâmica tradicional fundamenta-se basicamente no recurso mineral “argila”, de vários tipos, dependendo do produto cerâmico e das propriedades tecnológicas.

Há a necessidade de controlar as matérias-primas, para a estabilidade de características desejadas no produto final, como propriedades mecânicas e químicas, assim como, para a compatibilidade operacional (ou trabalhabilidade) tenham sucesso nos processos de fabricação, como ocorre na APL de Tambaú.

É exigido fornecimento com qualidade e regularidade, e nos casos das explorações de rochas sedimentares é mais difícil. Sendo necessário a demanda de recursos e uso adequado de tecnologia nas etapas de exploração e beneficiamento da matéria-prima: caracterização da jazida, planejamento de lavra e beneficiamento.

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. As plásticas, por exemplo, são as argilas e o caulim. Dentre as não-plásticas destacam-se as rochas feldspáticas, talco e rochas carbonáticas (BARBA et al, 2002).

5.3.1 Argilas para cerâmica vermelha

Um ramo da cerâmica que é muito antigo é o da utilização de argilas na fabricação de materiais para construção civil, tais como tijolos, telhas, ladrilhos de piso, manilhas, elementos vazados, cerâmica utilitária, agregados leves de argila expandida piroplasticamente. Este tipo de indústria, chamada aqui no Brasil de

cerâmica vermelha, é uma das indústrias mais amplamente difundidas e é um dos poucos campos da cerâmica em que uma única matéria-prima - argila - é moldada na forma final de utilização e queimada (SANTOS, 1989).

Argilas para cerâmica vermelha, ou argilas comuns (*common clays*), abrangem uma grande variedade de sedimentos pelíticos, consolidados ou inconsolidados. São argilas aluvionares quaternárias, argilitos, siltitos, folhelhos, lamitos e ritmitos, que queimam em cores avermelhadas a temperaturas entre 800 e 1250°C (CABRAL, 2001).

Estas argilas ainda são classificadas em argilas fundentes e argilas plásticas em função do uso.

As argilas fundentes são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não-plásticos, com presença de elementos fundentes (K, Na e Fe) na sua composição. Trata-se na verdade de rochas sedimentares, tais como siltitos, folhelhos e argilitos, usualmente denominados como “taguá” (SANTOS, 1989).

Em São Paulo, Figura 13, os principais pólos cerâmicos ocupam o segmento centro-norte da Depressão Periférica Paulista. Dentro de uma faixa praticamente contínua, tem-se um verdadeiro cinturão cerâmico que se estende entre as regiões de Tatuí a Tambaú, por cerca de 200 km, abrigando cinco dos seus nove centros produtores: Itu-Campinas, Santa Gertrudes-Cordeirópolis, Tatuí-Sorocaba, Tambaú-Vargem Grande do Sul e Mogi Guaçu-Itapira.

A maioria das suas fábricas tem como matéria-prima básica taguás provenientes da Bacia do Paraná. É minerada uma variedade de rochas pelíticas, como folhelhos, ritmitos, argilitos, lamitos, siltitos e diamictitos, frescos e alterados, associados ao Grupo Itararé, Formação Tatuí e Corumbataí.

Os taguás possuem granulometria fina, geralmente com argilas-sílticas ou siltes-argilosos, com mais de 80% das partículas menores que 45µm e de 40 a 60% do material contido na fração argila (menor que 4µm).

A composição dos argilominerais inclui principalmente illita, esmectita, camadas mistas (illita-esmectita) e caulinita. Enquanto a presença dos três primeiros está vinculada aos processos de sedimentação e diagênese do pacote pelítico, a participação significativa da caulinita está relacionada à ação de processo intempéricos lixiviantes formando-se a partir da degradação da illita e esmectita (MOTTA, 2003).

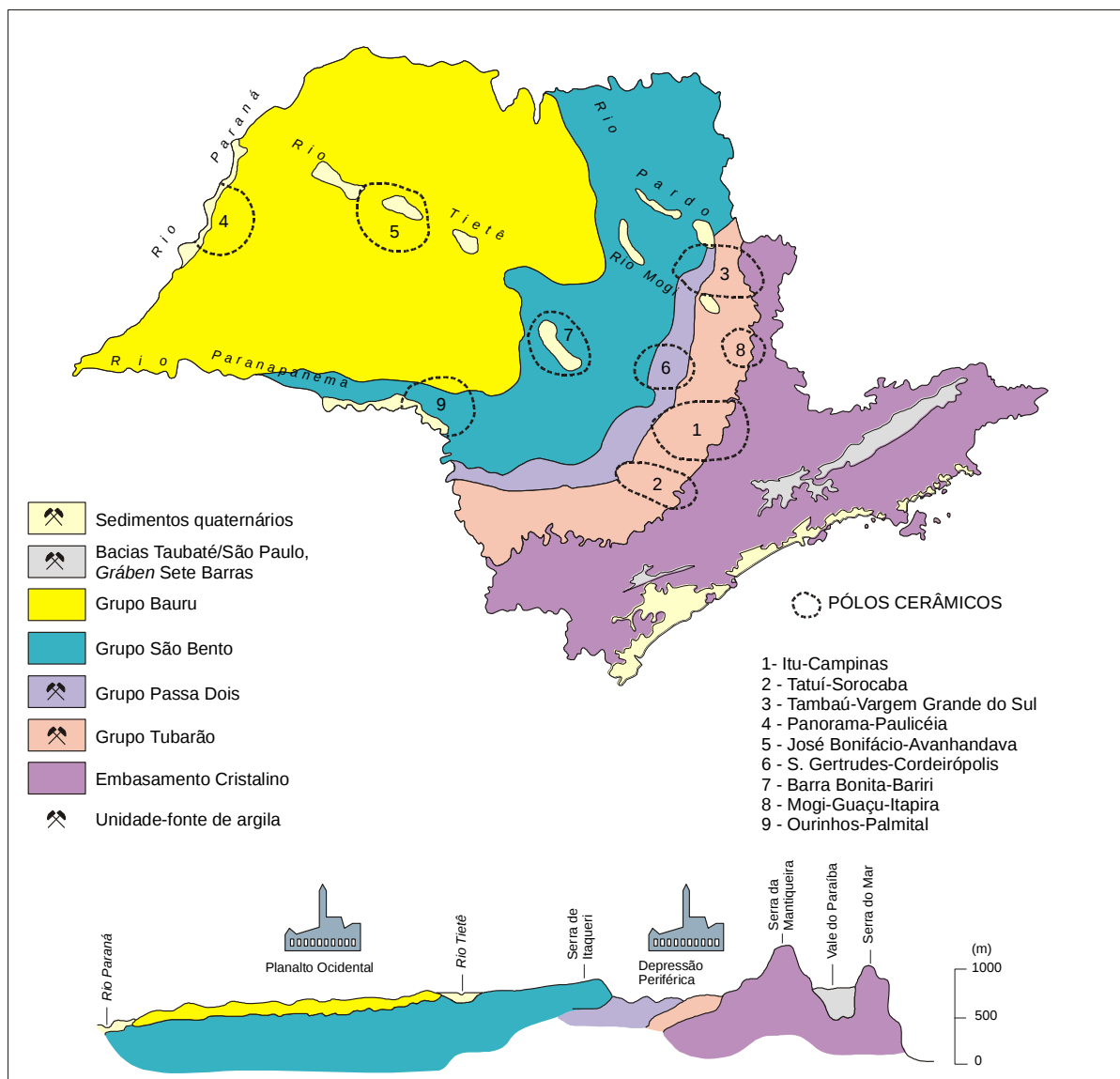


Figura 13 – Pólos de cerâmica vermelha e revestimentos no Estado de São Paulo (Fonte: Adaptado de Cabral, 2001).

A granulometria fina e homogênea, e o elevado teor de álcalis, associado sobretudo ao conteúdo potássico das illitas, proporcionam aos táguas uma boa fusibilidade a baixa temperatura (entre 900° e 1150°C).

As argilas plásticas comuns são materiais argilosos inconsolidados compostos de caulinita e outros argilominerais subordinados (illita e esmectita), incluindo conteúdo de quartzo, micas, matéria-orgânica e especialmente óxidos de ferro.

Em São Paulo, os depósitos de argilas plásticas comuns estão associados à sedimentação quaternária, em planícies aluvionares e, mais restritamente, em pequenos lagos continentais e na planície costeira.

As principais regiões produtoras situam-se ao longo dos eixos dos rios Tietê, Paraná e Paranapanema, na região oeste do Estado.

As argilas plásticas comuns são, texturalmente, mais heterogêneas que os táguas, possuindo em média de 70 a 95% de partículas menores que 45µm, passantes na malha de abertura 325 ABNT. A matéria orgânica geralmente contida nessas argilas incrementa a sua plasticidade.

A composição essencialmente caulinítica e o baixo teor de álcalis são responsáveis pela relativa refratariedade desses materiais argilosos.

5.3.2 Argilas plásticas para cerâmica branca

As argilas plásticas para cerâmica branca são materiais sedimentares argilosos que apresentam grande plasticidade e boa resistência a cru, queimando com cores claras a 1250°C. Apresentam granulometria muito fina, tendo no geral, mais de 70% de partículas inferiores a 2 µm. São compostas predominantemente por caulinita, podendo apresentar também esmectita, illita e matéria orgânica, além de outros minerais como o quartzo, feldspato e micas. As variedades mais nobres são conhecidas como *ball clays*, nome definido na Inglaterra há 300 anos, para designar argilas sedimentares caracterizadas pela presença de matéria orgânica, alta plasticidade, alta resistência mecânica a seco, uma longa margem de vitrificação e cor de queima clara (SANTOS, 1989).

Estas argilas são empregadas em cerâmica branca, na fabricação de louças de mesa, louças sanitárias, revestimentos, cerâmicas artísticas e porcelanas elétricas. A sua principal finalidade é fornecer à massa cerâmica plasticidade e resistência mecânica a cru, permitindo a conformação. Nos processos de fabricação por colagem, elas possuem facilidade de defloculação e boa velocidade de deposição na formação de peças.

Os depósitos paulistas podem ser classificados em sinsedimentares, quaternários, estendendo-se no máximo ao eo-terciário, e depósitos de alteração intempérica, ou alteritas (MOTTA, 2003).

A principal ocorrência desta argila plástica encontra-se em São Simão (SP), outras jazidas estão localizadas em Mogi Mirim, Sarapuí, Tambaú, Porto Ferreira e Jacupiranga (Figura 14).

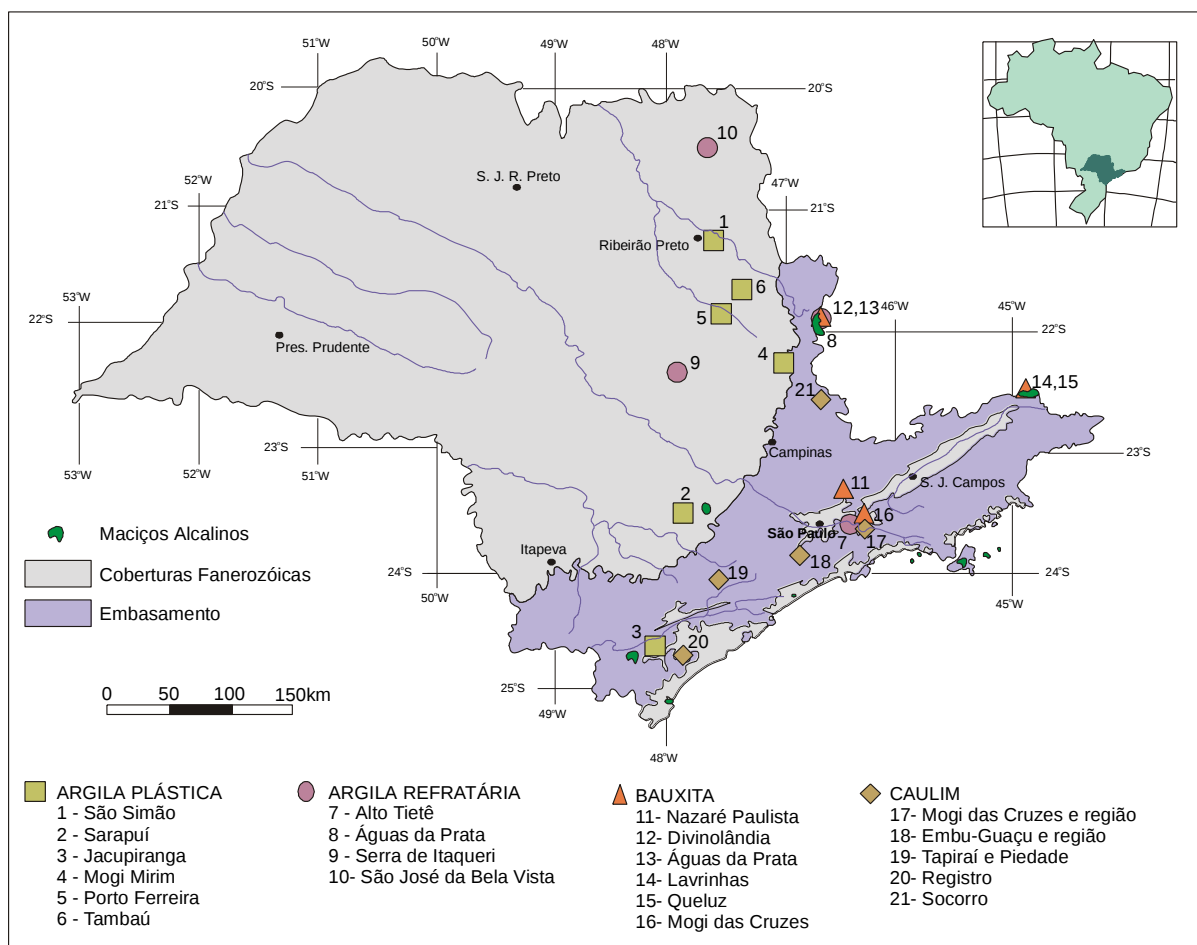


Figura 14 – Principais depósitos de argilas plásticas, refratárias, caulins e bauxita do Estado de São Paulo (Fonte: Adaptado de Cabral, 2001).

Os depósitos de São Simão situam-se no vale do ribeirão Tamandua, que apresenta uma planície aluvionar bem desenvolvida sobre substrato de arenitos mesozóicos (Fm. Pirambóia e Botucatu), controlada por diques ou soleiras de diabásio, o que lhe confere um sutil nivelamento em degraus.

Em Mogi Mirim o depósito argiloso ocorre associado a uma pequena depressão aluvionar pré-atual. Já as jazidas de Tambaú e Porto Ferreira estão relacionadas à lixiviação intempérica de estratos pelíticos da Formação Corumbataí (MOTTA, 2003).

5.3.3 Argilas refratárias

As argilas refratárias compreendem os materiais argilosos de natureza caulínica ou haloisítica, com conteúdo variável de gibbsita e baixo teor de álcalis, o

que lhes confere elevado ponto de fusão (superior a 1.450°C). Estas argilas constituem importante matéria-prima na indústria cerâmica para a produção de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos, servindo também como agente ligante para outros produtos refratários.

Os principais depósitos paulistas, Figura 14, estão localizados na região do Alto Tietê, Águas da Prata, contando-se ainda com ocorrências nas regiões de Piracicaba (Serra de Itaqueri), Franca (São José da Bela Vista) e Vargem Grande do Sul (CABRAL, 2001).

Os depósitos do Alto Tietê estão associados aos sedimentos holocênicos embutidos na Bacia de São Paulo. Trata-se de lentes argilosas, com espessuras centimétricas a métricas, capeadas por turfa, posicionadas no topo de sequência aluvionares. As argilas são sílico-aluminosas pobres em álcalis e ferro. Os jazimentos podem ser considerados como acumulações detrítico-residuais, característica atestada por seu conteúdo de caulinita (detrítica) e gibbsita (residual). Atualmente, parte importante da produção dessa região é destinada à indústria de revestimento como argila plástica.

Os depósitos de Águas da Prata estão associados ao Maciço Alcalino de Poços de Caldas e são de natureza aluminosa. As argilas originaram-se a partir da alteração de rochas alcalinas de composição leucítica e formam depósitos residuais elúvio-coluvionares. Estas argilas apresentam elevados teores de gibbsita, ausência de quartzo e baixo teor de ferro.

A ocorrência na região de Piracicaba se associa à Formação Itaqueri, ocupando uma posição geomorfológica peculiar, na borda do platô serrano, em altitude superior a 1.000m. O horizonte pelítico, de natureza sílico-aluminosa com cerca de 30m de espessura, é composto de lamitos maciços, mais ou menos arenosos, que incluem, localmente níveis conglomeráticos. Da mesma forma que em Águas da Prata, o depósito constitui-se em concentração tipicamente residual.

As ocorrências de São José da Bela Vista estão relacionadas a delgadas coberturas sedimentares detríticas cenozóicas, acumuladas em pequenas depressões topográficas, sobre derrames basálticos da Bacia do Paraná. Os leitos argilosos são bastante impuros, incluindo areia e silte.

O depósito de Vargem Grande do Sul está associado a uma pequena bacia cenozóica, correlata à sedimentação da Formação Rio Claro (Terciário Superior).

5.3.4 Caulim

Caulim é um termo geral empregado para designar materiais rochosos ou argilosos, cuja fração fina é composta essencialmente de argilominerais do grupo da caulinita.

O caulim é um dos mais versáteis minerais de aplicação industrial, sendo utilizado em cerâmica, papéis, tintas, borrachas, plásticos e muitos outros segmentos, devido a algumas de suas características peculiares, tais como: inércia química em uma ampla faixa de pH, cor branca, boas características de espalhamento e cobertura de superfícies, suavidade e não-abrasão, baixa condutividade de calor e eletricidade, e baixo custo (SANTOS, 1989).

Quanto à origem, os depósitos de caulim podem ser classificados em residual, hidrotermal ou sedimentar. Os caulins residuais são originados a partir da transformação intempérica de rochas ricas em aluminossilicatos pobres em ferro, sob condições propícias de lixiviação. Áreas sujeitas a longos períodos de estabilização, com drenagem livre e com fases climáticas quentes e úmidas, são particularmente favoráveis ao desenvolvimento de mantos de alteração caulíníticos. Quanto aos caulins hidrotermais, sua geração está vinculada a eventos dínamo-termais, tectônicos, concentrando-se no Proterozóico. O tipo sedimentar possui similaridades genéticas com as argilas plásticas para cerâmica branca, desenvolvendo-se em ambientes lacustres e aluviais.

No Estado de São Paulo, Figura 14, as principais reservas de caulins são de natureza residual e estão associadas à alteração de rochas pegmatíticas e graníticas do embasamento pré-cambriano.

As ocorrências de caulim relacionadas a pegmatitos e granitos concentram-se nas regiões de Mogi das Cruzes, Juquitiba, Embu-Guaçu, Tapiraí e Socorro. Nas proximidades de Piedade, no sul do Estado, ocorrem caulins residuais em granitos alterados e em zonas de cisalhamento do embasamento (CABRAL, 2001).

5.3.5 Rochas carbonáticas

As rochas carbonáticas, nas mais variadas composições químicas e texturais, atendem aplicações industriais bem diversificadas. Dentre as ocorrências

fanerozóicas, os principais depósitos do Estado associam-se às Formações Irati, Teresina e Corumbataí (Grupo Passa Dois) e são aproveitados principalmente na produção de pó como corretivo da acidez de solos (CABRAL, 2001).

Na Formação Irati é lavrada uma fácies carbonática correspondente a um banco tabular de calcário dolomítico com 2 a 4m de espessura, sobreposto por uma sequência rítmica de folhelhos e calcários silicificados na depressão periférica paulista, entre Rio Claro e Angatuba (CABRAL, 2001).

Na Formação Teresina é aproveitado um banco de calcários oolíticos calcíticos com cerca de 2m de espessura, em Taguaí (CABRAL, 2001).

No município de Santa Rosa do Viterbo é minerado um banco de calcário dolomítico associado à Formação Corumbataí de 2 a 3m de espessura originado pela coalescência de estruturas algálicas estromatolíticas.

Material carbonático é explotado no maciço alcalino-carbonatítico de Jacupiranga, como sub-produto ou co-produto da lavra de fosfato.

5.3.6 Filitos

A tecnologia cerâmica de São Paulo dá o nome de “filito cerâmico” a uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura de caulinita, mica muscovita finamente dividida ou sericita e de quartzo em proporções variáveis, com teor de óxidos de potássio e de sódio (entre 3% e 5%) (SANTOS, 1989).

Os filitos apresentam cor rosa-clara após queima a 950°C, após queima a 1250°C cor cinza, e são utilizados como fundentes.

O filito cerâmico, também denominado leucofilito, filito branco ou apenas filito, é uma rocha metassedimentar muito fina e o alto conteúdo de álcalis lhe dá características fundentes, geralmente sendo rochas frágeis, friáveis e de fácil moagem. Devido à sua natureza química e mineralógica, o filito possui propriedades tanto dos materiais plásticos como dos não-plásticos, podendo desse modo compor até 50% das massas cerâmicas do processo via úmida.

O filito explorado na região de Itapeva no Estado de São Paulo ocorre em depósitos metassedimentares de idade Proterozóica pertencentes ao Grupo Itaiacoca. Esses depósitos metassedimentares são capeados pela Formação Furnas. Os depósitos de filito ocorrem na forma de bolsões interdigitados,

diferenciados em razão de sua cor e separados em três fácies: a fácies branca, a qual compreende o material de cor creme, creme esverdeado e cinza claro, de maior valor comercial e que é usado como fundente na cerâmica branca; a fácies rósea, de cores rósea, vermelha e roxa para emprego nos ramos de ração animal ou fillers, e a fácies preta, que possui cor cinza escuro e é comercializado após beneficiamento em mistura com a fácies rósea (MORETO, 2006).

5.4. Minerais argilosos do pólo cerâmico de Santa Gertrudes

A Formação Tatuí é formada principalmente de uma sucessão de *mudstones* lamitos e arenitos de granulação fina com estratificação cruzada *hummock*, indicando uma origem marinha rasa, intercalada em minoria com arenitos de granulação grossa e conglomerados (HOLZ, 2009).

O Grupo Passa Dois, no Estado de São Paulo, é composto pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Corumbataí.

A Formação Irati foi descrita originalmente em White (1908). Sua área tipo está situada no Município de Irati, Estado do Paraná. O limite da Fm. Irati com suas unidades sotopostas no Estado de São Paulo é localmente marcado pela presença descontínua de conglomerados e arenitos conglomeráticos (CHRISTOFOLETTI, 2003 apud WHITE, 1908²).

A Formação Irati é uma unidade bem conhecida pela sua tendência de acumulo de óleo nas rochas e pelos conhecidos fósseis mesossaurídeos. É a parte basal do Grupo Passa Dois - Permiano e abrange quase toda a Bacia do Paraná, tem uma espessura média de 40m, com picos de aproximadamente 70m na parte mais sul da bacia.

Formalmente a Formação Irati é dividida em Membro Taquaral (inferior) compreendendo siltitos e *mudstones* cinza e preto e o Membro Assistência (superior), formado por *mudstones* ricos em material orgânico e folhelhos intercalados com calcário (HOLZ, 2009).

A unidade consiste de folhelhos e argilitos cinzas escuros, folhelhos betuminosos e calcários associados, portadores de répteis mesossaurídeos. Na

² White, I. Relatório final da Comissão de estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro, 1908.

base, predominam os folhelhos, argilitos e siltitos cinza escuros, não-betuminosos, maciços.

A Formação Corumbataí na região estudada é uma fonte importante de matéria-prima para a indústria cerâmica que, segundo Landim (1970), está constituída por rochas sedimentares essencialmente argilosas de coloração arroxeada ou avermelhada, com intercalações de lentes de arenito muito fino, aflorantes no vale do Rio Corumbataí. A espessura da Formação Corumbataí, junto a sua faixa aflorante em território paulista, é da ordem de 130m, adelgaçando para norte até se anular próximo ao limite com Minas Gerais e não ultrapassando 60 metros nas proximidades das cidades de Leme, Pirassununga e Limeira.

Na região do pólo cerâmico, esta unidade é formada principalmente por siltitos (que podem estar na forma maciça, laminada ou intercalada), argilitos e arenitos intercalados com siltitos arenosos ou argilosos. A distribuição da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo se apresenta na direção sudoeste-nordeste, estreitando-se para o Norte até desaparecer nas proximidades do limite com o Estado de Minas Gerais. Seu contato basal com a Formação Irati é concordante, porém o contato superior com a Formação Pirambóia e Rio Claro possui uma discordância erosiva, e é recortada e interposta por intrusões de diabásio da Formação Serra Geral. (CHRISTOFOLETTI et al., 2009)

As jazidas de argilas da Fm. Corumbataí encontram-se localizadas de 3 maneiras distintas: recobertos pelos depósitos cenozóicos da Fm. Rio Claro e da Fm. Pirambóia (mais frequente na parte noroeste da região) e de solos desenvolvidos das Formações.

Ramos e Formoso (1975) estudaram 15 amostras em 4 poços identificando uma sequência de argilominerais que compreendem montmorillonita, predominante na maioria das amostras e que foi identificada e localizada na parte superior, seguida de illita, sempre presente, clorita é subordinada e rara. Estudos atuais mais detalhados da mineralogia da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico (ZANARDO et al., 2006; TORRES-MORENO et al., 2006) indicam que a illita é o argilomineral predominante, ao qual podem estar associados a clorita e suas variações estruturais na porção basal e montmorillonita na superior, podendo ocorrer também estratificados regulares como montmorillonita-vermiculita na porção superior. Outros componentes também são encontrados, principalmente nas fraturas e nas partes alteradas por processos hidrotermais.

Com relação ao comportamento reológico destas argilas, Coutinho Júnior (2005) concluiu que a predominância da illita contribuiu na defloculação, facilitando a obtenção de barbotinas cerâmicas. O efeito negativo de outros componentes existentes em níveis superiores de outras minas analisadas foi verificado por Roveri (2005), em função do aparecimento de material expansivo, material amorfo (alumina, sílica e hidróxidos de ferro) e o desequilíbrio elétrico das illitas, por estarem em estado de alteração para minerais do grupo da montmorillonita ou da caulinita.

Embora os estudos sobre o ambiente deposicional da Formação Corumbataí sejam controversos, Zanardo (2003) e Zanardo et al. (2004) com base em estudos petrográficos na região de Rio Claro sugerem a hipótese de que a deposição ocorreu em ambiente marinho de águas rasas, com exposição subaérea em decorrência de marés, em condições climáticas de grande aridez, que teriam levado à deposição de sais, tendo como palco uma extensa plataforma rasa. Esses autores colocam ainda que a diagênese, em especial o processo de albitização, é de grande importância nas propriedades cerâmicas dessa Formação.

As minerações preferem as porções estratigráficas basais da Fm. Corumbataí, onde se encontram rochas maciças, laminadas, às vezes bandadas, ou variegadas de granulação fina. Porém, quase a totalidade da formação é aproveitada, com exceção das camadas muito intemperizadas ou muito contaminadas por veios de sílica e/ou carbonato, concentrações biogênicas, intrusões basálticas e intercalações de fácies eminentemente siltosas a arenosas (ZANARDO, 2003).

A Formação Corumbataí na região de Santa Gertrudes é formada, em ordem decrescente de conteúdo, por illita, feldspatos alcalinos, quartzo, hematita, carbonatos (calcita e dolomita), clorita, filossilicatos interestratificados, nos níveis superficiais montmorillonita e caulinita, e em alguns níveis fosfato de cálcio na forma de nódulos e concentrado de níveis fossilíferos (ROVERI, 2010).

A demanda atual de argila local pelas empresas do pólo está na ordem de 0,5 milhões de toneladas ao mês. Este abastecimento é efetuado por cerca de 20 produtores dividido em 3 grupos: grandes (20-35 mil ton/mês), médios (10-20 mil ton/mês) e pequenos (em torno de 5 mil ton/mês) (ASPACER, 2011).

Nas minerações bem estruturadas, a lavra costuma ser conduzida de acordo com projeto orientado pelos seguintes fatores:

- Características dos depósitos: distribuição espacial da camada de argila, situação de drenagem natural, materiais de cobertura e resistência à escavação;
- Parâmetros técnicos e operacionais para o desenvolvimento da lavra: escala de produção, equipamentos e seus ciclos de produção, altura e número de bancadas, quantidade de frentes de avanço, inclinação de taludes, distâncias de transporte, formação de pilhas e razão de produção dos diferentes minérios para blendagem;
- Parâmetros econômicos relacionados ao aproveitamento do depósito: alternativas de produção determinantes de economia de escala, custo operacional de lavra (incluindo manutenção, depreciação e reposição de equipamentos) e preço final da matéria-prima;
- Fatores de caráter ambiental (controle de impactos, recuperação e reabilitação da área minerada) e logístico (localização de instalações, distâncias de transporte) (CABRAL, 2006).

O sistema de mineração do pólo é constituído de várias fases: planejamento que inclui a prospecção e investigação mineira, viabilidade técnica e econômica de lavra (planejamento de lavra, autorização de operação da mina, preparação da infraestrutura), operação (retirada da vegetação e do solo, desmonte e carregamento) e recuperação ambiental da área degradada.

A opção pelo método de lavra está condicionada à situação topográfica do depósito, distribuição espacial das camadas de argila, características físicas do material, escala de produção, nível de investimento necessário e tipos de cuidados ambientais.

As minas de argilas em atividade na região de Santa Gertrudes possuem espessuras que variam de 10 a 50m.

Quando o material permite escavação direta, são lavrados principalmente por escavadeiras hidráulicas e em alguns casos por pás carregadeiras, quando o material é mole o suficiente para esta operação. Quando o material se apresenta muito duro para os equipamentos acima mencionados, utiliza-se de explosivos para as operações de desmonte.

5.5. Processos de fabricação cerâmica

5.5.1 Preparação de massa pelo método via seca

O processo de preparação de massa começa com a seleção das matérias-primas necessárias para a formulação da composição do corpo cerâmico, no caso do método via seca, são formadas principalmente por argilas que precisam ter características adequadas a este tipo de processo.

É um processo definido pela secagem das matérias-primas, principalmente as argilas, através da exposição ao sol em pátios abertos (também pode ser feita dentro de secadores), até atingir uma determinada umidade, e são armazenadas em galpões cobertos para a etapa de moagem, conforme a Figura 15.

Após a lavra, as argilas utilizadas como matérias-primas são estocadas em pilhas (podendo ser deixadas para sazonalidade ou não, em áreas abertas).

Testes foram realizados para se determinar a influência desta prática de sazonalidade, que tem como objetivo melhorar a trabalhabilidade da massa, os resultados não foram significativos, que justificassem tal procedimento durante um período de 2 anos (PRADO, 2007).

Por outro lado, a estocagem das argilas em pilhas ou montes, permite um maior controle destas argilas na fase de mistura, desde que seja separada uma pilha para cada tipo de argila selecionada.

Algumas operações podem ser realizadas antes da secagem ao sol nos pátios, como a cominuição do material bruto, que pode ser feita através de britadores, destorroadores ou rolos metálicos tracionados por tratores.

A massa cerâmica, para o processo de secagem ao sol, é obtida através da mistura das argilas selecionadas, dispondo as mesmas em intervalos alternados nos pátios de secagem em camadas de 10cm e, em seguida, é feita a mistura com grades de aço tracionadas por tratores, buscando uma boa exposição deste material ao sol e ao vento.

Após a mistura dos diversos tipos de argilas, e da secagem até uma umidade de aproximadamente 4% nos pátios de secagem, o material estará pronto para ser moído em moinho de martelos (primeira etapa) e moinho pendular (segunda etapa).



Figura 15: Principais operações para obtenção das massas cerâmicas pelo processo via seca (Fonte: Adaptado de IPT, 2002)

Feito isso, o material é peneirado para obtenção de uma distribuição granulométrica cujo limite superior está em torno de $70\mu\text{m}$, então, é granulado ou umidificado a uma umidade de aproximadamente 9,5%, para que tenha uma plasticidade suficiente para ser conformado na etapa de prensagem (Figura 16).

A última etapa da preparação de massa consiste em deixar o material em descanso, por aproximadamente 24h, para que ocorra uma homogeneização da água adicionada, pois o processo de granulação/umidificação não é eficiente para que toda argila receba a umidade correta.

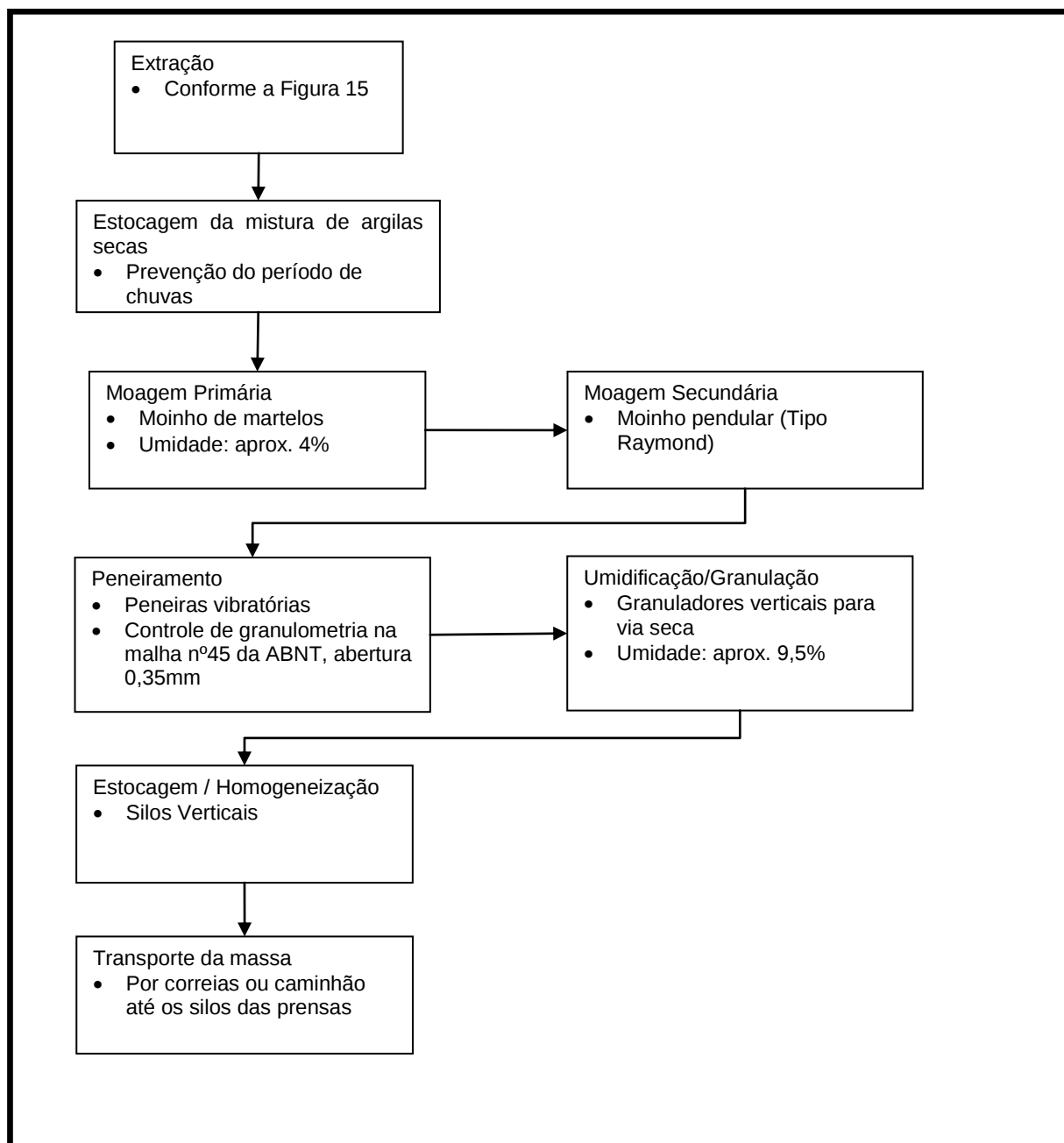


Figura 16: Fluxograma do processo de preparação de massa via seca tradicional de Santa Gertrudes.

5.5.2 Preparação de massa pelo método via úmida

Este tipo de processo de preparação de massa é caracterizado pela moagem das matérias-primas em meio aquoso dentro de um moinho de bolas (tipo Alsing), com a adição de defloculantes, de tal forma que se obtém uma suspensão (barbotina), com tamanhos de partículas menores que 200µm, com uma ótima homogeneização, e posterior secagem desta suspensão por atomização (Figura 17).

O processo via úmida permite homogeneizar e moer finamente uma grande variedade de matérias-primas, produzindo um pó com boa fluidez, além de eliminar ou reduzir significativamente as dimensões das impurezas presentes nas matérias-primas, implicando na melhora da qualidade dos produtos acabados (ACIMAC, 1998).

O processo de atomização é um processo de secagem, no qual uma suspensão pulverizada em finas gotas, entra em contato com o ar quente para produzir um sólido de baixo conteúdo de água (massa granulada). O teor de umidade presente na barbotina pode oscilar entre 0,3 - 0,45 kg de água/kg de sólido seco, que após a secagem por atomização reduz para 0,05 - 0,07 kg de água/kg de sólido seco.

O processo de secagem por atomização, Figura 17, começa com o bombeamento e pulverização da suspensão sob alta pressão (25 – 30 bar), geração e alimentação dos gases quentes, secagem por contato do gás quente (500 - 600°C) com a gota em suspensão, e separação do pó atomizado dos gases (ACIMAC, 1998).

Alguns parâmetros que controlam o funcionamento do atomizador são: volume de ar, temperatura do ar na entrada, temperatura do ar úmido na saída, capacidade de resfriamento, características e quantidades de bicos (por onde é formada a nebulização), pressão da bomba, densidade, viscosidade, temperatura e conteúdo de água da barbotina (RIBEIRO, 2001).

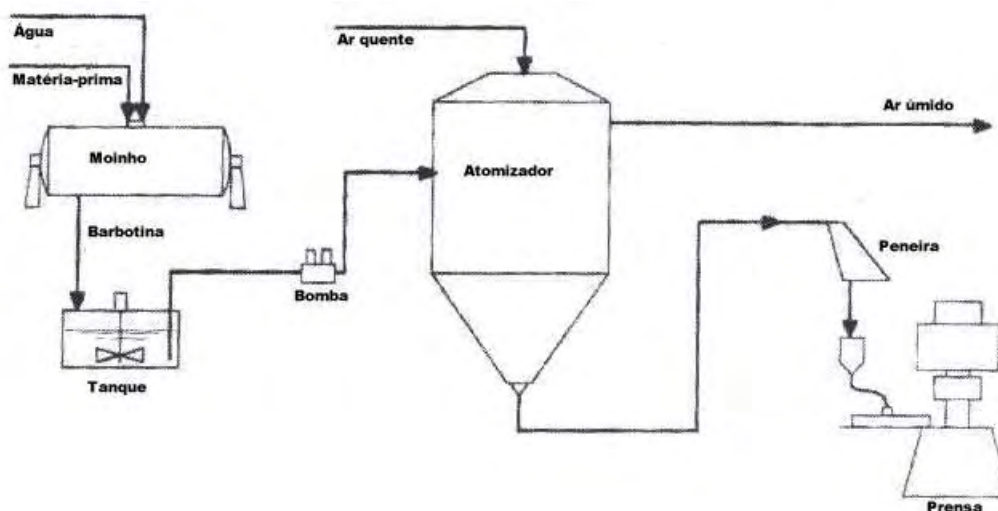


Figura 17: Esquema de preparação de massa via úmida (Fonte: Adaptado de ACIMAC, 1998).

A moagem a úmido pode ser realizada basicamente de duas maneiras distintas: (1) moagem descontínua em moinhos de bolas e (2) moagem contínua em moinhos de bolas. No primeiro caso, o moinho deve ser carregado, colocado em operação e descarregado para iniciar um novo ciclo de moagem, enquanto que na moagem contínua estas três operações citadas ocorrem simultaneamente.

Os principais parâmetros que influenciam a moagem a úmido são: a quantidade de material a ser moído, as características das matérias-primas, velocidade de rotação, características dos corpos moedores e do revestimento interno do moinho e o tempo de moagem (SACMI, 1986).

A barbotina obtida pela moagem a úmido deverá apresentar certas características de densidade, viscosidade e resíduo que possibilitem sua posterior utilização e que sejam economicamente viáveis ao processo de granulação no atomizador (BARBA et al., 2002).

Os parâmetros densidade, viscosidade e conteúdo de água da barbotina dependem das características das matérias-primas utilizadas. Estas, por sua vez, são definidas mediante uma formulação previamente estabelecida para a tipologia de produto que se quer obter.

Em relação às diferenças de propriedades das barbotinas obtidas pela moagem contínua em relação à moagem descontínua, pode-se dizer que existem algumas vantagens da primeira, como o aumento da densidade, menor resíduo, maior temperatura e menor viscosidade, considerando o mesmo tempo de moagem.

Porém o custo dos equipamentos da moagem contínua é maior, principalmente pelos procedimentos de carga das matérias-primas, outra dificuldade é a falta de flexibilidade na mudança de tipologia, caso se queira preparar massas com características diferentes.

Em termos evolutivos dos processos de moagem, recomenda-se fazer a moagem separada dos materiais “duros” como o quartzo e feldspatos dos materiais “moles” como as argilas para otimizar a etapa de moagem e obter um melhor rendimento energético (ACIMAC, 1998).

5.6. Revestimentos cerâmicos

A produção de revestimentos cerâmicos consiste de uma série de estágios sucessivos, os quais podem ser resumidos a seguir:

- Preparação das matérias-primas
- Prensagem e secagem do corpo verde
- Queima com ou sem esmaltes
- Tratamentos adicionais
- Classificação e embalagem

O processo de preparação de massa começa com a seleção das matérias-primas necessárias para sua formulação, que constituirão a composição do corpo cerâmico.

O procedimento predominante de conformação das peças é a prensagem através de prensas hidráulicas; para algumas tipologias de produtos utiliza-se marombas ou extrusoras.

O procedimento de formação das peças por prensagem é operado por uma ação de compressão mecânica da massa em um molde, e representa uma das etapas mais econômicas da fabricação.

O sistema de prensagem é baseado em prensas oleodinâmicas que realizam o movimento de pistão contra a matriz por intermédio da compressão de óleo hidráulico, e apresentam uma série de características como: elevada força de compactação, alta produtividade, facilidade de regulagem e constância no tempo do ciclo de prensagem.

A peça cerâmica conformada é submetida a uma etapa de secagem com o objetivo de reduzir o teor de umidade das peças até níveis abaixo de 1%, para que as fases seguintes de esmaltação e queima se desenvolvam adequadamente.

Na maioria dos secadores utilizados na indústria cerâmica, o calor é transmitido, principalmente, por convecção de gases quentes na superfície das peças e, com menor intensidade, por mecanismo de radiação destes gases e das paredes do secador até a superfície das peças. Uma vez que as peças entram nos secadores, que podem ser horizontais ou verticais, elas entram em contato com os gases quentes no sentido contra-corrente. Estes gases quentes são fornecidos

normalmente por queimadores a gás/ar, com uma temperatura em torno dos 300°C e os gases saturados por umidade são retirados por uma chaminé.

O processo de preparação dos esmaltes consiste em introduzir as matérias-primas (fritas ou vidro fritado (tipo de vidro), caulins, aditivos e água) dentro de um moinho de bolas de alumina para sua moagem e mistura até um resíduo pré-fixado. Em seguida, são ajustadas as condições reológicas desta suspensão aquosa, cujas características dependem do método de aplicação que vai ser utilizado.

O processo de esmaltação consiste na aplicação de diferentes métodos de uma ou mais camadas de esmaltes ou engobes, com uma determinada espessura que cubra a superfície da peça seca. Este tratamento vai conferir ao produto queimado uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como: impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura superficial e resistência química e mecânica.

A aplicação dos esmaltes é realizada num sistema contínuo e os métodos mais usuais na fabricação destes produtos cerâmicos são: por cortina ou véu, por pulverização.

A serigrafia é a técnica mais utilizada para a decoração, devido a sua facilidade de aplicação nas linhas, e vem sendo substituída pela serigrafia digital, tanto pela qualidade quanto pela otimização do processo de decoração.

A queima dos produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação, já que é dela que depende grande parte das características do produto cerâmico: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência ao ataque químico, facilidade de limpeza, resistência ao fogo.

As variáveis fundamentais a se considerar na etapa de queima são: o ciclo térmico (temperatura-tempo), Figura 18, e a atmosfera do forno, que deve adaptar-se a cada composição e tecnologia de fabricação, dependendo do produto cerâmico que se deseja obter.

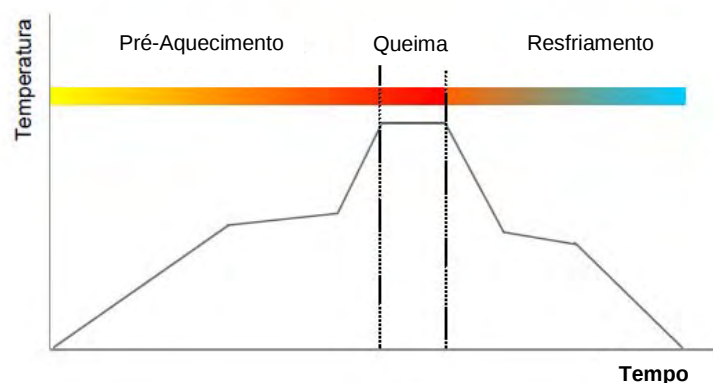


Figura 18: Modelo de um ciclo de queima genérico (Fonte: Adaptado de ITC, 2010).

A operação de queima consiste em submeter as peças a um ciclo térmico, durante o qual ocorrem uma série de reações nas peças que provocam mudanças em sua microestrutura e conferem as propriedades finais desejadas.

A queima rápida das peças cerâmicas, atualmente predominante, se realiza em fornos monocanais de rolos, que tem permitido reduzir extraordinariamente a duração dos ciclos de queima para tempos inferiores a 30 minutos para certas tipologias de produtos, devido ao melhor coeficiente de transmissão de calor para as peças, além de melhorar a uniformidade e flexibilidade. Nestes fornos monocanais, as peças se movem sobre rolos cerâmicos e o calor necessário para sua queima é fornecido por queimadores a gás/ar, localizados nas paredes do forno. Os mecanismos principais de transmissão de calor durante este processo são a convecção e a radiação.

No fluxograma da Figura 19, encontra-se descritas as principais etapas da produção de revestimentos cerâmicos, com detalhes de alguns parâmetros utilizados na região de Santa Gertrudes.

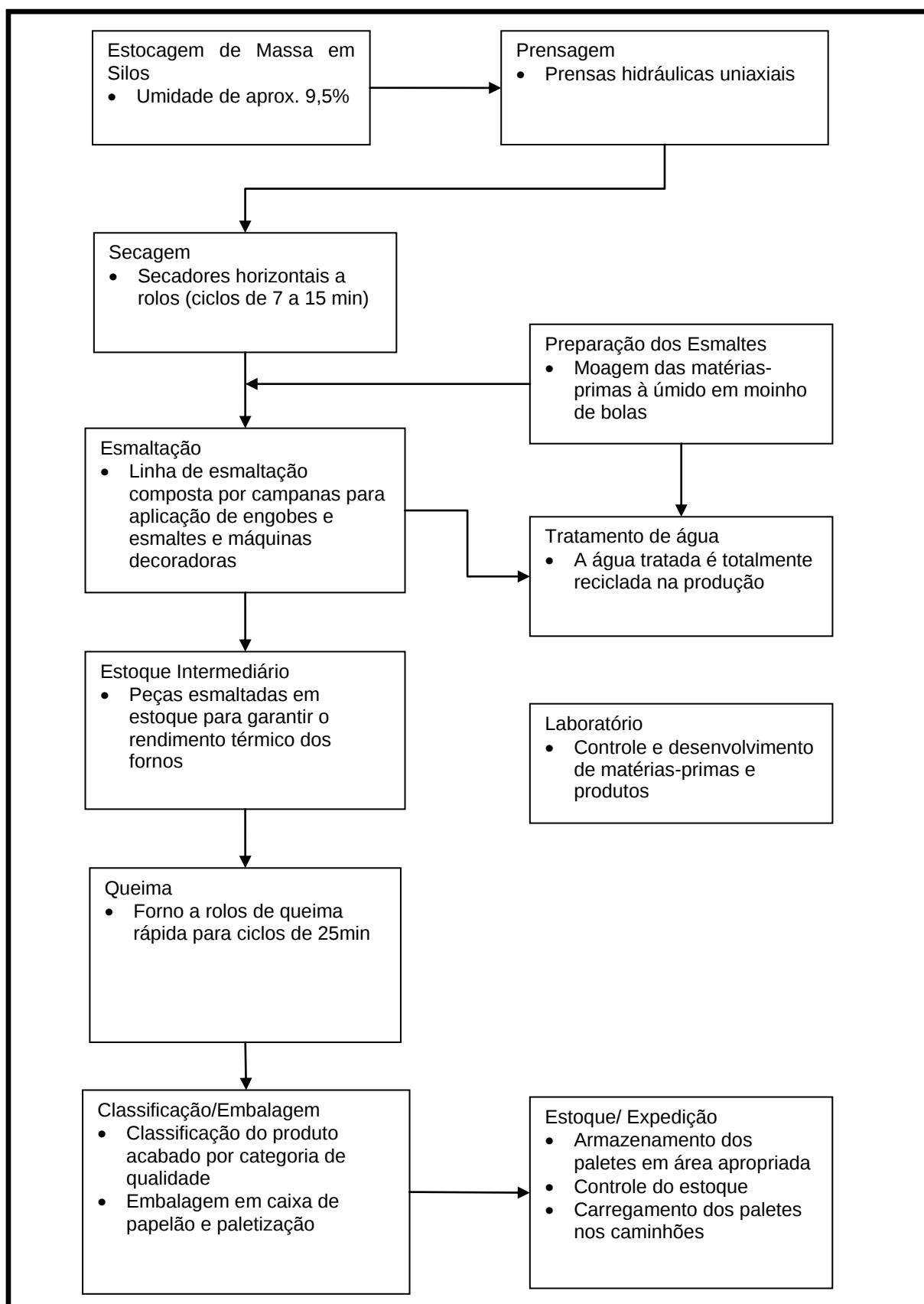


Figura 19: Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes.

5.7. Cerâmica vermelha

No processo de fabricação tradicional por conformação plástica, a massa é umidificada acima do limite de plasticidade (geralmente com mais de 20% de umidade), e processada em misturadores e homogeneizadores rústicos, sendo conformadas a seguir em extrusoras, quando adquirem suas formas finais (blocos, lajes, lajotas e tubos) ou seguem para prensagem (telhas) ou tornearia (vasos).

Normalmente os produtos de cerâmica vermelha apresentam alta porosidade aberta, com pouca fase vítrea, decorrente da baixa temperatura de queima (800 a 900°C). Mesmo assim, possuem resistência mecânica suficiente para os usos que são destinados. Nesses casos, os fundentes presentes estão contidos principalmente nas estruturas das argilas illíticas e esmectíticas presentes, em oposição às estruturas das caulinitas que são materiais refratários para esta faixa de temperatura.

A exigência técnica dos produtos de cerâmica vermelha é mais rigorosa para telhas e blocos estruturais, requerendo uma melhor sinterização das peças. Nesses materiais, as argilas devem ser mais ilíticas ou conter mistura destas ou de outros fundentes como filitos.

Para a fabricação de tijolos, as argilas devem ser moldáveis facilmente, apresentar valores de tensão de ruptura de médio a elevados, poucas trincas e empenamentos. Deve ainda apresentar teores elevados de ferro divalente e baixo teores de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos (SANTOS, 1989).

A fabricação de tijolos e telhas compreende 3 etapas: 1- preparação da massa cerâmica pela mistura de argila com água, 2- moldagem da massa cerâmica para fazer a peça cerâmica, 3- queima da peça cerâmica em temperatura adequada para que a massa, que constitui a peça cerâmica, adquira características que satisfaçam às especificações das normas técnicas.

Na Tabela 3 encontram-se os valores limites recomendados para que uma argila possa ser usada na fabricação de tijolos, telhas e ladrilhos de pisos vermelhos.

Tabela 3: Características das argilas para uso em cerâmica vermelha (Fonte: Adaptado de Santos, 1989).

Massa cerâmica	Tijolos de alvenaria	Tijolos furados	Telhas	Ladrilhos
Tensão de ruptura da massa seca à 110°C (min)	15 kgf/cm ²	25 kgf/cm ²	30 kgf/cm ²	
Tensão de ruptura da massa após queima (min)	20 kgf/cm ²	55 kgf/cm ²	65 kgf/cm ²	
Absorção de água (máx)		25%	20%	Abaixo de 1%
Cor após queima	Vermelha	Vermelha	Vermelha	Vermelha sem manchas pretas

Para a fabricação de telhas, as argilas devem ter plasticidade adequada para a moldagem, tensão de ruptura à flexão elevada quando secas, de forma a permitir o manuseio. Após queima deve apresentar baixa porosidade aparente e baixa absorção de água e não apresentar trincas e empenamentos.

Uma referência importante para a classificação das matérias-primas para uso na cerâmica vermelha é o diagrama de Winkler (Figura 20), que define especificações granulométricas, marcando zonas nas quais se situam diferentes tipos de massa empregadas em produtos cerâmicos.

Embora esta classificação oriente o uso de destino destas argilas, é importante destacar que as propriedades das argilas não podem estar relacionadas diretamente, ou de forma única, com a distribuição de tamanhos de partículas, devendo-se considerar o tipo de argilomineral que a compõe, assim como os minerais não-plásticos (BARBA et al., 2002).

Os limites das especificações não são rígidos, é muito comum o emprego da mesma massa para a fabricação de telhas e blocos cerâmicos. É fato, que além da composição granulométrica, que reflete o conteúdo de argilominerais e quartzo, outras propriedades influenciam o desempenho das argilas.

Na maioria das vezes as formulações são empíricas, baseadas na experiência do técnico, o que dificulta a padronização de formulações e, conseqüentemente, de especificações de matérias-primas.

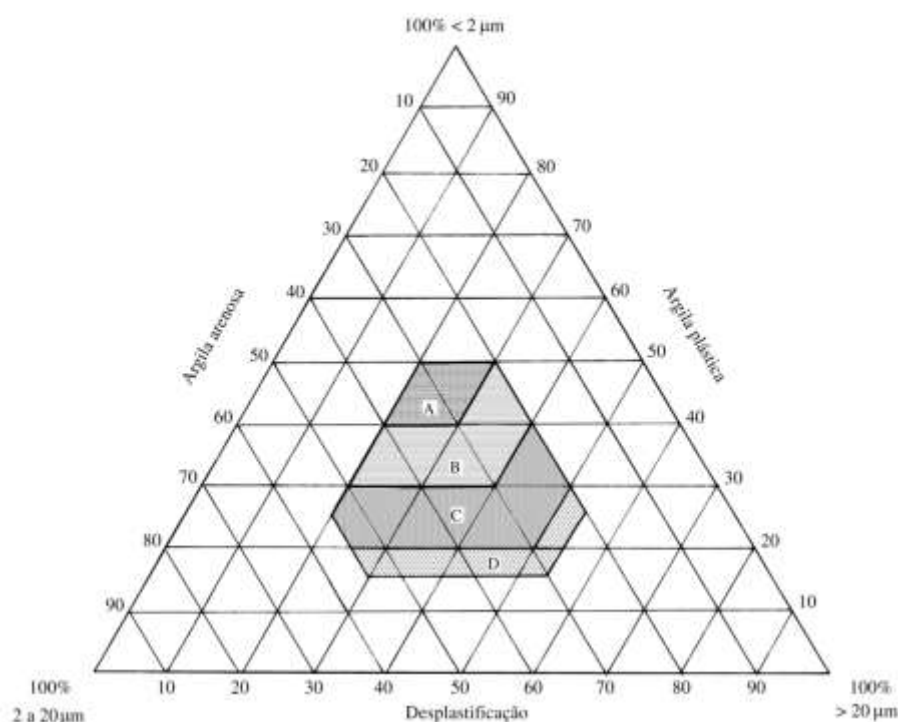


Figura 20: Classificação de massas cerâmicas vermelha segundo a granulometria, conforme diagrama de Winkler (Fonte: Adaptado de Pracidelli, 1997; Santos, 1989).

5.8. Formulação de massa

O setor de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes ainda utiliza a chamada massa monocomponente, composta basicamente de argilas, e não envolve a misturas de outras substâncias minerais (caulim, filito, rochas feldspáticas, talco e rochas calcáreas), como em outros segmentos da indústria cerâmica.

A formulação da massa é feita, geralmente, de forma empírica pelo ceramista, envolvendo a mistura de argilas consideradas moles, intermediárias e duras, cuja nomenclatura está relacionada com o resultado do processo de moagem e com a dificuldade de extração.

Este tipo de massa tem como origem as formulações que eram usadas quando se fabricavam os produtos de cerâmica estrutural; neste caso era feita uma mistura de uma argila “gorda”, caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica, que pode ser caracterizada como um material redutor de plasticidade e que permite a secagem adequada das peças, Tabela 4.

Tabela 4: Características funcionais das argilas de queima avermelhada, provenientes de planície de inundação (argilas quaternárias) e de bacias sedimentares (argilas formacionais) (Fonte: Adaptado de Motta et al, 2004).

Matéria-Prima			Conformação	Secagem		Queima		
Tipo de Argila		Minerais Dominantes	Moldagem Plástica	Velocidade	Retração	Temp. e Sinterização	Resistência Mec.	Absorção de água
Quaternária	Plástica “gorda”	Caulinita	Alta a muito alta	Lenta	Alta	Média a alta	Média a baixa	Alta a média
	“Magra”	Caulinita e Quartzo	Média a baixa	Rápida	Baixa	Alta	Baixa	Alta
Bacia Sedimentar	Alterada	Caulinita e illita	Média a alta	Lenta a média	Alta	Média	Média	Média
	Sã	Ilita	Baixa	Lenta a média	Média a alta	Média a baixa	Alta a média	Baixa a média

Busca-se por meio da composição das misturas, uma massa que tenha algumas funções tecnológicas essenciais, como: plasticidade, resistência mecânica à verde e seca das peças conformadas, fusibilidade, facilidade de secagem e cor de queima, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades cerâmicas de alguns argilominerais (Fonte: Adaptado de Santos, 1989).

Argilomineral	Água de plasticidade	Retração linear de secagem (%)	Tensão de ruptura à flexão (kgf/cm ²) após secagem a 110°C	Retração linear após queima (%)
Caulinita	9-56	3-10	0,7-50	2-17
Haloisita	33-50	7-15	20	11
Montmorilonita	83-250	12-23	18-58	20
Illita	17-39	4-11	15-76	9-15
Paligorsquita	93	15	45	23

5.9. Características dos produtos cerâmicos

5.9.1 Revestimentos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos são um tipo de material de construção, mais especificamente, um material de acabamento superficial de pavimentos e revestimentos.

Eles assumem duas funções no momento de sua aplicação: uma função estética (decoração) e uma função técnica (de um material de construção), no sentido de resistir, sem quebrar ou deteriorar-se, às diversas solicitações produzidas no ambiente (TIMELLINI, 2002).

Existem diversos materiais concorrentes para as cerâmicas na indústria da construção civil e podem ser classificados de acordo com sua natureza (composição química e estrutural), como as rochas ornamentais, produtos cimentícios e gesso, materiais compósitos (madeira e resinas, rochas e resinas), materiais metálicos, polímeros (resinas vinílicas, tecidos) e materiais de origem orgânica vegetal ou animal.

Os materiais de diferentes naturezas apresentam diversas características técnicas que correspondem às suas estruturas e composições.

A dureza está relacionada ao risco, à incisão, à penetração de uma ponta. Os materiais duros são geralmente resistentes a estas solicitações.

No caso dos pavimentos cerâmicos a dureza está associada ao risco. Estes materiais possuem uma resistência à compressão muito alta, uma vez instalados, resistem bem à deformação, porém são materiais frágeis.

Propriedades gerais dos materiais cerâmicos: dureza e resistência mecânica, rigidez, fragilidade e inércia química.

A dureza é resultado das reações e transformações que ocorrem na massa durante o processo de queima a alta temperatura. Estas reações provocam a formação de uma estrutura parcialmente vítrea, variavelmente compacta e com uma elevada coesão interna.

A natureza e força resultante das ligações químicas destas estruturas conferem à cerâmica uma elevada resistência à ruptura e também uma elevada resistência à deformação.

Quando um material atinge a ruptura sem ter uma deformação permanente inicial, é chamado de frágil. Nota-se que este termo técnico não faz referência às implicações da linguagem popular.

Os compostos que se formam durante a queima no processo cerâmico a alta temperatura são compostos estáveis, que manifestam uma tendência nula ou baixíssima de reagirem com outras substâncias, dessa forma são considerados inertes. Estas propriedades os qualificam como produtos de uso cotidiano, como as porcelanas de mesa, os sanitários, as cerâmicas estruturais (tijolos, telhas).

5.9.2 Funcionalidade e Durabilidade

O conceito de funcionalidade está associado e definido em relação às características de instalação e manutenção. Para um material de acabamento, é valorizada a sua funcionalidade verificando quanto mais simples é a sua instalação e quanto mais fácil a sua manutenção. Por manutenção, entende-se como o conjunto de operações que devem ser realizadas para manter as características originais do produto, tanto técnica como estética.

O conceito de durabilidade está relacionado com o tempo, particularmente, o tempo no qual o acabamento superficial mostra a capacidade de desenvolver as funções técnicas e estéticas, nas condições específicas de funcionamento e manutenção.

Em relação ao sistema de instalação, necessita-se fazer a colagem das peças sobre um local previamente preparado. Atualmente estão surgindo novos sistemas de fixação, que possibilitam uma instalação mais rápida e com menor geração de resíduos e permitam a troca facilmente. Verifica-se que é importante um projeto ou um planejamento durante a fase de instalação.

No aspecto durabilidade, os produtos cerâmicos atingem um alto nível de qualidade e confiabilidade. É importante, comentar-se sobre o uso, por exemplo, em locais onde se suja facilmente, principalmente com partículas abrasivas como a areia, alguns cuidados devem ser tomados. Em relação à higienização, o material cerâmico pela facilidade de limpeza tem uma enorme vantagem em relação aos concorrentes, mesmo em relação ao ataque químico, quando do derramamento de substâncias líquidas como coca - cola, produtos de limpeza. Estes materiais, em geral possuem uma superfície lisa, impermeável e inerte, não absorve líquidos, vapores e odores.

Na razão custo/benefício (incluindo o preço de aquisição, os custos de instalação e de manutenção extraordinária e benefícios de durabilidade técnica), os revestimentos cerâmicos se mostram como a melhor opção, em relação às pedras naturais, conglomerados, madeira, borracha e vinil, durante um período de 40 anos (TIMELLINI, 2002).

5.9.3 Tipologias de revestimentos cerâmicos

O primeiro ponto de diferenciação dos revestimentos é quanto ao recobrimento da superfície que pode ser esmaltada ou não-esmaltada.

Os revestimentos esmaltados tem a sua superfície recoberta por uma camada de vidro colorido, que influencia nas características estéticas, como cor, decoração (desenhos e texturas), brilho e nas características técnicas, como dureza superficial, impermeabilidade.

Os revestimentos não esmaltados são uniformes em toda a sua espessura, sem nenhuma diferença e descontinuidade entre a superfície e o corpo.

A Tabela 6 resume os diversos tipos de revestimentos que servem para evidenciar algumas circunstâncias muito importantes na escolha e exigências de uso, que surgiram durante o processo evolutivo italiano.

No caso dos destinos, nota-se que é apenas uma indicação que prevalece em função das características técnicas de cada produto.

Tabela 6: Classificação técnico comercial dos revestimentos cerâmicos italianos (Fonte: Modificado de Timellini, 2002).

Denominação Comercial	Superfície		Estrutura do Suporte			Processo de Conformação	
	Esmaltados	Não - esmaltados	Porosidade	Gresificados	A.A.(%)	Prensagem	Extrusão
Maiolica	X		X		15-25	X	
Cottoforte	X		X		7-15	X	
Terraglia massa Branca	X		X		10-20	X	
Monoq Vermelha	X			X	2-10	X	
Monoq. Branca	X			X	2-7	X	
Monoporosa (bran/verm)	X		X		>10	X	
Pressosmaltatura	X			X	<3	X	
Clinker	X	X		X	2-6		X
Cotto	X	X	X		3-15		X
Grês Rosso		X		X	1-4	X	
Grês Porcelanato	X			X	0-0,5	X	

Continuação da Tabela 6

Denominação Comercial	Cor do suporte		Destino Principal				Grupo ISO
	Branco	Outra	Pav	Rev	Int	Ext	
Maiolica		X		X	X		BIII
Cottoforte		X	X	X			BIIb-BIII
Terraglia massa Branca	X			X			BIII
Monoq. Vermelha		X	X		X	X	BI-BII
Monoq. Branca	X		X		X		BI-BII
Monoporosa (bran/verm)	X	X		X	X		BIII
Pressosmaltatura	X	X	X		X	X	BI
Clinker	X	X	X	X	X	X	AI-AIIa
Cotto		X	X		X	X	AII-AIII
Grês Rosso		X	X		X	X	BI-BIIa
Grês Porcelanato	X		X	X	X	X	Bla

Vem sendo elaborada a Norma de Desempenho NBR 15575 da ABNT, sob o título geral “Edifícios habitacionais de até cinco pavimentos – Desempenho”, que visa uma abordagem de durabilidade dos sistemas e a manutenção da edificação, incluindo os revestimentos cerâmicos.

O suporte é propriamente o corpo do revestimento. Este corpo pode ser compacto, na terminologia cerâmica é chamado de “gresificado”, quase um vidro ou caracterizado pela sua baixa porosidade, que pode ser identificada através das

medidas de absorção de água, ou poroso, é evidente que quanto mais alta a absorção de água mais poroso é o suporte.

Em função das matérias-primas utilizadas, o suporte pode ser colorido (do amarelo ao vermelho escuro, com toda uma série de tonalidades intermediárias) ou claro (branco).

Num produto esmaltado a cor do suporte tem influência na superfície do produto, enquanto num produto não esmaltado esta cor condiciona o aspecto estético. Em alguns produtos não esmaltados é possível inserir diversas cores mediante a utilização de pigmentos coloridos.

Quando se refere a diversos formatos, significa diversas dimensões dos lados, pois normalmente as formas são retangulares.

Quanto ao destino de uso, são normalmente classificadas para uso interno ou externo, ou seja, no primeiro caso em ambientes fechados e no segundo ele pode estar sob ação intempérica.

As principais denominações utilizadas na Itália, e conseqüentemente no mundo são as seguintes:

- *Maiolica, cottoforte*: revestimentos esmaltados em biqueima, ou seja, existe uma primeira queima, em seguida uma esmaltação e outra queima, normalmente são porosos, coloridos e prensados.
- *Terraglia*-massa branca: revestimento esmaltado em biqueima, poroso e branco, conformado por prensagem.
- Monoqueima: produto prensado, esmaltado em monoqueima, nesta tecnologia ocorre a queima do suporte e do esmalte num único ciclo de queima, o suporte pode ser colorido (monoqueima vermelha) ou claro (monoqueima clara), seu destino é preferencialmente pavimento.
- Monoporosa: produto prensado, esmaltado em monoqueima, de cor vermelha ou clara, poroso e usado para revestimentos de paredes internas.
- *Pressosmaltatura*: produto prensado, esmaltado em monoqueima, cujo esmalte é aplicado sob a forma de pó no momento da prensagem.
- *Cotto*: produto não esmaltado, com suporte vermelho e poroso, conformado por extrusão.
- Grês vermelho: produto prensado, não esmaltado, de cor vermelha e gresificado.

- Grês porcelanato: pode ser esmaltado ou não esmaltado (técnico), com suporte de cor clara ou colorido pela adição de pigmentos, extremamente compacto e obtido por prensagem. Pela definição do *Centro Ceramico de Bologna*, Grês Porcelanato, é um revestimento cerâmico conformado mediante a prensagem e possui uma absorção de água inferior a 0,5% (medido segundo a ISO 10545.3). De acordo com a relativa classificação, pertence ao grupo Bla (ISO 13006). As características típicas são elevadas resistência mecânica e ótima resistência ao gelo. O grês porcelanato pode ser esmaltado ou não esmaltado, por esmalte se entende um revestimento vítreo impermeável (ISO 13006).

Maiolica, é um produto tipicamente italiano, mas que pode ser encontrado em outros países, onde possuam matérias-primas similares; é utilizado argilas que contenham uma fração argilosa e arenosa, além de uma determinada quantidade de carbonatos e óxidos de ferro. Eles são produzidos com esmaltes não transparentes de forma a cobrir a cor do suporte (rosado). O uso típico deste produto é revestimento de parede interna. As características físicas são uma boa resistência mecânica e alta porosidade, a absorção de água pode variar de 15 a 25%, e uma ótima resistência ao gretamento do esmalte, prevalece a produção através da biqueima seja ela tradicional ou biqueima rápida.

Cottoforte, é um produto típico da região *Emilia-Romagna*, os revestimentos são sempre esmaltados, com esmaltes opacos e servem para uso de pavimentos internos. Teve seu auge nos anos 60-70, devido à grande variedade de decorações e fácil aplicação de esmaltes, também possui boa resistência mecânica. Suas características são intermediárias entre a maiolica e os produtos gresificados. Como é produzido pela biqueima, e devido ao alto custo energético, ele foi sendo substituído pela monoqueima vermelha.

Terraglia massa-branca, este produto é muito pouco produzido devido ao alto custo energético, biqueima, e às matérias-primas empregadas (argilas, areias e fundentes de cor de queima clara) Existe uma distinção entre *Terraglia “dolce”* e *“forte”* em função do tipo de fundente empregado: carbonato de cálcio e magnésio no primeiro e feldspato no segundo. Como o produto obtido é de cor clara, a decoração pode ser feita diretamente sobre o suporte e revestido com um esmalte transparente, é utilizado, preferencialmente, em paredes internas. Este produto foi substituído pela monoporosa.

Monoqueima e monoporosa vermelha, estas denominações implicam o uso de uma tecnologia que prevê a queima do suporte simultaneamente com o esmalte. Nesta tecnologia existe uma ampla variedade de produtos esmaltados com características físicas muito diferentes e com um amplo intervalo de absorção de água do suporte que pode variar de valores próximos a zero a valores próximos a 15%. Comum a todos estes produtos, utiliza-se argilas com presença marcante de óxido de ferro, para a obtenção de materiais gresificados e fundentes de base feldspática, enquanto para materiais porosos utiliza-se argilas carbonáticas (análoga às argilas de *maiolica*). Em seu uso os materiais gresificados são utilizados para pavimentos internos ou externos e os porosos para as áreas internas. A monoqueima porosa é comumente chamada de “monoporosa”.

Monoqueima e monoporosa clara, esta tipologia de produto se distingue da monoqueima vermelha pela cor do suporte, devido ao uso de argilas de baixo conteúdo de ferro, importadas da Alemanha ou França, que produzem um corpo com cor de queima clara que varia do cinza claro ao bege. Outros constituintes dessa massa são areia silicosa e feldspatos com boa pureza.

Clinker, possui uma grande heterogeneidade de tipos, é caracterizado por uma estrutura muito compacta e boa resistência, mecânica e aos agentes atmosféricos. São produzidos com matérias-primas aditivadas com óxidos coloridos, fundentes energéticos e chamote (argila queimada). O *clinker* é conformado por extrusão, o que permite a obtenção de geometrias complexas; pode ser não-esmaltado, esmaltado ou vitrificado (recoberto com uma fina camada de esmalte transparente). Pode ser utilizado em qualquer lugar, e é muito utilizado em áreas abertas.

Cotto, esta tipologia pode receber vários tipos de nomes, como *cotto* rústico, *cotto* toscano, *cotto* fiorentino. Sua diferença com o *cottoforte* e monoqueima vermelha é que eles não são esmaltados, seu uso é preferencialmente em áreas internas. É um tipo de produto muito antigo que vem sendo melhorado, e tem um apelo estético grande junto aos arquitetos por sua cor quente. Este tipo de produto marca a passagem do uso de tijolos que já foram utilizados como material de pavimento.

Grês vermelho, é um produto gresificado e sua superfície não apresenta defeitos de cores nem é esmaltado, pode ser utilizado em qualquer tipo de ambiente inclusive para locais de alto tráfego. Possui propriedades físicas muito particulares

como, ótima resistência ao gelo, ótimas características mecânicas, seja de ruptura ou abrasão. Como todos os produtos gresificados, durante a fase de queima ele sofre muito com a variação de temperatura dentro do forno, o que exige um maior controle dimensional e seleção para sua comercialização. Nota-se que, comercialmente, o nome grês pode ser utilizado para produtos que não são gresificados, o que significa nas perdas das propriedades mencionadas acima. A absorção de água de um grês vermelho deve ser no máximo de 3-4%.

Grês porcelanato, é obtido com uma mistura de matérias-primas cuja composição é muito semelhante das porcelanas chinesas, usadas para fabricação de sanitários e louças de mesa. O produto é quase completamente vitrificado, por isso é impermeável e com altas características mecânicas. Este produto foi desenvolvido para aplicação técnica, tanto para pavimentos como para revestimentos, em áreas de grande solicitação, como ambientes públicos.

O Brasil teve seu desenvolvimento de revestimentos cerâmicos baseado nos produtos italianos, tal fato está relacionado principalmente com a importação da tecnologia italiana e também com ligação cultural que o Brasil mantém com a Itália através das famílias imigrantes.

As placas cerâmicas para revestimento são classificadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Tabela 7, quanto ao seu processo de fabricação e sua absorção de água, que é a norma NBR 13.818/1997, e a norma 15.463, placas cerâmicas para revestimento – porcelanato, que subdividiu o grupo Bla em dois grupos: o porcelanato esmaltado e o não esmaltado, conhecido como técnico.

O porcelanato esmaltado foi classificado segundo a ABNT (2007) como um produto de $AA \leq 0,5\%$ e o porcelanato técnico com $AA \leq 0,1\%$.

Tabela 7: Classificação de placas cerâmicas segundo a absorção de água e processo de fabricação
(Fonte: Modificado de ABNT, 1997).

Absorção de Água (AA)	Métodos de fabricação		
	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
$AA \leq 0,5\%$	AI	Bla	CI
$0,5 < AA \leq 3,0\%$		BIb	
$3,0 < AA \leq 6,0\%$	AIla	BIla	CIla
$6,0 < AA \leq 10,0\%$	AIlb	BIlb	CIlb
$AA > 10\%$	AIII	BIII	CIII

O produto que teve a maior comercialização no Brasil foi o grês pertencente ao grupo B1b ($0,5\% < AA \leq 3,0\%$) que eram produtos fabricados pelo processo de moagem via úmida, de cores claras.

Com a entrada dos produtos da região de Santa Gertrudes, que se caracterizam pela cor vermelha do suporte, que pertencem ao grupo B11b ($6,0 < AA \leq 10,0\%$), com grande aporte financeiro em equipamentos, além da qualidade da matéria-prima para a via seca, tornou-se o produto mais fabricado.

A tendência dos revestimentos cerâmicos brasileiros é a concentração em duas tipologias que já são destaques, que é o porcelanato, que veio substituir o grês de massa clara e o monoqueima de base vermelha de Santa Gertrudes.

Em relação às cores dos produtos, está ocorrendo uma mudança rápida e o mercado está aceitando as massas coloridas para os produtos porcelanatos.

A Espanha que já foi um grande produtor de grês, tanto de cores claras como de base vermelha, teve uma grande redução de sua produção com a crise de 2008. Tais produtos usavam argilas de 3 regiões espanholas, compostas por quartzo (35-42%), illita (21-26%), caulinita (18-22%), compostos de ferro e titânio (7%) e feldspato (2-8%), seu principal contaminante é o carbonato (3-4%), que segundo Barba et al. (2002), para a fabricação do grês, deve ter uma quantidade máxima de 3% em peso.

O porcelanato foi um avanço muito importante para a indústria italiana, na questão de inovação, para encontrar produtos de alto valor agregado, sabendo que não teria chance de competir com países como a China e Brasil no aspecto produtividade.

No início de sua produção as matérias-primas do porcelanato eram isentas de óxidos coloridos, porém, devido a escassez, houve a necessidade de se adicionar à massa, corantes e pigmentos, e recobrir com esmaltes. Também ocorreu que o porcelanato técnico apresentava alguns defeitos relacionados à porosidade que era exposta após o polimento de sua superfície.

Uma composição característica deste tipo de produto contém (27-32%) de argilas illíticas-montmorilloníticas, (12-18%) de caulim, (42-48%) de feldspato, (5-10%) de quartzo e (0-3%) de talco. Estes valores estão relacionados com a pureza das matérias-primas (BIFI, 1997).

5.10. Composição química e mineralógica

As massas para a produção de revestimentos cerâmicos são uma mistura de diversas matérias-primas, entre as quais:

- Minério argiloso, cuja função primordial é fornecer à massa, quando umidificada, a plasticidade necessária para a operação de conformação, que proporcione à peça cerâmica ainda no estado cru uma resistência mecânica, que permita a manipulação e transporte.
- Matéria-prima quartzosa, normalmente uma areia quartzosa, com a função de formar o esqueleto do corpo cerâmico, uma função estrutural, necessária para limitar e controlar as variações dimensionais que acompanham as operações de secagem e queima.
- Matéria-prima feldspática ou carbonática (em particular de carbonato de cálcio), cuja função é de produzir durante a queima uma fase líquida com uma viscosidade conveniente, que irá formar uma fase mais ou menos vítrea e compacta no produto acabado.

5.10.1 Mineralogia de Argilas

As argilas são constituídas, essencialmente, por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais.

Segundo Santos (1989) uma definição simplificada pode ser: “Argilominerais cristalinos são silicatos hidratados com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais divalentes e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$ ”.

Nos estudos geológicos é definido a fração granulométrica argila com sendo abaixo de $4\mu\text{m}$, enquanto que em áreas como a Pedologia e Cerâmica é definido como $2\mu\text{m}$, portanto há uma variação do tamanho de partícula nas definições das nomenclaturas de escala granulométrica, também citado no item 5.11.

Junto com as partículas de argilominerais ocorrem outros minerais, geralmente nas frações silte ($2\mu\text{m} < tp < 0,062\text{mm}$) e areia ($tp > 0,062\text{mm}$), nessas granulometrias maiores, o mineral mais comum e abundante é o quartzo, seguido de micas, feldspatos e minerais opacos.

Devido ao pequeno tamanho os argilominerais não podem ser identificados exclusivamente pelas suas propriedades físicas e ópticas. Por isso, a classificação dos argilominerais depende muito das propriedades cristalográficas que são reveladas pela difração de raios X.

Porém o emprego de outros métodos de estudo como a análise química, a determinação da capacidade de troca de cátions, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica podem ajudar na correta identificação.

Os filossilicatos são formados de dois tipos de folhas de diferente composição química e coordenação, Figura 21. Uma destas é a folha tetraédrica (T), a qual é formada por tetraedros de sílica. A segunda folha é formada por hidróxidos de alumínio com os íons Al^{3+} localizados nos centros de octaédros e portanto conhecido como folha octaédrica (O), também referida pelo nome de folha gibbsita (SANTOS, 1989).

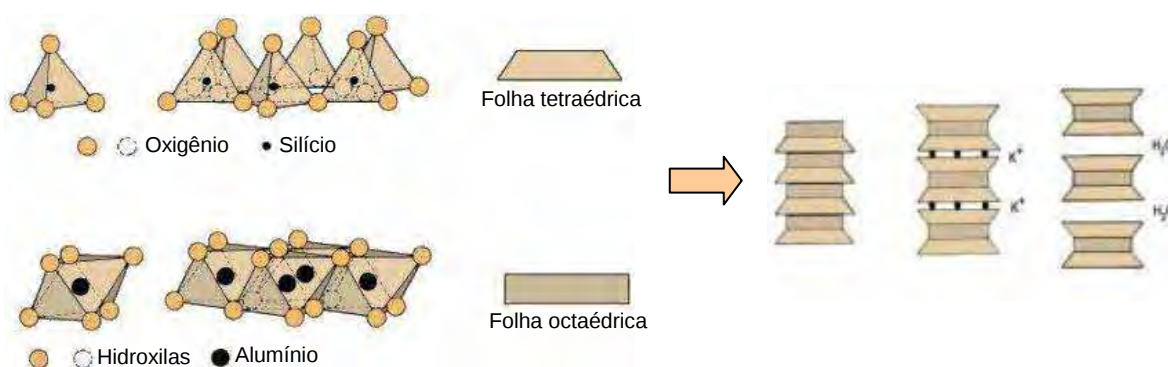


Figura 21: Modelo de estrutura de argilomineral (Fonte: Adaptado de Amorós, 1994b)

Em alguns argilominerais como a serpentina e o talco, a folha octaédrica é formada pelo hidróxido de magnésio, a qual é conhecida pelo nome do mineral brucita.

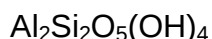
Faure (1991) comenta que a folha tetraédrica consiste de tetraedros de sílica que são unidos pelo compartilhamento de átomos de oxigênio em três dos seus quatros vértices. A rede de ligações ocorre somente nas bases dos tetraedros, formando uma folha com átomos de oxigênio insaturados, todos apontando para a

mesma direção. Se todos os quatros átomos de oxigênio do tetraedro de sílica estão compartilhados (como no feldspato), então cada átomo de Si controla somente metade dos átomos de O, assim, a razão Si/O nos feldspatos e outros tectossilicatos é 1:2. Como nos filossilicatos somente os três oxigênios basais estão compartilhados, a razão Si/O é 1:1,5. Quando o átomo de O que não é compartilhado é contado com os basais, a razão Si/O torna 1:2,5.

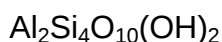
A folha octaédrica tem seis íons oxigênio localizados nos vértices de um octaedro, mas uma parte (3) estão como hidroxilas e os outros como oxigênios compartilhados, o que gera uma razão Al/OH de 1:3.

As folhas tetraédricas e octaédricas são unidas para formar os argilominerais de camadas (T-O) ou (1:1), de camadas (T-O-T) ou (2:1), ou de camadas mistas, que são uma mistura de diferentes argilominerais de camadas (T-O) e camadas (T-O-T).

Os argilominerais de camadas (T-O), como a caulinita, são compostos de Si, Al, O e OH nas proporções $\text{SiO}_{2.5}\text{Al}(\text{OH})_2$. Multiplicando-se a fórmula por dois para retirar a fração, se obtém a fórmula da caulinita e seus polimorfos,



Da mesma forma, a fórmula dos argilominerais de camadas (T-O-T), como a pirofilita, é $2(\text{SiO}_{2.5})\text{Al}(\text{OH})$ ou $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}(\text{OH})$. Novamente multiplicando por dois se obtém:



Os filossilicatos têm uma grande variedade de composição química porque o íon Al^{3+} da folha octaédrica pode ser total ou parcialmente substituído pelo Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , e muitos outros íons. Além disso, alguns dos íons Si^{4+} na folha tetraédrica podem ser substituídos pelo Al^{3+} . Isto resulta num excesso de cargas negativas, as quais são neutralizadas pela adsorção de cátions nas superfícies externas das folhas tetraédricas aproximando as unidades dos argilominerais. As substituições dentro das folhas são restringidas pelo requisito de neutralidade elétrica, a qual é estabelecida quando os cátions da folha octaédrica têm uma carga combinada de +6 e as folhas tetraédricas contém quatro moles de

Si+Al por peso-fórmula. Os argilominerais de camadas (T-O) permitem muito pouca substituição de Al ou Si, enquanto os de camadas (T-O-T), com exceção da pirofilita, são caracterizados por extensivas substituições tanto nas folhas octaédricas como nas tetraédricas.

Segundo Faure (1991) os argilominerais podem ser classificados em função de suas estruturas cristalinas e nas composições químicas em: (a) argilominerais de camadas (1:1) ou difórmicos, (b) argilominerais de camadas (2:1) ou trifórmicos, (c) argilominerais de camadas mistas e (d) argilominerais fibrosos, esta classificação ainda permite uma subdivisão em grupos e subgrupos, conforme a Tabela 8.

A nomenclatura (1:1) e (2:1) se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SANTOS, 1989).

Santos (1989) informa que uma subdivisão baseada no grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária têm-se: os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos; dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupados por cátions; trioctaédricos são aqueles em que cerca de três das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupados por cátions.

Tabela 8: Tabela de classificação dos argilominerais (Fonte: Modificado de Faure, 1991).

Classificação dos Argilominerais		
Grupo	Subgrupo	Espécies
A . Argilominerais 1:1		
Caulinita	Caulinita	Caulinita Diquita Nacrita Haloisita
Caulinita	Serpentina	Crisotila Lizardita Antigorita Greenalita
B . Argilominerais 2:1		
Pirofilita	Pirofilita Talco	Pirofilita Talco
Esmectita	Minnesotaíta Dioctaédrica	Minnesotaíta Montmorillonita Beidellita Nontronita
Esmectita	Trioctaédrica	Saponita Hectorita Sauconita
Vermiculita	Dioctaédrica Trioctaédrica	Vermiculita Vermiculita
Mica	Dioctaédrica	Illita Muscovita Paragonita Glauconita
Mica	Trioctaédrica	Biotita Flogopita Lepidomelana
Mica quebradiça	Dioctaédrica Trioctaédrica	Margarita Seybertita Xantofilita Brandisita
Clorita	Dioctaédrica Trioctaédrica	Cookeíta Variedades-Fe Turingita Chamosita Variedades-Mg Clinocloro Penninita
C . Argilominerais de Camadas Mistas		
Interestratificados de duas e três camadas seguindo padrão regular ou aleatório		
D . Argilominerais Fibrosos		
Paligorsquita Sepiolita		

5.10.2 Argilominerais de Camadas (1:1)

Os argilominerais de camadas (1:1) são subdivididos em dois subgrupos, da caulinita e da serpentina, os quais contêm várias espécies minerais.

Os minerais do subgrupo da caulinita possuem a mesma fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Neste subgrupo todos os membros têm composições químicas idênticas diferenciando-se apenas nas estruturas cristalinas resultantes do empilhamento diferenciado das folhas, ou seja, são todos polimorfos da caulinita.

O grau de ordenamento na estrutura da caulinita afeta as alturas relativas das reflexões nos diagramas de difração de raios X e várias relações têm sido usadas como “índice de cristalinidade” (DEER et al., 1992).

O espaçamento basal da caulinita é $d_{001} = 7,13\text{\AA}$, a haloisita que tem uma única camada de moléculas de água em cada espaço intercamada, pode ter esta distância aumentada para até $10\text{\AA}$, o que pode gerar um elevado grau de desordem e há uma tendência acentuada para as camadas da haloisita de se enrolarem e formarem cilindros ou espirais.

A serpentina é um filossilicato de duas folhas como a caulinita onde a folha de gibbsita é trocada pela brucita. Conseqüentemente, a fórmula da serpentina ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) contém Si e O nas proporções características da folha tetraédrica, e na folha octaédrica uma carga positiva de +6 tem como resultado a substituição de dois Al^{3+} por três Mg^{2+} . Também pode ocorrer a substituição de dois íons Al^{3+} por três Fe^{2+} , originando a greenalita.

5.10.3 Argilominerais de Camadas (2:1)

Os argilominerais de três folhas podem ser divididos nos seguintes grupos, pirofilita, esmectitas, vermiculitas, micas, micas quebradiças e cloritas. Todos os minerais relacionados possuem a estrutura de três folhas da pirofilita mas diferem entre si pela composição química e pelas propriedades físicas.

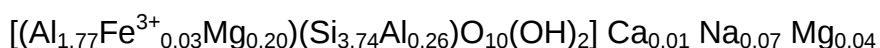
A pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ é o protótipo de todos os argilominerais de três camadas e não permite substituição nas camadas tetraédricas e octaédricas.

O talco está para a pirofilita, assim como a serpentina está para a caulinita, porque no talco a folha octaédrica é formada pela brucita ao invés da gibbsita.

Conseqüentemente a fórmula do talco é $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$, onde três íons Mg^{2+} substitui dois Al^{3+} e a razão Si/O é derivada da presença de duas folhas tetraédricas.

O grupo das esmectitas contém um grande número de espécies minerais que diferem em composição química devido à completa ou parcial substituição do Al^{3+} na camada octaédrica e pela substituição parcial do Si^{4+} na camada tetraédrica.

Pela classificação de Faure (1991), o grupo das esmectitas é dividido em subgrupos dioctaédricos e trioctaédricos, cada um dos quais possuem espécies minerais que se diferenciam pela composição química. Por exemplo, a montmorillonita é um importante membro do subgrupo dioctaédrico das esmectitas onde o Mg^{2+} ocorre esporadicamente na folha octaédrica, podendo ser o principal cátion entre as camadas, mas a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} na folha tetraédrica é muito limitada. Um exemplo de fórmula para este mineral pode ser:



Neste mineral, devido ao desbalanceamento das cargas elétricas dentro de suas camadas por substituições imperfeitas, há a necessidade de cátions adicionais para neutralizar estas cargas, que são adsorvidos nas superfícies do grão do mineral e nos espaços entre camadas.

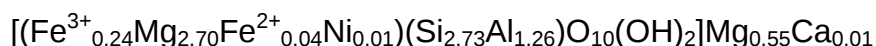
Porém, eles são parcial ou completamente trocáveis e podem ser substituídos por outros cátions ou por moléculas polares. Os íons adsorvidos localizados nas superfícies externas das camadas tetraédricas unem as unidades estruturais.

Quando a interação envolve cátions de metais, as distâncias entre as unidades estruturais adjacentes são pequenas. E quando alguns argilominerais são imersos em água, os cátions entre as camadas são substituídos por moléculas de água, as quais possuem uma carga positiva total menor que as dos íons metálicos. Conseqüentemente, um maior número de moléculas de água torna-se necessário para neutralizar o excesso de cargas negativas geradas dentro das camadas. Como resultado a distância entre as camadas aumenta com a grande quantidade de moléculas de água e a argila expande.

O inchamento dos argilominerais do grupo das esmectitas é uma característica própria para identificá-los. Por exemplo, quando uma montmorillonita natural é aquecida a 300°C por uma hora ou mais, a distância entre as camadas diminui de 15Å para 9Å porque a água adsorvida é expulsa. Quando a argila é

subseqüentemente exposta ao vapor de etileno-glicol (HOCH₂CH₂OH) por várias horas, a distância interplanar aumenta para 17 ou 18Å.

Outro grupo é o da vermiculita, cujo nome tem sua origem no latim, no verbo vermiculari, que significa formador de vermes, que é o formato adquirido quando aquecido. Este argilomineral ocorre nas variedades di e trioctaédricas como produto de alteração de micas. De acordo com Faure (1991), sua fórmula seria:

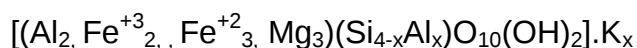


Evidentemente, Mg²⁺ domina a folha octaédrica e o Si⁴⁺ na folha tetraédrica é extensivamente substituído pelo Al³⁺, a carga negativa remanescente é neutralizada pelo Mg²⁺ e Ca²⁺ na posição intercamadas. Uma característica das vermiculitas é conter Mg²⁺ e moléculas de água intercamadas, esta água pode ser removida quando aquecida à 500°C. As vermiculitas diferem das esmectitas por terem uma elevada carga na camada tetraédrica, e comumente conter Mg²⁺ nas posições das camadas intercambiáveis e ser pouco expansível.

Segundo Deer et al. (1992), uma vermiculita rica em magnésio, a temperatura e umidade normais, tem um espaçamento de aproximadamente 14,3Å. Em condições de umidade mais baixa ou temperatura mais elevada, o espaçamento é reduzido para 11,7Å.

A vermiculita retém no máximo uma camada de moléculas de glicol, dando um espaçamento basal de cerca de 14Å, enquanto as esmectitas retém camadas duplas, aumentando o espaçamento basal até 17Å.

Dentro do grupo das micas, encontra-se uma espécie que mostra a força dos íons K⁺ para estabilizar os argilominerais, a illita. Estes argilominerais poderiam ser considerados como um membro especial dos grupos das micas. Elas diferem das esmectitas por terem uma estrutura não-expansível, devido à presença dos íons de K⁺ nos espaços intercamadas. A illita recebeu este nome por ter sido identificada no Estado de Illinois nos E.U.A. Pretendeu-se representar este argilomineral parecido com a mica como um grupo, do que um argilomineral específico, expressando sua fórmula pela seguinte expressão:



Esta fórmula indica que a camada octaédrica pode conter Al, Fe ou Mg e que illitas podem ser dioctaédricas (2 Al^{3+} ou 2 Fe^{3+}) ou trioctaédricas (3 Mg^{2+}). O valor de x é menor do que 1 e normalmente varia entre 0.5 e 0.75. A carga negativa formada nas folhas tetraédricas é compensada pelos íons de K^+ , os quais se ajustam nos buracos hexagonais formados pelos tetraedros de sílica. Como resultado, os íons de K^+ não são intercambiáveis facilmente, somente os das bordas, o espaçamento intercamadas é fixo e o mineral não é expansível. Entretanto, illitas podem ser alternadas com montmorillonitas ou outros argilominerais que são expansíveis.

A illita é um produto comum do intemperismo da muscovita e se diferencia desta, principalmente, pela extensão da substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} nas folhas tetraédricas e por ter mais sílica e menos potássio.

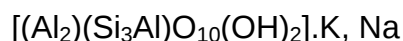
A maior parte dos minerais do grupo da illita tem menos cátions intercamadas do que a muscovita segundo Deer et al. (1992), de modo que, as ligações entre as camadas são mais fracas e por consequência há menos regularidade no empilhamento.

As reflexões dos planos basais dos raios X não são afetadas pelas irregularidades do empilhamento, de modo que as illitas podem ser reconhecidas pela forte reflexão aos $10\text{\AA}$ e pelas sucessivas reflexões de ordem superior com intensidade variável.

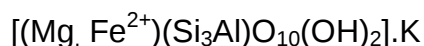
As illitas contém pouca ou nenhuma água entre as camadas e não são penetradas por líquidos orgânicos; e as reflexões basais não são afetadas por aquecimento até 500°C , uma illita que não esteja contaminada por uma esmectita, vermiculita ou haloisita, não deverá apresentar característica de aumento de volume quando tratada com glicol.

O constituinte argiloso mais abundante das rochas sedimentares é um agregado de estratos mistos illita/esmectita (DEER et al., 1992). Quando as unidades de esmectita estão interestratificadas com as da illita, o espaçamento basal (d_{001}) aumenta e a amostra apresenta algumas características da esmectita.

Outra espécie importante deste grupo é a muscovita, cuja fórmula está representada abaixo, e de sua análoga em Na, paragonita:



As micas trioctaédricas das rochas ígneas e metamórficas incluem a biotita e a flogopita, estas diferem da muscovita pela composição química da folha octaédrica, neste caso a base de Mg, mas ambas substituem um Si^{4+} por um Al^{3+} na folha tetraédrica. A fórmula geral da biotita pode ser escrita como:

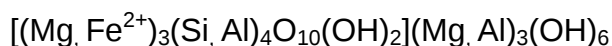


A biotita é considerada mais susceptível ao ataque químico pelo intemperismo que a muscovita, porque o Fe^{2+} pode oxidar para Fe^{3+} , na presença de um receptor de elétrons. Como resultado, o balanço das cargas da rede é perturbado e o mineral pode alterar para outros aluminossilicatos e óxidos férricos, dependendo das condições ambientais e pela falta de estabilidade estrutural causada pelo tamanho do octaedro.

O grupo das cloritas contém principalmente espécies trioctaédricas compostas por argilominerais com suas camadas ligadas por folhas de brucita. A composição química das cloritas abrange as variedades ricas em Mg até as ricas em Fe, mas todas contêm quantidades variadas de Al, os quais substituem Si nas camadas tetraédricas.

A fórmula estrutural das cloritas trioctaédricas incluem a unidade de mica $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a qual carrega uma carga negativa devido à substituição de mais de 1,6 Si^{4+} pelo Al^{3+} nas folhas tetraédricas. A carga negativa é neutralizada pela folha de brucita que possui uma carga positiva pela substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} : $(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$. A folha de brucita ocupa uma posição intercamadas e une duas micas como os íons de K^+ faz na illita.

A fórmula estrutural da clorita é obtida combinando os componentes das unidades de mica e brucita.



Tanto as vermiculitas como as montmorillonitas têm reflexões basais a aproximadamente $14\text{\AA}$, mas podem ser distinguidas das cloritas por aquecimento a cerca de 600°C , temperatura na qual a reflexão 001 das cloritas é realçada.

5.10.4 Argilominerais de Camadas Mistas

Os argilominerais descritos anteriormente podem ocorrer com estruturas em camadas interestratificadas ou camadas mistas, os quais são muito comuns em solos e em 70% das rochas sedimentares ricas em argila. Para uma determinada extensão os principais tipos de argilominerais de camadas mistas dependem de fatores climáticos que afetam as condições onde ocorre o intemperismo químico (FAURE, 1991).

A maior parte das amostras naturais de illita contém camadas de esmectitas (montmorillonita/beidelleita) as quais podem ser regular ou irregularmente interestratificadas (DEER et al., 1992).

Pode ocorrer a interestratificação das esmectitas com outros argilominerais, sendo os mais frequentes, illita/esmectita e clorita/esmectita. Outro exemplo, são os interestratificados vermiculita/clorita e vermiculita/mica, sendo este último denominado erroneamente de hidrobiotita.

Quando o empilhamento é regular e determinável, Santos (1975) diz que o argilomineral tem características de difração de raios X bem definidas e pode ser classificado como um argilomineral específico.

A origem das camadas mistas levanta problemas difíceis, muitas vezes, formam-se pela ação do intemperismo sobre a illita e clorita. Isso significa que existe um mecanismo para remoção de íons potássio ou magnésio interlamelar, em vez de uma remoção gradual de fora (aresta) para dentro de uma dada partícula; provavelmente as partículas originais de clorita ou illita possuem variações estruturais que determinam a remoção do cátion interlamelar.

5.10.5 Argilominerais Fibrosos

Os argilominerais paligorsquita e sepiolita são compostos de duplas cadeias de tetraedros de sílica com a razão Si/O de 4:11. O canal entre as duplas cadeias é ocupado por moléculas de água que são eliminadas aos poucos durante aquecimento acima de 850°C, onde a estrutura é destruída. Nem a paligorsquita nem a sepiolita expandem quando são tratadas com líquidos orgânicos (FAURE, 1991).

5.11. Tamanho de partícula

As partículas sólidas das matérias-primas cerâmicas possuem uma grande variedade de formas e tamanhos e podem se apresentar em diferentes estados de agregação.

A distribuição do tamanho de partículas junto com outras características morfológicas das partículas, determinam as principais propriedades do produto acabado como, porosidade, tamanho de poro, resistência mecânica, textura, e influenciam no comportamento da massa durante o processo de fabricação.

Para descrever o tamanho de partícula utiliza-se de diferentes parâmetros, que estão baseados no conceito de diâmetro do círculo ou da esfera que apresenta uma característica equivalente da partícula: volume, superfície, velocidade de sedimentação, área projetada, conforme Tabela 9.

Se todas as partículas da amostra fossem esféricas, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas seriam idênticos, entretanto, nos sistemas reais as partículas raramente são esféricas e, em alguns casos, podem apresentar grandes irregularidades.

Tabela 9: Principais parâmetros de tamanho de partícula (Fonte: Adaptado de Barba et al, 2002).

Símbolo	Nome	Definição
d_v	Diâmetro volumétrico	Diâmetro de uma esfera de mesmo volume que a partícula.
d_s	Diâmetro superficial	Diâmetro de uma esfera de mesma área superficial que a partícula.
d_t	Diâmetro de peneira	Tamanho equivalente da menor abertura quadrada ou redonda através da qual passaria uma partícula.
d_{st}	Diâmetro de Stokes	Diâmetro de uma esfera que representaria a mesma velocidade de sedimentação que a partícula.
d_a	Diâmetro de área projetadas	Diâmetro de um círculo que tenha a mesma área de projeção da partícula

Uma amostra de pó é formada por uma quantidade numerosa de partículas individuais que possuem uma distribuição contínua de tamanhos e formas. Estas distribuições podem ser acumuladas ou de frequência, nas distribuições acumuladas descreve-se a porcentagem total de partículas de tamanho superior ou inferior a um diâmetro equivalente determinado, e nas distribuições de frequência se representa a porcentagem de partículas em um certo intervalo de tamanhos.

Importante lembrar que em qualquer método de medida não teremos resultados confiáveis e reproduzíveis se as partículas estiverem aglomeradas ou

tenderem a se aglomerar durante o ensaio, portanto, na preparação da amostra deve-se assegurar a completa dispersão das partículas. Para isto se utiliza de defloculantes e aplicação de ultra-som.

As técnicas mais utilizadas para determinação da análise granulométrica são a sedimentação controlada por absorção de raios X (sedígrafo) e difração a laser.

Segundo Barba et al. (2002), há uma diferença nas medidas realizadas por estes métodos, sendo que a distribuição granulométrica obtida pelo primeiro é mais fina que a do segundo, para partículas argilosas, devido ao formato das partículas dos argilominerais.

A distribuição de tamanho de partículas tem uma influência grande no comportamento das argilas, sendo especialmente importante as frações inferiores a $4\mu\text{m}$, que é a classificação da fração argilosa. Em seguida temos as partículas compreendidas entre 4 e $62\mu\text{m}$ que são classificadas como silte e as arenosas entre $62\mu\text{m}$ e 2,0mm (escala granulométrica de Wentworth), este tipo de classificação é mais comum nos estudos geológicos, outras áreas como a cerâmica e pedologia utilizam o valor de $2\mu\text{m}$ para a classificação das argilas, conforme definição comentada no item 5.10.1.

5.12. Sistema água + argila

Os argilominerais de tamanho coloidal, quando se dispersam em um líquido, permanecem suspensos e não sedimentam, formando um sistema coloidal. Este sistema consta de duas fases, uma fase dispersa (sólido finamente dividido) e uma fase contínua (líquido). Nestes sistemas coloidais, as partículas da fase dispersa são em geral inferiores a $1\mu\text{m}$, sendo freqüente que seu tamanho esteja compreendido entre 0,2 a $0,005\mu\text{m}$ (BARBA et al., 2002).

As partículas que compõem os sistemas coloidais estão submetidas a diferentes tipos de forças como as cinéticas, de van der Waals, eletrostáticas, estéricas e hidrodinâmicas, sendo o comportamento destes sistemas muito sensível ao conjunto de interações produzidas por essas forças.

Reed (1995) define as suspensões estabilizadas por aditivos adsorvidos nas partículas, que aumentam as forças repulsivas por cargas elétricas, ou por influência estérica, impedindo a aproximação das mesmas, como defloculadas, e os aditivos são chamados de defloculantes.

Quando os argilominerais, em uma suspensão coloidal, são submetidos a uma diferença de potencial, suas partículas se concentram em torno do ânodo, o que significa que elas possuem uma carga negativa. Este fenômeno é conhecido como eletroforese.

Ainda que se reconheçam as cargas elétricas sobre a superfície das partículas de argila quando estas estão dispersas em água, a origem ainda continua confusa. Dentre os muitos mecanismos propostos, se admitem como mais prováveis os seguintes: (a) ligações rompidas e arestas dos cristais, (b) substituições isomórficas e (c) polaridade da estrutura e distribuição de cargas.

(a) Ligações rompidas e arestas dos cristais

As faces das partículas argilosas correspondem às camadas tetraédricas ou octaédricas (planos basais) e estão carregadas negativamente e apenas se modificam ao variarem as propriedades do líquido. Por outro lado, as arestas correspondem às fraturas de ligações primárias destas camadas, ou seja, se originam na valência dos átomos situados nas arestas, que por estarem parcialmente saturados apresentam tendência a adsorverem outras espécies carregadas (contra-íons).

Elevando o pH produz-se uma liberação dos prótons e uma ionização dos grupos silanos, aumentando a carga negativa das arestas. Existe um pH no qual a carga das arestas é nula. Este pH conhecido pelo nome de ponto isoelétrico é função do material considerado, como ilustrado na Figura 22 (a).

As arestas dos cristais argilosos apresentam caráter anfótero, sua carga é modificada conforme o pH do meio, Figura 22 (b).

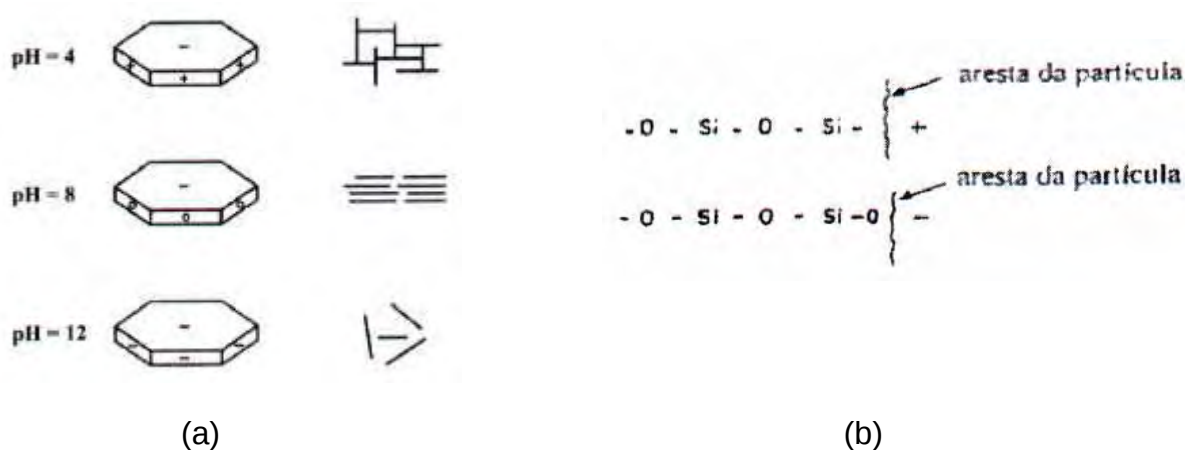


Figura 22: (a) Variação das cargas sobre as partículas coloidais supondo diversos valores de pH (BARBA et al., 2002) (b) Mudança de carga na aresta das partículas.

(b) Substituições isomórficas

Devido às substituições do tipo Mg^{2+} no lugar do Al^{3+} , denominadas isomórficas, ocorre um desbalanceamento de cargas na fórmula ideal do argilomineral, fazendo com que os planos basais fiquem carregados negativamente. Estas cargas serão equilibradas por íons que não pertencem à estrutura cristalina (contra-íons), os quais se adsorvem na superfície da partícula e podem ser substituídos por outros, quando a argila se dispersa em água.

(c) Polaridade da estrutura e distribuição de cargas

Os argilominerais de camadas (2:1), como a illita, devido à estrutura de suas camadas (T-O-T), podem ter uma distribuição de cargas dos tetraedros menos polarizadas, que as respectivas faces dos argilominerais de camadas (1:1) ou (T-O), como a caulinita. Este fato implica que as faces da caulinita apresentem uma polarização de cargas elétricas maior.

Muitos ensaios foram utilizados na caracterização de caulins e argilas para cerâmica branca, a fim de conhecer o comportamento plástico, um deles é a água de amassamento, isto é, a umidade (referida a 100g de argila seca) no instante em que a argila deixa de ficar pegajosa ou “grudenta na mão”, medida em 250g de argila amassada a mão. Este valor é o limite de plasticidade de Atterberg. Foi definido um índice de plasticidade, calculado como a diferença entre as porcentagens da “água pegajosa” e da “água de esfarelamento”, isto é, entre a água de amassamento (limite de liquidez) e o limite de plasticidade (SANTOS, 1989).

Um parâmetro essencial do ponto de vista produtivo para a fabricação de produtos extrudados é a plasticidade, isto é, a capacidade de adquirir mediante a adição de água (a argila pode absorver até 70% de seu peso) uma trabalhabilidade tal que conferirá à massa uma forma desejada de maneira estável.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Análise Química

Foi feita a análise química dos elementos maiores pela técnica de ICP – EAS, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, das amostras coletadas, sendo possível identificar elementos químicos por meio de seu espectro de emissão. Esta etapa é muito importante para se correlacionar com as propriedades cerâmicas e com a mineralogia, de modo a permitir uma classificação destas amostras.

Na Tabela 10 encontram-se os valores medidos pela análise química dos elementos maiores para todas as amostras estudadas, agrupadas em função das minas e da posição estratigráfica (bancadas), sendo B1 amostras da base das minas.

Comparando-se as amostras da mina Cristofoleti (CF1B1, CF1B2 e CF1B3), nota-se que as principais diferenças químicas entre estas amostras estão no teor de Na_2O , MgO e LOI , no sentido da base para o topo da mina, há uma diminuição do teor de sódio com aumento do magnésio e do LOI . Observa-se este comportamento com as amostras da mina Cristofoleti 2, CF2 (B1 e B2), devido a alterações por intemperismo.

A mina Cristofoleti CF2 tem como característica altos valores de LOI , tanto na amostra B1 que é rica em CaO (5,84%) quanto na B2 que possui um valor de CaO de 0,27%.

As amostras com os menores valores de K_2O são: CF2B1, CR1B5, PGB4, PT3B1, TUB1 e TUB3.

Como o potássio está relacionado com os minerais illita e feldspato potássico, estas amostras provavelmente terão comportamentos diferenciados em termos de fusibilidade na etapa de queima, principalmente em função da illita, o que está coerente com as absorções de águas medidas na Figura 66.

As amostras CF2B1, TUB1 e TUB3 são aquelas com maiores quantidades de CaO , enquanto que as amostras PGB4 e PT3B1 são amostras com baixos valores de elementos alcalinos e alcalinos terrosos e evidenciam alto grau de alteração

intempérica. Enquanto que a amostra CR1B5 ao contrário possui o maior valor de Na_2O .

Tabela 10: Análise química dos elementos maiores das amostras em estudo (Método 4A *Full Suite*, Acme Labs, 2010).

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MgO	MnO	CaO	P_2O_5	LOI	Soma
CF1 B1	65,75	14,76	5,86	0,62	3,59	1,14	1,97	0,04	0,60	0,18	5,3	99,82
CF1 B2	63,07	15,65	5,55	0,63	3,67	0,14	2,16	0,05	0,28	0,07	8,5	99,78
CF1 B3	62,10	15,58	5,47	0,65	3,56	0,08	2,35	0,05	0,28	0,07	9,6	99,80
CF2 B1	61,34	11,30	3,95	0,45	2,70	1,39	2,06	0,11	5,84	0,15	10,4	99,70
CF2 B2	60,11	16,17	5,61	0,66	3,44	0,10	2,38	0,06	0,27	0,10	10,9	99,81
CR1 B3	66,96	13,92	5,30	0,60	3,47	2,98	2,01	0,06	1,01	0,24	3,2	99,76
CR1 B4	63,22	13,48	4,82	0,57	3,17	3,52	2,39	0,10	3,04	0,14	5,3	99,77
CR1 B5	68,70	12,39	3,07	0,49	1,62	4,82	2,17	0,07	1,95	0,16	4,4	99,84
CR2 B1	66,85	13,77	5,45	0,58	3,63	2,40	2,03	0,04	0,73	0,26	4,1	99,85
CR2 B2	66,63	14,19	5,35	0,61	3,54	2,42	1,91	0,05	0,62	0,17	4,3	99,80
CR2 B3	65,45	15,09	5,59	0,65	3,40	2,34	1,74	0,09	0,62	0,16	4,6	99,75
PG B1	67,66	14,18	4,77	0,61	3,64	2,63	1,70	0,02	0,58	0,13	3,9	99,83
PG B2	67,76	14,08	4,66	0,59	3,48	3,02	1,82	0,04	0,75	0,14	3,5	99,85
PG B3	66,72	14,73	4,26	0,57	3,07	3,78	1,95	0,05	0,84	0,16	3,7	99,84
PG B4	61,42	17,63	6,22	0,74	2,95	0,85	1,58	0,07	0,15	0,06	8,1	99,79
PT1 B1	68,25	13,06	5,13	0,56	3,36	1,74	2,28	0,03	0,96	0,34	4,1	99,82
PT1 B2	65,62	14,20	5,12	0,60	3,40	1,80	2,28	0,03	0,54	0,12	6,1	99,82
PT1 B3	65,85	14,09	5,30	0,60	3,42	1,99	2,38	0,03	0,64	0,14	5,4	99,85
PT1 B4	65,59	13,77	4,73	0,57	3,13	2,63	2,28	0,06	1,04	0,14	5,9	99,85
PT2 B1	68,79	13,20	4,97	0,58	3,31	2,11	2,19	0,03	0,61	0,17	3,9	99,87
PT2 B2	67,14	14,58	5,14	0,62	3,58	2,54	2,09	0,03	0,48	0,11	3,5	99,82
PT2 B3	66,85	13,68	5,02	0,57	3,29	2,14	1,79	0,04	1,10	0,57	4,8	99,86
PT3 B1	67,44	15,19	5,69	0,65	2,28	0,09	1,14	0,03	0,05	0,10	7,2	99,87
PI B1	70,32	12,83	4,99	0,57	3,11	2,15	2,18	0,03	0,67	0,09	2,9	99,85
PI B2	68,16	13,51	5,05	0,58	3,34	1,48	2,17	0,04	0,79	0,34	4,4	99,87
PI B3	63,15	14,71	5,64	0,63	3,73	0,83	1,99	0,06	0,41	0,08	8,6	99,84
PI B4	63,51	15,89	6,78	0,67	3,08	0,09	1,53	0,06	0,16	0,07	8,0	99,85
TU B1	55,32	9,74	2,96	0,39	1,86	3,19	1,77	0,15	12,63	0,14	11,7	99,86
TU B2	61,34	12,27	4,39	0,51	3,31	2,74	3,28	0,08	4,78	0,21	6,9	99,82
TU B3	63,30	11,45	3,79	0,47	2,27	2,92	2,13	0,08	5,52	0,13	7,8	99,87

As amostras da mina Pieroni (PI) possuem uma diminuição significativa no sentido da base para o topo da mina, no seu teor de Na_2O , e aumento do *LOI*, neste caso ao contrário da mina CF1 citada, também há uma diminuição do teor de Mg, que pode estar relacionado com o teor de clorita. Esta mina apresenta uma variação entre as camadas em função da alteração intempérica muito acentuada. A presença

do mineral quartzo é grande, e se observa veios e fissuras presentes na mina, principalmente nas camadas do topo, onde é acumulado este mineral.

Inicialmente, foi comparada a razão entre o número de moles de sílica e alumina para as diversas amostras, conforme a Figura 23, para se avaliar o efeito da ação intempérica.

Nota-se que as amostras apresentam valores da razão sílica/alumina entre 6 a 10, com poucas amostras apresentando valores mais altos.

Para uma mesma mina, nota-se uma tendência à diminuição deste valor no sentido da base da mina para o topo em função do aumento da lixiviação por intemperismo, concentrando os elementos mais refratários, que são também considerados componentes inertes numa formulação de massa cerâmica.

Importante ressaltar que os teores individuais destes óxidos são influenciados pelo teor de cálcio na amostra, que está representado na Figura 24.

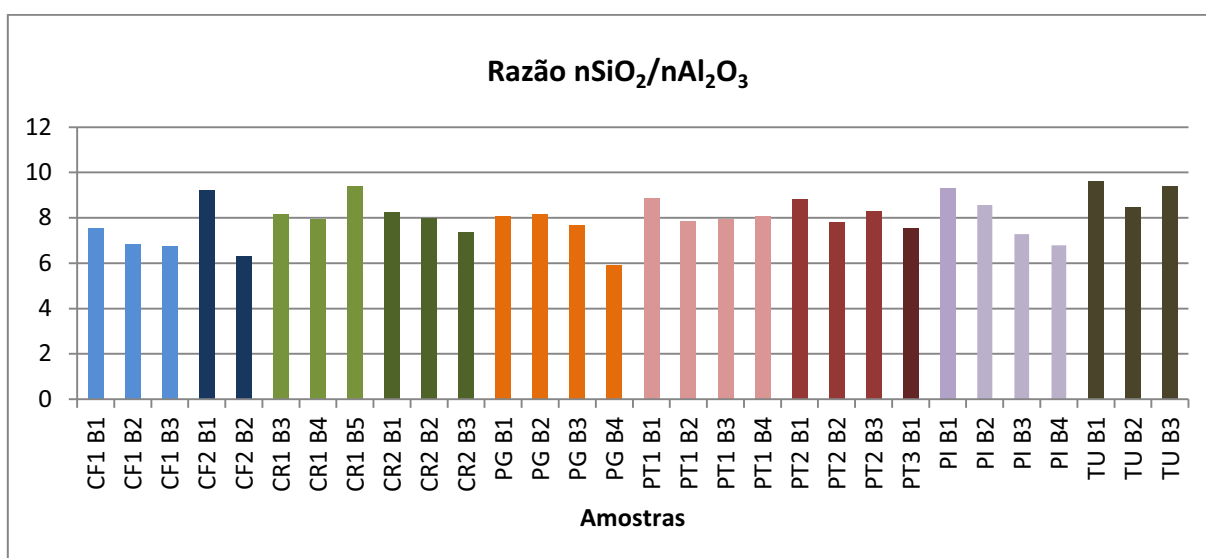


Figura 23: Gráfico de comparação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as amostras em estudo.

As amostras que apresentam maiores valores da razão $n\text{SiO}_2/n\text{Al}_2\text{O}_3$ são: CF2B1, CR1B5, PT1B1, PT2B1, PIB1, PIB2, TU (B1, B2, B3).

Na Figura 24 encontram-se os resultados do teor de cálcio obtido na análise química, onde os maiores valores estão concentrados nas minas Cristofoleti CF2, Cruzeiro CR1 e Tute TU, que são bancadas do topo das minas, e que se encontram na parte superior da Formação Corumbataí, este cálcio está relacionado na maior parte com a calcita.

Segundo Barba et al. (2002), as argilas fundentes podem ser classificadas em função do seu teor de carbonatos: com baixo teor de carbonatos (<5% em peso), médio teor de carbonatos (5-15% em peso) e alto teor de carbonatos (>15% em peso).

Seguindo esta classificação, observa-se que a amostra TUB1 estaria classificada com alto teor de carbonatos, as amostras CF2B1, TU (B2, B3) estão classificadas como médio teor de carbonatos, enquanto que as demais se classificam com baixo teor de carbonatos.

As argilas com baixo teor de carbonatos são utilizadas principalmente para a fabricação de revestimentos gresificados, já que são ótimas para ciclos de queima rápidos, recomenda-se teores <3% em peso.

O óxido de cálcio está diretamente associado à presença de carbonatos, seja formando cimento em níveis mais porosos (siltitos arenosos), micro-concreções nos níveis pelíticos, bancos de calcários ou veios.

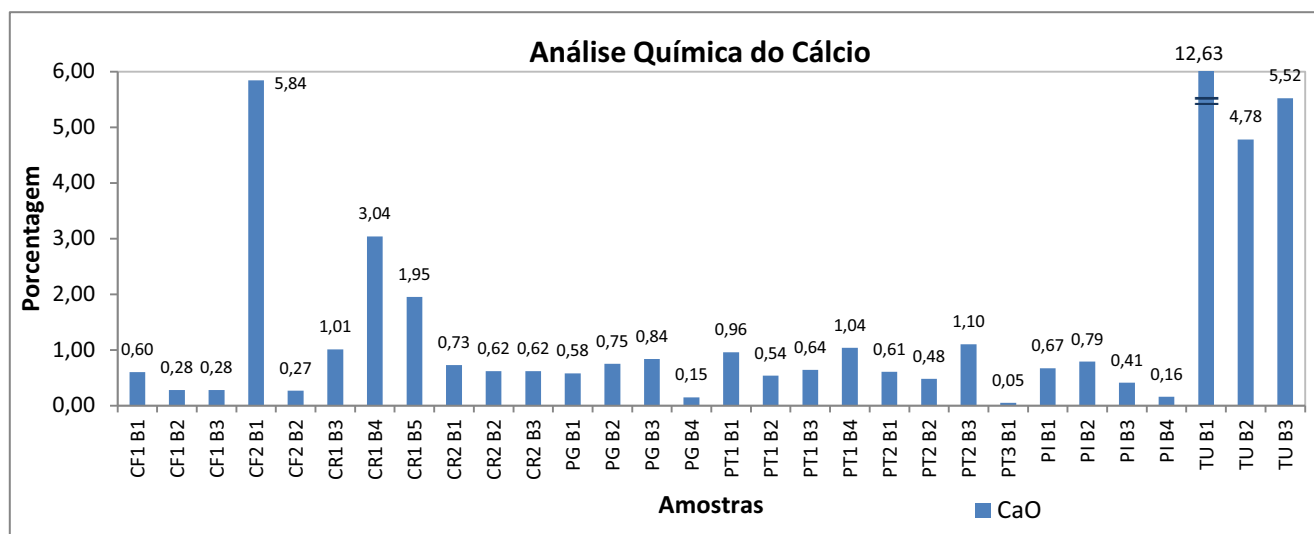


Figura 24: Gráfico de comparação do teor de óxido de cálcio para as amostras em estudo.

Na Tabela 11 ocorre dois tipos de comportamento: o primeiro corresponde a argilas com altos valores de sílica/alumina relacionados com alto teores de cálcio; e o segundo a altos valores de sílica/alumina e baixo teor de cálcio.

Neste caso, não é possível um relacionamento dos valores sílica/alumina com as propriedades de queima destas amostras, nem com a alteração intempérica, porém as amostras com alto teor de cálcio apresentam um comportamento mais refratário.

Tabela 11: Comparação entre as amostras com a maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o teor de carbonato de cálcio.

Amostras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO (%)	CaCO_3 (n. Equiv)
CF2B1	9,21	5,84	10
CR1B5	9,41	1,95	3
PT1B1	8,87	0,96	2
PT2B1	8,84	0,61	1
PIB1	9,30	0,67	1
PIB2	8,56	0,79	1
TUB1	9,64	12,63	22
TUB2	8,48	4,78	8
TUB3	9,38	5,52	10

Os diagramas ternários permitem considerar três parâmetros químicos ou três parâmetros mineralógicos, cuja soma resulte em 100.

Observa-se nas Figuras, 25, 26, 27 e 28 que existe uma considerável variação entre as amostras de uma mesma mina, assim como entre minas diferentes.

A importância de uma definição da composição química-mineralógica das matérias-primas e das massas é função dos requisitos tecnológicos dos produtos, e possuem uma estreita correlação com tais composições (FIORI, 1989).

Além disso, a composição média de um determinado produto está muito relacionada com o emprego do mesmo, facilitando a otimização das massas com as diversas matérias-primas.

O diagrama ternário escolhido para a comparação das amostras em estudo foi o diagrama que apresenta em seus vértices o teor de Na_2O , K_2O e LOI , que são parâmetros muito significativos devido às características mineralógicas das argilas em estudo e também representa a ação do intemperismo nas minas estudadas, atuando nas propriedades cerâmicas, nas características de plasticidades até a ação dos elementos fundentes na queima.

Para a interpretação do diagrama ternário basta verificar os vértices que representam o valor 1 ou (100%) dos componentes, para se fazer a leitura do valor no ponto desejado, basta acompanhar a reta paralela ao vértice do componente que se deseja fazer a leitura.

As amostras das minas Cristofoleti, CF1 (B2 e B3) e CF2, conforme a Figura 25, mostram muita semelhança em termos de localização neste diagrama ternário, embora as amostras CF2B1 possua um teor de carbonatos muito maior que as da CF1. São amostras que possuem altos valores de LOI , que estão relacionados tanto

com a presença de carbonatos, quanto com a presença de argilominerais com alto teor de hidroxilas e matéria orgânica.

Estas amostras se assemelham com as amostras PIB3, PIB4, PGB4 e PT3B1, Figura 28b, que são todas amostras localizadas nos topos das minas e se mostram muito intemperizadas.

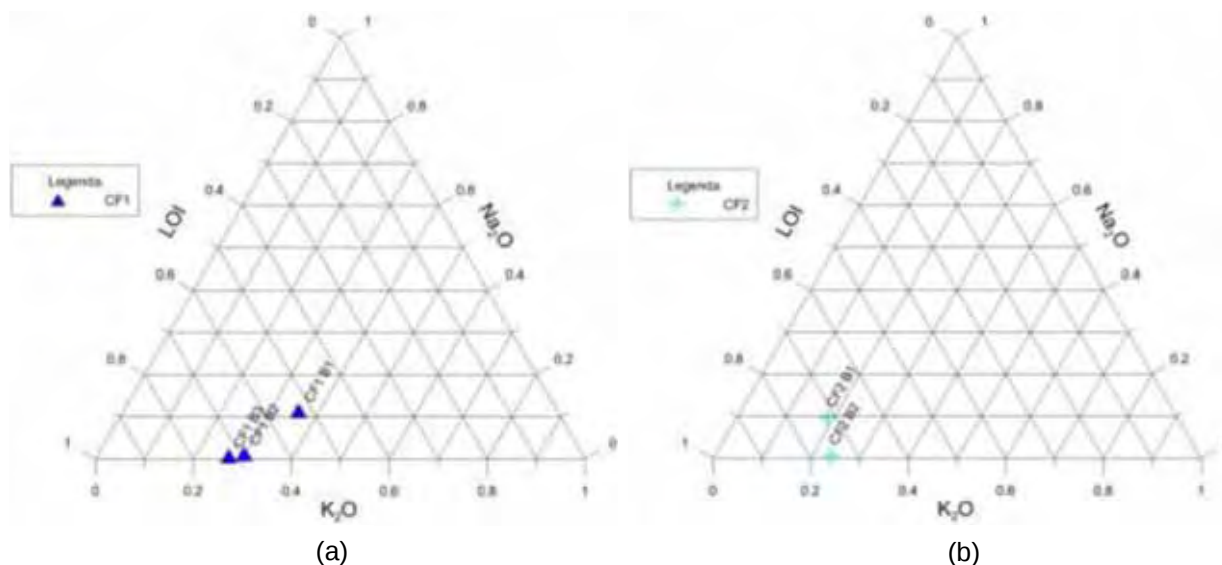


Figura 25: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Cristofoleti 1 (CF1) e (b) Diagrama ternário da mina Cristofoleti 2 (CF2).

As amostras da mina Cruzeiro (Figura 26a), grande diferença química entra as amostras da frente CR1 com as da CR2, fato que justifica a análise separada destas frentes da mina Cruzeiro.

Enquanto que a química entre as amostras CR2 é muito próxima para estes elementos, a CR1 tende a ter um maior teor de Na, sendo que a amostra CR1B5, apresenta características bem diferentes, onde se associa alto teor de sódio com baixo LOI.

Esta bancada, CR1B5, além de possuir características químicas muito distintas das demais bancadas desta mina, possui características físicas como cor, granulometria também distintas, reconhecidas no trabalho de campo.

Analisando-se as amostras da mina Pieroni (PI) na Figura 26b, nota-se claramente o deslocamento da base para o topo da mina, ou seja, da PIB1 para a PIB4, do meio para o canto esquerdo do gráfico, mostrando o comportamento de alteração intempérica sofrida por esta mina. De tal forma que ocorre uma diminuição do teor de Na₂O e K₂O com o respectivo aumento do LOI, isto mostra a perda dos elementos mais solúveis e alteração de seus argilominerais, já que os argilominerais

cauliníticos e hidróxidos de ferro e alumínio possuem valores de *LOI* maiores que as montmorillonitas e na sequência que as illitas e cloritas.

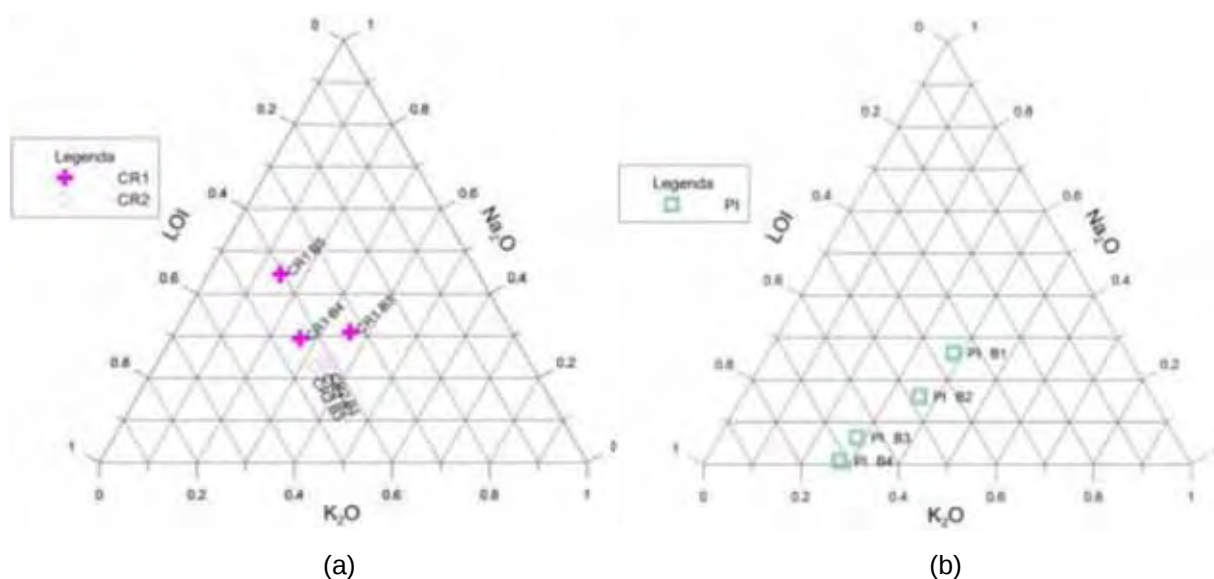


Figura 26: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Cruzeiro (CR) e (b) Diagrama ternário da mina Pieroni (PI).

As amostras CR1B4 (Fig. 26a) e PGB3 (Fig. 27b) pela suas semelhanças, se localizam na região central do gráfico, onde há uma tendência de diminuição dos teores de Na₂O e K₂O com respectivo aumento do *LOI*. Isto pode indicar um aumento da refratariedade pela diminuição destes elementos que são considerados fluxos ou fundentes, pois abaixam a temperatura da formação de fases líquidas dos minerais refratários.

As amostras da mina Paganoti (PG), Figura 27a, mostram um comportamento diferente da mina Pieroni (PI), já que as amostras do meio da mina possuem um teor de sódio mais elevado, porém no caso da PGB4 como já foi comentado sobre sua alteração, há um grande distanciamento.

Em relação às amostras das minas Partezani (PT1, PT2 e PT3), Figura 27b, as amostras PT1 possuem menores teores dos elementos alcalinos e maior *LOI* que as amostras PT2. Analisando cada mina separadamente, não há um deslocamento das amostras, na sequência das posições das bancadas, em relação à diminuição dos alcalinos e aumento de *LOI*, como ocorreu na mina Pieroni.

As amostras da mina Tute (TU), Figura 28a, apresentam um significativo deslocamento em relação às demais amostras, em função do alto teor de Na₂O e *LOI*, estas amostras são as que possuem o maior teor de carbonato de cálcio e alto teor de albita.

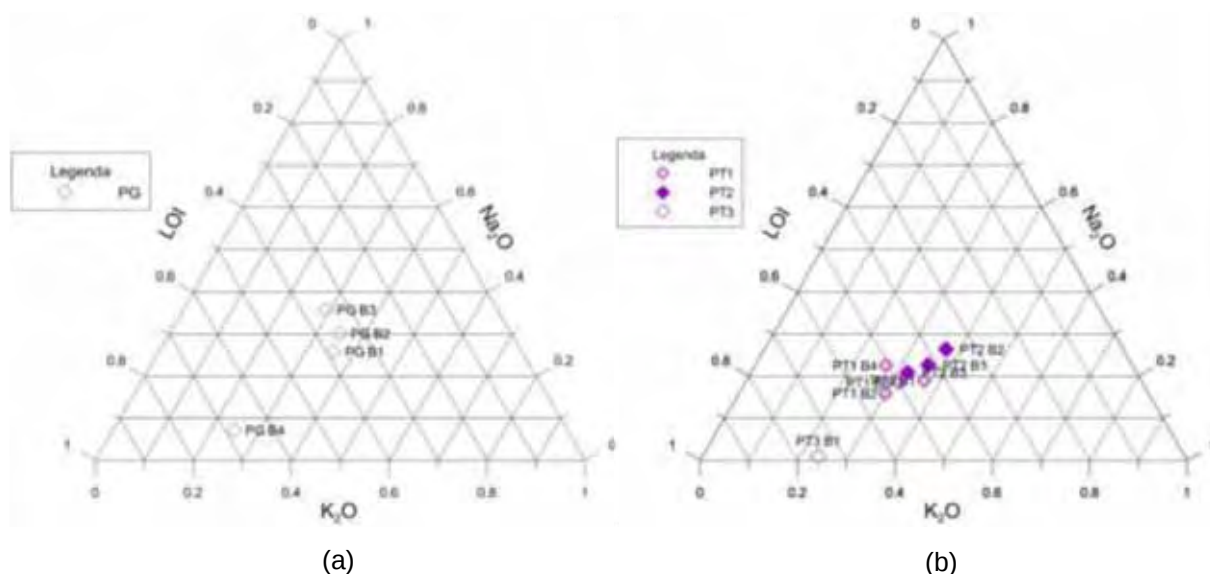


Figura 27: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Paganoti (PG) e (b) Diagrama ternário das minas Partezani (PT).

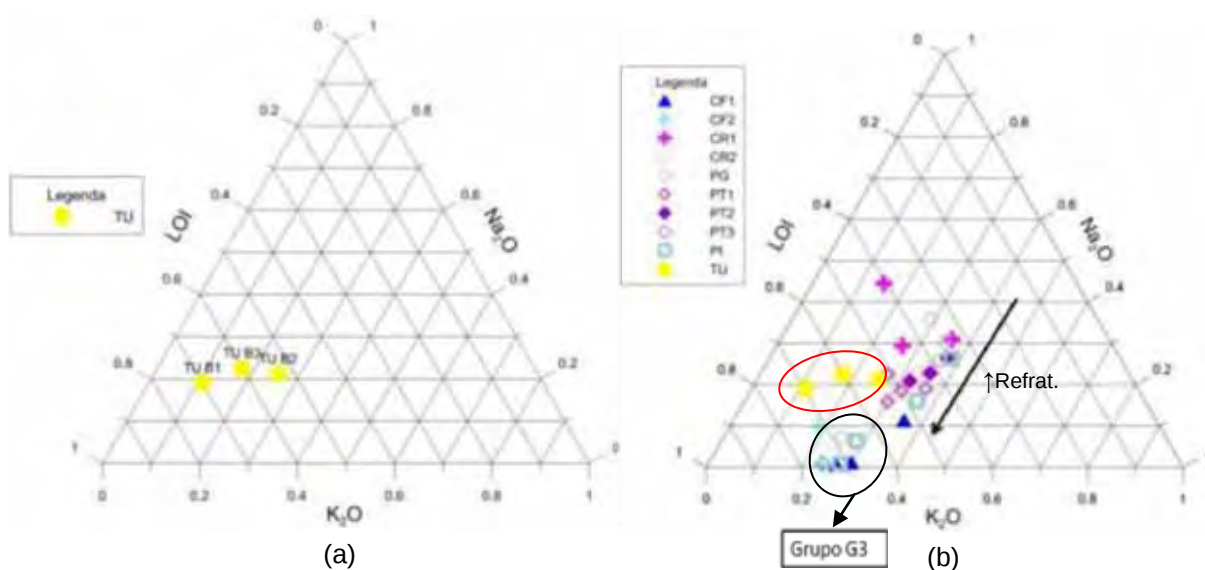


Figura 28: (a) Diagrama ternário (Na,K,LOI) da mina Tute (TU) e (b) Diagrama ternário de todas as minas amostradas.

Na Figura 28b, onde se encontram todas as amostras reunidas no gráfico Na₂O/K₂O/LOI, primeiramente uma concentração das argilas consideradas mais intemperizadas, assinaladas pelo círculo (representam o grupo G3 de consistência da Tabela 17), com baixo teor de sódio e alto LOI, percebe-se um alinhamento das amostras de acordo com os graus de alteração demonstrado por Roveri (2010), sendo que neste caso este alinhamento começa na região identificada e continua

para o centro, cujos argilominerais tendem a estar numa estrutura cristalina mais organizada, e por fim as argilas carbonáticas que se deslocam para o eixo *LOI*.

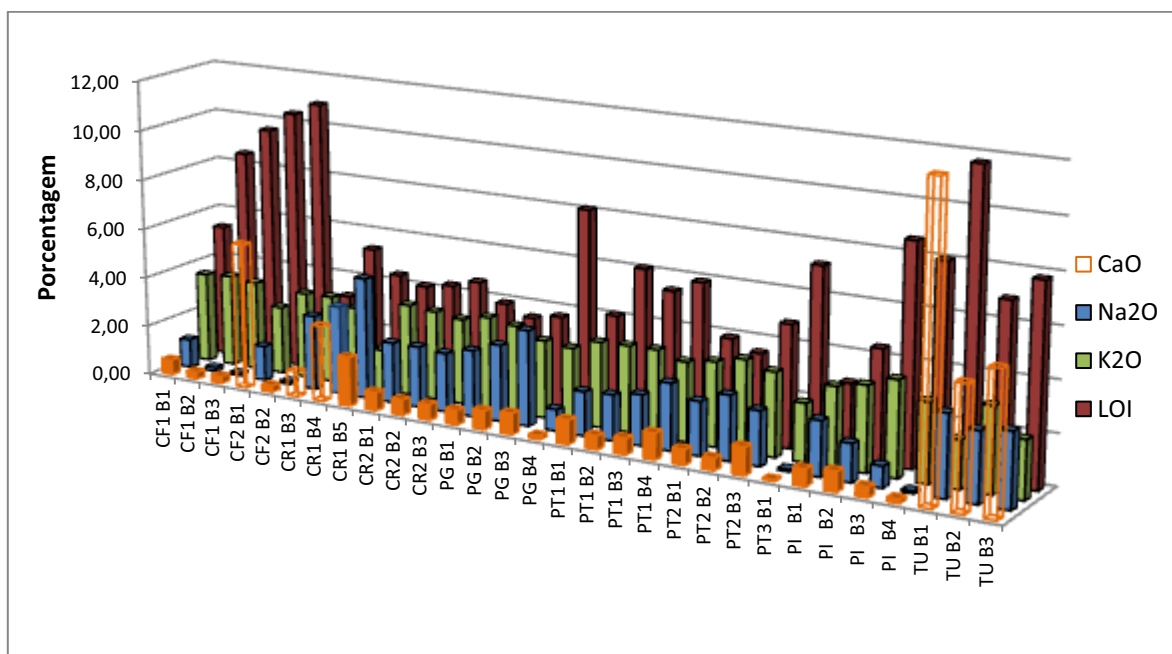


Figura 29: Gráfico com os teores de (Ca, Na, K e *LOI*) para as 30 amostras estudadas.

Os teores mais altos de perda ao fogo (*LOI*) estão associados à presença de carbonatos, amostras da mina Tute (TU) e Cristofoleti 2 (CF2), mas não é o caso das amostras da mina Cristofoleti 1 (CF1) que apresenta argilominerais interestratificados e PGB4 e PT3B1 que apresentam em suas mineralogias altos teores de caulinita, como pode ser visto nas análises mineralógicas.

Analisando outros óxidos de baixos teores na Tabela 10, como os de titânio, manganês e fósforo, podem estar associados a minerais detríticos e também restos fósseis. Os teores de manganês estão associados à presença de películas superficiais e os de óxido de fósforo à presença de *bone beds*. Neste caso, pouco contribuem para a modificação das propriedades cerâmicas, e também não interferem na qualidade como contaminação.

Como a maioria das amostras coletadas apresentam a cor de queima vermelha, uma análise interessante é o teor de Fe dentro das estruturas cristalinas, que é liberado durante a queima. Na Tabela 10, a variação do teor de ferro entre as amostras é pequena, sendo a média 5,2%, as amostras com valores mais baixos são as que apresentam alto teor de cálcio.

A presença de carbonatos de cálcio reduz a intensidade da cor vermelha para amostras com o mesmo teor de ferro (BARBA et al., 2002).

6.2. Análise Mineralógica

Na difração de raios X a determinação de minerais é possível sempre que estes estejam presentes em quantidades e cristalinidade que possibilitem gerar picos que se destacam do *background*, que para vários minerais é da ordem de 5% em volume na amostra, ou mais, no caso de baixa organização dos elementos que o compõe (grau de cristalinidade).

Nas figuras onde estão apresentados os difratogramas da amostra total das minas estudadas, cada figura representa uma mina e cada linha colorida uma bancada desta mina, exceto na Figura 42, onde estão as amostras da mina Partezani 2 (PT2) e Partezani 3 (PT3).

Foi utilizada a seguinte sequência de cores para identificação das bancadas, sendo da base para o topo da mina, a cor preta, vermelha, azul e verde.

Todos os gráficos das análises das frações finas, glicoladas e queimadas (GNQ) relativas às amostras tratadas encontram-se no Apêndice 3, a sequência de cores utilizada para esta análise foi, o azul para a amostra natural (fina), o verde para a fração fina glicolada e o vermelho para a fração fina queimada.

As siglas utilizadas para representar os minerais, em todos os difratogramas correspondem a: Qz = Quartzo; I = Illita; Ab = Albita; Cl = Clorita; Mo = Montmorillonita; K = Caulinita; Ca = Calcita; Hm = Hematita; Fd = Feldspato potássico; IE = Interestratificados, Cor = Corrensite e Mh = maghemita.

Verifica-se a predominância do argilomineral illita em todas as amostras, e em seguida, a clorita, observa-se através dos difratogramas GNQ a presença de montmorillonita, caulinita e argilominerais interestratificados (regulares e irregulares), clorita-montmorillonita e illita-montmorillonita.

Na Tabela 12 encontra-se um resumo dos principais minerais encontrados nas amostras em estudo.

Os argilominerais interestratificados (IE), classificados na Tabela 12, podem ser regulares ou irregulares, e podem ser formados a partir da alteração da illita, clorita e montmorillonita.

Estas alterações dos grupos de argilominerais, formação de illitas (di e trioctaédricas) e interestratificados foi analisada por Roveri (2010), onde pelas técnicas de microscopia eletrônica e análise química pôde observar e identificar estes minerais da Formação Corumbataí, assim como, a alteração nas bordas dos minerais, mostrando o grau de alteração supérgena do material.

As amostras que possuem a caulinita são aquelas que estão no estágio mais avançado de alteração intempérica, entre as amostras estudadas, e que podem ser relacionadas com as características químicas observadas nas Figuras 23 e 28b.

Tabela 12: Resumo dos principais minerais presentes nas minas estudadas.

Minerais	Quartzo	Illita	Albita	Clorita	Montmor.	Caulinita	Arg. IE.	Calcita	Maghemita	Hematita	Microclínio
Amostras											
CF1B1	XXX	XXX	X	X X			X			XX	
CF1B2	XXX	XXX	X	X	X		X			XX	X
CF1B3	XXX	XXX		X	X		XX			X	XX
CF2B1	XXX	XXX	XX	X	X		XX	XXX		X	X
CF2B2	XXX	XXX		X			XX	X		XX	X
CR1B3	XXX	XXX	X	X			X	X	X	X	
CR1B4	XXX	XXX	XX	X	X		X X	XX	XXX	XX	
CR1B5	XXX	X	XXX		X		XXX	X	X		
CR2B1	XXX	XXX	XX	X			X	X	X	X	
CR2B2	XXX	XXX	XX	X			X	X	X	X	
CR2B3	XXX	XXX	XX	X	X		X	X	X	XX	
PGB1	XXX	XXX	XX	X			X	X	X	X	
PGB2	XXX	XXX	XX	X	X		X	X	X	X	
PGB3	XXX	XXX	XXX	X	XX		XX	X	X	X	
PGB4	XXX	XXX	X			X	X	X		XX	
PT1B1	XXX	XXX	X	X				X	X	X	
PT1B2	XXX	XXX	X	X	X		X	X	X		
PT1B3	XXX	XXX	XX	X	XX		X X	X	X	X	
PT1B4	XXX	XXX	XX		XXX		X	X	X X	XX	
PT2B1	XXX	XXX	X	XX			X	X	X		
PT2B2	XXX	XXX	XX	XX			XX	X	X X	XX	
PT2B3	XXX	XXX	XX	X	X		XX	X	XX	XX	
PT3B1	XXX	XXX		X		X	X			XX	
PIB1	XXX	XXX	XX	X					X		
PIB2	XXX	XXX	XX	X					X		
PIB3	XXX	XXX	X	X	X					X	
PIB4	XXX	XXX		X	X	X				XX	
TUB1	XXX	X	XX	X	X		XXX	XXX	X	X	
TUB2	XXX	XXX	XX	X	X		XX	XXX	X	XX	
TUB3	XXX	XX	XXX	X	X		XX	XXX	XX	XX	

Os difratogramas de raios X das Figuras 30 e 31, apresentam a análise mineralógica das amostras totais da mina Cristofoleti, respectivamente CF1 e CF2, verificam-se variações nas concentrações de feldspatos, ocorrendo da base para o topo da mina, a diminuição do pico da albita (3,19 Å) e no mesmo sentido um pequeno aumento do pico do feldspato potássico (3,24 Å), este destaque ocorre porque o Fd possui um período de alteração mais longo que o da albita, e com a diminuição do pico da albita ele se torna mais visível.

Também é possível observar que na CF1B1 (linha preta) o pico da clorita é mais pronunciado em 14Å, enquanto que na amostra CF1B2 (linha vermelha) ele começa a se tornar uma banda e por fim na CF1B3 (linha azul) surge o pico da montmorillonita mais visível.

Picos grandes e bem definidos estão relacionados com a maior cristalinidade ou quantidade do mineral, enquanto que a banda sugere-se a presença de argilominerais interestratificados ou argilominerais em fase de desestruturação cristalina.

Em relação à curvatura das linhas dos difratogramas das Figuras 30 e 31, ocorre uma elevação máxima próxima do espaçamento de 7Å, sem definição de pico, só é possível uma análise mais detalhada através dos difratogramas GNQ da Figura 32, mas percebe-se a falta de cristalinidade nesta região.

Ainda na amostras CF1 (Figura 30) , observa-se uma pequena variação nos picos de hematita, mostrando uma diminuição destes picos no sentido da base para o topo da mina.

Na Figura 31, verifica-se uma mudança brusca no difratograma da CF2 em comparação com o da CF1, onde a amostra CF2B1 possui um teor de calcita elevado, semelhante às amostras da mina Tute (Figura 43) e um pico maior de albita.

Analisando a amostra CF2B2, que é uma argila que se mostra muito mais alterada pelo intemperismo que a CF2B1, camada da base da mina, os picos da calcita e da albita desaparecem, fazendo com que o pico do feldspato potássico se destaque.

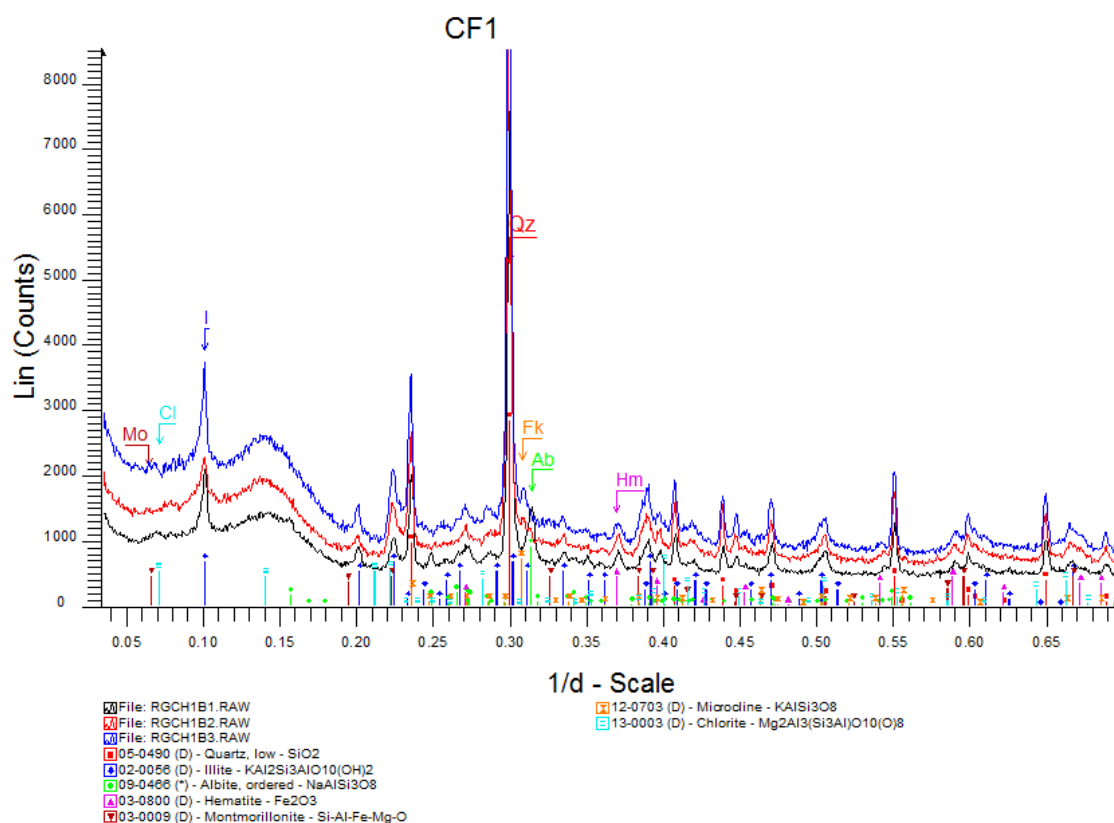


Figura 30: Difratoograma de raios X da amostra total da mina Cristofoleti 1 (CF1).

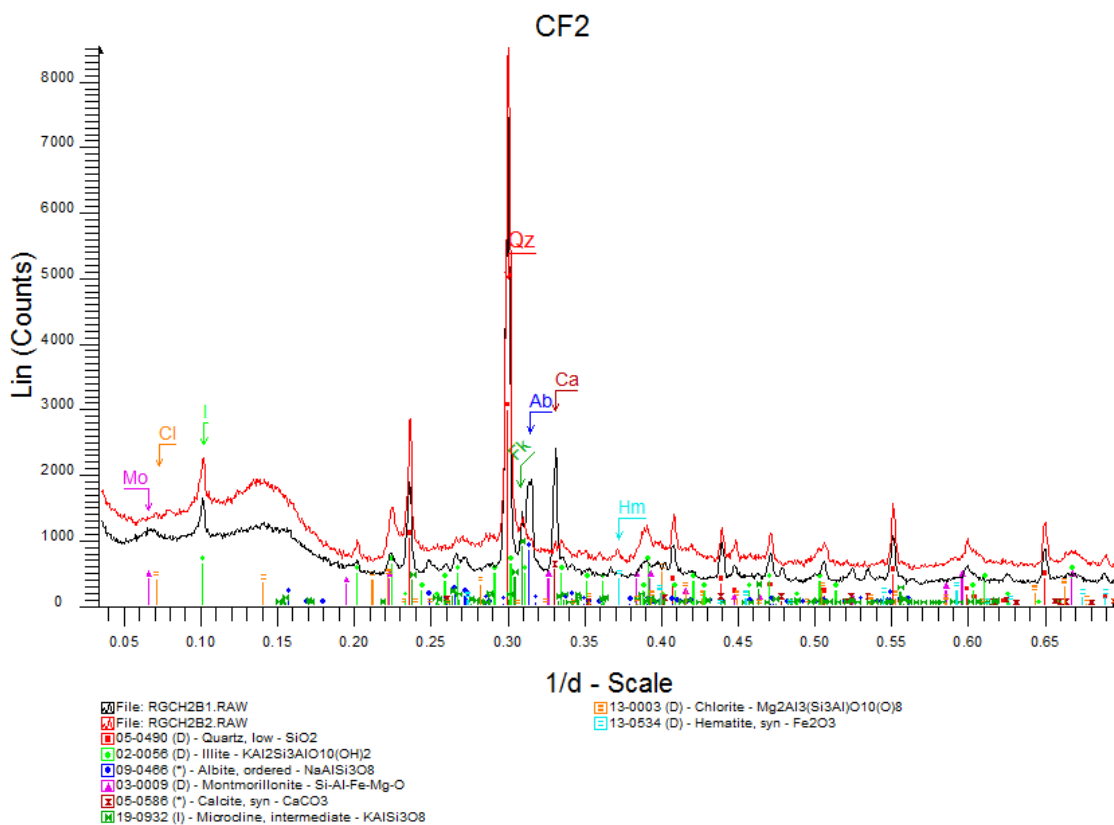


Figura 31: Difratoograma de raios X da amostra total da mina Cristofoleti 2 (CF2).

No difratograma GNQ da CF2B1 na Figura 32, a presença de argilominerais expansivos é mais marcante que a da CF2B2, onde possivelmente podem estar presentes os interestratificados clorita-montmorillonita e illita-montmorillonita. Na amostra CF2B2 o grau de alteração é muito alto, com difícil identificação de picos na região de 14Å, nota-se um deslocamento da fração queimada, com possível alteração da illita.

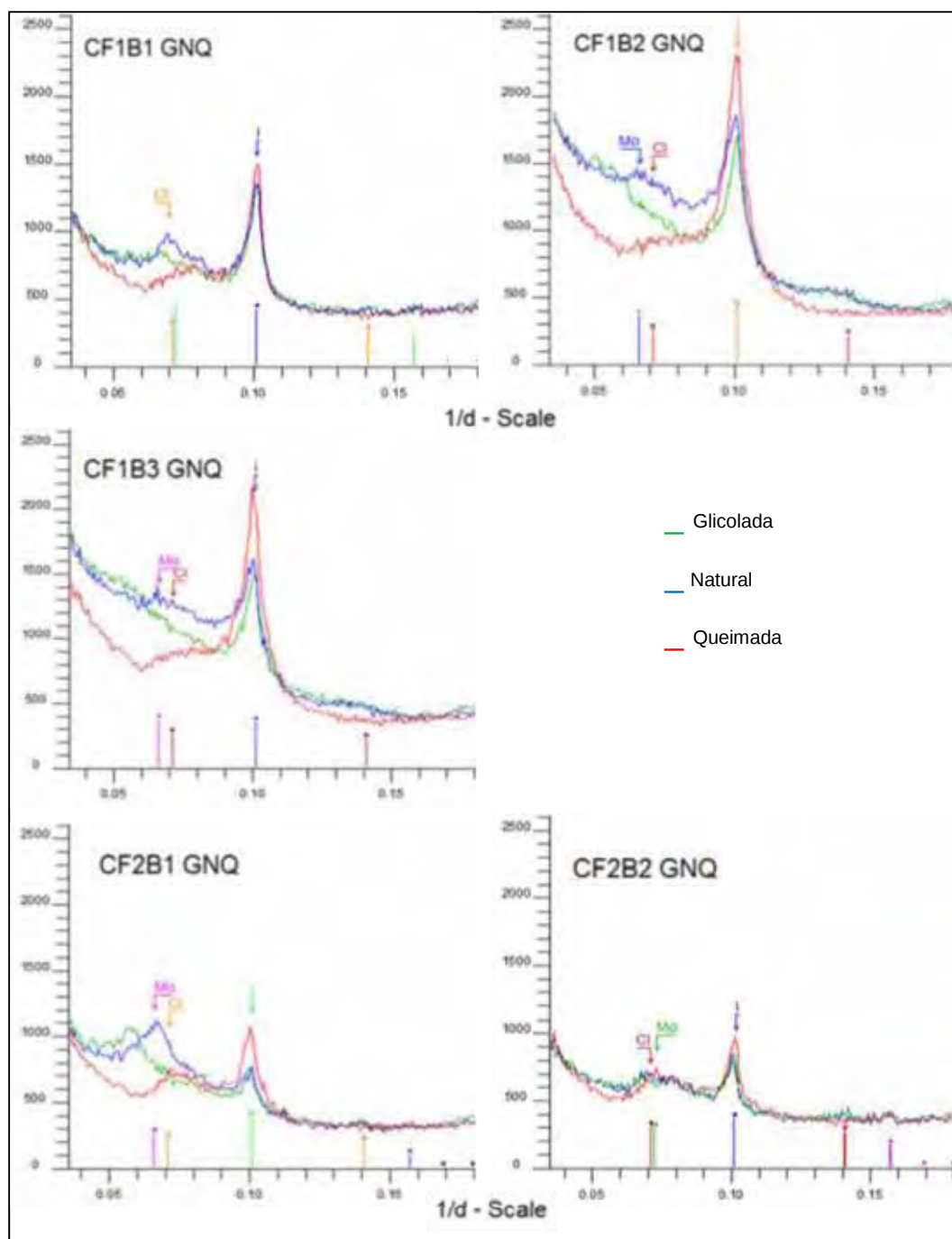


Figura 32: Difratograma de raios X das minas Cristofoleti CF1 e CF2, das amostras tratadas GNQ.

Nas análises das minas Cristofoleti, há um aumento das concentrações de argilominerais da base para o topo da mina com a diminuição dos teores dos minerais não-plásticos, os argilominerais mostram uma degradação no mesmo sentido, ocorrendo na base os minerais cloríticos, interestratificados (illita-montmorillonita), (clorita-montmorillonita), regulares e irregulares, até o aparecimento de argilominerais expansivos nos níveis superiores.

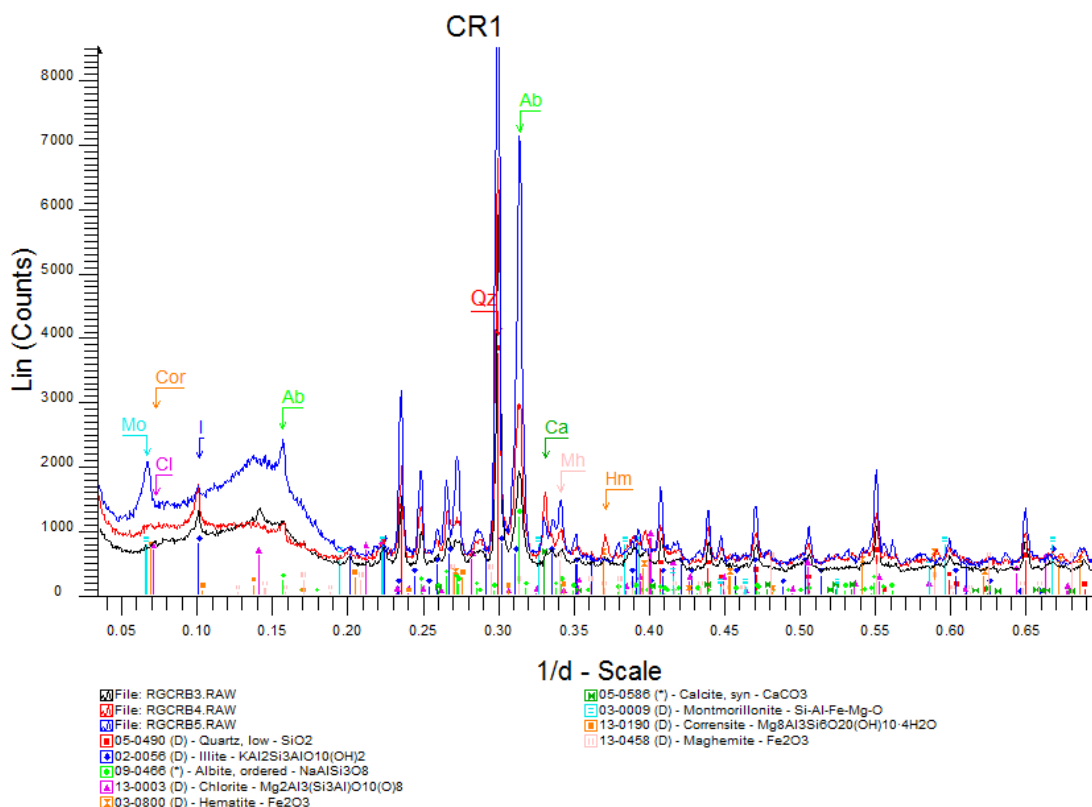


Figura 33: Difratoograma de raios X da amostra total da mina Cruzeiro 1 (CR1).

As amostras da mina Cruzeiro foram coletadas em duas frentes, nitidamente distintas, sendo que a CR1 inclui um estrato (CR1B5) bem diferenciado posicionado no topo da mina, como pode ser visto na Figura 33, ele é rico em albite e interestratificado regulares clorita-montmorillonita também chamado de corrensite (DEER et al., 1992), com pouco ferro apresentando a cor natural amarela, quimicamente ele se diferencia das camadas inferiores, pelo alto teor de sódio e baixo de potássio, a espessura desta camada varia de 10 a 15m.

A amostra CR1B5 apresenta os picos da corrensite de forma muito expressiva, como se observa na Figura 34, no difratograma das amostras tratadas GNQ, enquanto que o pico da illita é muito pequeno, sendo uma das exceções, entre as amostras analisadas.

Analisando-se a frente da mina Cruzeiro CR1, nota-se um aumento significativo no pico da albita no sentido da base para o topo da mina.

Nesta mina os principais minerais não-plásticos são o quartzo, albita e calcita, e secundariamente a hematita e maghemita.

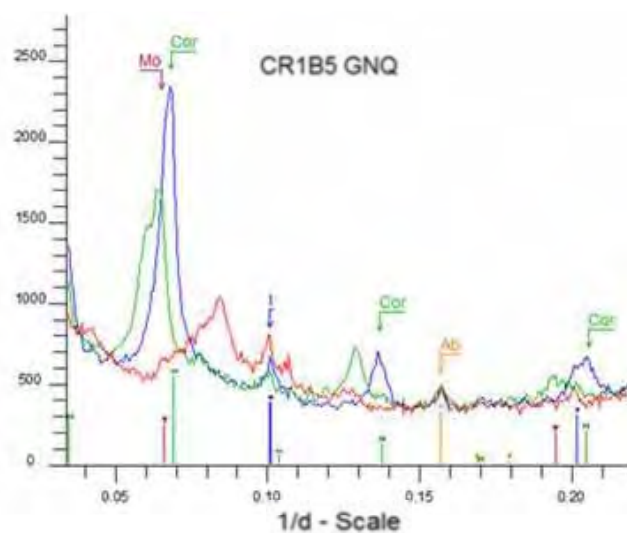


Figura 34: Difratograma de raios X das amostras tratadas CR1B5 da amostras tratada GNQ.

As outras amostras CR1B3 e CR1B4 da mina Cruzeiro, apresentam os mesmos minerais, mas com variações nos seus respectivos teores. Há um aumento do teor de calcita e hematita considerável da B3 para a B4. Estes carbonatos encontram-se mais disseminados na B3 e mais concentrados em veios na B4.

Analisando-se os argilominerais da CR1B3 e CR1B4 tem-se a illita, que se mostra bem estruturada com pico grande e bem definido em $10\text{\AA}$, na camada B3 o argilomineral clorita apresenta-se com picos em $14,2$ e $7,1\text{\AA}$, podendo estar associado a interestratificados illita-clorita, são picos estruturados, porém na fração queimada apresenta informação de alteração cristalina, com aumento em $14,2\text{\AA}$ e desaparecimento em $7,1\text{\AA}$.

Na camada superior CR1B4, aparecem os interestratificados regulares e irregulares clorita+montmorillonita com picos em $14\text{\AA}$, porém não há pico em $7\text{\AA}$.

No difratograma da Figura 36 que corresponde à frente de lavra denominada CR2 da mina Cruzeiro, verifica-se uma semelhança de sua mineralogia com a frente CR1, porém ocorre uma diminuição dos teores de albita e calcita quando

comparados à frente CR1. Na frente CR2 os carbonatos encontram-se mais disseminados na matriz argilosa em vez de estarem na forma de veios.

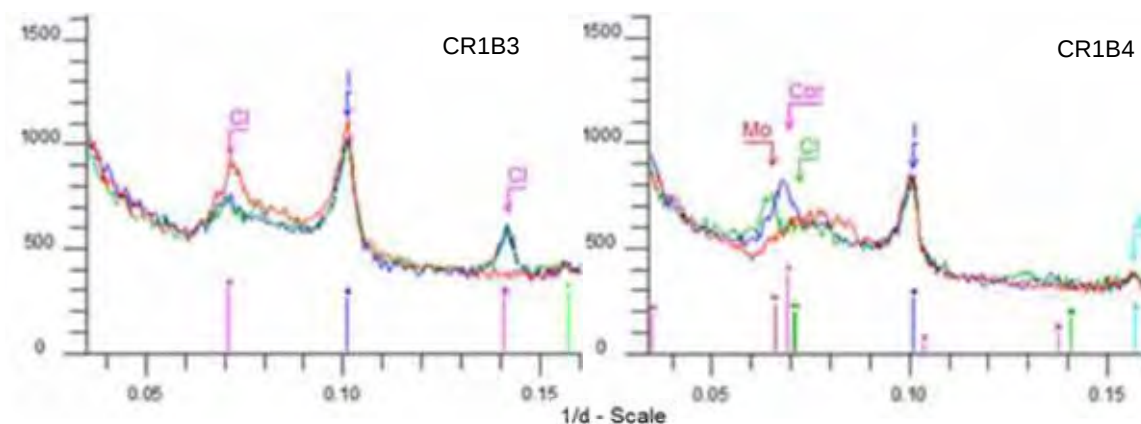


Figura 35: Difratoograma de raios X da CR1B3 e CR1B4 das amostras tratadas GNQ.

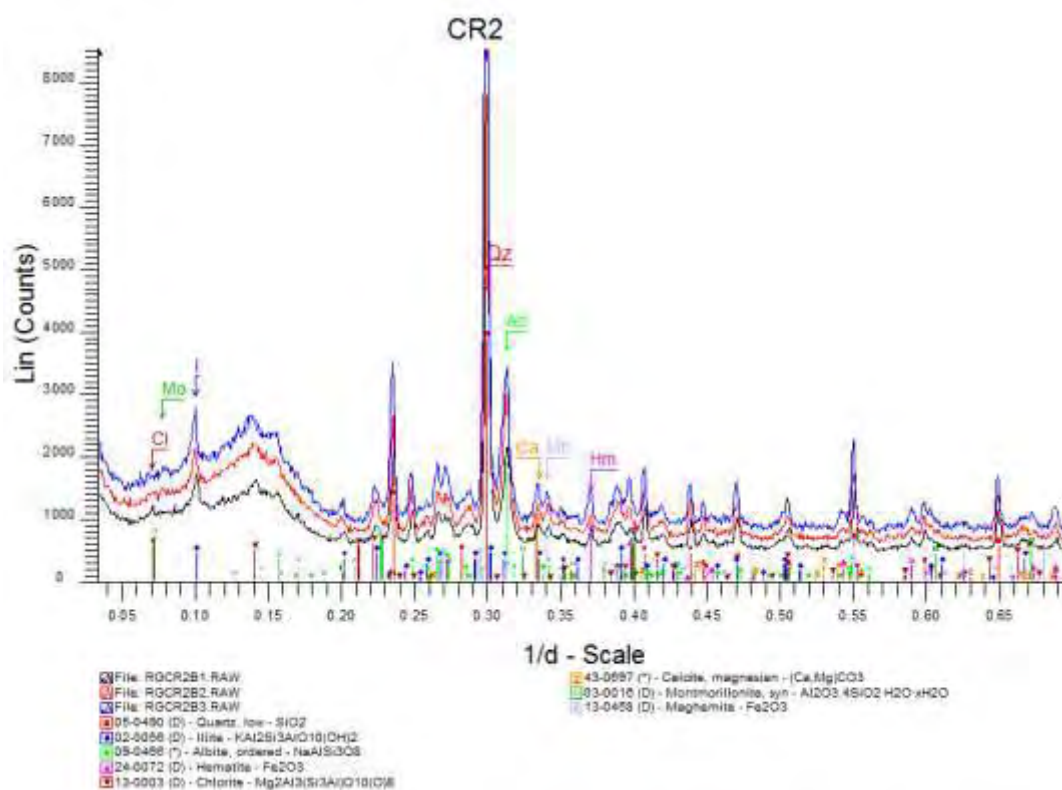


Figura 36: Difratoograma de raios X da amostra total da mina Cruzeiro 2 (CR2).

Analisando-se a fração argilosa, tem-se a presença da illita e subordinadamente a presença de interestratificados clorita-montmorillonita, sendo que na CR2B1 o pico da clorita tanto na amostra natural como na queimada se mostra mais definido, aumentando sua distorção para as camadas superiores.

Na Figura 37 encontra-se o difratograma da amostra total da mina Paganoti (PG) onde presença da albita é marcante nesta mina, assim como foi na mina

Cruzeiro, com um aumento dos picos da bancada B1 até a B3 na posição de 3,2 Å, e com uma queda acentuada na bancada B4, observa-se que esta bancada apresenta-se fortemente alterada por ação intempérica.

Esta mina possui teores de carbonatos inferiores aos da mina Cruzeiro, assim como, não possui tantos veios de calcita nas suas camadas superiores, a presença da hematita e maghemita é marcante nas bancadas inferiores e ocorre um aumento da hematita com diminuição da maghemita na bancada B4.

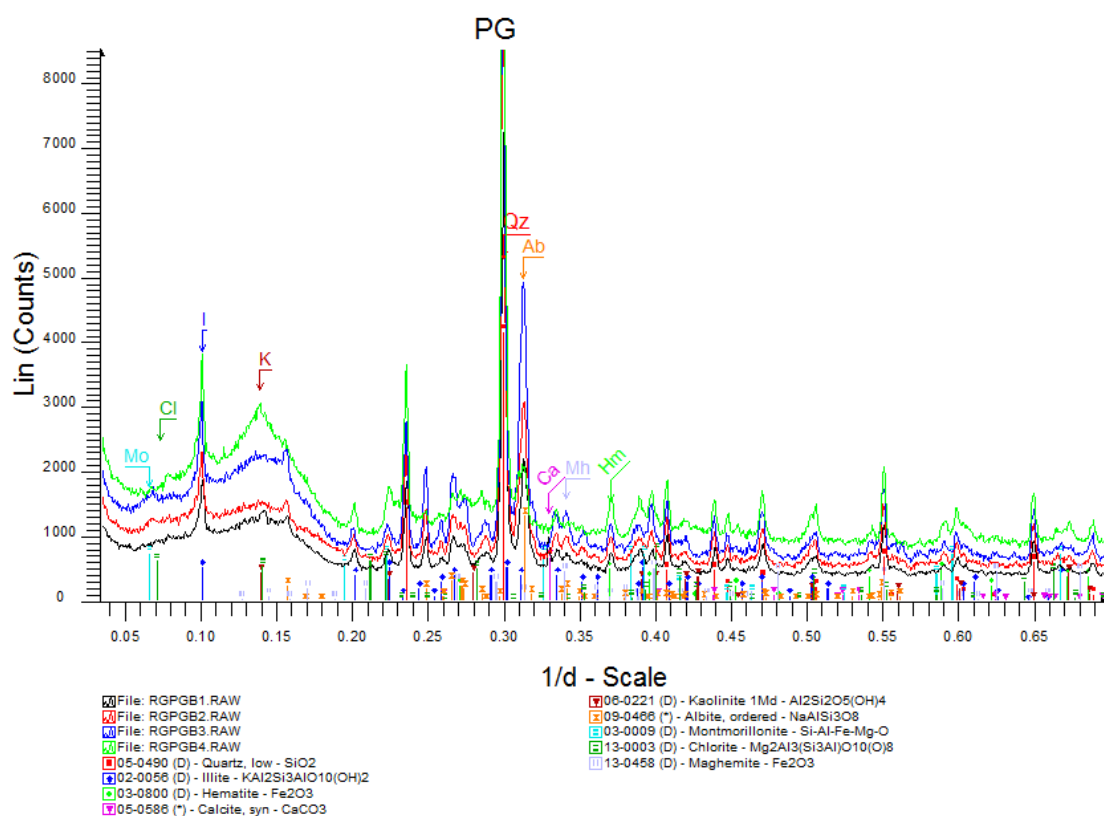


Figura 37: Difratograma de raios X da amostra total da mina Paganoti (PG).

Nos difratograma das Figuras 37 e 38 das amostras da mina Paganoti (PG), tem-se a illita como argilomineral principal com picos em 10Å bem definidos, ocorrendo uma pequena desestruturação na amostra PGB3, onde a fração queimada em 10Å sofre um aumento.

Observa-se um efeito marcante da alteração dos minerais no sentido da base para o topo desta mina, de tal forma que a amostra PGB1 é caracterizada por argilominerais interestratificados irregulares clorita-illita com baixa presença de minerais expansivos. Nas camadas PGB2 e PGB3, há um aumento da quantidade de minerais expansivos, mostrando uma maior definição na PGB3 do argilomineral

montmorillonita, e por último na camada PGB4 ocorre a caulinita com a desestruturação da montmorillonita.

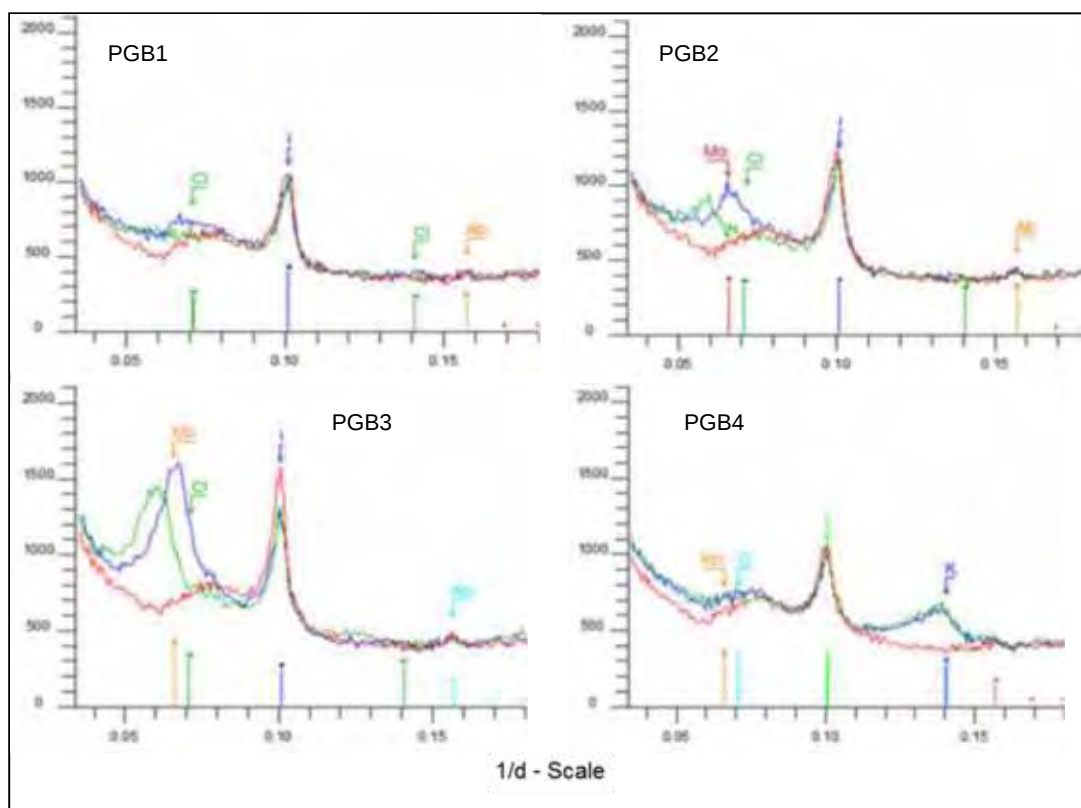


Figura 38: Difratomogramas de raios X da mina Paganoti das amostras tratadas GNQ.

Na Figura 39, no difratograma da mina Pieroni (PI), os principais minerais não-plásticos presentes são quartzo e albita, esta mina é muito rica em quartzo, sendo encontrado inclusive na forma de veios, em substituição aos veios de calcita até agora mencionados, nota-se a ausência da calcita.

Em relação aos picos em $3,2 \text{ \AA}$ da albita, o pico B2 é maior que B1, e maiores que os da bancada B3, enquanto que na bancada B4 tem-se um desaparecimento deste pico. Não houve um aumento contínuo da base para o topo dos picos de albita, embora ainda tenha permanecido uma queda acentuada na última camada (topo), fato que está ocorrendo nas camadas fortemente intemperizadas.

Nesta mina nota-se que o pico de hematita em $2,7 \text{ \AA}$ aparece na bancada B3 e aumenta na B4, isto se deve à insolubilidade dos óxidos de ferro 3 que se concentram, enquanto outros são mobilizados.

Nas camadas B1 e B2 percebe-se ausência da hematita e presença da maghemita, observações no campo mostram a presença do mineral pirita, que está

relacionado com as cores cinza-esverdeada desta argila, característica de ambientes redutores.

Em relação aos argilominerais, a illita é o mineral principal seguida pela clorita, argilominerais interestratificados, montmorillonita e caulinita.

Na Figura 39, a amostra da base PIB1 já apresenta um início de desestruturação dos picos de $14\text{\AA}$ da clorita e de $10\text{\AA}$ da illita, enquanto que na PIB2 estas características são muito mais pronunciadas, mostrando uma pequena diferença na PIB2 com um aumento de minerais interestratificados e de amorfos, verificado pelo aumento do *background* na região de 10 a $5\text{\AA}$.

Nas amostras PIB3 e PIB4, ocorre uma alteração brusca em relação às camadas inferiores com o aparecimento de minerais expansivos, como se observa na faixa de 10 a $14\text{\AA}$ (Figura 40).

Tem-se alterações semelhantes às das amostras da mina Paganoti PGB3 e PGB4, com formação de montmorillonita na PIB3 e caulinita na PIB4, porém os picos dos minerais expansivos da PIB3 estão menos definidos que da PGB3, enquanto que ocorre o inverso na PIB4, onde esta apresenta maior definição dos expansivos.

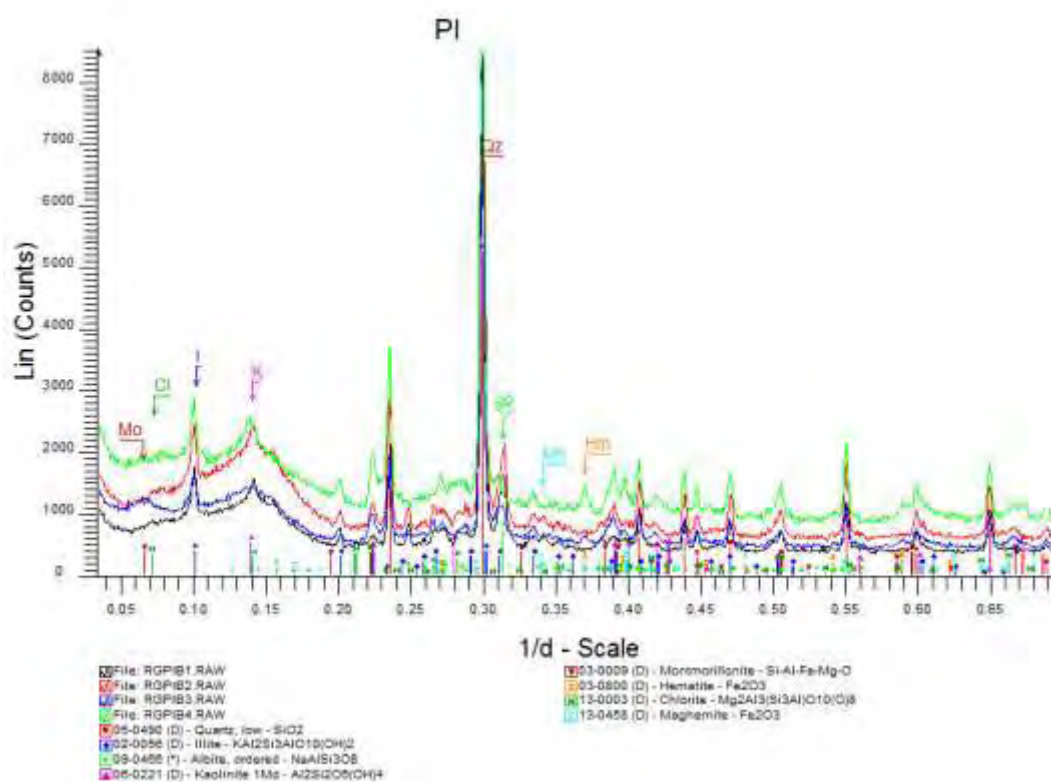


Figura 39: Difratoograma de raios X da amostra total da mina Pieroni (PI).

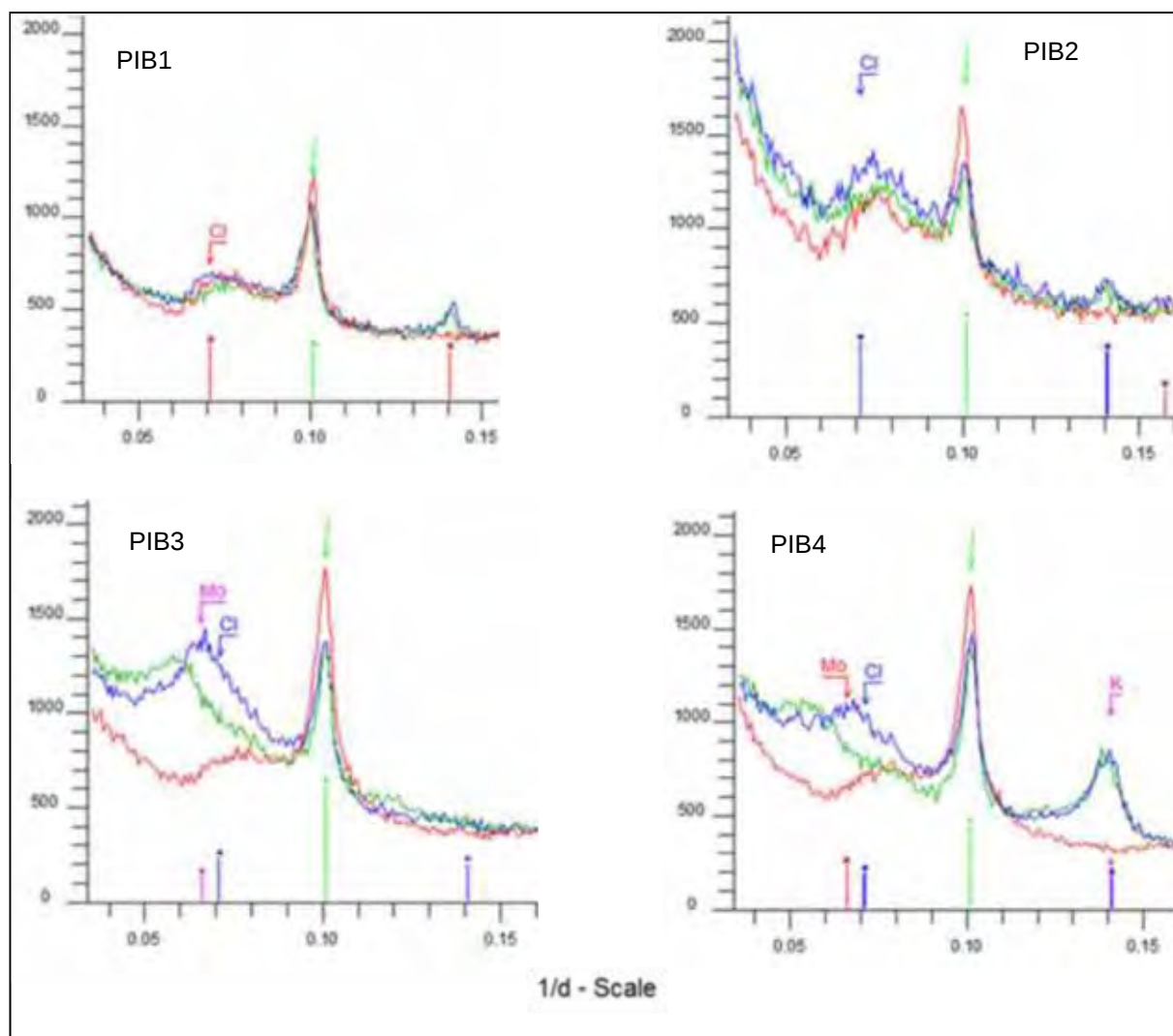


Figura 40: Difratomogramas de raios X da mina Pieroni das amostras tratadas GNQ.

Na Figura 40, a faixa que envolve os picos de $14\text{\AA}$, que se deslocam claramente quando glicolados, indicam uma forte presença de argilominerais estratificados irregulares com alto teor de expansivos.

Na Figura 41 encontra-se o difratograma da amostra total da mina Partezani 1 (PT1), novamente os principais minerais não-plásticos são o quartzo, seguida da albita, calcita em baixos teores.

As quantidades de albita são variadas, ocorrendo um aumento da concentração no topo, na bancada B4, de forma muito semelhante que a argila CR1B5 da mina Cruzeiro.

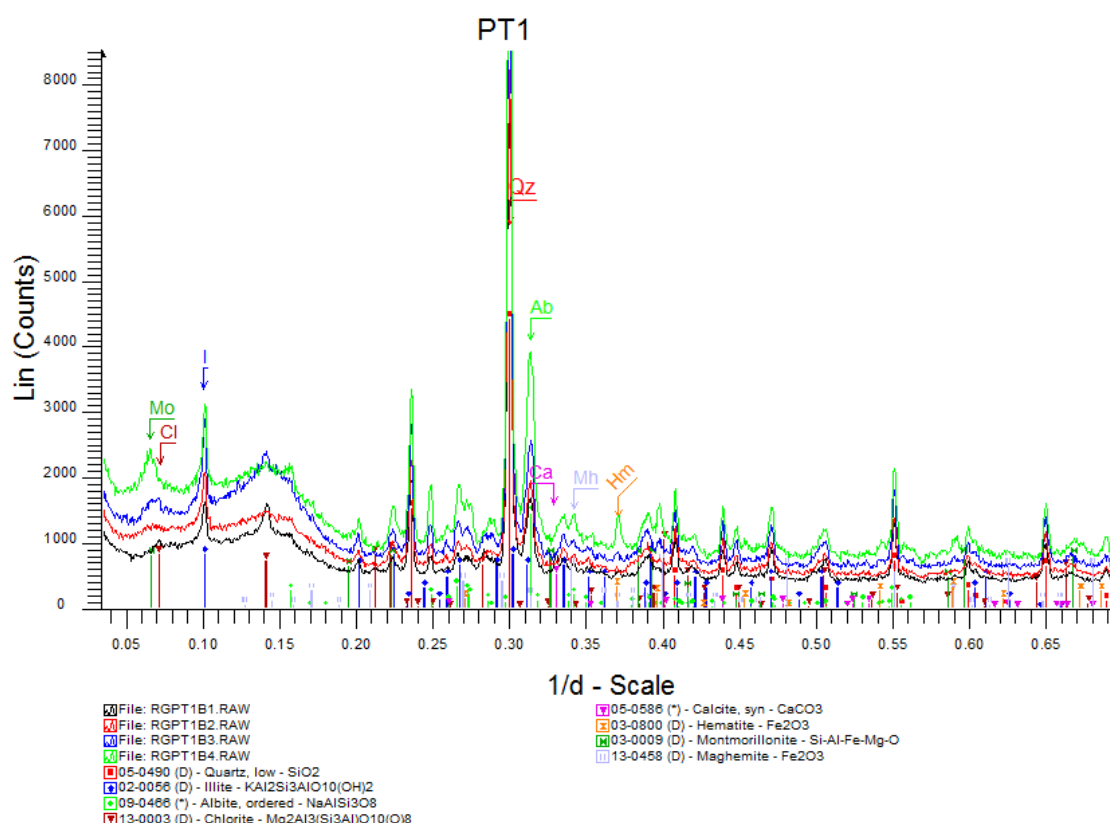


Figura 41: Difratograma de raios X da amostra total da mina Partezani 1 (PT1).

A presença de calcita é muito similar em todas as bancadas, sendo encontrado este mineral tanto disseminado na matriz argilosa como em veios. Tem-se a presença da hematita em todas as bancadas, porém com uma maior intensidade na camada do topo, neste caso já se diferenciando da camada CR1B5 citada anteriormente.

Em relação aos argilominerais, novamente ocorre a illita como argilomineral principal em todas as camadas, seguida da clorita na base da mina, que mostra um pouco desestruturada na fração fina queimada.

Em relação à desestruturação do argilomineral clorita, há uma semelhança entre PT1B1, PIB1, CR1B3 e PT2B1, com aumento do pico em 14Å e desaparecimento em 7Å na amostra queimada.

Na camada PT1B2 começam a surgir os interestratificados irregulares clorita-montmorillonita e a montmorillonita de forma mais acentuada que na PT1B1.

No caso da camada PT1B3 tem-se que os picos das amostras glicoladas dos minerais expansivos na região de 14Å estão mais acentuados que da bancada B2, e surge um pico mais definido na região de 7Å, mostrando uma maior estruturação

dos interestratificados clorita-montmorillonita. E na camada do topo PT1B4, apresenta uma boa estruturação da montmorillonita em 14Å.

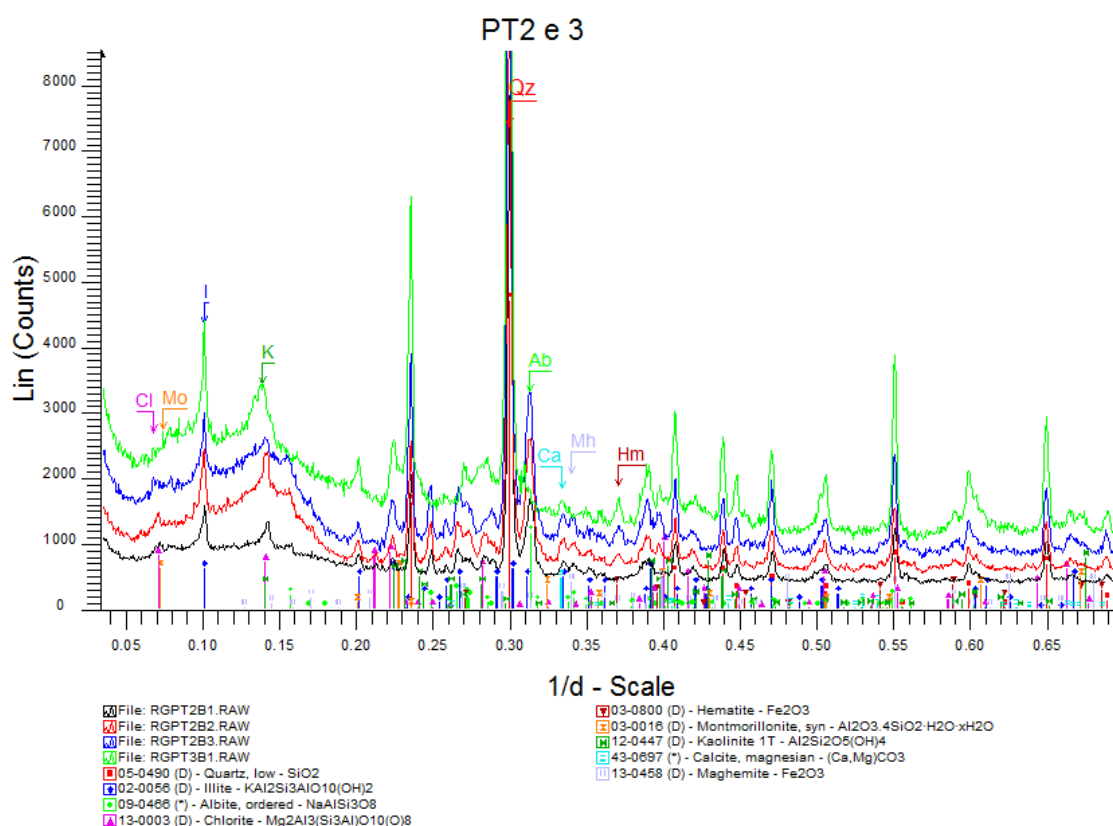


Figura 42: Difratoograma de Raios X da amostra total da mina Partezani 2 e 3 (PT2 e PT3)

Na Figura 42, analisando as amostras da mina Partezani 2 (PT2), nota-se uma similaridade muito grande deste perfil formado pelas bancadas (B1, B2 e B3) com as respectivas bancadas da mina PT1, em relação aos principais minerais não-plásticos analisados, quartzo, albite, calcita e hematita. Exceto pela ausência do pico de hematita na PT2B1 que seria neste caso correspondente à bancada PT1B2.

No caso da presença da calcita nas bancadas PT2B2 e B3 nota-se que predomina a formação de veios que cortam as bancadas em várias posições, sendo o sentido vertical mais comum.

Os picos marcantes de hematita e maghemita das bancadas B2 e B3, podem estar relacionados com os nódulos de hematita frequentemente encontrados nestas bancadas, na análise química tem-se que este elemento está em maior quantidade.

A illita apresenta-se como argilomineral principal, verifica-se a presença da clorita nas bancadas B1 e B2, sendo que há uma pequena desestruturação na B2 e um pouco mais pronunciada na B1, também pode estar aparecendo interestratificados illita-clorita.

Na amostra PT2B3 é mais marcante a irregularidade, mostrando uma tendência ao aparecimento de minerais expansivos, do tipo da montmorillonita.

Em relação à amostra PT3, que está no difratograma da Figura 42, linha verde, corresponde a outra mina Partezani, mas que está localizada na parte superior da topografia das amostras coletadas na área Partezani, onde se percebe uma mudança brusca de mineralogia.

Com características muito singulares, possui alto teor de quartzo e ausência da albita. Os teores de hematita são semelhantes aos encontrados nos topos destas minas.

Em relação aos argilominerais, predominam a illita e a caulinita, seguida pela clorita e interestratificados illita-clorita, não há presença de argilominerais expansivos.

Esta amostra não apresenta picos de albita e feldspatos, é reconhecida por ser uma material muito alterado por ação intempérica, de cor roxo claro e plástico. Assim como a amostra CR1B5, é muito diferente do contexto geral das amostras da Formação Corumbataí, mas diferentemente da CR1B5, o pico da illita é muito pronunciado.

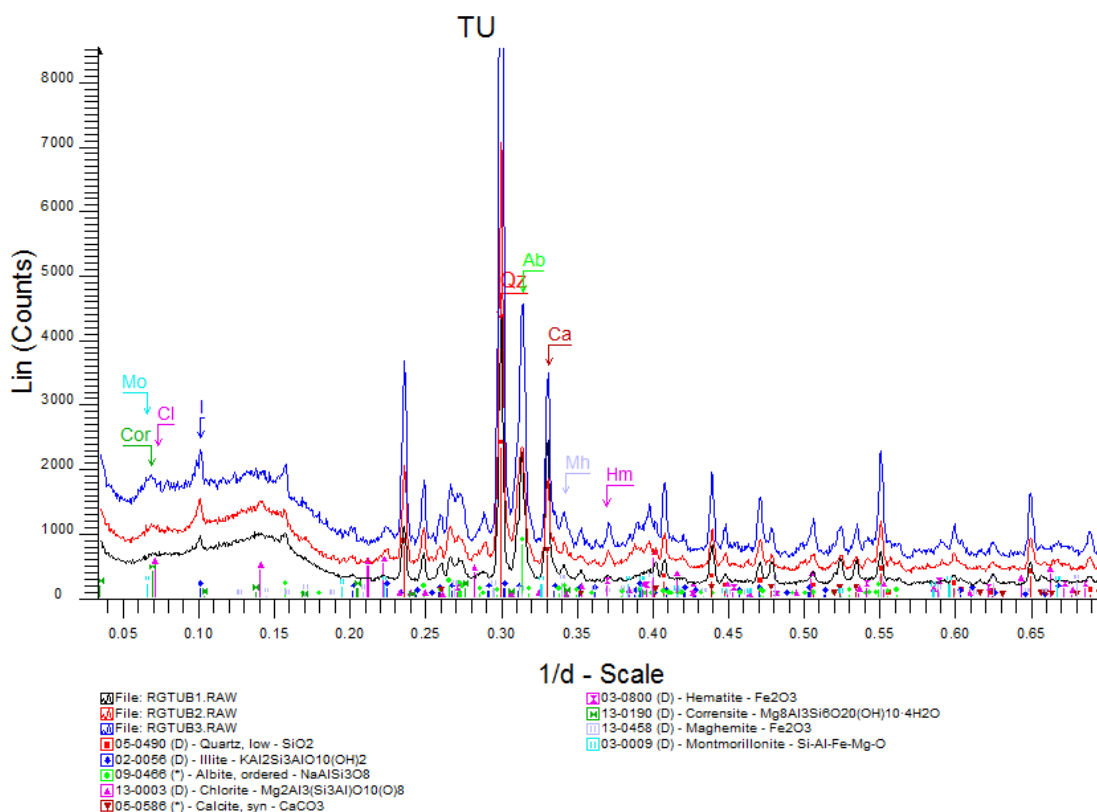


Figura 43: Difratograma de raios X da amostra total da mina Tute (TU).

O difratograma da Figura 43 da mina Tute (TU), mostra que é a mina com maior teor de calcita entre as amostras estudadas, como pode ser confirmado na análise química na Tabela 10 pelo alto teor de cálcio.

A calcita encontra-se mais disseminada na base (B1) da mina e forma veios no topo da mina (B3).

Também é muito expressiva a presença do mineral albita em todas as camadas e ocorre um aumento da hematita e da maghemita, da base para o topo da mina.

Na amostra do topo TUB3, verifica-se uma maior concentração de albita e quartzo, enquanto que o teor de calcita é mais alto na base B1.

O nível mais illítico é o correspondente à bancada B2, embora a illita esteja presente em todas as camadas, o argilomineral predominante na B1 é o interestratificado regular clorita-montmorillonita ou corrensita, cujo pico está muito bem definido, sendo que há uma diminuição da porcentagem deste mineral no sentido da base para o topo.

Nas camadas B2 e B3 começa uma destruturação destes argilominerais interestratificados, desaparecendo o pico em $7\text{\AA}$, e aparecendo o pico de montmorillonita próximo ao da corrensita em $14\text{\AA}$ na B3.

6.3. Distribuição de Tamanho de Partícula

6.3.1 Análise granulométrica por difração a laser

Para o ensaio de análise granulométrica por difração a laser das amostras moídas via seca, houve a necessidade de se fazer um peneiramento das amostras na malha 45 ABNT de abertura 0,35mm para evitar um espalhamento muito alto no espectro de difração, que ocasiona erros de leitura devido a poucas partículas muito grossas, assim como erros decorrentes da obstrução das vias de bombeamento da dispersão.

Nas curvas das Figuras 44, 45, 46, 47 e 48, encontram-se a distribuição granulométrica das amostras moídas via seca, onde ocorre um comportamento multimodal, o que possibilita a distinção de certas faixas granulométricas. Este tipo de moagem teve como objetivo, a aproximação do método de laboratório com o processo de moagem industrial utilizado no pólo de Santa Gertrudes.

A maior concentração de material está na faixa granulométrica entre 10 e 105 μm , com um valor médio de 47,1%, significa que em termos de classificação de tamanho encontra-se entre silte fino (8-16 μm) e areia muito fina (62-125 μm). Em seguida a faixa granulométrica entre 1 e 10 μm , com o valor de 32,2%, correspondendo à classificação entre argila (<4 μm) e silte muito fino (4-8 μm). Na sequência em menores quantidades na faixa entre 105 e 1096 μm , que vai de areia muito fina até areia grossa, o valor de 16,5% e finalmente na faixa entre 0,01 e 1 μm o valor de 4,1%, (esta classificação granulométrica está baseada na escala granulométrica de Wentworth).

Considerando a faixa granulométrica entre (10-105 μm), observa-se nitidamente um aumento da porcentagem retida para a maioria das amostras no sentido da base para o topo da mina, fato que pode estar relacionado com o intemperismo das camadas do topo estratigráfico de certas minas. Enquanto aumenta o valor na faixa entre (10-105 μm), diminui o valor na faixa entre (105-1096 μm), exceto em TUB2, onde há um aumento entre (1-10 μm)

Isto mostra a facilidade de moagem, com moinhos de martelos utilizados pelo processo via seca do PCSG, das camadas superiores (alteradas) em relação às camadas da base das minas, desde que não haja grandes mudanças mineralógicas

como é o caso da bancada CR1B5 (topo), que possui características muito distintas das camadas inferiores e da amostra PT3B1.

Este estudo reflete muito bem o rendimento da moagem nos processos industriais, onde se verifica maior rendimento quando se aumenta a porcentagem de argilas moles (alteradas, com altos teores de illitas e baixo de carbonatos) na composição da massa, desconsiderando grandes variações na umidade das argilas.

Na Figura 44a, tem-se uma distribuição granulométrica mais aberta da amostra CF1B1 da mina Cristofoleti 1, que mostra ser um material com partículas mais grossas que das camadas superiores B2 e B3, este fato está relacionado com a dificuldade de moagem desta amostra, ou seja, é um material mais coeso e compacto que as amostras das camadas superiores. No caso desta mina, CF1, não há presença de carbonatos.

Na Figura 44b tem-se a distribuição granulométrica da amostra CF2B1 que, neste caso, apresenta grande teor de carbonato disseminado na matriz, aumentando a resistência à moagem, neste caso vemos que esta amostra possui mais partículas grossas que a amostra CF1B1.

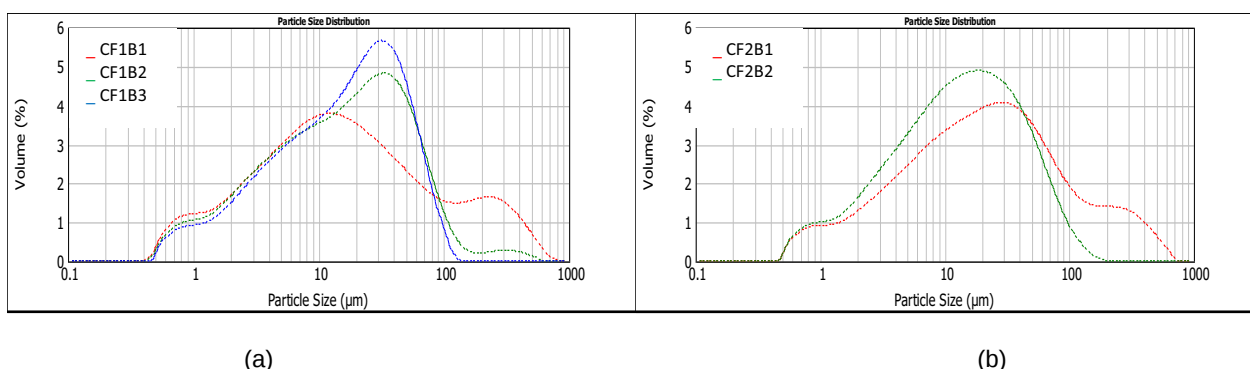


Figura 44: Distribuição granulométrica (moagem via seca), (a) mina Cristofoleti 1 (CF1) e (b) mina Cristofoleti 2 (CF2), por difração a laser.

É importante lembrar que na moagem via seca a umidade e a plasticidade interferem na distribuição granulométrica.

No caso das amostras CF1 houve uma coerência muito grande, com aumento da quantidade de finos da base para o topo, sendo que esta mina é constituída por rochas mais moles que das outras minas estudadas.

Nota-se um comportamento multimodal para as argilas que possuem uma distribuição granulométrica mais aberta, mais duras de moer, em relação às argilas moles ou mais plásticas. Uma das razões para essa diferença no modelo destas

curvas se deve ao tipo de moagem utilizado, no caso, através de moinhos de martelos.

Analisando as amostras da mina Cruzeiro (CR1 e CR2), na Figura 45, tem-se um comportamento muito semelhante das amostras CR1 B3 e B4, sendo que a B4 possui uma quantidade de finos um pouco maior que a B3, e uma mudança brusca para a amostra CR1B5, que possui uma faixa bem estreita em torno de 50 μm .

Como já comentado, esta bancada possui uma diferença muito grande em sua mineralogia (quartzo e albita) em relação às amostras estudadas, ela possui alto teor de partículas classificadas como areia muito fina, porém, a maior parte de sua distribuição de tamanho encontra-se na escala silte.

Analisando as amostras da mina Cruzeiro 2 (CR2), elas são muito semelhantes às amostras CR1 B3 e B4, porém um pouco mais finas e o teor de finos aumenta da base para o topo.

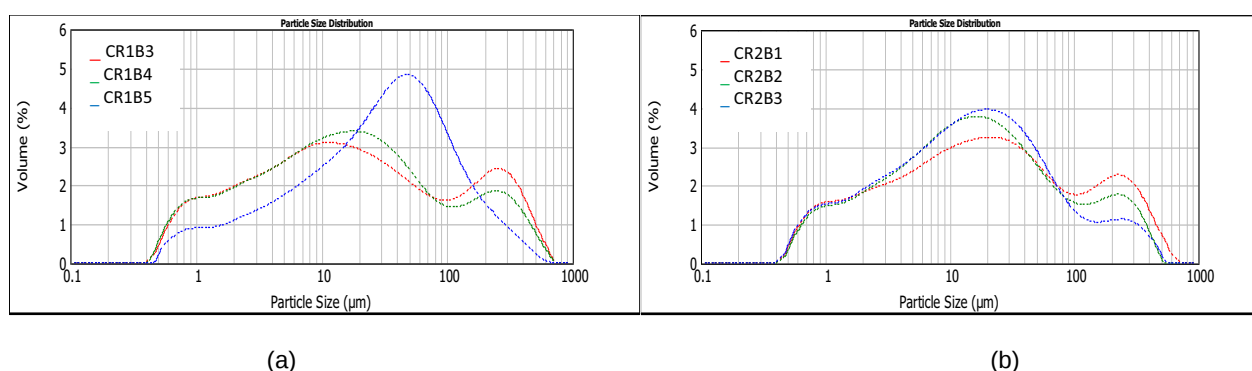


Figura 45: Distribuição granulométrica (moagem via seca) da mina Cruzeiro, (a) frente CR1 e (b) frente CR2, por difração a laser.

Na Figura 46a encontra-se a distribuição granulométrica da mina Paganoti (PG) e na Figura 46b da mina Pieroni (PI), há um aumento de material fino das camadas da base para as camadas do topo da mina, sendo interessante observar que as amostras PG B2 e B3 são muito semelhantes, assim como a PI B1 e B2. Isto mostra grupos de estratos com mesma característica de coesão em posições estratigráficas distintas, o que causa uma certa confusão no uso destas matérias-primas, pelas técnicas de exploração adotada no PCSG, que após a moagem apresentam comportamentos diferentes do esperado.

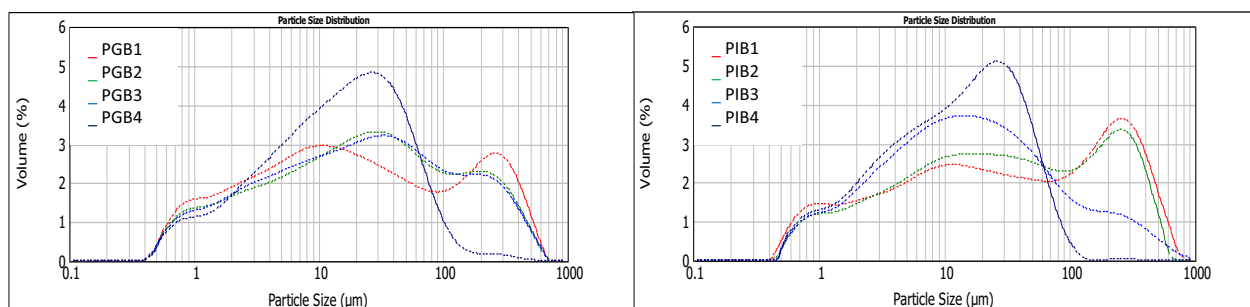
Comparando-se as amostra PGB4 e PIB4, há uma semelhança grande em suas curvas granulométricas, ocorre um destaque em torno de 20 μm , embora estas minas se encontrem em localizações bem distintas. Que pode ser visto, também nas

amostras CF1B3 e PT3B1. Todas estas amostras são consideradas muito plásticas e com comportamento de material alterado pelo intemperismo.

Na Figura 47, encontram-se a distribuição granulométrica das minas Partezani (PT1, PT2 e PT3). Observa-se que as amostras destas minas, exceto a PT3B1, apresentam comportamento multimodal, mostrando que mesmo as camadas do topo possuem uma certa resistência à moagem nos moinhos de martelos, a amostra PT1B4, destaca-se pelo seu teor de albita.

A mina PT2 possui uma concentração maior de carbonatos, na base mais disseminado e no topo em veios, o que pode explicar a presença de maior quantidade de partículas grossas, na faixa de (10-105 μm).

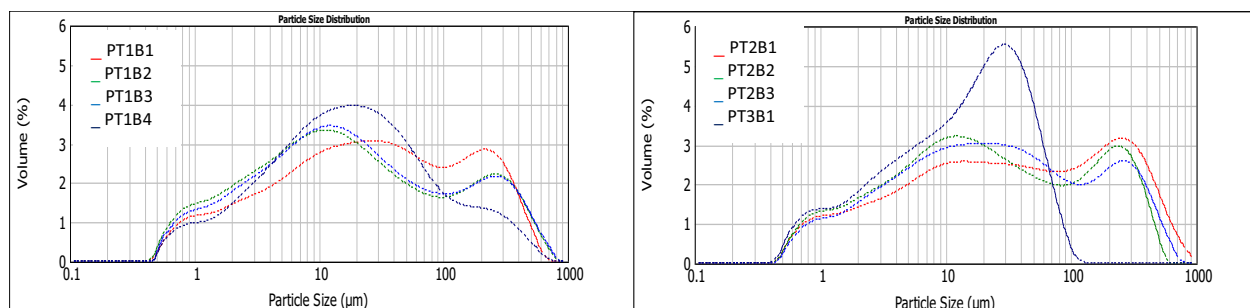
Em relação à amostra PT3B1, como já foi comentado, por se encontrar em um estado de alteração muito alto, ela tem uma distribuição granulométrica estreita, iniciando em 100 μm , ou seja, muito fina quando comparada com as outras amostras.



(a)

(b)

Figura 46: Distribuição granulométrica (moagem via seca) das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI), (a) mina PG e (b) mina PI, por difração a laser



(a)

(b)

Figura 47: Distribuição granulométrica (moagem via seca) das minas Partezani, (a) mina PT1 e (b) minas PT2 e PT3, por difração a laser

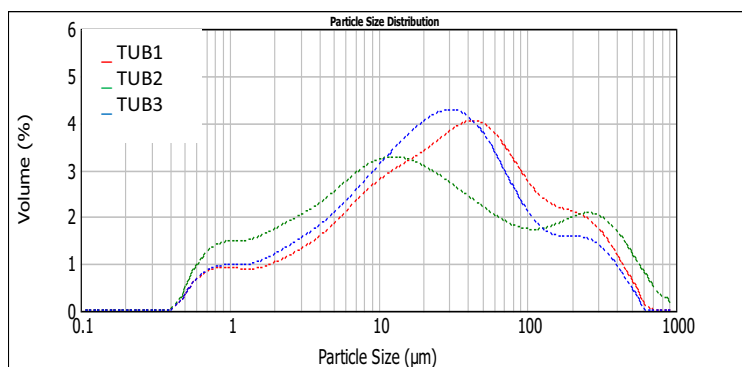


Figura 48: Distribuição granulométrica (moagem via seca) da mina Tute (TU), por difração a laser

A distribuição granulométrica da mina Tute (TU), Figura 48, por ser uma mina com alto teor de calcita e albita mostra uma curva aberta e multimodal. Nota-se que a bancada intermediária B2 possui maior facilidade de moagem, produzindo maior quantidade de finos do que a B3, que apresenta maior teor de minerais não-plásticos como calcita e albita.

A Tabela 13 permite uma comparação numérica através do agrupamento em faixas granulométricas de acordo com as distribuições multimodais apresentadas nos gráficos das Figuras 44 a 48.

Tabela 13: Resumo da distribuição de partículas por difração a laser em % vol, para amostras moídas via seca.

Tamanho (µm)	CF1 B1	CF1 B2	CF1 B3	CF2 B1	CF2 B2	CR1 B3	CR1 B4	CR1 B5	CR2 B1	CR2 B2	CR2 B3	PG B1	PG B2	PG B3	PG B4
0,01 - 1,0	4,2	3,5	3,0	3,1	3,2	5,4	5,7	3,0	5,1	4,7	5,2	5,1	4,5	4,3	3,9
1,0 - 10,0	36,1	34,9	33,3	29,3	38,1	35,3	35,2	22,5	32,5	35,3	35,8	34,0	29,2	30,4	35,7
10,0 - 105,0	43,9	58,0	63,3	53,2	57,3	37,8	42,1	59,3	42,5	45,7	48,8	36,6	45,0	44,6	57,8
105,0 - 1096,5	15,8	3,6	0,4	14,5	1,3	21,6	17,0	15,3	19,9	14,4	10,3	24,4	21,3	20,7	2,6
Tamanho (µm)	PT1 B1	PT1 B2	PT1 B3	PT1 B4	PT2 B1	PT2 B2	PT2 B3	PT3 B1	PI B1	PI B2	PI B3	PI B4	TU B1	TU B2	TU B3
0,01 - 1,0	3,5	4,6	4,0	3,2	3,8	4,1	3,4	4,8	5,1	3,8	3,8	4,1	3,4	5,2	3,5
1,0 - 10,0	27,6	35,8	34,4	32,8	26,2	32,0	30,1	35,6	27,7	27,6	36,5	39,3	23,2	33,3	26,2
10,0 - 105,0	43,7	38,2	40,2	50,8	38,0	39,8	42,5	59,5	34,2	39,7	46,9	56,1	53,4	40,1	55,2
105,0 - 1096,5	25,2	21,3	21,4	13,3	31,7	24,2	23,9	0,2	33,1	29,0	12,8	0,5	20,0	21,6	15,0

Para se obter um conhecimento da distribuição de tamanho de partículas na condição de moagem mais fina, foram feitas novas medições por difração a laser, porém com as amostras moídas via úmida. Assim como nas medições das amostras moídas via seca, o material também foi peneirado em malha 45 ABNT de abertura 0,35mm.

Nas análises granulométricas das amostras moídas via úmida tem-se uma mudança de comportamento de multimodal para normal com boa simetria, porém nas amostras PT1, PT2 e TU, observa-se um pequeno pico na faixa de 100 a 200 μm , confirmando a presença marcante dos picos na mesma faixa para as amostras moídas via seca, portanto estas amostras por possuírem maior quantidade de minerais duros (quartzo, albita) em escala granulométrica mais grossas são mais difíceis de serem moídos.

Para as amostras moídas por via úmida verifica-se o estreitamento da curva granulométrica, em função da maior desagregação dos grãos, tanto pela ação mecânica quanto pela ação eletrostática e estérica impulsionada pelos defloculantes adicionados na barbotina. Assim, há um aumento do teor de finos em todas as amostras, aproximando-se do estado natural dos argilominerais contidos nestas amostras.

Nas amostras das minas Cristofoleti (CF1 e CF2), ocorre a mesma tendência de aumento de finos nas camadas do topo (CF1B3 e CF2B2), porém, de forma mais sutil e diferentemente da moagem a seco as curvas estão se sobrepondo, o que indica que as frações de aglomerados de argilominerais possuem o mesmo tamanho mediante a moagem à umido, tendo sua média em torno de 4 a 5 μm .

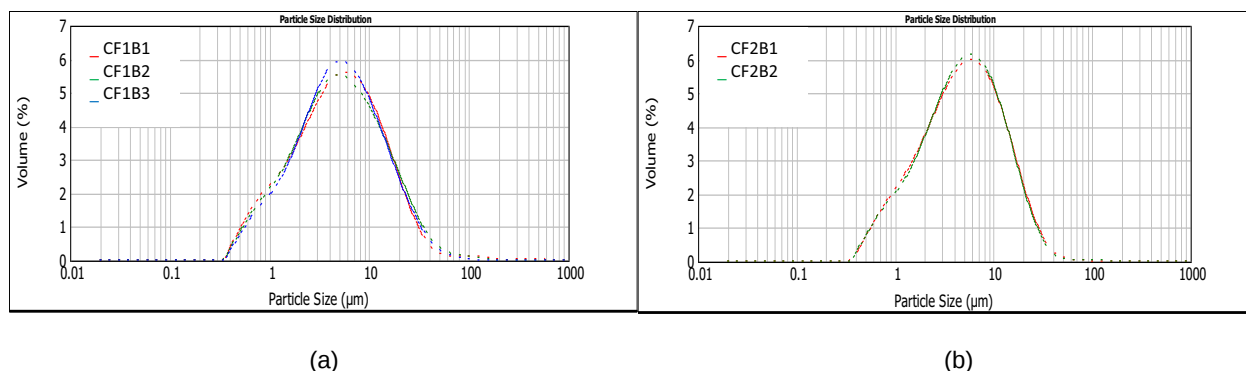


Figura 49: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Cristofoleti, (a) mina CF1 e (b) mina CF2, por difração a laser

Analisando-se as amostras da mina Cruzeiro (CR1 e CR2), Figura 50, nota-se a tendência da amostra CR1B5 a ter um deslocamento de sua curva na direção das partículas grossas em relação as amostras da mesma frente, porém, comparando-se com a mesma amostra moída via seca, houve uma redução grande na sua granulometria, enquanto que as amostras CR1B3 e B4 apresentam grande semelhança.

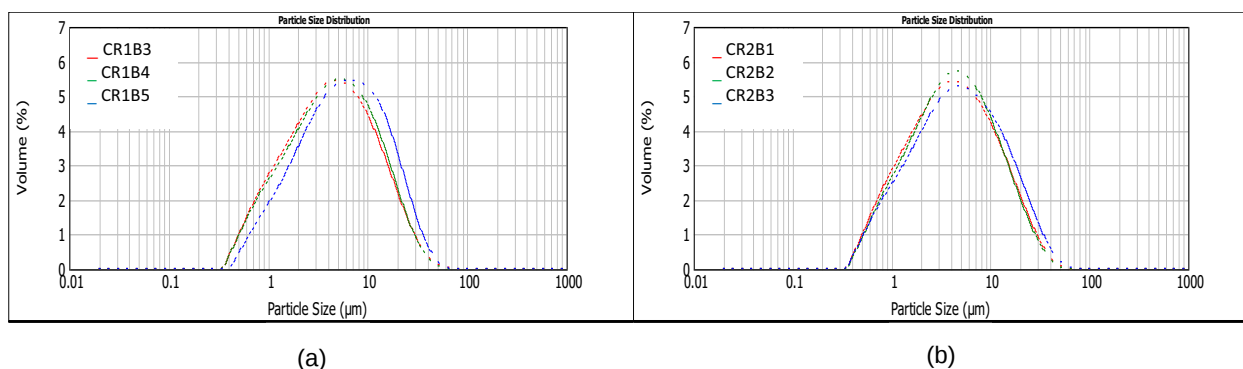


Figura 50: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) da mina Cruzeiro, (a) frente CR1 e (b) frente CR2, por difração a laser.

Na Figura 51 onde se encontra a distribuição granulométrica das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI), tem-se o mesmo agrupamento das amostras PG B2 e B3 e PI B1 e B2, comentados na granulometria por via seca. Observa-se que a granulometria da amostra PGB1 assemelha-se com a PGB4, considerando que a primeira é um material da base da mina, sendo mais compactado que a do topo (B4), mineralogicamente, elas possuem teores semelhantes e menores dos minerais duros Qz e Ab. Nas amostras da mina PI, as da base B1 e B2 apresentam uma distribuição mais aberta com mais partículas grossas.

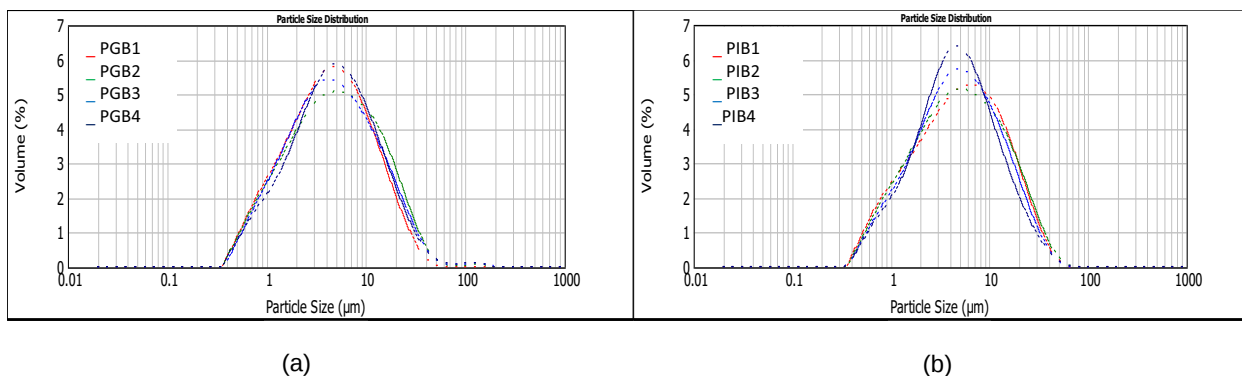


Figura 51: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI), (a) mina PG e (b) mina PI, por difração a laser.

Nas amostras da mina Partezani verifica-se que as amostras da base PT1B1 e PT2B1 que estão próximas da interface da Formação Corumbataí com a Formação Irati, assim como a amostra PIB1, apresentam um deslocamento de sua curva para direita, apresentando uma quantidade maior de partículas grossas, as demais amostras PT1 B2 e B3, PT2 B2 e B3 e PT3B1 apresentam grandes semelhanças.

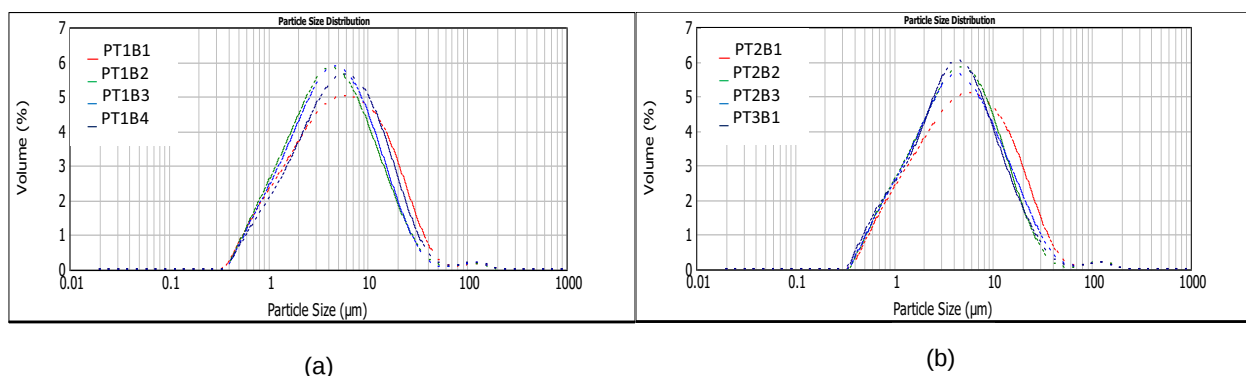


Figura 52: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) das minas Partezani, (a) mina PT1 e (b) mina PT2 e PT3

A amostra PT1B4 tem sua curva deslocada para a direita mostrando ter uma quantidade de grossos maior que as camadas inferiores. Verifica-se na difração de raios X altos teores de albita e quartzo.

As amostras da mina Tute (TU), quando moídas via úmida apresentam grande semelhança, na Figura 49, nota-se um deslocamento para a esquerda da TUB2 indicando a presença de partículas mais finas em relação às outras amostras, tal resultado pode ser observado em campo através do esforço realizado pelas máquinas que fazem a extração destes minérios e pela alteração apresentada nas análises química e mineralógica.

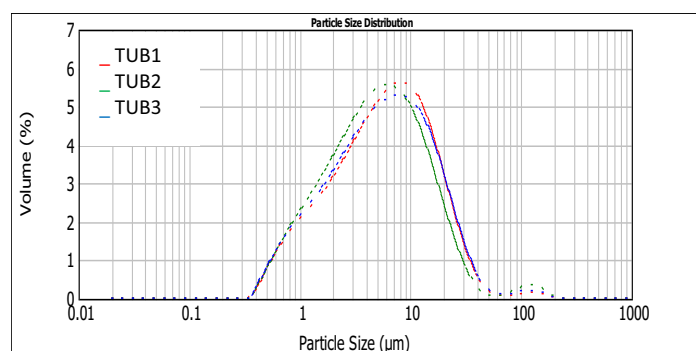


Figura 53: Distribuição granulométrica (moagem via úmida) da mina TU

Na Tabela 14, tem-se um quadro comparativo da distribuição granulométrica das amostras moídas via úmida, assim como foi feito para as amostras moídas via seca na Tabela 13; neste caso, os dados não são tão expressivos quanto da Tabela 13 pelo fato de que as curvas granulométricas obtidas pela moagem via úmida

apresentam uma distribuição normal e simétrica em torno da média, que varia de 4 a 5 μm , diferentemente das curvas multimodais obtidas na moagem via seca.

Tabela 14: : Resumo da distribuição de partículas por difração a laser em % vol, para amostras moídas via úmida

Tamanho (μm)	CF1 B1	CF1 B2	CF1 B3	CF2 B1	CF2 B2	CR1 B3	CR1 B4	CR1 B5	CR2 B1	CR2 B2	CR2 B3	PG B1	PG B2	PG B3	PG B4
0,01 - 1,0	8,06	7,40	6,7	7,00	6,86	9,05	8,68	5,21	9,27	8,45	8,25	8,29	7,95	7,35	6,99
1,0 - 10,0	66,8	66,7	68,8	70,0	70,5	69,7	69,1	64,9	70,6	72,0	66,9	71,8	65,8	68,9	69,5
10,0 - 105,0	24,4	25,6	24,4	23,0	91,7	21,2	22,2	29,9	20,1	19,6	24,8	19,9	25,9	23,2	23,0
105,0 - 1096,5	0,79	0,31	0,06	0,1	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0,32	0,46	0,46
Tamanho (μm)	PT1 B1	PT1 B2	PT1 B3	PT1 B4	PT2 B1	PT2 B2	PT2 B3	PT3 B1	PI B1	PI B2	PI B3	PI B4	TU B1	TU B2	TU B3
0,01 - 1,0	7,31	7,54	7,08	6,3	7,42	8,3	8,3	9,13	8,23	7,62	6,96	6,49	7,08	7,44	7,4
1,0 - 10,0	63,5	72,5	72,0	67,1	64,5	72,2	69,9	71,7	65,1	65,5	69,1	72,9	62,3	67,2	62,1
10,0 - 105,0	28,5	19,4	20,2	25,8	27,4	18,8	21,0	18,4	26,7	26,9	23,9	20,5	30,1	24,1	29,7
105,0 - 1096,5	0,63	0,56	0,67	0,75	0,69	0,73	0,7	0,67	0	0	0	0	0,57	1,23	0,77

Na Tabela 15, através da comparação do valor médio das curvas granulométricas, verifica-se uma grande redução de tamanho na moagem úmida, obtendo-se valores $D(0,5)$, ou seja, 50% do volume analisado de tamanhos de partículas estão abaixo de 5 μm , que se encontra na classificação granulométrica silte muito fino a argila. Os outros 50% cai na classificação granulométrica máxima de silte médio.

O intercalamento de dureza que pode ocorrer entre as camadas de uma mesma mina pode também está relacionado com as características de porosidade e fraturamento das rochas.

Tabela 15: Comparação do tamanho partícula em μm com distribuição abaixo de 50%, $D(0,5)$, das curvas granulométricas obtidas da moagem via seca e via úmida

	CF1 B1	CF1 B2	CF1 B3	CF2 B1	CF2 B2	CR1 B3	CR1 B4	CR1 B5	CR2 B1	CR2 B2	CR2 B3	PG B1	PG B2	PG B3	PG B4
D (0,5) Via Seca	14,8	16,1	16,8	20,9	13,3	15,9	15,2	31,2	18,4	15,2	14,5	17,8	23,1	22,5	14,7
D (0,5) Via Úmida	4,96	4,92	5,0	4,91	4,92	4,27	4,48	5,67	4,04	4,16	4,65	4,26	4,79	4,47	4,77
	PT1 B1	PT1 B2	PT1 B3	PT1 B4	PT2 B1	PT2 B2	PT2 B3	PT3 B1	PI B1	PI B2	PI B3	PI B4	TU B1	TU B2	TU B3
D (0,5) Via Seca	26,5	15,5	16,8	17,4	32,4	19,6	23,1	14,7	30,5	28,6	15,0	12,9	29,8	17,3	23,2
D (0,5) Via Úmida	5,25	4,20	4,42	5,21	5,10	4,24	4,29	4,14	5,04	4,91	4,77	4,55	5,88	5,0	5,66

6.3.2 Análise granulométrica em peneiras a seco após moagem secundária

Os testes de granulometria realizados em peneiras com as amostras previamente secas, mostraram que há uma grande divergência com os resultados obtidos pelo método da difração a laser, em função da diferença de precisão das análises e do princípio físico de medidas. Isto ocorre, principalmente pelas forças coesivas que as partículas de argilas têm de se aglomerarem e formarem grânulos, que impedem o seu posicionamento correto nas faixas granulométricas correspondentes à abertura das peneiras.

Comparando-se os valores da Tabela 16 com os da Tabela 13, tem-se valores maiores que o dobro de partículas retidas na malha 140 de abertura 105µm do que os valores obtidos pela difração a laser.

Por este motivo, deve-se ter cuidado ao se optar pelo peneiramento a seco das amostras da Formação Corumbataí, mesmo para controle de processos industriais.

Na Tabela 16 estão os valores da quantidade de material retido nas peneiras expressos em porcentagem. Também foram anotadas algumas características facilmente observadas durante o processo de peneiramento como:

- 1- Peneiramento: foi feita uma classificação em relação à dificuldade de peneiramento, ou seja, à passagem do material pela abertura da tela.
- 2- Formação de placas: como é necessário a aplicação de vibração nas peneiras, nota-se que há um entupimento da abertura da malha com a formação de placas do pó fino.
- 3- Formato de agulha: este item se refere ao formato da partícula moída que é favorecido pelo tipo de moagem; neste caso as amostras que foram destacadas mostram este formato de forma pronunciada.
- 4- Higroscopicidade e formação de grumos: mesmo com as amostras estando bem secas, o contato com o ar provoca a formação de grumos que vai depender da mineralogia e da granulometria.

Tabela 16: Resumo de material retido em peneiras (%).

Amostras	CF1 B1	CF1 B2	CF1 B3	CF2 B1	CF2 B2	CR1 B3	CR1 B4	CR1 B5	CR2 B1	CR2 B2	CR2 B3	PG B1	PG B2	PG B3	PG B4
#40 (420µm)	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
#60 (250µm)	9,3	9,0	8,4	8,8	6,6	11,7	9,6	7,7	12,4	9,0	9,9	12,5	11,4	8,7	8,1
#80 (177µm)	7,7	7,7	7,6	6,5	8,0	9,0	7,6	6,6	8,9	9,0	9,1	11,9	7,0	9,6	7,5
#100 (149 µm)	3,0	3,2	3,1	2,6	4,1	3,8	2,8	2,9	3,2	4,2	4,1	1,8	4,3	2,2	3,0
#120 (125 µm)	4,8	9,2	9,2	5,8	6,9	4,6	6,9	6,0	7,0	6,4	6,8	5,8	6,6	7,0	9,7
#140 (105 µm)	7,8	7,7	6,8	5,7	9,4	4,9	3,8	6,4	7,9	6,3	8,9	3,5	4,5	6,6	7,0
Fundo	67,0	63,0	64,8	70,5	65,0	65,8	69,2	70,3	60,2	65,0	61,1	64,3	66,3	65,8	64,7
Peneiramento	BOM	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	BOM	MÉDIO	MÉDIO	BOM	MÉDIO	MÉDIO	BOM	RUIJ	MÉDIO	MÉDIO	BOM
Formação Placas						SIM	SIM		SIM	SIM		SIM	SIM	SIM	
Formato Agulha				SIM	SIM										
Higroscop./ Grumos		SIM	SIM		SIM	SIM	SIM		SIM	SIM		SIM	SIM	SIM	
Amostras	PT1 B1	PT1 B2	PT1 B3	PT1 B4	PT2 B1	PT2 B2	PT2 B3	PT3 B1	PI B1	PI B2	PI B3	PI B4	TU B1	TU B2	TU B3
#40 (420µm)	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
#60 (250µm)	13,4	10,3	10,3	8,7	15,6	13,5	13,7	8,9	14,8	18,1	10,8	9,8	8,5	9,9	7,7
#80 (177µm)	9,2	7,8	9,1	7,6	10,2	11,6	11,7	9,6	12,5	11,6	8,3	8,9	6,4	9,1	6,3
#100 (149 µm)	3,1	3,3	2,6	2,7	6,0	2,7	3,1	3,9	3,3	3,6	3,4	2,8	2,2	2,6	2,6
#120 (125 µm)	7,1	5,5	6,0	6,9	5,3	5,9	6,4	7,0	7,2	6,4	6,1	8,1	6,1	5,2	6,8
#140 (105 µm)	5,5	6,7	4,3	6,4	6,3	5,2	6,6	6,2	5,7	5,4	5,9	4,9	5,4	5,5	5,2
Fundo	61,6	66,2	67,5	67,5	56,2	61,0	58,2	64,4	56,3	54,7	65,3	65,4	71,3	67,6	71,3
Peneiramento	RUIJ	RUIJ	RUIJ	BOM	RUIJ	RUIJ	RUIJ	BOM	MÉDIO	RUIJ	MÉDIO	BOM	BOM	RUIJ	BOM
Formação de Placas	SIM	SIM	SIM		SIM	SIM	SIM			SIM	SIM		SIM	SIM	
Formato Agulha									SIM	SIM					
Higroscop./ Grumos	SIM	SIM	SIM		SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM				

6.4. Plasticidade (Análise de Consistência)

Nas figuras de número 54 a 58, encontram-se os gráficos de consistência de cada amostra, separados por mina, com as respectivas equações das retas traçadas, alinhando os pontos e sendo extrapoladas para a profundidade de penetração zero.

Os gráficos mostram a relação entre a penetração do cone e a porcentagem de água contida na amostra, cuja quantidade de água permite que a amostra seja moldada.

Em relação ao posicionamento das retas percebe-se que quanto maior é o deslocamento para a direita, ou seja, quanto maior a quantidade de água utilizada, maior é a trabalhabilidade e o poder ligante, e que será tratada qualitativamente como plasticidade da amostra.

Segundo Vaillant (2008) as análises de consistência podem ser utilizadas para a determinação dos limites de Atterberg e que o coeficiente angular da reta obtida nos gráficos (umidade x profundidade) pode ser tomada como uma medida aproximada de LP (Limite de Plasticidade).

Verifica-se que o método do Vicat-cone possui uma repetibilidade e independência do operador, enquanto que o método de medição de plasticidade de Atterberg apresenta uma variação muito grande, que depende da habilidade do operador, conforme Mello (2008).

Observa-se na figura 54 da mina Cristofoleti que as amostras das bancadas superiores CF1 B2 e B3 e CF2B2, apresentam comportamento muito semelhante, sendo que esta última tem uma inclinação ainda mais pronunciada, que poderá ser também observada na amostra PGB4.

Estas amostras necessitam de um teor de umidade inicial acima de 30% para atingir um grau de plasticidade que possa sofrer deformação pela penetração do cone do aparelho Vicat-cone. Este fato deve estar diretamente relacionado com as características mineralógicas, principalmente dos argilominerais expansivos e argilominerais em processo de desestruturação.

As amostras CF1B1 e CF2B1, apresentam suas retas deslocadas para a esquerda e o teor de umidade é menor, neste caso próximo de 25% na penetração zero. Estas argilas são mais duras que as demais argilas deste grupo, como pode ser visto nas análises granulométricas da Figura 44.

Comparando-se os resultados das amostras CF1 B2 e B3 e CF2B2, tem-se algumas semelhanças em sua mineralogia (Figuras 30 e 31), são amostras com baixo teor de albita (mineral não-plástico) e com um certo aumento da hematita que se concentra devido à perda de outros elementos.

No caso das amostras CF1 (B2 e B3) a presença de argilominerais expansivos é marcante com a presença da montmorillonita e argilominerais

interestratificados clorita-montmorillonita, correspondendo às retas muito próximas no gráfico da figura 54(a), enquanto que a amostra CF2B2 tem uma inclinação um pouco maior e mostra a presença de argilominerais com alto grau de alteração, sendo mais expressiva as cloritas interestratificadas e baixo teor de quartzo.

Segundo Emiliani (2002) a presença de montmorillonita não deve superar 5% nas formulações de massas cerâmicas, embora favoreça a trabalhabilidade e o poder ligante da massa, requer muita água, o que aumenta o tempo de secagem e maior risco à deformação e formação de trincas.

As amostras CF1B1 e CF2B1, possuem teores de minerais não-plásticos mais elevados que as amostras da mesma bancada (Figuras 30 e 31), além do quartzo há a presença da albita para ambas amostras e alto teor de calcita para a CF2.

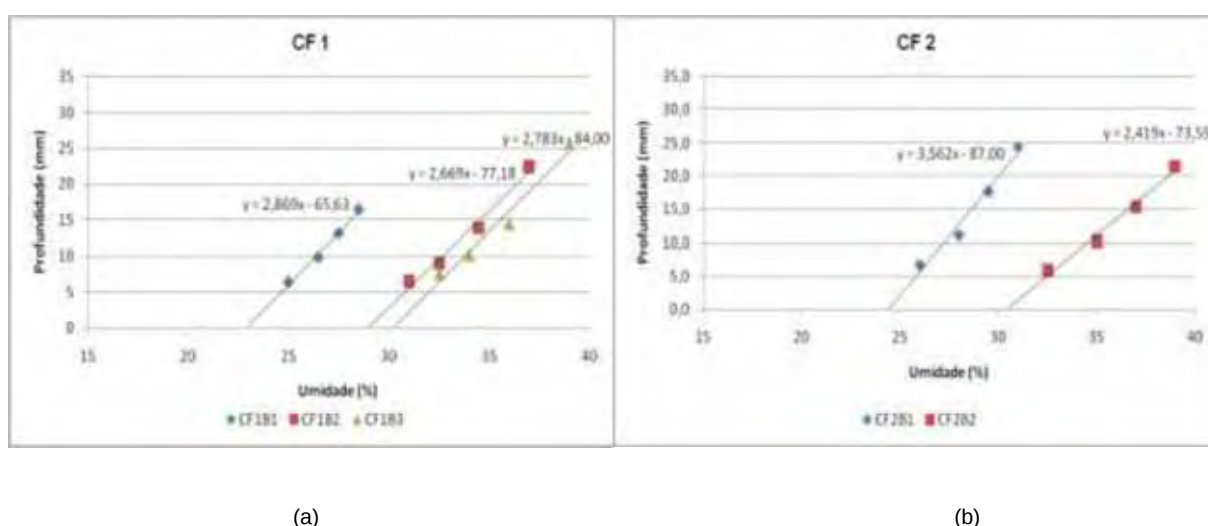


Figura 54: Gráficos de consistência das amostras das minas Cristofoleti (CF1 e CF2).

Observa-se nas amostras da mina Cruzeiro CR1 que os valores de umidades necessários para se ter a penetração do cone são os mais baixos entre as amostras estudadas: todas as amostras desta mina possuem teores altos de minerais não-plásticos, além do quartzo, de albita e calcita.

Em relação aos argilominerais, as amostras CR1 possuem argilominerais com picos mais definidos, regulares, como pode ser observado na DRX (Figura 33), no caso da CR1B3 é composta por illita e clorita, e ausência de minerais expansivos. Nas amostras CR1 B4 e B5, há a ocorrência de argilomineral estratificado regular clorita-montmorillonita (ou corrensita) que, embora apresentem um certo inchamento, estes argilominerais se mostram equilibrados eletricamente. Este fato

pôde ser verificado através do estudo de curvas reológicas nas quais foi observada uma grande facilidade de defloculação destas argilas, como foi demonstrado em Rocha (2007).

Em relação às amostras CR2 nota-se um deslocamento das curvas para a direita em relação às amostras CR1, mostrando o aumento da necessidade de água para o desenvolvimento da plasticidade para a realização do ensaio (Figura 55b).

Estas amostras também possuem um certo teor de minerais não-plásticos, porém em relação aos seus argilominerais, predominam as illitas e interestratificados irregulares clorita-montmorillonita, nota-se que quanto maior a irregularidade, que aumenta da base para o topo, maior é o deslocamento para a direita e menor é o coeficiente angular destas retas.

Além disso, observa-se, que há uma tendência do deslocamento das retas de consistência para a direita, das amostras da base deste perfil para as amostras do topo das minas.

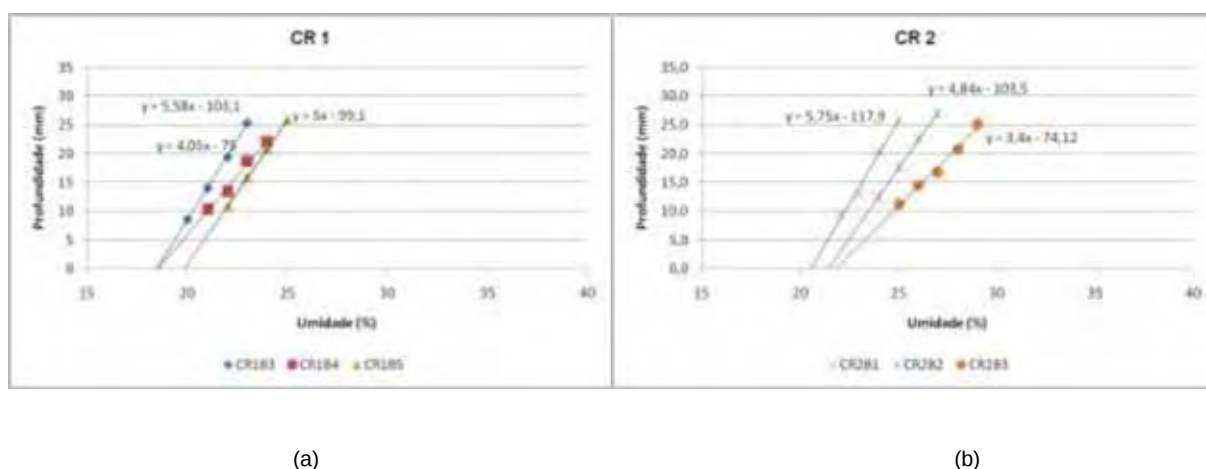


Figura 55: Gráficos de consistência das amostras da mina Cruzeiro (CR1 e CR2).

As amostras da mina Paganoti, Figura 56a, apresentam minerais não-plásticos quartzo e albita, porém baixos teores de calcita, há um aumento de argilominerais expansivos clorita-montmorillonita das amostras B2 para a amostra B3, e uma mudança grande para a B4 com a desestruturação destes argilominerais expansivos e o surgimento da caulinita. Este fato deve estar relacionado com o grande deslocamento para a direita ocorrido com a reta da amostra B4 em relação às demais amostras desta mina e o aumento da inclinação com a desestruturação dos expansivos como foi comentado para a amostra CF2B2.

A amostra PGB3 apesar de apresentar um teor de albita maior que a PGB2, a B3 apresenta uma distribuição granulométrica mais fina, o teor de argilominerais expansivos (montmorillonita) é maior, estes fatos justificam uma maior plasticidade da B3 em relação à B2.

Na figura 56b tem-se as retas de consistência da mina Pieroni (PI), que apresentam uma certa semelhança com as retas da mina Paganoti, ocorre nas camadas da base da mina, como já foi analisado nas curvas de tamanho de partículas, que a dureza da rocha se relaciona com a plasticidade medida.

As retas das amostras da base se deslocam para a esquerda, enquanto que as do topo se deslocam para a direita. Isto mostra um bom relacionamento entre as curvas de consistência e a dureza de moagem das argilas. Tem-se que as duas camadas do topo da PI são moles e bem distintas da base, enquanto que na mina PG, a amostra do topo possui grande diferença da camada B3, inferior.

Em relação ao comportamento mineralógico, na camada PIB1 a presença é basicamente da illita e da clorita, passando para a camada B2 ocorre uma desestruturação da clorita e aparecimento de interestratificados e na B3 há uma forte presença de argilomineral interestratificado expansivo clorita-montmorillonita, e da mesma forma que ocorre na PGB4, há o aparecimento da caulinita na PIB4, neste caso, juntamente com com minerais expansivos que não estão tão desestruturados quanto na PGB4 e em maior quantidade.

As amostras onde ocorre a caulinita, como nas amostras PGB4, PIB4 e PT3B1, o deslocamento da reta de consistência para a direita, indicando grande plasticidade, é muito pronunciado.

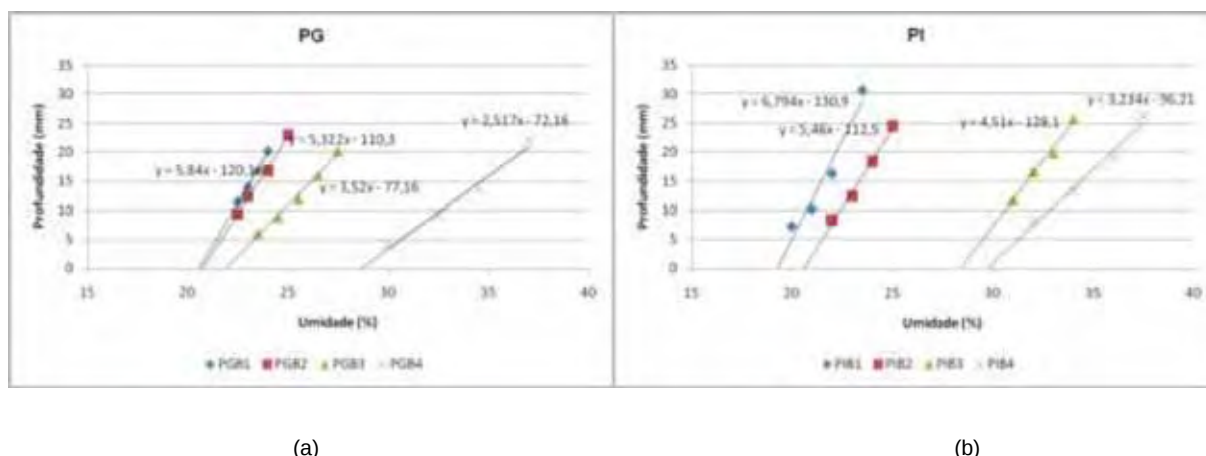


Figura 56: Gráficos de consistência das amostras das minas Paganoti (PG) e Pieroni (PI).

Analisando-se as curvas de consistência das minas Partezani na figura 57, verifica-se que a quantidade de água inicial para todas as amostras encontra-se na faixa entre 20% a 25%, com exceção da amostra PT3B1, que como vem sendo apresentado, possui características marcantes que a diferencia das demais amostras da Formação Corumbataí.

As amostras PT1B2 e PT1B3 são muito parecidas, apenas com uma pequena diferença na inclinação; verifica-se que a dureza de moagem destas amostras é similar, nota-se que a PT1B2 possui um LOI maior e um teor de sódio menor, além do fato de mostrar em seu difratograma GNQ (Apêndice 3), uma desestruturação dos argilominerais clorita-montmorillonita mais acentuada que da amostra PT1B3.

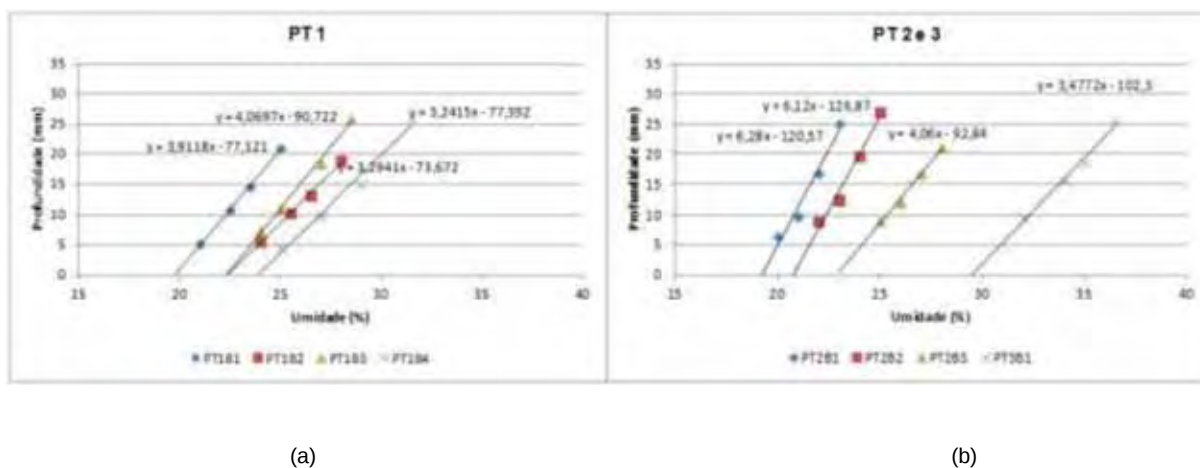


Figura 57: Gráficos de consistência das amostras das minas Partezani PT1, PT2 e PT3.

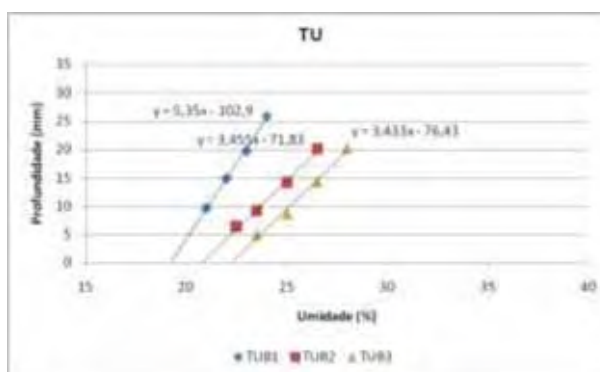


Figura 58: Gráficos de consistência das amostras da mina Tute (TU).

Na Figura 58 tem-se as retas de consistência da mina Tute, assim como as amostras da mina CR1, são consideradas duras e difíceis de serem moídas a seco, porém como tem um teor de argilominerais expansivos muito maior, apresentam um caráter plástico maior.

Através dos gráficos de consistência foi possível criar um agrupamento, separando as amostras em 3 grupos, sendo que o Grupo 1, Figura 59a, representa as amostras de baixa plasticidade, no Grupo 2, Figura 59b, encontram-se as amostras com uma plasticidade intermediária e finalmente no Grupo 3, Figura 60, as amostras que apresentaram alta plasticidade.

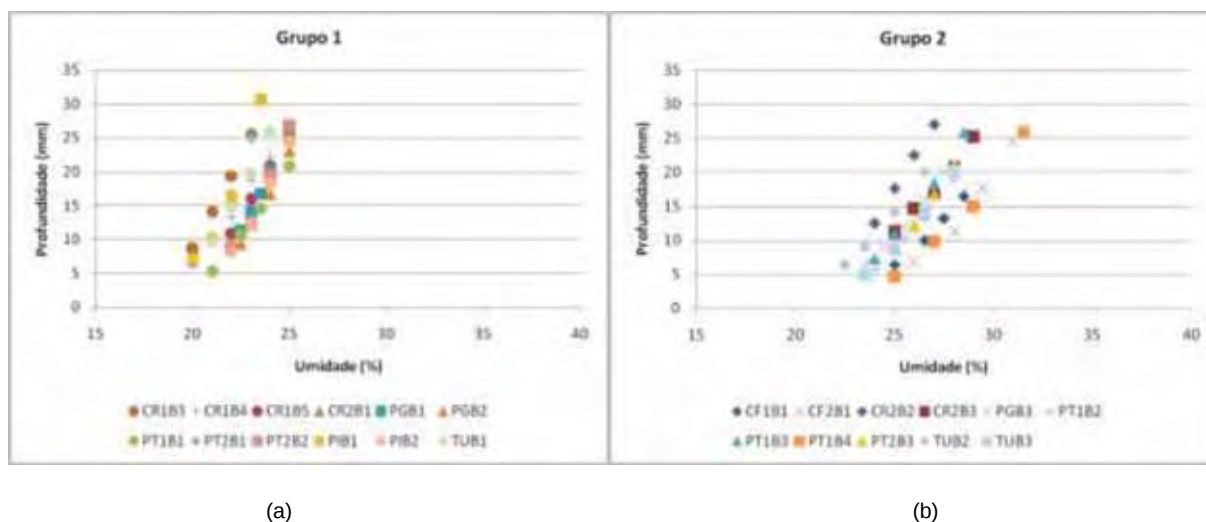


Figura 59: Gráficos de consistência (a) Grupo 1, baixa plasticidade, e (b) Grupo 2, amostras de plasticidade intermediária.

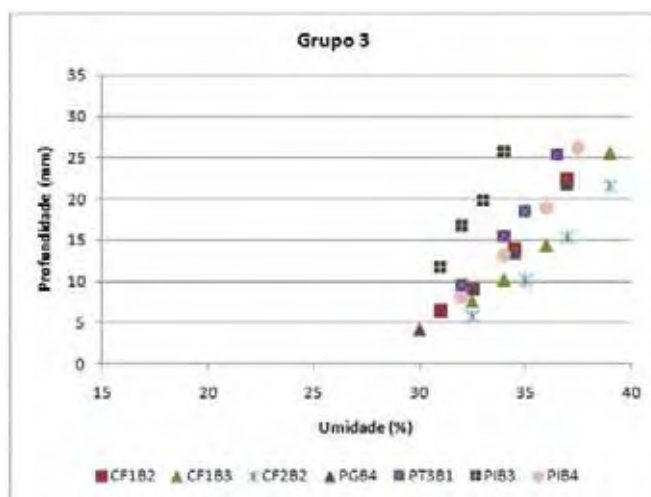


Figura 60: Gráficos de consistência do Grupo 3 das amostras de alta plasticidade.

Como pode ser visto nos gráficos dos grupos de plasticidade o limite superior de profundidade medida pela penetração do cone (que esta variando entre 25 a 30 mm) é definido pelas dimensões do recipiente da amostra e da plasticidade da amostra.

O fenômeno da plasticidade é um dos aspectos mais intrigantes no estudo das ciências e tecnologias das argilas. Ele pode ser definido como o comportamento das argilas quando é adicionada água em quantidades suficientes que permitam o escoamento, pela aplicação de uma força e de manter a deformação quando a força é retirada, por outro lado, o ceramista define a plasticidade como a capacidade de moldagem (GRIMSHAW, 1971).

As amostras do Grupo 1 da figura 59a sofrem a penetração do cone com umidade mais baixa que as demais, em torno de 20%, e possuem um coeficiente de inclinação maior que as demais. As amostras do Grupo 2, já necessitam de umidade mais elevada para poderem ser testadas, em torno de 25% e as do Grupo 3, figura 60, esta umidade inicial é de aproximadamente de 30%.

A plasticidade é função do conteúdo de água, que está relacionado com o filme de água adsorvida nas superfícies das partículas que por sua vez aumenta para os argilominerais expansivos (GRIMSHAW, 1971).

As amostras do Grupo 3 (Tabela 17), que foram consideradas as mais plásticas, são argilas que mostraram o maior grau de alteração por intemperismo, nota-se que este grupo corresponde às amostras assinaladas no gráfico ternário $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{LOI}$ apresentado na Figura 28b.

Na Tabela 17 estão listadas as amostras reunidas nos grupos de plasticidade determinados nos gráficos de consistência.

Tabela 17: Resumo do agrupamento obtido nos gráficos de consistência.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
CR1B3	CF1B1	CF1B2
CR1B4	CF2B1	CF1B3
CR1B5	CR2B2	CF2B2
CR2B1	CR2B3	PGB4
PGB1	PGB3	PIB3
PGB2	PT1B2	PIB4
PIB1	PT1B3	PT3B1
PIB2	PT1B4	
PT1B1	PT2B3	
PT2B1	TUB2	
PT2B2	TUB3	
TUB1		

No diagrama da Figura 61 nota-se que os grupos criados através das análises dos gráficos das Figuras 59 e 60 são consistentes. Nota-se que um dos principais critérios para este agrupamento é a quantidade de água que deve ser adicionada para se conseguir a penetração do cone.

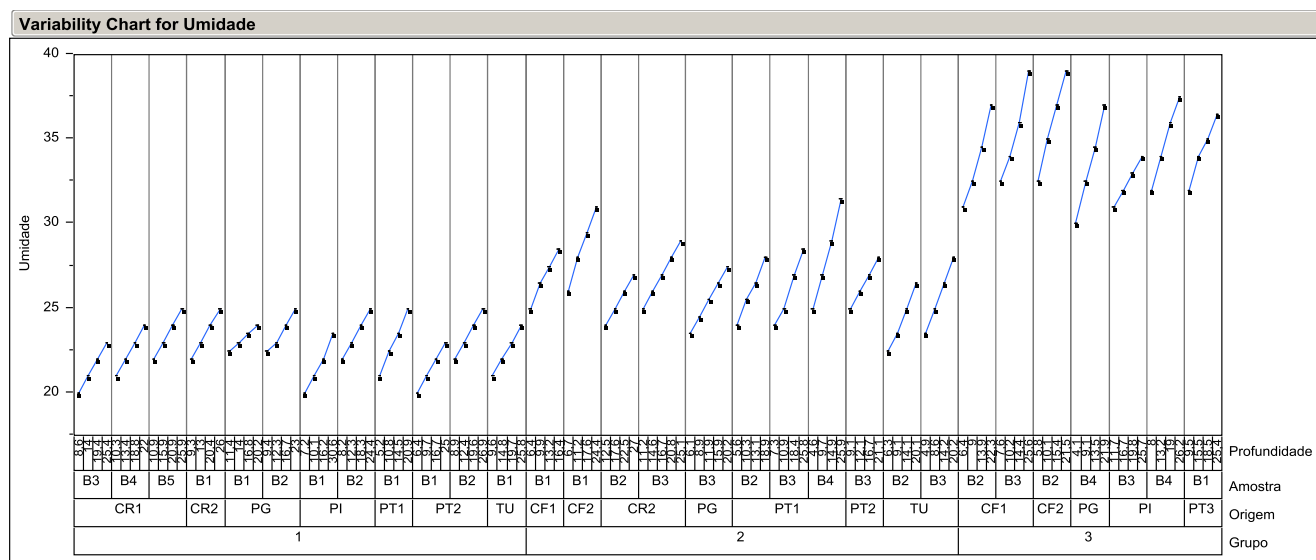


Figura 61: Diagrama de relacionamento entre a profundidade do cone versus a porcentagem de umidade (Análise de Consistência), obtido no software Jump 5.1.

Com o resultado do agrupamento obtido da Tabela 17 e da análise de distribuição granulométrica (moagem via seca) da Tabela 13, foi possível analisar o efeito da distribuição granulométrica nestes mesmos grupos como pode ser visto nas Tabelas 18, 19 e 20.

Analisando a granulometria pela moagem via seca é possível prever com facilidade o grau de desagregação destas argilas.

Tabela 18: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 1 dos gráficos de consistência.

Tamanho (µm)	CR1 B3	CR1 B4	CR1B5	CR2B1	PG B1	PG B2	PI B1	PIB2	PT1 B1	PT1 B2	PT2 B2	TU B1
0,01 - 1,0	5,4	5,7	3,0	5,1	5,1	4,5	5,1	3,8	3,5	4,6	4,1	3,4
1,0 - 10,0	35,3	35,2	22,5	32,5	34,0	29,2	27,7	27,6	27,6	35,8	32,0	23,2
10,0 - 105,0	37,8	42,1	59,3	42,5	36,6	45,0	34,2	39,7	43,7	38,2	39,8	53,4
105,0 - 1096,5	21,6	17,0	15,3	19,9	24,4	21,3	33,1	29,0	25,2	21,3	24,2	20,0

Tabela 19: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 2 dos gráficos de consistência.

Tamanho (μm)	CF1 B1	CF2 B1	CR2B2	CR2B3	PG B3	PT1 B2	PT1 B3	PT1 B4	PT2 B3	TU B2	TU B3
0,01 - 1,0	4,2	3,1	4,7	5,2	4,3	4,6	4,0	3,2	3,4	5,2	3,5
1,0 - 10,0	36,1	29,3	35,3	35,8	30,4	35,8	34,4	32,8	30,1	33,3	26,2
10,0 - 105,0	43,9	53,2	45,7	48,8	44,6	38,2	40,2	50,8	42,5	40,1	55,2
105,0 - 1096,5	15,8	14,5	14,4	10,3	20,7	21,3	21,4	13,3	23,9	21,6	15,0

Tabela 20: Análise da distribuição granulométrica das amostras do Grupo 3 dos gráficos de consistência.

Tamanho (μm)	CF1 B2	CF1 B3	CF2 B2	PG B4	PIB3	PIB4	PT3B1
0,01 - 1,0	3,5	3,0	3,2	3,9	3,8	4,1	4,8
1,0 - 10,0	34,9	33,3	38,1	35,7	36,5	39,3	35,6
10,0 - 105,0	58,0	63,3	57,3	57,8	46,9	56,1	59,5
105,0 - 1096,5	3,6	0,4	1,3	2,6	12,8	0,5	0,2

Quando se observa o diagrama da Figura 62, no qual está se relacionando a granulometria com a penetração do cone, há uma certa dependência das curvas de consistência com a distribuição granulométrica: ocorre uma diminuição da quantidade de partículas grossas do grupo 1 para o grupo 3, ou seja, as amostras mais duras e mais difícil de desagregarem necessitam de menos água para sofrerem a deformação.

Este ponto é muito importante para se classificar estas amostras pois a influência destes parâmetros no processo de preparação de massa via seca, afeta consideravelmente o consumo de energia e o rendimento da moagem.

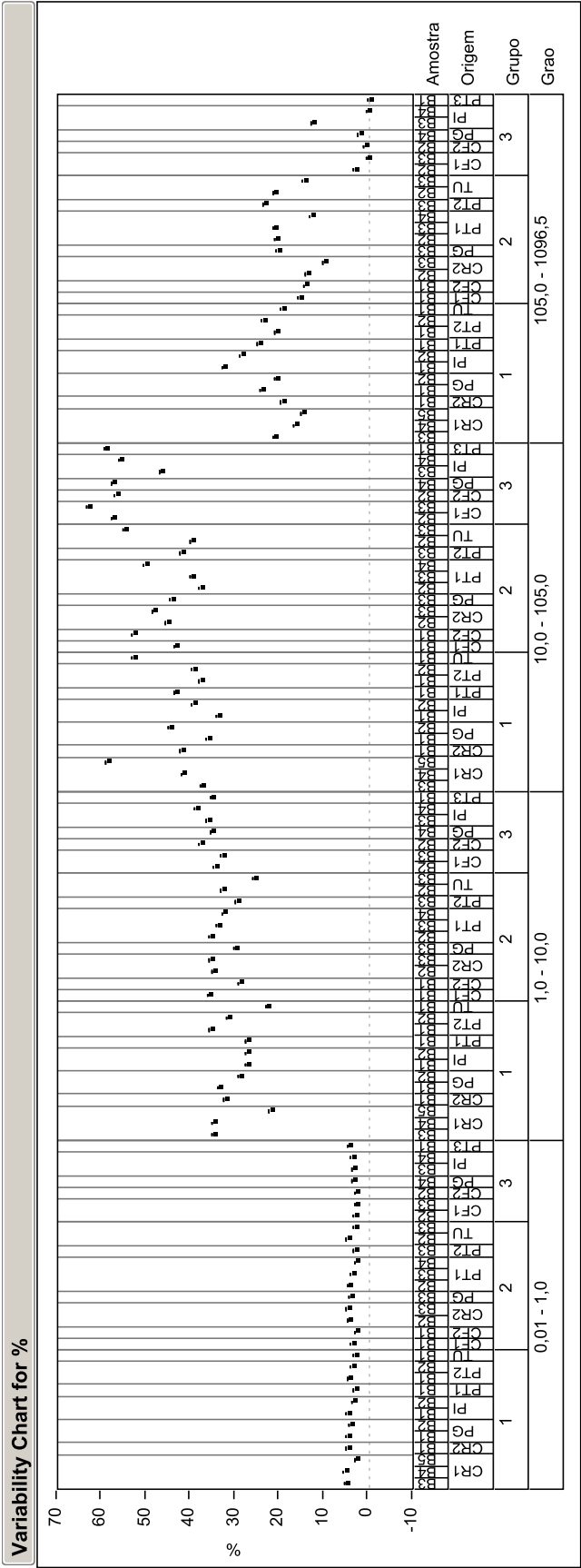


Figura 62: Diagrama da análise granulométrica classificada pelos grupos da análise de consistência.

6.5. Propriedades Cerâmicas

6.5.1 Comparação das Propriedades Cerâmicas Pré-Queima

Os valores médios das densidades aparente dos corpos-de-prova secos (DAS), observados na Figura 63, estão dentro de um intervalo que varia entre 1,85 a 1,90 g/cm³. Porém quando se analisa as amostras dentro de uma mesma mina, há uma variação que apresenta uma relação com a posição das bancadas amostradas.

Nas amostras da mina Cristofoleti CF1 (Figura 63), verifica-se uma acentuada variação no valor da densidade aparente da amostra B1 para a B2 e B3, o que mostra um forte relacionamento com os gráficos de consistência (Figura 54a), estas duas amostras do topo, notadamente se mostram mais alteradas pela ação do intemperismo que a amostra da base.

Em relação ao comportamento granulométrico (Figura 44a), a CF1 mostra uma distribuição um pouco mais aberta, principalmente para partículas maiores que 100µm. As amostras da mina CF2, apresentam um comportamento semelhante ao da CF1.

O caso extremo de alteração intempérica e lixiviação das amostras analisadas pode ser observado na amostra PT3B1: que apresentou a menor densidade aparente de todas as amostras, como pôde ser visto na análise mineralógica, em relação aos minerais não-plásticos, apresenta apenas o quartzo, ausência de albita e calcita.

As amostras que possuem baixa densidade aparente, acabam interferindo negativamente no processo cerâmico por moagem via seca, devido à dificuldade de se obter uma granulação adequada nos equipamentos utilizados no PCSG.

Embora as argilas moles possuam um rendimento de moagem maior que as outras, acabam dificultando os ajustes de prensagem, uma vez que o processo de granulação é pouco eficiente e dependente da granulometria de moagem.

Nas amostras da mina Cruzeiro CR1, tem-se uma densidade aparente da amostra B4 maior que a B3; ambas são consideradas rochas duras em relação à moagem via seca. Verifica-se pela análise mineralógica que a amostra B4 é mais rica em feldspatos e calcita que a amostra B3, esta característica prevalece à distribuição granulométrica por moagem a seco, onde a amostra B3 apresenta uma

distribuição um pouco mais aberta com mais partículas maiores que 100 μ m, e a B4 apresenta montmorillonita.

A amostra CR1B5, possui um valor de DAS inferior, com características mineralógicas bem diferentes da média da Formação Corumbataí, sendo muito rica em minerais não-plásticos, quartzo e feldspatos.

Além disso, possui uma distribuição granulométrica muito estreita na faixa entre 10 e 104 μ m, visto na Tabela 13, influenciando negativamente o empacotamento e a compacidade.

Outro fato que ocorre nesta mina, é o grande volume de poros que aparece nesta amostra devido à lixiviação de carbonatos, mostrando ser uma rocha de difícil moagem por não se romper facilmente com o impacto.

As amostras da mina Tute (TU) apresentam um comportamento semelhante com as amostras da mina Cruzeiro (CR1), na distribuição granulométrica das amostras moídas via seca, conforme a Figura 48, há uma distribuição mais aberta da TUB2, enquanto que a TUB3, apresenta uma certa similaridade de alteração por perda de carbonatos como a CR1B5, deixando esta rocha mais porosa.

As amostras da mina Cruzeiro 2 (CR2), são muito homogêneas em relação à densidade aparente dos corpos-de-prova secos (DAS), correspondendo com suas características mineralógicas, porém são argilas mais alteradas em relação aos argilominerais que as da CR1B3 e B4, que seriam as bancadas equivalentes, porém conservam altos teores de albita e calcita.

Analisando-se as amostras da mina Paganoti (PG) e Pieroni (Pi), que são amostras que possuem características de alteração semelhantes, conforme as difrações de raios X, a amostra PGB1 possui uma densidade aparente maior que a PIB1, as outras bancadas da PI superam em valor.

A amostra PGB3 é a que mostra o menor valor nesta mina. Particularmente é a que possui maior teor de albita e calcita e também o maior teor de interestratificados clorita-montmorillonita, embora tenha uma distribuição granulométrica muito próxima das camadas da base da mina, esta é outra amostra que possui um comportamento semelhante à CR1B5, que é uma rocha muito porosa.

As amostras da mina Partezani PT1 e PT2 se mostram muito homogêneas em relação às suas densidades aparentes.

Embora as medidas de densidades aparentes estejam associadas ao processo de moagem, que neste caso foi executado através da moagem via seca, permitiram avaliar diferenças muito significativas entre as amostras estudadas, que certamente vão influenciar nas etapas de secagem e queima.

Observa-se que além da distribuição granulométrica há uma grande influência da mineralogia, já que as amostras apresentam diferentes graus de alteração, e composição mineralógica muito distintas de minerais não-plásticos (quartzo, albita e calcita).

O atual processo de preparação de massa via seca do PCSG não conseguiu evoluir na etapa de granulação, por isso, em grande parte a distribuição granulométrica dos grânulos nesta etapa é muito irregular e dependente da matéria-prima utilizada, de tal forma que a granulometria resultante da moagem da argila acaba se sobrepondo à granulometria dos grânulos obtida no granulador.

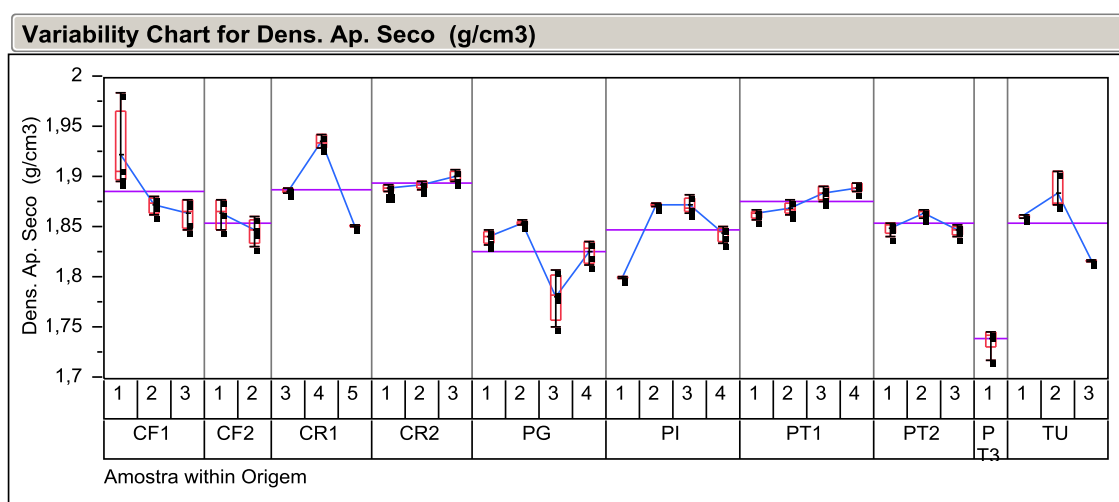


Figura 63: Diagrama da variação da densidade aparente a seco (g/cm³) (DAS).

Comparando os dados obtidos no ensaio de retração linear de secagem na Figura 64, na média, a maioria dos valores estão situados num intervalo entre 0,15% e 0,3%, com exceção das amostras CF1 e CF2, que apresentam valores acima, enquanto as amostras PT3 e TU apresentam valores abaixo da média.

A retração linear de secagem (RLS) vai influenciar as etapas de secagem das peças após a prensagem, e pode indicar diferenças de comportamento durante a secagem na preparação de massa.

Altos valores de retração linear de secagem estão associados à geração de trincas nas peças e no caso das argilas da Formação Corumbataí, também a uma maior higroscopicidade.

Ocorre uma variação grande dentro de uma mesma mina (Figura 64), por exemplo, nas amostras das minas CF1, CF2, PI, PT1 e PG que apresentam uma grande variação entre a base e o topo da mina devido a alteração intempérica e portanto, quanto à mineralogia.

No caso das amostras PT3 e PIB4, que possuem um processo de alteração muito alto com a diminuição de argilominerais expansivos e o aparecimento da caulinita, ocorre uma diminuição dos valores de retração linear de secagem.

Em termos gerais as amostras apresentam um aumento da RLS dentro de uma mesma mina da base para o topo, com algumas exceções: CR2 apresenta uma queda no valor da RLS na amostra B3, que pode estar relacionado com a concentração de partículas de tamanho intermediário composta por materiais não-plásticos ou até mesmo traços de caulinita.

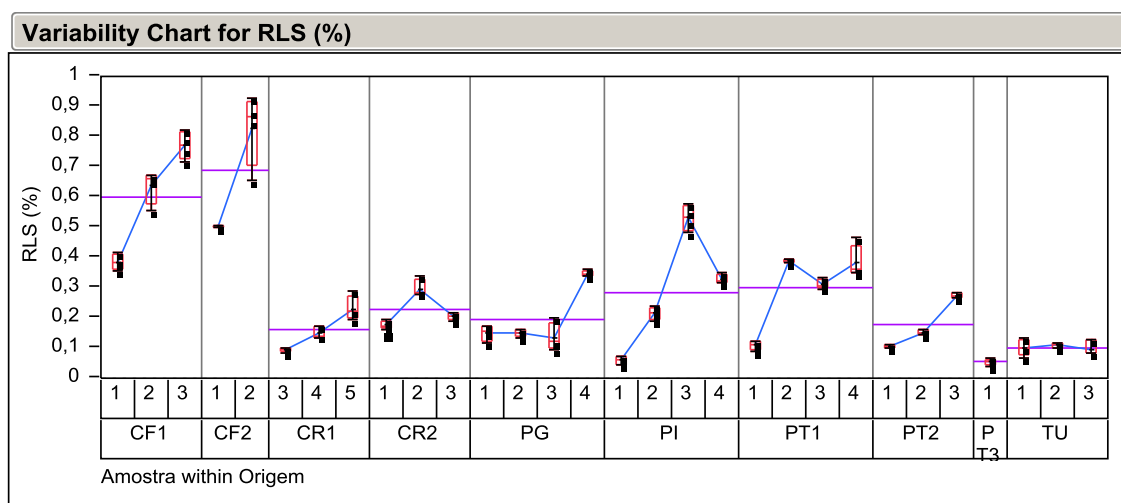


Figura 64: Diagrama da variação da retração linear de secagem em (%)

Segundo Barba et al. (2002) a tendência ao aparecimento de trincas durante o processo de secagem é função tanto das características das matérias-primas como das condições de secagem. Algumas argilas são mais sensíveis à secagem, sendo que a composição mineralógica, a distribuição de tamanho de partículas e poros, a resistência mecânica à verde (antes da secagem) são fatores que influenciam na sensibilidade da secagem.

Dessa forma, é muito importante o controle das matérias-primas para o processo de secagem industrial do pólo de Santa Gertrudes, pelo fato da velocidade de secagem ser muito alta devido ao contínuo aumento da velocidade das linhas de produção.

Em função de seu comportamento frente ao tempo de secagem, pode-se classificar os argilominerais na seguinte sequência decrescente:

Caulinita → Illita, Clorita → Halloysita → Montmorillonita

As amostras com alto valor de retração de secagem, Tabela 21, representam, potencialmente, para a secagem industrial, um grande risco de geração de defeitos conhecidos como trincas de secagem, que são pequenas trincas que ocorrem nas laterais da peça e que causam a desclassificação do produto após a queima.

As amostras com altos valores de RLS, em comum, elas possuem alto teor de argilominerais expansivos do tipo montmorillonita e interestratificados clorita-montmorillonita ou illita-montmorillonita irregulares, sendo que as amostras CF1 B2 e B3, CF2B2, PGB4, PIB3 e PIB4, estão classificadas no Grupo 3, com altos valores de plasticidade. Comparando-se estas amostras com a Tabela 16 de classificação granulométrica por peneiras, verifica-se que elas possuem em comum um certa higroscopicidade, que neste caso acaba dificultando além do processo de secagem, os processos de moagem e peneiramento.

Os ciclos de secagem para a fabricação dos revestimentos no PCSG podem alcançar o tempo de 7 minutos, neste caso o excesso de argilas plásticas e de alta retração linear de secagem, aumentarão a formação de trincas de secagem, este tipo de defeito pode chegar a índices tão altos, que apenas a reformulação da massa poderá minimizá-lo.

Outro fato importante demonstrado por estas argilas, é sua dificuldade de secagem nos pátios, aumentando consideravelmente o tempo de exposição ao sol.

Em relação ao processo de extrusão, no qual a quantidade de água adicionada é muito grande, estas argilas deverão ser adicionadas com cautela para que não ocorram trincas, conforme já mencionado, durante o processo de secagem.

Tabela 21: Amostras com alto valor de retração de secagem em porcentagem.

Amostras	RLS (%)
CF1B1	0,386
CF1B2	0,667
CF1B3	0,791
CF2B1	0,542
CF2B2	0,662
PGB4	0,349
PIB3	0,515
PIB4	0,321
PT1B2	0,390
PT1B3	0,304
PT1B4	0,356

Analisando os módulos de ruptura à flexão dos corpos-de-prova seco (MRFS) para as amostras na Figura 65, nota-se um intervalo amplo que está variando entre 1,5 a 10,1 MPa.

Há uma equivalência entre os valores obtidos pelo MRFS com a RLS, ou seja, quanto maior o MRFS maior a RLS para uma mesma mina, com algumas exceções, amostras CF2B2, CR1B5, CR2B3 e PT3B1, que para elas o MRFS mostra uma tendência que acompanha a densidade aparente à seco (DAS).

As amostras CR1B5 e PT3B1 estão sendo tratadas como exceções em quase todas as características estudadas devido às suas características mineralógicas marcantes. No primeiro caso, por se tratar de um material de granulometria grossa e rico em minerais não-plásticos e no segundo, exatamente pelo oposto, por ter grande quantidade de argilominerais com presença marcante do argilomineral caulinita.

Analisando as amostras da mina Cristofoleti (CF1), tem-se um aumento do módulo de ruptura à flexão dos corpos-de-prova secos (MRFS), da CF1B1 para a CF1B3: verifica-se nas difrações de raios X GNQ (Figura 32), um aumento da formação de argilominerais interestratificados expansivos clorita-montmorillonita além de grande alteração da illita, e por apresentarem baixo teor de minerais não-plásticos.

No caso da mina Cristofoleti (CF2), a diminuição no valor do MRFS, da B1 para a B2, pode estar relacionado com a desestruturação dos argilominerais expansivos e aumento de sílica livre da B2.

As minas Cruzeiro (CR1 e CR2), Partezani (PT2) e Tute (TU), mostram os menores valores de MRFS; são amostras que possuem em comum altos teores de minerais não-plásticos (quartzo, albita, calcita) e possuem argilominerais bem estruturados principalmente a illita, além de baixa quantidade de argilominerais expansivos ou interestratificados clorita-montmorillonita.

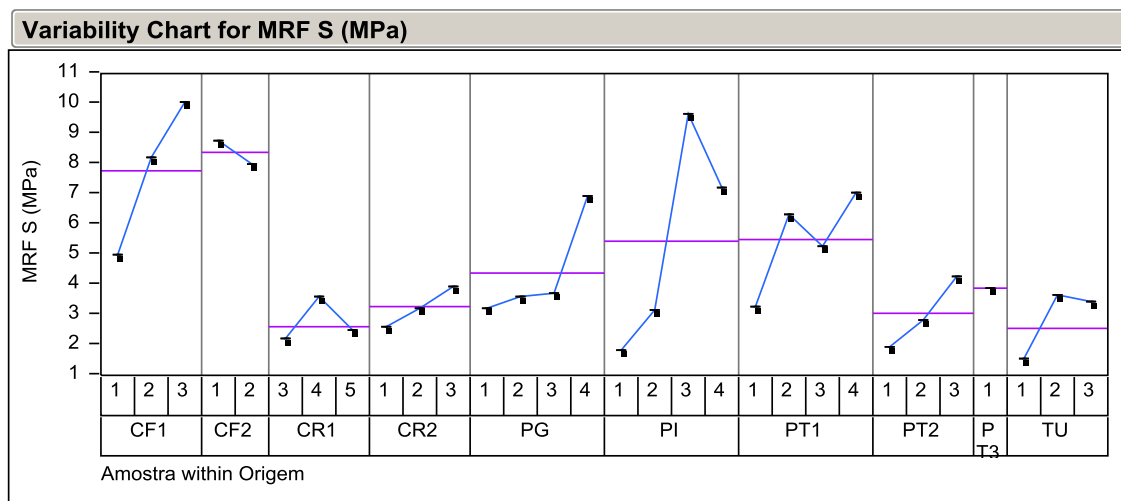


Figura 65: Diagrama da variação do módulo de ruptura à flexão a seco em (MPa).

6.5.2 Comparação das Propriedades Cerâmicas Pós-Queima

O comportamento cerâmico após queima é um dos principais fatores que determinam a tipologia do produto (classificação), e consequentemente as características de produto acabado, dando lugar a um material duro, resistente à água e aos produtos químicos.

Outro fator importante é que o consumo de energia nesta etapa do processo é alto e caro, sendo considerado um dos principais custos do produto.

A busca por massas cerâmicas que trabalham em ciclos reduzidos e queimam em baixas temperaturas, por si só é um grande motivo para o estudo das matérias-primas e das formulações das massas.

Os resultados das propriedades cerâmicas obtidas neste estudo encontram-se resumidos em tabelas no Apêndice 1, enquanto que os diagramas das figuras 66, 67, 68 e 69 são apresentadas no Apêndice 2, ampliados para uma melhor visualização.

No Apêndice 4 estão as fotos dos corpos-de-prova queimados nas diferentes temperaturas, onde se observa a cor após queima, podendo se analisar as mudanças de cores que ocorrem em função da mineralogia, como a presença de carbonatos, matéria-orgânica ou da própria alteração dos argilominerais.

O diagrama da Figura 66 apresenta a variação da absorção de água (AA) das amostras estudadas em função da temperatura de queima. As temperaturas de queima escolhidas foram 1000°C, 1020°C, 1040°C, 1060°C e 1080°C, sendo que a primeira e a última temperatura foram utilizadas para apenas algumas amostras, que apresentaram perdas de propriedades em temperaturas mais baixa (1020°C) ou mais alta (1060°C).

Observa-se na Figura 66 que todas as amostras, de maneira geral, possuem um comportamento fundente, que é muito expressivo com o aumento da temperatura, exceto a CR1B5, que possui características mineralógicas muito específicas como baixa quantidade de argilominerais (principalmente a illita) e altos teores de feldspatos, quartzo e carbonatos.

O comportamento fundente destas amostras está muito relacionado com a illita, sendo que a granulometria mais fina acelera este processo.

As amostras TU (B1, B2, B3) e CF2B1, também possuem um caráter mais refratário em comparação com as demais amostras, devido ao alto teor de carbonato

de cálcio, e por não terem uma granulometria suficientemente fina, precisariam de um intervalo de queima maior para a liberação dos gases, enquanto a amostra PT3B1 tem sua refratariedade associada à caulinita e ausência de feldspato.

Embora a PT3B1 apresente um caráter mais refratário que a média das argilas, o fato dela conter uma quantidade de illita significativa, a torna mais sinterizável que a amostra CR1B5.

Este comportamento fundente está relacionado à mineralogia das amostras por se constituírem basicamente de argilominerais do tipo illita e clorita, que associados aos feldspatos sódicos, característicos destas argilas, formam fase líquida a temperaturas relativamente baixas comparadas com as massas via úmida tradicionais de queima clara.

Nas tabelas que se encontram no Apêndice 1, são detalhadas algumas características analisadas em função da temperatura de queima, no caso a formação de coração negro e a deformação da peça, sendo que, determinadas peças chegaram a sofrer um inchamento provocando defeitos, aumentando a absorção de água e a perda de resistência mecânica.

A presença da matéria orgânica em determinados estratos da Formação Corumbataí contribui para o surgimento de alguns defeitos comumente encontrados na indústria cerâmica do PCSG, como foi discutido em Rocha et al. (2008) “bolinhas” ou defeitos pontuais de inchamento até o completo inchamento da peça.

Outro defeito que já era previsto e foi detectado após a queima foi a presença de “buracos” gerados por carbonatos, onde partículas de tamanho maiores que 100µm que sofrem reação incompleta durante a queima, acabam apresentando defeitos pontuais ou como no caso da amostra TUB1, altera o comportamento da peça toda.

Este tipo de argila que atualmente não é recomendado para a fabricação de revestimentos no PCSG, com a evolução do processo de moagem, pode se tornar ótima matéria-prima, para novos produtos, como o caso de produtos rústicos, uma vez que possui baixa expansão por umidade.

Estes foram os principais motivos para que algumas amostras fossem queimadas a uma temperatura inferior ou superior da faixa de temperatura estabelecida inicialmente que variava entre 1020°C a 1060°C, em ciclos rápidos de 30 minutos.

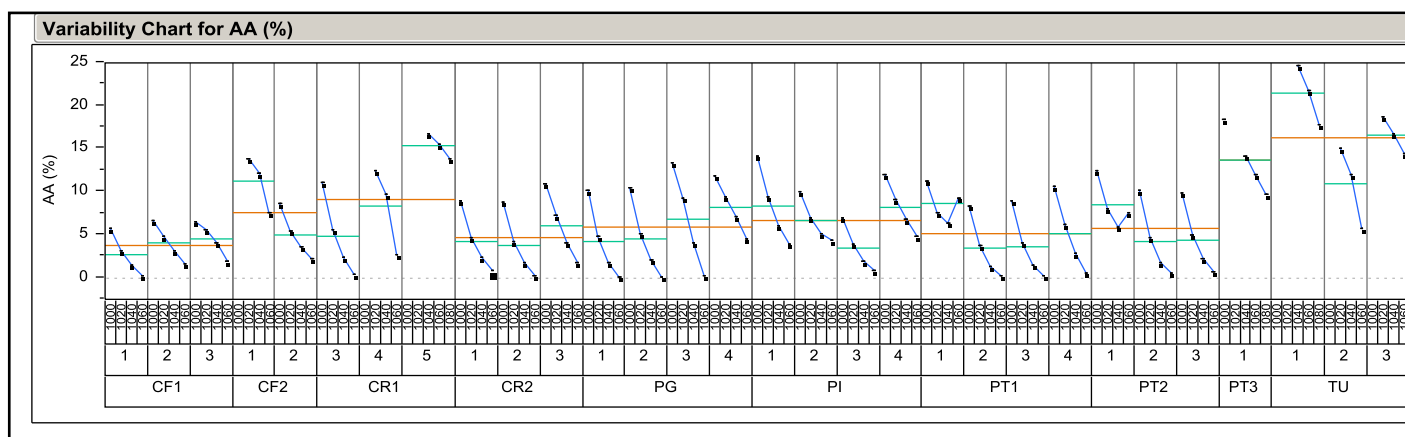


Figura 66: Diagrama representando a variação da absorção de água com a temperatura de queima para todas as amostras estudadas.

A maioria das minas apresenta um caráter refratário ascendente da base para o topo, como se observa claramente nas minas CF1, CR1, CR2, PG, PT1 e PT3, que mostram nas análises mineralógicas e granulométricas, o alto grau de alteração intempérica do topo da mina, como se observa nas análises mineralógicas da Tabela 12 e da análise química da Tabela 10.

Enquanto isso as minas CF2, PI, PT2 e TU apresentam algumas divergências, no caso das minas CF2 e TU se deve à grande presença de calcita, em ambos os casos, as camadas mais fundentes (CF2B2 e TUB2), apresentam teor de cálcio menor e são argilas mais moles, com uma distribuição granulométrica mais fina após moagem a seco (Figura 44b e 48).

As amostras PT1B1 e PT2B1, apresentaram um inchamento tão forte devido à presença de matéria orgânica, que provocou um aumento da porosidade e por isso mostraram valores de absorção de água mais elevado que as amostras do topo.

Na mina Pieroni (PI), a amostra B3 apresentou os menores valores de absorção de água desta mina, apenas a amostra CF1B1 apresentou um comportamento semelhante. São argilas que associam a facilidade de moagem (alto teor de finos), com uma distribuição granulométrica aberta, com poucas alterações dos seus argilominerais, sem que ocorra perda dos elementos alcalinos (Na e K), e pouca alteração da albita, além disso possuem boa plasticidade, situando-se no Grupo 3 da classificação de plasticidade deste trabalho. Este tipo de ocorrência é raro nas argilas da Formação Corumbataí e associam duas importantes

propriedades que são a plasticidade e a alta reatividade com baixa temperatura de queima.

As amostras PT1B1 e PT2B1 apresentaram inchamento a partir de 1020°C, enquanto que as amostras PIB2 e PT2B2 começaram a inchar a partir de 1040°C.

Provavelmente a PT1B1 e PT2B2 possuem os maiores teores de matéria orgânica. Não são argilas tão fundentes quanto a PIB2 e outras, que também apresentaram inchamento, pela comparação da absorção de água na temperatura de queima a 1000°C, onde não houve inchamento nelas.

Esta matéria orgânica não pôde ser verificada pela perda ao fogo (ou *LOI*) da análise química, pelo fato do carbono orgânico representar cerca de 0,56%, conforme Rocha et al. (2008).

O diagrama que descreve as retrações lineares de queima (RLQ), apresentado na Figura 67, mostra certas semelhanças com a absorção de água (AA) descrito na Figura 66 e com o módulo de ruptura à flexão de queima (MRFQ) que se encontra no diagrama da Figura 68.

Nota-se que as amostras carbonáticas são as que apresentam os menores valores de RLQ: CF2B1, CR1B4, CR1B5, TU B1, B2 e B3.

Como algumas amostras sofreram inchamento devido à presença de matéria orgânica, há uma discrepância de valores de RLQ nas temperaturas de queima mais elevadas.

Algumas amostras como a CR1B4 e PGB3 apresentam intervalos maiores de retração de queima com o aumento da temperatura, sendo assim, consideradas ótimas matérias-primas em relação ao controle de dimensional.

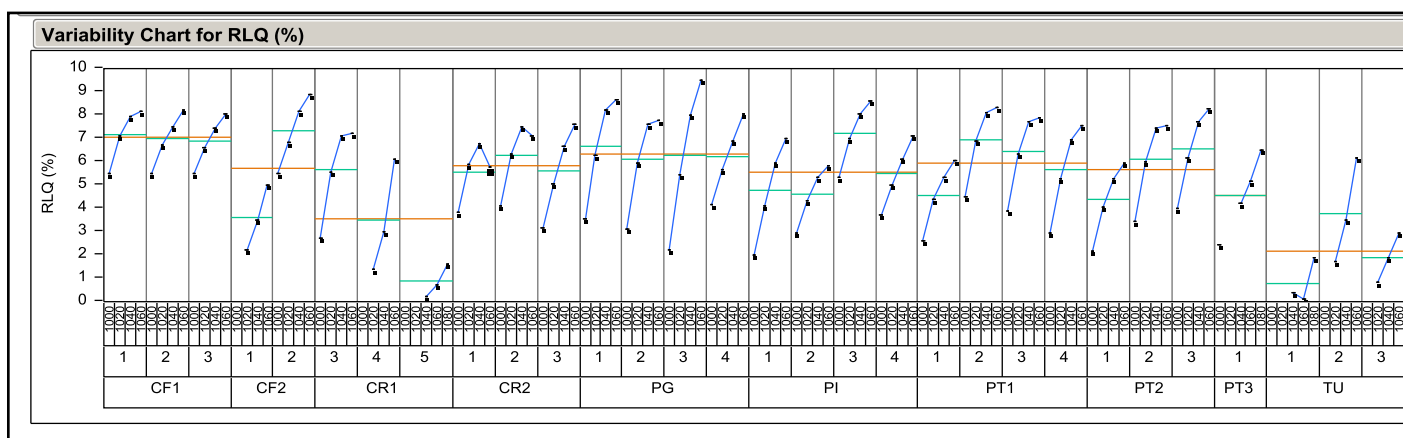


Figura 67: Diagrama representando a variação da retração linear de queima com a temperatura para todas as amostras estudadas.

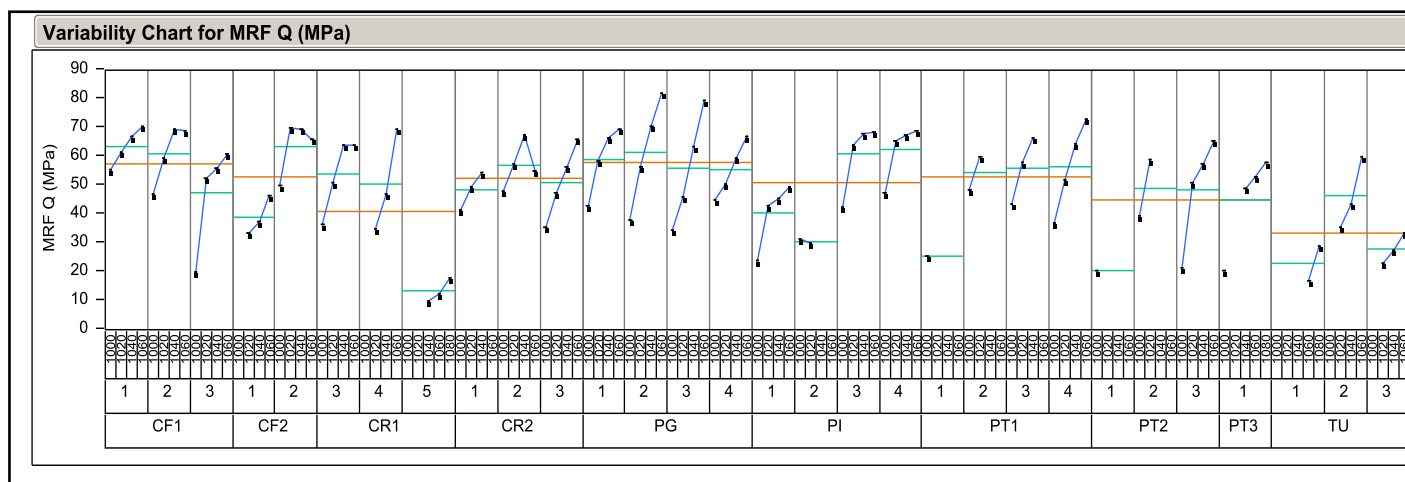


Figura 68: Diagrama representando a variação do módulo de ruptura à flexão queimado com a temperatura para todas as amostras estudadas.

Entre as amostras carbonáticas CF2B1, TU B1 e B3 tiveram os menores valores de resistência mecânica, enquanto que a CR1B4 e TUB2 devido à sua granulometria mais fina associada ao maior teor de sódio obtiveram ganhos nos valores do módulo de ruptura à flexão queimado (MRFQ).

As amostras CR1B5 e PT3B1 que embora tenham apresentado valores de absorção de água muito elevados em comparação com as demais amostras, mostram grande divergência nos valores de RLQ e MRFQ.

A amostra PT3B1, embora tenha uma marcante presença da caulinita, que é um argilomineral que aumenta a refratariedade de uma peça cerâmica e baixo teor de sódio, contém alta concentração de potássio (relacionada à presença de illita).

Sendo o potássio considerado um fundente em baixas temperaturas, seguido pelo sódio, permitem uma redução de porosidade mais rápida.

Este caso comprova a importância do argilomineral illita para a diminuição da absorção de água.

Mais um fator que pode ter contribuído para o aumento do MRFQ da amostras PT3B1 é a sua granulometria fina resultante na moagem via seca, por ser um material muito mole e de fácil desagregação.

A amostra CR1B5 como já foi discutido na análise de distribuição granulométrica, possui um pico em 50µm, ou seja, uma curva granulométrica muito estreita, que prejudica a compactação, é uma amostra dura, cujo teor de minerais não-plásticos é muito alto.

Mesmo a CR1B5 possuindo os maiores teores de feldspato de sódio entre todas as amostras, é a que possui o menor teor de potássio e conseqüentemente do argilomineral illita, que está se mostrando o maior formador de fase líquida das reações que ocorrem no processo de queima para as amostras da Formação Corumbataí.

Observa-se nas amostras da mina Cristofoleti (CF1) (Figura 66 e 68) que na média, há um aumento da AA e diminuição do MRFQ da base para topo.

Considerando que estas amostras são mineralogicamente parecidas, porém com pequenas diferenças devido ao intemperismo, nota-se na análise química que o teor de potássio não sofre grandes mudanças, porém há uma diminuição do sódio e aumento do magnésio da base para o topo, e as amostras B2 e B3 possuem uma granulometria mais fina que a B1, justificando as propriedades de queima obtidas.

A maior regularidade nas propriedades de queima principalmente em relação à RLQ e MRFQ, pode ser vista nas amostras da mina Paganoti (PG), nas quais verifica-se pequenas variações nas RLQ com o aumento de temperatura e altos valores de MRFQ.

Por outro lado, as amostras CR2, PT1, PT2 e PI sofreram alterações em suas propriedades devido à formação de fase líquida em baixa temperatura (a partir de 1020°C) seguida retenção dos gases proveniente da queima de matéria orgânica pelo fechamento dos poros.

Os valores de perda ao fogo (PF) representam a perda de elementos voláteis, como água intercamadas remanescentes da secagem, água das hidroxilas, flúor, CO₂ (orgânico e mineral), principalmente.

Estas perdas estabilizaram a partir de 1020°C e outras alterações apareceram por excesso de temperatura (Figura 69), onde são liberados os gases que expandem as peças cerâmicas, devido à ocorrência de novas reações de fusão.

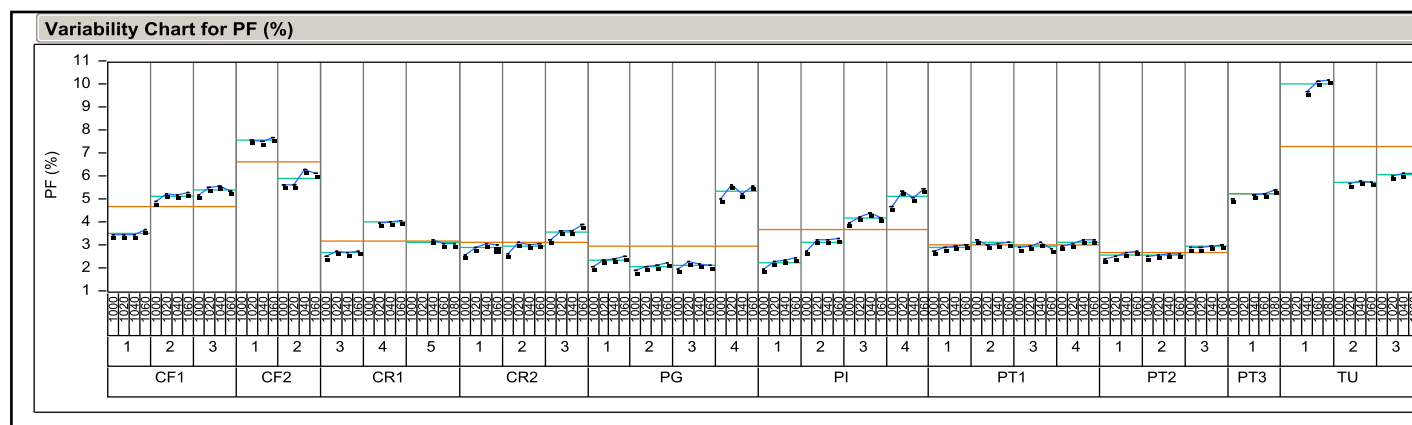


Figura 69: Diagrama representando a variação da perda ao fogo com a temperatura de queima para todas as amostras estudadas.

No diagrama da Figura 69 observa-se dois casos distintos e causadores dos elevados valores de perda ao fogo (PF).

O primeiro é o alto conteúdo de calcita, que pode ser visto nas amostras CF2B1, CR1B4, TU B1, B2 e B3, sendo que a amostra TUB1 é a que possui o maior teor de cálcio, CF2B1 em segundo lugar, e na sequência TUB3, TUB2 e CR1B4, mostrando correlação total com os valores obtido de PF.

O segundo pode ser visto nas amostras CF1 B2 e B3, CF2B2, PGB4, PIB4 e PT3B1, que são argilas de baixíssimo teor de cálcio, neste caso os altos valores de PF estão relacionados com a mineralogia destas amostras através da liberação de água a partir de hidroxilas de argilominerais e água intercamada.

Estas amostras apresentam alto grau de desestruturação dos argilominerais em função da alteração supérgena, apresentam montmorillonita, interestratificados e no estado mais avançado a caulinita. No caso das amostras PGB4 e PIB4, parte do ferro pode ocorrer na forma de hidróxidos.

6.5.3 Formulações das Matérias-Primas Analisadas

Com base na classificação estabelecida nos estudos de Consistência (Tabela 17) foram escolhidas as seguintes matérias-primas:

- Grupo G1(Duras): CR1B3, CR1B4, CR1B5, PGB1
- Grupo G2 (Intermediárias): CR2B2, PGB3, TUB2
- Grupo G3 (Plásticas): CF1B2, CF1B3, CR1B4, PIB3, PGB4, PT3B1

Foram realizadas as formulações chamadas de T1 e T2, onde se buscou uma combinação de matérias-primas com alto teor de feldspatos e carbonatos que poderiam servir de base para a fabricação de produtos com cores de queima mais claras.

A cor de queima vermelha das argilas se modificam em função do conteúdo de carbonatos presentes nas mesmas, em temperaturas mais elevadas onde começa a formação de fase vítrea, parte do ferro integra-se progressivamente nesta fase conferindo uma cor esverdeada (BARBA et al., 2002).

Com o objetivo de verificar o sistema de misturas utilizados pelas indústrias do PCSG (Via Seca Tradicional) foram realizadas as formulações T3 e T4, com a utilização de matérias-primas dos três grupos de consistência.

Tradicionalmente, o sistema de mistura do PCSG é baseado na experiência e nos testes que são realizados industrialmente. Basicamente, são identificadas camadas de argilas moles, normalmente as argilas do topo das minas, em seguida as argilas chamadas intermediárias, e por último as argilas duras.

Em função destas características físicas das argilas, reconhecidas durante a sua extração, e dos resultados observados no processo industrial, são preparadas formulações que servirão de base para a produção industrial.

Os resultados observados no processo industrial são, principalmente, a facilidade de prensagem, facilidade de secagem e propriedades cerâmicas.

Entende-se por facilidade de prensagem a obtenção das peças conformadas com baixa quantidade de peças quebradas e uma resistência mecânica a verde que suporte o manuseio, tudo associado a um ciclo rápido de carregamento e prensagem.

A facilidade de secagem é visto pela obtenção das peças secas, sem trincas nas laterais e sem que elas estourem dentro do secador pela velocidade do ciclo de secagem.

As principais características cerâmicas observadas são: parâmetros dimensionais, defeitos superficiais e absorção de água.

Por último foram realizadas as formulações T5 e T6 com o objetivo de qualificar matérias-primas para fabricação de cerâmicas estruturais (telhas e tijolos) ou fachadas ventiladas, que são produtos que exigem maior facilidade de moldagem.

Embora a produção de telhas prensadas esteja em fase de consolidação como processo alternativo à extrusão, os modelos de telhas prensados são ainda muito limitados, em função da geometria dos moldes.

As fachadas ventiladas são produtos de alto valor agregado, mas que ainda não estão disponíveis no mercado brasileiro a um custo competitivo com os de seus concorrentes, que são as rochas ornamentais e pastilhas cerâmicas.

Por ser um produto novo no mercado brasileiro as fachadas ainda são pouco conhecidas, porém é um produto que se encaixa perfeitamente ao clima brasileiro e possui alta durabilidade às ações intempéricas.

As composições escolhidas para os testes acima mencionados encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22: Composição das formulações utilizando-se as amostras dos grupos G1, G2 e G3.

Formulação	Grupos de Consistência		
	G1	G2	G3
T1	70% CR1B5	30% TUB2	
T2	70% CR1B5		30% PT3B1
T3	25% PGB1	50% PGB3	25% PGB4
T4	25% CR1B4	50% CR2B2	25% CF1B3
T5	30% CR1B3		70% PIB3
T6	30% CR1B3		70% CF1B2

Na preparação dos corpos-de-prova dos testes T1 e T2, foram realizados os procedimentos descritos nas Atividades de Laboratório, porém foi acrescentada uma segunda etapa de moagem mais fina destas argilas, com peneiramento na malha 200 ABNT de abertura de 74µm e queima na temperatura de 1080°C.

A moagem mais fina utilizada nestes testes teve como objetivo a aproximação dos valores de granulometria obtidos com os utilizados para a preparação de massas para porcelanato.

Os demais testes também seguiram o mesmo procedimento de preparação dos corpos-de-prova, como descrito nas Atividades de Laboratório, porém os testes T3 e T4 foram submetidos a uma queima na temperatura de 1040°C e os testes T5 e T6 a uma queima em 1000°C.

Estes valores de queima foram escolhidos com base nas propriedades de queima das matérias-primas isoladas.

Existe uma tendência de desenvolvimento de massas para porcelanato através da moagem a seca para o PCSG. Atualmente é muito limitado o número de empresas que se utilizam desta técnica a nível mundial.

Como o pólo cerâmico de Santa Gertrudes se desenvolveu com a preparação de massa via seca, e é uma cultura consolidada nestas empresas, existe grande possibilidade de que ocorra este desenvolvimento.

Embora já se encontre a produção de massa via seca para porcelanato no PCSG, esta massa atualmente, possui cor de queima vermelha, fato que restringe sua valorização no mercado.

O desenvolvimento será completo se for possível a preparação de massa para porcelanato de cor de queima clara, entende-se uma grande variedade de cores, desde o bege até o cinza, desde que não sejam vermelhas.

Na Tabela 22 estão as formulações T1 e T2, que tiveram como base a argila dura CR1B5, que se caracteriza por ser uma argila rica em minerais não-plásticos, com alto teor de albita.

Estas características permitem uma redução na quantidade de feldspatos utilizados normalmente na composição de massas e a facilidade de que estes feldspatos encontram-se naturalmente numa granulometria fina.

Portanto as diferenças nestas formulações vão depender das argilas TUB2 e PT3B1, que foram escolhidas para introduzir maior trabalhabilidade e permitir uma maior facilidade no processo de conformação.

Embora não tenha ocorrido dificuldades em laboratório para a prensagem da CR1B5, sabe-se que industrialmente, devido ao tamanho das peças e da dificuldade de se atingir altos valores de pressão de prensagem, provavelmente será mais difícil a obtenção de peças com alto MRFS.

A maior diferença entre a argila TUB2 e a PT3B1 encontra-se no fato de que a primeira é rica em carbonatos enquanto que a segunda é totalmente isenta dos mesmos, outra grande diferença é o conteúdo de argilominerais, além da illita, na TUB2 tem-se a corrensita e na PT3B1 a caulinita.

Nos gráficos da Figura 70, encontra-se as propriedades das argilas puras e os valores obtidos para os testes T1 e T2.

Analisando as absorções de água dos testes T1 e T2, observa-se que pelo fato da TUB2 possuir um teor de carbonatos mais elevado, implica numa maior porosidade nas peças de T1, e T2 obteve um valor mais baixo de AA.

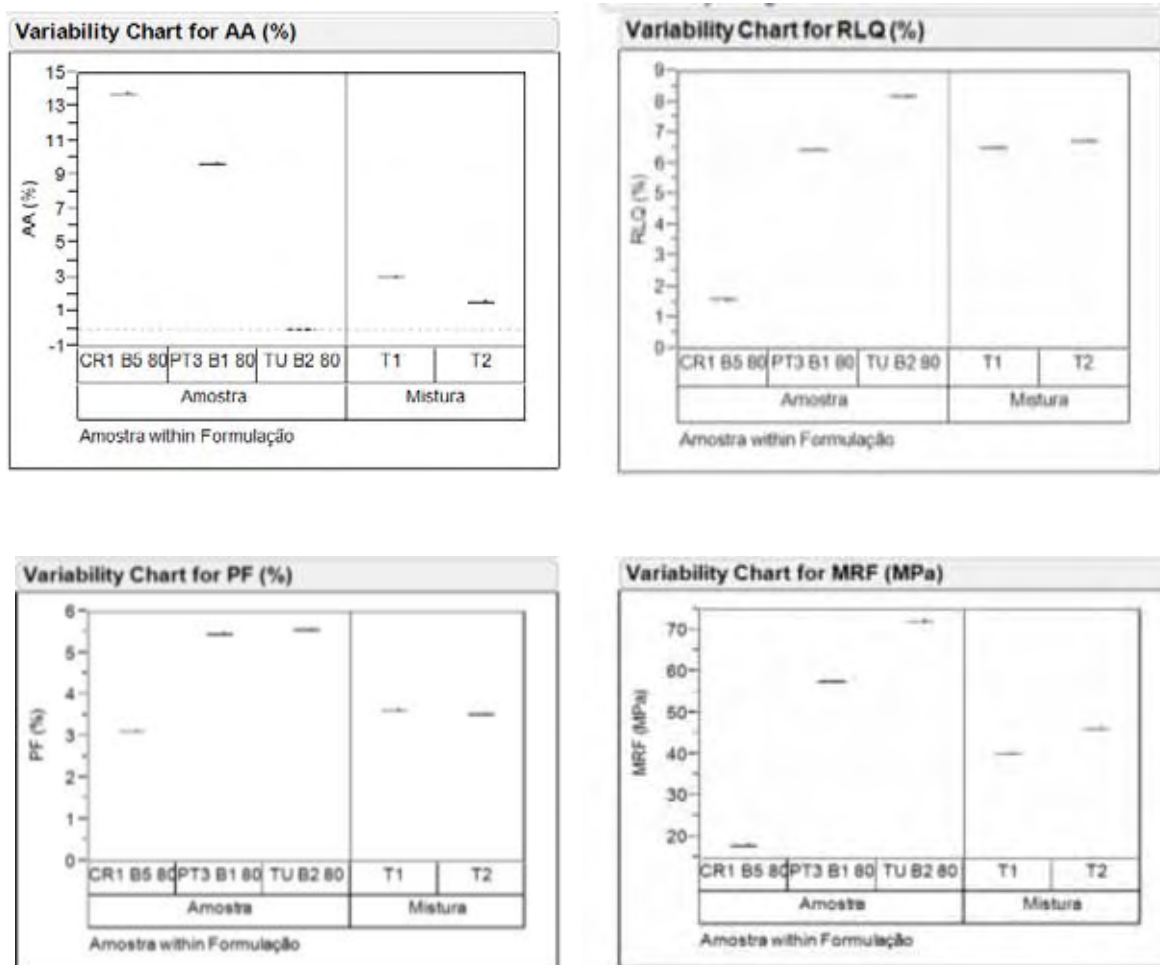


Figura 70: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T1 e T2.

Embora a caulinita seja um material refratário ao ser adicionada em uma formulação, os poros deixados pela desgaseificação dos carbonatos é um fator mais significativo no aumento da AA.

O resultado da absorção de água do teste T2 é muito interessante, pois neste caso as argilas puras se mostram muito refratárias em relação à formulação. A illita da amostra PT3B1 é quem oferece a condição para acelerar a formação de fase líquida na amostra CR1B5 que é rica em feldspato.

Sabe-se que quanto menor a retração linear de queima, mais fácil é o controle dimensional das peças, e embora a CR1B5 possua uma retração muito baixa, as misturas tiveram retrações relativamente altas, sendo próximo dos valores das amostras PT3B1 e TUB2.

No gráfico de MRFQ da Figura 70, nota-se que embora a resistência mecânica da argila CR1B5 seja baixa, pelo fato de que este material possui baixa participação de seus argilominerais na queima, os testes T1 e T2 obtiveram valores próximos e praticamente dobraram o valor da resistência mecânica da CR1B5.

Para os testes de misturas T3 e T4, como comentado, foram utilizadas argilas que simulassem as características do PCSG para seleção de matérias-primas.

Neste caso as argilas moles foram substituídas pelas argilas do grupo G3 de alta plasticidade, as argilas intermediárias pelas do grupo G2, e as argilas duras pelas do grupo G1 de baixa plasticidade.

Na Figura 71 encontram-se os resultados das propriedades cerâmicas das argilas puras selecionadas e as das misturas T3 e T4.

Neste teste, para simular a condição do PCSG, as argilas foram selecionadas de forma aleatória, apenas evitando as argilas que provocassem coração negro forte ou inchamento das peças.

Lembrando que a temperatura de queima escolhida neste caso é uma temperatura representativa da utilizada pelas indústrias.

Na escolha das argilas foi possível, em função das boas propriedades obtidas, a formulação T3 conforme a Tabela 22, com argilas apenas da mina Paganoti.

Em contrapartida, para a mistura T4 foram utilizadas argilas de minas diferentes.

Como se observa na Figura 71, os resultados obtidos nos testes T3 e T4 foram muito semelhantes, mesmo com as grandes diferenças das argilas puras da mistura T3 para as argilas puras da mistura T4.

Analisando as propriedades cerâmicas das argilas do grupo G1 (CR1B4 e PGB1) tem-se propriedades muito diferentes, começando pela absorção de água, onde a CR1B4 é muito alta para esta temperatura de queima, em torno de 9,6%, enquanto que da argila PGB1 é de 1,2%.

Nestes testes observa-se duas características diferentes de formulação para a temperatura de queima de 1040°C.

A primeira baseada na mistura de uma argila dura e refratária, com uma argila intermediária fundente e uma argila mole e semi-fundente. A segunda com uma mistura de argila dura e fundente, com uma intermediária semi-fundente e uma argila mole refratária.

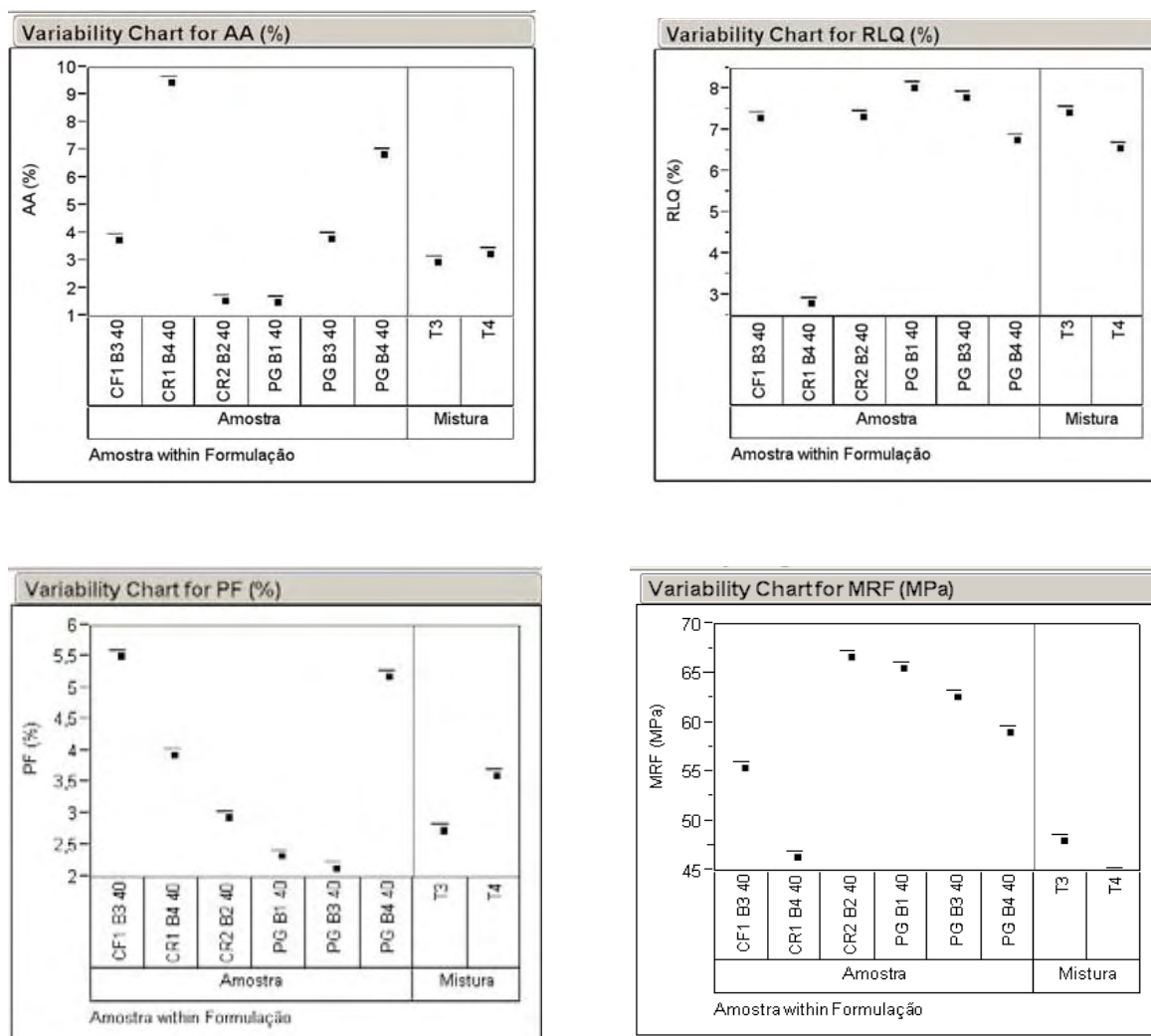


Figura 71: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T3 e T4.

Observa-se na Figura 71, uma discrepância dos valores médios das amostras puras com os valores obtidos nas misturas. Em todas as propriedades medidas, o valor médio das amostras puras da T3, são mais próximos que das amostras puras de T4. Isto se deve ao fato das amostras do teste T3 serem da mesma mina, possuindo uma semelhança mineralógica maior.

Os valores de MRFQ dos testes T3 e T4 apresentaram valores inferiores que das amostras puras.

Para a formulação dos testes T5 e T6 foi utilizada uma argila dura (CR1B3), do grupo de consistência G1 como um parâmetro fixo, sendo adicionadas argilas moles do grupo G3 em maior porcentagem conforme a Tabela 22.

O objetivo destes testes de misturas foi o de reconhecer argilas plásticas, para a utilização em produtos que exigem fácil trabalhabilidade para o processo de conformação e ao mesmo tempo sejam fundentes em baixa temperatura (1000°C).

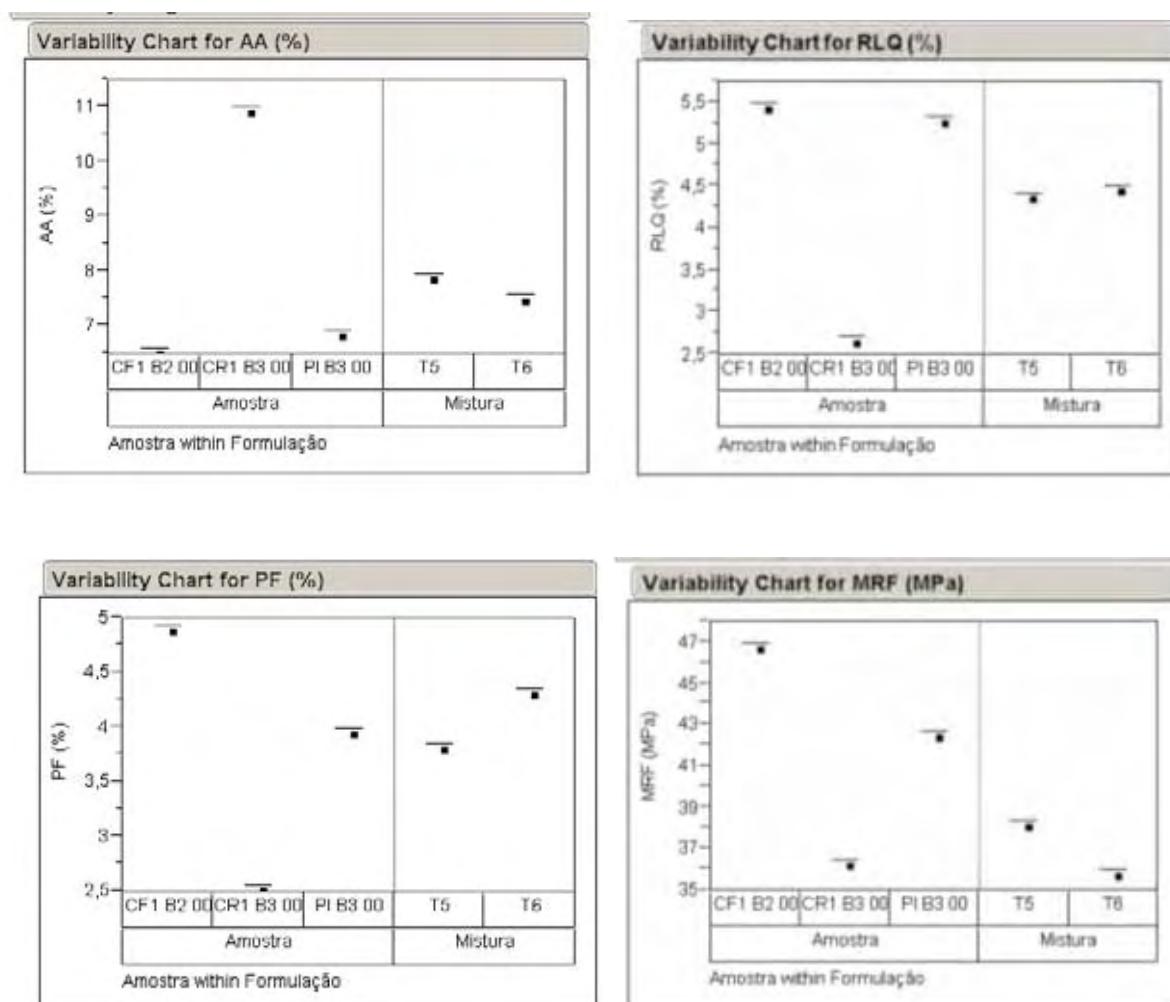


Figura 72: Comparação das propriedades cerâmicas das amostras puras e misturas T5 e T6.

Como se observa na Figura 66, a argila dura selecionada como parâmetro fixo é uma argila relativamente refratária para a temperatura de 1000°C, principalmente por ser uma argila dura para moagem a seco, gerando material muito grosso para queima nesta temperatura.

As argilas moles CF1B2 e PIB3 se mostraram fundentes nesta temperatura com absorção de água próxima a 6,5%, e as misturas obtidas tiveram uma influência maior destas argilas do que da argila CR1B3.

Da mesma forma que ocorreu com as propriedades RLQ e PF, onde os resultados obtidos para as misturas tenderam para os valores das argilas moles puras.

No caso do MRFQ os valores obtidos para a mistura seguiram a tendência do valor mais baixo da argila dura (CR1B3).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo buscou atender às necessidades das indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, pelo fato de quantificar as já comprovadas qualidades destas matérias-primas, em função do próprio crescimento do pólo. Explicando o desempenho destas argilas frente às tecnologias utilizadas, e o porquê estas indústrias possuem grande facilidade de obter um produto cerâmico.

Os estudos de granulometria e consistência (plasticidade) permitiram identificar diferentes rendimentos obtidos no processo de moagem industrial e contribuíram para o agrupamento das argilas, facilitando uma futura seleção de matérias-primas da Formação Corumbataí para a composição de massas.

Estes estudos também mostram de forma clara o desenvolvimento do intemperismo nas diferentes camadas estudadas.

Através dos estudos granulométricos verificou-se a importância de controlar a moagem individual das matérias-primas. Assim, ao se preparar uma composição de massa com argilas da Formação Corumbataí para via seca é importante considerar a granulometria de moagem individual de cada componente.

Sugere-se uma alteração do atual sistema de peneiramento das matérias-primas, para sua otimização, com a separação das argilas moles das duras, permitindo assim, a obtenção de granulometrias mais finas das rochas mais duras.

A classificação química e de plasticidade resultante nos estudos, servem de referência para a classificação e agrupamento de outras argilas ou matérias-primas cerâmicas.

Através de correlações entre as características químico-mineralógicas com as propriedades cerâmicas, é possível fazer uma associação com o consumo de energia nos processos de secagem e queima, pois as amostras coletadas representam significativamente várias possibilidades de matérias-primas disponíveis na região de Santa Gertrudes.

O consumo de energia térmica no processo de secagem é alto em função da umidade de aproximadamente 10% utilizada, e a partir deste estudo, pode-se realizar ajustes da plasticidade e higroscopicidade nas massas formuladas, na tentativa de minimizar os problemas de secagem, sem causar perdas de resistência mecânica na etapa de prensagem.

Melhorar o rendimento da secagem das argilas em pátio, selecionar argilas com baixa quantidade de argilominerais de alta higroscopicidade ou argilominerais interestratificados expansíveis.

As análises granulométricas e de plasticidade mostram a dificuldade em relação à secagem das argilas nos pátios, sendo que a mineralogia facilita a identificação de tais dificuldades.

As indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes tem a necessidade de trabalhar com ciclos de produções curtos, para abaixar seus custos de produção, e para tal, é necessário a correta escolha das matérias-primas, que deve seguir critérios técnico-científico, tendo como base estudos mineralógicos.

Para a redução de ciclos e temperatura de queima, poderão ser formuladas massas, cuja mineralogia permita abaixar a absorção de água das peças. Desta forma, verifica-se que as argilas com maiores teores de illita e com baixo conteúdo de carbonatos, são as que favorecem a obtenção de produtos do tipo grês com redução do ciclo. Entre as argilas illíticas, é possível encontrá-las em um estado intermediário de alteração, no qual sua granulometria de moagem é fina e ao mesmo tempo conserva altos valores de elementos fundentes.

Verificou-se que as análises químicas servem de suporte para as interpretações das propriedades cerâmicas, mas sozinhas, não garantem previsão destas propriedades, é fundamental a análise mineralógica, seguida da distribuição de tamanho de partículas. Porém existe uma correlação muito grande entre a análise química e o grau de alteração intempérica, que influencia diretamente nas propriedades físicas, como a plasticidade.

A análise granulométrica a seco em peneiras não é eficiente para o estudo de granulometria das amostras moídas via seca, principalmente pelo fato de ocorrer uma aglomeração das partículas finas durante o peneiramento.

Pode-se otimizar a formulação de massas através das características químicas e mineralógicas individuais das argilas para a correção de formulações, evitando o método da tentativa e erro utilizado atualmente, devido à presença de contaminantes.

Os resultados obtidos mostram que as propriedades medidas antes da queima (DAS, RLS e MRFS), possuem uma estreita correlação com as características mineralógicas e com o processo de alteração intempérica, mostrando

um caráter inovador e de grande aplicabilidade em melhorias do processo cerâmico do pólo Santa Gertrudes.

O conhecimento das matérias-primas permite a identificação das características causadoras de defeitos do tipo “bolinhas”, inchamento e coração negro, que são intensificadas através da mistura de argilas ricas em matéria orgânica com argilas que facilitam a formação de fase líquida em baixa temperatura, impedindo a liberação dos gases provenientes da queima da matéria orgânica.

Em relação aos defeitos “bolinhas” verifica-se que algumas argilas contaminadas pela matéria orgânica tendem a ter uma influência ainda mais negativa devido ao formato agulhado gerado no processo de moagem.

Nos testes de mistura T3 e T4, que simula a mistura de argilas (moles+intermediárias+duras), o sucesso do processamento cerâmico do PCSG está muito relacionado com as características naturais das argilas da Formação Corumbataí e no conhecimento de se misturar argilas de camadas diferentes, segundo a dureza de moagem, porém estas camadas podem não estar na ordem que estão expostas nas minas.

A possibilidade de elaboração de novos produtos através da adição de outras matérias-primas que não pertençam à Formação Corumbataí (argilas, feldspatos) ou aditivos (orgânicos, inorgânicos, rejeitos) pode ser visto como um avanço na criação de novos produtos, como no caso de porcelanatos obtidos pelo método da via seca.

Neste caso os testes T1 e T2 servem de base no desenvolvimento de produtos de cor clara através de misturas com outras matérias-primas.

Através das misturas T5 e T6, baseadas em argilas muito plásticas, nota-se que é possível a fabricação de peças estruturais de alta qualidade somente com as argilas da Formação Corumbataí.

Assim como, a obtenção de peças estruturais de baixa absorção de água como fachadas ventiladas, tendo como base as argilas da Formação Corumbataí, através da moagem mais fina.

Os resultados das formulações demonstram grandes oportunidades, tanto para melhoria de produtos, como para o desenvolvimento de novos produtos.

Este estudo serve de base para a identificação tecnológica das camadas da Formação Corumbataí, em relação às minas em funcionamento como para a identificação de novas minas, servindo de guia.

Como sugestão para novos estudos, o aprimoramento do estudo das formulações através de técnicas como o planejamento de experimentos, desenvolvimento de novos produtos em escala semi-industrial, estudos de sistemas de secagem alternativos ao sistema de secagem em pátio, e caracterização aprofundada dos argilominerais interestratificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACME Labs – Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd. 1020 Cordova St. East, Vancouver, BC, Canada. Disponível em: <http://www.acmelab.com>. Acesso em: 07 jan 2010.

ANAMACO. A hora e a vez do Nordeste. n °218. São Paulo: Grau 10 Editora, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimentos**: especificação e métodos de ensaios: 13818. Rio de Janeiro, 1997. 78p.

ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI MACCHINE ATTREZZATURE PER CERAMICA - ACIMAC. La macinazione a secco. Confronto fra i diversi processi di macinazione. In: _____. **Preparazione materie prime e formatura di piastrelle ceramiche**. Modena, Itália: S.A.L.A., 1998.

AMORÓS, J.L et al. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón, IMPIVA; AICE-ITC, [1994?]a.

AMORÓS, J.L.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA J. **Manual para el control de calidad de las materias primas arcillosas**. Castellón, ITC-AICE, 1998.

AMORÓS, J.L. et al. **Estructuras cristalinas de los silicatos y oxidos de las materias primas ceramicas**. Castellón, Instituto de Tecnologia Ceramica – Asociación de Investigación de las Industrias Ceramicas, 1994b.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO - ANFACER. **Revestimentos Cerâmicos do Brasil**. São Paulo: ANFACER. 2007. Disponível em: < <http://www.anfacer.org.br> >. Acesso em: 20 de jul. 2012.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO - ANFACER. **Revestimentos Cerâmicos do Brasil**. São Paulo:

ANFACER. 2007. Disponível em: < <http://www.anfacer.org.br> >. Acesso em: 10 de set. 2011.

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO. **Estatísticas**. Campinas: DH STUDIO, 2007. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br>>. Acesso em: 10 mar. 2007

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br>>. Acesso em: 15 jan. 2011

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO. História e empreendedorismo em busca do “eldorado” paulista. Revista Aspacer, Santa Gertrudes, Ano I, n.8, p.16-19, ago. 2009.

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO. Aspacer e parceiros solicitam apoio da Secretaria de Desenvolvimento para elaboração do Plano Diretor. Revista Aspacer, Santa Gertrudes, Ano III, n.26, p.6, abr. 2011.

BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2. ed. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica – ITC/AICE; Castañeda, 2002.

BIFFI, G. **Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego**. Faenza, Faenza Editrice. 1997. 312p.

BROOKFIELD ENGINEERING LABS. **More solutions to sticky problems**. Disponível em: <<http://www.brookfieldengineering.com.htm>>. Acesso em: 03 jan. 2006.

CABRAL JR, M. et al. Recursos Minerais do Fanerozóico do Estado de São Paulo. **Geociências**, São Paulo, v.20, n.1, p.105-159, 2001.

CABRAL JR, M; MOTTA, J.F.M.; SERRA, N.; MACHADO, S.;TANNO, L. C.; SINTONI, A.; CUCHIERATTO, G. **Assessoria técnico-gerencial para implantação de um pólo cerâmico no Estado da Bahia**. São Paulo, IPT, 2002.

CABRAL JR, et al. Arranjos Produtivos Mínero-Cerâmicos e o Desenvolvimento Econômico: Caso da APL de Socorro SP. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.11, n.2, p.24-31, 2006.

CENTRO CERAMICO - BOLOGNA (CENTRO DI RICERCA E SPERIMENTAZIONE PER L'INDUSTRIA CERAMICA).n.2/87. **La granulazione nell'industria delle piastrelle ceramiche**. Bologna, [1993?].

CHRISTOFOLETTI, S.R. **Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.

CHRISTOFOLETTI, S.R. et al. 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**, São Paulo, v.6, n.1, p.24-31, 2001.

CHRISTOFOLETTI,S.R. et al. Os principais contaminantes minerais das rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na matéria-prima cerâmica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.8, n.1, p.35-41, 2003.

CHRISTOFOLETTI, S.R. et al. La Formación Corumbataí y su importancia em la industria cerámica del estado de São Paulo – Brasil. **Revista Matéria**. Rio de Janeiro,v.14,n.1,p.705-715,2009.

<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10910>

COUTINHO JÚNIOR, T.A. **Estudo da reologia das argilas da mina Granunssio no município de Santa Gertrudes/SP, visando a formulação de massas cerâmicas para a fabricação de pisos e revestimentos pelo processo via**

úmida. 2005. 76f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2005.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas:** uma introdução. Tradução L.E.N. Conde. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1992.

DINGER, D.R. **Rheology for ceramists.** Clemson. Dinger Ceramic Consulting Services, 2002.

DINGER, D.R. **Characterization Techniques for Ceramists.** Clemson. Dinger Ceramic Consulting Services. Kearney. Morris Publishing, 2005.

EMILIANI, G.P.; CORBARA, F. **Tecnologia Ceramica: Volume III Le Tipologie,** Faenza: Faenza Editrice, 2002. 789p.

FAURE, G. **Principles and applications of inorganic geochemistry:** a comprehensive textbook for geology students. Columbus, Prentice Hall, 1991.

FIORI, C.; FABBRI, B.; RAVAGLIOLI, A. **Materie prime ceramiche: Volume I Studi, ricerche e tecnologie in Italia.** Faenza: Faenza Editrice, 1989, 321p.

GRIMSHAW, R.W. **The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials.** 4. ed. London: E. Benn, 1971.

GÜVEN, N.; POLLASTRO, R.M., **Clay-water interface and its rheological implications.** Colorado, The Clay Minerals Society, Colorado, 1992, CMS Workshop lectures, v.4.

HOLZ, M. et al. A stratigraphic chart of late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, South America. **J. S. Am. Earth Sci.** 2009. Doi:10.1016/j.jsames.2009.04.004

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo de Santa Gertrudes – SP.** IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 92p. 2002.

IPEA. **Folha Online (SP): Investimento em habitação cresce 785% e, 7 anos, aposta IPEA.** Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia>. Acesso em: 26/12/2011.

ITC – INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERAMICA. **Proceso Ceramico.** Disponível em: < <http://www.observatoriotecnologioceramico.es/itc/opencms/itc/es/>>. Acesso em janeiro de 2010.

KLEIN, C. **The 22nd edition of the mineral science.** New York, J. Wiley, 2002.

LANDIM, P.M.B. **O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí.** São Paulo: DNPM-DGM, 1970. Boletim 252.

LUZ, A.B.D.; LINS, F.A.F. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações.** 1. ed. Rio de Janeiro. CETEM, 2005. 726 p.

MASSON, M.R. **Rochas da Formação Corumbataí como matéria-prima para indústria cerâmica de revestimentos: sua influência na qualidade dos produtos.** 1998. 143 f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1998.

MASSON et al. Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte I – Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial.** São Paulo, v.5, n.6, p.25-33, 2000.

MELLO, R.M. Controle Estatístico do Ensaio de Plasticidade (ATTERBERG) Visando a Verificação de Seu Desempenho e Confiabilidade. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2008, Florianópolis. **Anais....**, Florianópolis, 2008. p. 01-012.

MILANI, E.J. et al. Bacia do Paraná, **B. Geociências Petrobras**, v.8, p.69-82, 1994.

MORENO, M.M.T. Uso do Aparelho Vicat para Classificar Argilas de Acordo com a Granulometria de Moagem. In: 54° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...**, Foz do Iguaçu, 2010. p..

MORETO, A.L.R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da Região de Itapeva-SP empregados na indústria de cerâmica**. 2006. 96f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Curso de Pós-Graduação em Geologia Exploratória, Curitiba 2006.

MOTTA, J.F.M. **As matérias-primas cerâmicas e o estudo de três casos de rochas fundentes**. 2000. 208f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro 2003.

MOTTA, J.F.M. et al. Características do pólo de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes – SP, com ênfase na produção de argilas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.9, n.1, p.7-13, jan./fev. 2004.

MOTTA, J.F.M. et al. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.9, n.2, p.33-46, mar./abr. 2004.

NASSETI, G.; PALMONARI, C. Moagem fina a seco vs. Moagem a úmido e atomização na preparação de massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos vitrificados. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.2, n.5/6, p.11-15, 1997.

OLPHEN, H.van. **An introduction to clay colloid chemistry**: for clay technologists, geologists and soil scientists. New York, John Wiley & Sons, 1963.

PADILHA, A. F. ; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo: Hemus Editora, 1985. 190p

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo, Fazendo Arte, 2000.

PRACIDELLI, S; MELCHIADES F.G. A importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.9, n.2, p.31-35, 1997.

PRADO, A.C.A. **Placas cerâmicas para revestimento de baixa absorção de água e estabilidade dimensional confeccionadas por moagem a seco usando material da Formação Corumbataí**. 2007. 203f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2007.

RAMOS, A.N.; FORMOSO, M.L.L. **Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná**. Rio de Janeiro, Petrobrás, CENPES, DINTEP, 1975.

RAVAGLIOLI, A. et al. **Reologia ceramica applicata**. Bologna, Società Ceramica Italiana, Faenza Editrice, 1989.

REED, J. **Principles of ceramic processing**. 2. ed. New York, John Wiley, 1995.

RIBEIRO, M.; VENTURA, J.; LABRINCHA, J. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.6, n.5, p.34-40, 2001.

ROCHA, R.R. **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí**. 2007. 172 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional) - IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/brc/33004137035P2/2007/rocha_rr_me_rcla.pdf>

ROCHA, R.R., ZANARDO, A. MORENO, M.M.T., ROVERI, C.D. Caracterização da matéria orgânica presente em argilas da Formação Corumbataí. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2008, Florianópolis. **Anais...**, Florianópolis, 2008. p. 01-010.

ROLFE, P. **A Basic Introduction to Rheology** 3/16/04. Disponível em: <<http://www.malvern.com.htm>> Acesso em: 03 jan. 2007.

ROVERI, C.D. **Caracterização Geológica das Minas Tute e Granusso (Região de Rio Claro SP) e Arredores Visando o Estudo de Argilas para a Produção de Revestimentos Cerâmicos Via Úmida**. 2005. 84f. Monografia (Trabalho de Formatura do Curso de Geologia) IGCE/UNESP, Rio Claro, 2005.

ROVERI, C.D. **Petrologia aplicada da Formação Corumbataí (região de Rio Claro, SP) e produtos cerâmicos**. 2010. 200f. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2010. Disponível em:<<http://www.athena.biblioteca.unesp.br>>

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda ; Editora da Universidade de São Paulo, 1989.

SACMI. Prodotti greificati: gres rosso. In: _____. **Dalla tecnologia alle macchine ai forni per la piastrella Sacmi**: note tecnologiche sulla fabbricazione delle piastrelle ceramiche. Imola, 1986.

SCHARAMM, G. **Reologia e reometria**: fundamentos teóricos e prático. Tradução e adaptação: Cheila G. Mothé et al. São Paulo, Arliliber, 2006.

STANLEY-WOOD, N.G; LLOYD, P.J. **Enlargement and compaction of particulate solids**: butterworths monographs in chemical engineering. Great Britain, Nayland, 1983.

SILVA, F.P. **Impactos Ambientais**. Revista Aspacer, Santa Gertrudes, n.30, p.27, out. 2005.

TAIOLI, F. Recursos Energéticos. In TEIXEIRA, W et al. **Decifrando a Terra**. São Paulo, Oficina de Textos, 2001, 140p.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo, Oficina de Textos, 2001, 140p.

TIMELLINI, G. PALMONARI, C. **Come e perché. Le piastrelle di ceramica italiane, Guida all'acquisto, Guida all'impiego**. Sassuolo, Edi.Cer. SpA, 2002.

TORRES-MORENO, M.M.; ZANARDO, A.; JIMÉNEZ-RUEDA, J.R. Caracterização mineralógica de rochas sedimentares da Base da Formação Corumbataí na Mina Cruzeiro/SP. In: XLIII – Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Aracaju, 2006, **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**, 2006.

TUCKER, M. **The field description of sedimentary rocks**. New York, John Wiley & Sons. 1982.

VAILLANT, J.M.M. Cone de Penetração Adaptado para Determinação da Plasticidade das Argilas. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2008, Florianópolis. **Anais...**, Florianópolis, 2008. p. 01-050.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.

VELDE, B. **Origin and mineralogy of clays**. Berlin, Springer, 1995.

ZANARDO, A. **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças**. 2003. 283f. Tese (Livre-docência em Petrologia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

ZANARDO, A.; ROVERI, C.D.; MORENO, M.M.T.; MASSON, M.R.; BERNARDES, E.S. Petrografia da Formação Corumbataí na Região de Rio Claro – SP. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 42, 2004, Araxá. **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**. v. I, p. versão digital. 2004.

ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T.; ROVERI, C.D.; PRADO, A.C.A.; MASSON, M.R.; MOTTA, J.F.M.; IBRAHIM, L. Mineralogical and Textural Characteristics of the Raw

Material Used in Dry Milling in the Ceramic Pole of Santa Gertrudes – Brazil. **In: IX World Congress on Ceramic Tile Quality** – Qualicer 2006, Castellón, España, 2006, v.3, 181-184.

APÊNDICE 1

RESUMO Média DAS e RLS					
Amostra	Dens. Prens. (g/cm ³)	DAS (g/cm ³)	RLS (%)	Carga de Rup. Seco (N)	MRFS (MPa)
CF1 B1	2,062	1,930	0,386	45,49	4,99
CF1 B2	2,018	1,872	0,667	77,04	8,22
CF1 B3	1,991	1,861	0,791	93,09	10,08
CF2 B1	2,004	1,865	0,503	79,78	8,77
CF2 B2	2,011	1,853	0,888	80,08	7,99
CR1 B3	2,078	1,891	0,093	20,68	2,20
CR1 B4	2,120	1,895	0,148	32,23	3,63
CR1 B5	2,048	1,901	0,234	24,11	2,49
CR2 B1	2,070	1,891	0,170	24,73	2,63
CR2 B2	2,086	1,895	0,302	30,00	3,21
CR2 B3	2,077	1,901	0,212	36,43	3,95
PG B1	2,021	1,844	0,145	31,40	3,24
PG B2	2,038	1,854	0,147	34,47	3,60
PG B3	1,946	1,773	0,111	36,86	3,72
PG B4	2,001	1,824	0,349	65,30	6,92
PT1 B1	2,050	1,866	0,105	30,50	3,26
PT1 B2	2,028	1,867	0,390	58,76	6,31
PT1 B3	2,076	1,887	0,304	50,56	5,29
PT1 B4	2,048	1,892	0,356	66,46	7,03
PT2 B1	2,027	1,853	0,107	18,70	1,96
PT2 B2	2,043	1,867	0,154	26,66	2,86
PT2 B3	2,006	1,850	0,275	40,48	4,29
PT3 B1	1,925	1,745	0,051	40,79	3,89
PI B1	1,965	1,801	0,053	18,13	1,83
PI B2	2,023	1,873	0,212	29,54	3,15
PI B3	2,005	1,869	0,515	86,78	9,66
PI B4	2,001	1,848	0,321	69,50	7,23
TU B1	2,028	1,862	0,102	15,04	1,55
TU B2	2,050	1,885	0,109	35,72	3,64
TU B3	1,987	1,818	0,097	35,22	3,47

Propriedades cerâmicas obtidas na temperatura de queima de 1000°C

RESUMO Queima 1000°C							
Amostra	RLQ (%)	PF (%)	AA (%)	Carga de ruptura (N)	MRFQ (MPa)	Coração	Deformação
CF1 B1 00	5,501	3,505	5,724	662,3	55,5	Não	
CF1 B2 00	5,504	4,945	6,625	537,8	47	Não	
CF1 B3 00	5,517	5,229	6,449	226,5	20,1	Não	
CF2 B1 00							
CF2 B2 00	5,473	5,682	8,583	619,3	49,8	Não	
CR1 B3 00	2,72	2,575	11,032	464,7	36,5	Não	
CR1 B4 00							
CR1 B5 00							
CR2 B1 00	3,838	2,605	8,955	520,1	41,7	P	
CR2 B2 00	4,085	2,666	8,81	596,7	48,2	P	
CR2 B3 00	3,152	3,259	10,964	438,6	35,3	Não	
PG B1 00	3,545	2,093	10,179	575,3	42,8	Não	
PG B2 00	3,093	1,972	10,432	498,1	37,8	Não	
PG B3 00	2,232	1,988	13,46	478,4	34,3	Não	
PG B4 00	4,159	5,055	11,884	561,4	45	Não	
PT1 B1 00	2,613	2,768	11,295	336,3	25,5	M	
PT1 B2 00	4,483	3,26	8,337	587	48,5	P	
PT1 B3 00	3,909	2,97	8,932	548,8	43,6	P	
PT1 B4 00	2,966	2,975	10,656	468,2	36,9	Não	
PT2 B1 00	2,17	2,449	12,417	288,5	20,7	M	
PT2 B2 00	3,459	2,565	10,135	506,3	39,4	P	
PT2 B3 00	3,976	2,933	9,804	278,3	21,4	Não	
PT3 B1 00	2,452	5,051	18,466	306,6	20,4	Não	
PI B1 00	2,012	1,997	14,113	343,7	24	P	
PI B2 00	2,929	2,775	10,007	409,5	31,6	M	
PI B3 00	5,335	4,001	6,934	499	42,7	Não	
PI B4 00	3,75	4,735	11,938	608,7	47,5	Não	
TU B1 00							
TU B2 00							
TU B3 00							

Propriedades cerâmicas obtidas na temperatura de queima de 1020°C

RESUMO Queima 1020°C							
Amostra	RLQ (%)	PF (%)	AA (%)	Carga de ruptura (N)	MRF (MPa)	Coração	Deformação
CF1 B1 20	7,121	3,506	3,202	677,4	61,3	Não	
CF1 B2 20	6,722	5,261	4,843	673,3	59,7	Não	
CF1 B3 20	6,63	5,577	5,567	589,1	52,5	Não	
CF2 B1 20	2,246	7,598	13,863	428	33,6	Não	
CF2 B2 20	6,854	5,65	5,423	766,8	69,8	Não	
CR1 B3 20	5,579	2,752	5,572	602,4	51,2	P	
CR1 B4 20	1,398	3,993	12,527	445,9	34,8	Não	
CR1 B5 20							
CR2 B1 20	5,9	2,965	4,669	588,1	49,4	M	
CR2 B2 20	6,316	3,153	4,269	643,7	57,6	P	
CR2 B3 20	5,031	3,644	7,218	566	47,3	Não	
PG B1 20	6,298	2,393	4,905	695,6	58,3	P	
PG B2 20	5,942	2,138	5,183	681,1	56,7	Não	
PG B3 20	5,451	2,346	9,251	642,1	46,1	Não	
PG B4 20	5,674	5,642	9,374	593,3	50,3	Não	
PT1 B1 20	4,362	2,931	7,602			Inchou	Inchou
PT1 B2 20	6,913	3,06	3,757	684,3	60,2	M	
PT1 B3 20	6,331	3,001	3,998	646,7	57,9	M	
PT1 B4 20	5,257	3,124	6,283	612,2	52	Não	
PT2 B1 20	4,068	2,564	8,107			Inchou	Inchou
PT2 B2 20	5,994	2,625	4,665	661,7	59	M	
PT2 B3 20	6,192	2,952	4,972	606,8	50,9	Não	
PT3 B1 20							
PI B1 20	4,13	2,318	9,486	515,2	42,9	P	
PI B2 20	4,332	3,265	7,044	384,6	29,9	G	
PI B3 20	6,988	4,256	3,897	715,3	64,1	Não	
PI B4 20	5,027	5,407	9,154	768,9	65,3	Não	
TU B1 20							
TU B2 20	1,724	5,742	15,129	478,2	35,6	Não	
TU B3 20	0,806	6,041	18,718	328,1	22,9	Não	

Propriedades cerâmicas obtidas na temperatura de queima de 1040°C

RESUMO Queima 1040°C							
Amostra	RLQ (%)	PF (%)	AA (%)	Carga de ruptura (N)	MRF (MPa)	Coração	Deformação
CF1 B1 40	7,969	3,48	1,421	727,2	67	Não	
CF1 B2 40	7,497	5,227	3,147	766,4	69,3	Não	
CF1 B3 40	7,451	5,626	4,014	609,7	56,1	Não	
CF2 B1 40	3,511	7,558	12,135	478,6	37,4	Não	
CF2 B2 40	8,184	6,338	3,629	763	69,5	Não	
CR1 B3 40	7,104	2,735	2,437	738,9	64,2	P	
CR1 B4 40	2,974	4,045	9,689	575,4	47,1	Não	
CR1 B5 40	0,225	3,253	16,795	134,3	9,8	Não	
CR2 B1 40	6,755	3,094	2,354	651,3	54,4	G	Esp. Irreg
CR2 B2 40	7,491	3,052	1,798	743,2	67,4	M	
CR2 B3 40	6,689	3,682	4,067	629,1	56,4	Não	
PG B1 40	8,195	2,454	1,758	751	66,3	P	
PG B2 40	7,601	2,17	2,134	792,5	70,3	Não	
PG B3 40	7,974	2,247	4,057	771,5	63,3	Não	
PG B4 40	6,916	5,28	7,096	669,4	59,7	Não	
PT1 B1 40	5,306	3,005	6,433			Inchou	Inchou
PT1 B2 40	8,107	3,115	1,338			Inchou	Inchou
PT1 B3 40	7,743	3,166	1,435	739,4	66,4	G	
PT1 B4 40	6,969	3,263	2,794	725,7	64,6	Não	
PT2 B1 40	5,294	2,736	5,89			Inchou	Inchou
PT2 B2 40	7,451	2,668	1,813			Inchou	Inchou
PT2 B3 40	7,743	2,98	2,252	635,1	57,3	Não	
PT3 B1 40	4,196	5,238	14,211	641,7	48,8	Não	
PI B1 40	5,934	2,386	6,039	576,3	45,5	P	
PI B2 40	5,344	3,27	5,078			G	Inchou
PI B3 40	8,078	4,455	1,959	752,8	68,2	Não	
PI B4 40	6,109	5,091	6,761	765,8	67,4	Não	
TU B1 40	0,373	9,741	24,66			Não	Esfarelou
TU B2 40	3,487	5,839	12,025	558,8	43,5	Não	
TU B3 40	1,901	6,194	16,765	380,2	27,3	Não	

Propriedades cerâmicas obtidas na temperatura de queima de 1060°C

RESUMO Queima 1060°C							
Amostra	RLQ (%)	PF (%)	AA (%)	Carga de ruptura (N)	MRF (MPa)	Coração	Deformação
CF1 B1 60	8,167	3,733	0,202	760,9	70,6	Não	
CF1 B2 60	8,231	5,334	1,641	738,7	69	Não	
CF1 B3 60	8,047	5,366	2,001	643,7	60,8	Não	
CF2 B1 60	5,024	7,72	7,531	556,4	46,5	Não	
CF2 B2 60	8,885	6,179	2,195	775,8	65,8	Não	
CR1 B3 60	7,202	2,776	0,36	745,6	64,2	P	
CR1 B4 60	6,131	4,093	2,689	764,3	69,3	Não	
CR1 B5 60	0,742	3,096	15,557	172,5	12,5	Não	
CR2 B1 60	5,793	3,066	0,796			Inchou	Inchou
CR2 B2 60	7,115	3,115	0,21	744,1	54,8	G	Inchou
CR2 B3 60	7,619	3,942	1,811	706	65,8	Não	
PG B1 60	8,675	2,582	0,154	786,3	69,3	Não	
PG B2 60	7,785	2,261	0,138	926,6	82,2	Não	
PG B3 60	9,527	2,162	0,229	929,3	79,6	Não	
PG B4 60	8,043	5,605	4,475	723	66,8	Não	
PT1 B1 60	6,032	3,058	9,218			Inchou	Inchou
PT1 B2 60	8,359	3,192	0,247			Inchou	Inchou
PT1 B3 60	7,87	2,872	0,197			Inchou	Inchou
PT1 B4 60	7,556	3,287	0,581	818,3	73	Não	
PT2 B1 60	5,962	2,784	7,649			Inchou	Inchou
PT2 B2 60	7,569	2,693	0,523			Inchou	Inchou
PT2 B3 60	8,275	3,033	0,741	720,4	65,3	Não	
PT3 B1 60	5,172	5,289	12,07	677,7	53,1	Não	
PI B1 60	7,012	2,505	3,976	598,1	49,3	M	
PI B2 60	5,821	3,327	4,353			Inchou	Inchou
PI B3 60	8,585	4,213	0,927	739,4	68,7	P	
PI B4 60	7,087	5,507	4,89	785,4	69	Não	
TU B1 60	0,106	10,146	21,738	247,6	17	Não	
TU B2 60	6,162	5,79	5,814	724,5	60,2	Não	
TU B3 60	2,941	6,161	14,41	456,5	33,6	Não	

Propriedades cerâmicas obtidas na temperatura de queima de 1080°C

RESUMO Queima 1080°C						
Amostra	RLQ (%)	PF (%)	AA (%)	Carga de ruptura (N)	MRF (MPa)	Coração
CR1 B5 80	1,625	3,132	13,816	241,8	18	Não
PT3 B1 80	6,491	5,47	9,751	723	57,8	Não
TU B1 80	1,881	10,211	17,881	385,3	29	Não
TU B2 80	8,222	5,577	0,012	741,6	72,2	Não

APÊNDICE 2

Diagrama de Variabilidade da Absorção de Água

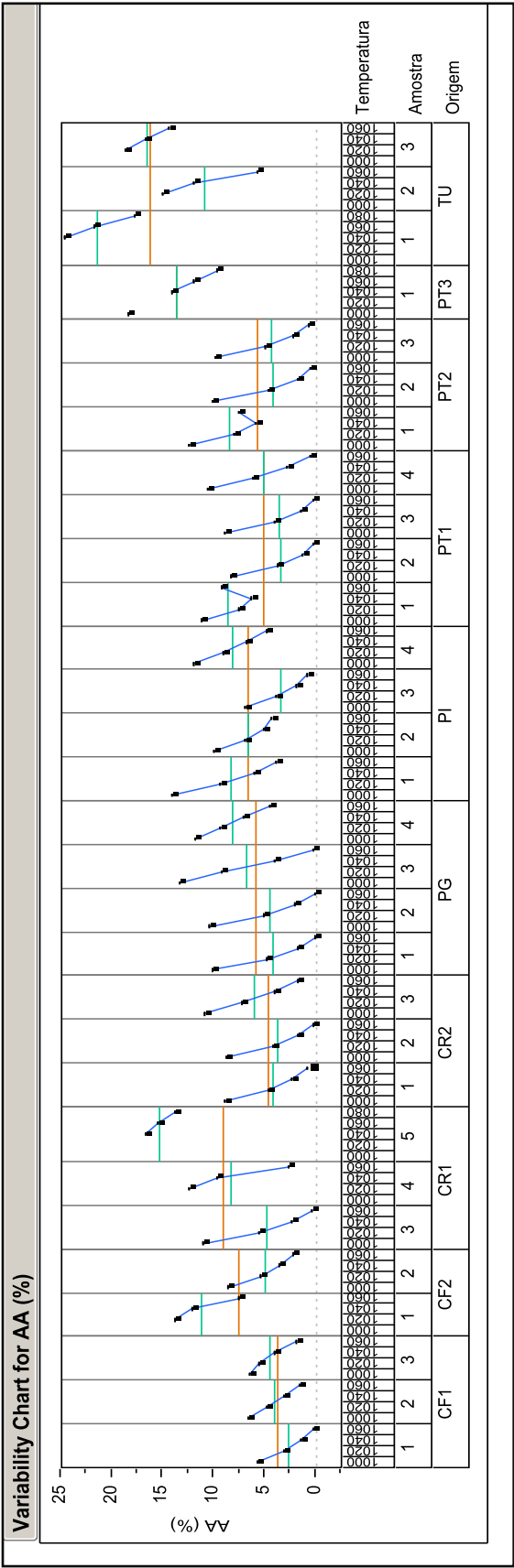


Diagrama de Variabilidade da Retração Linear de Queima

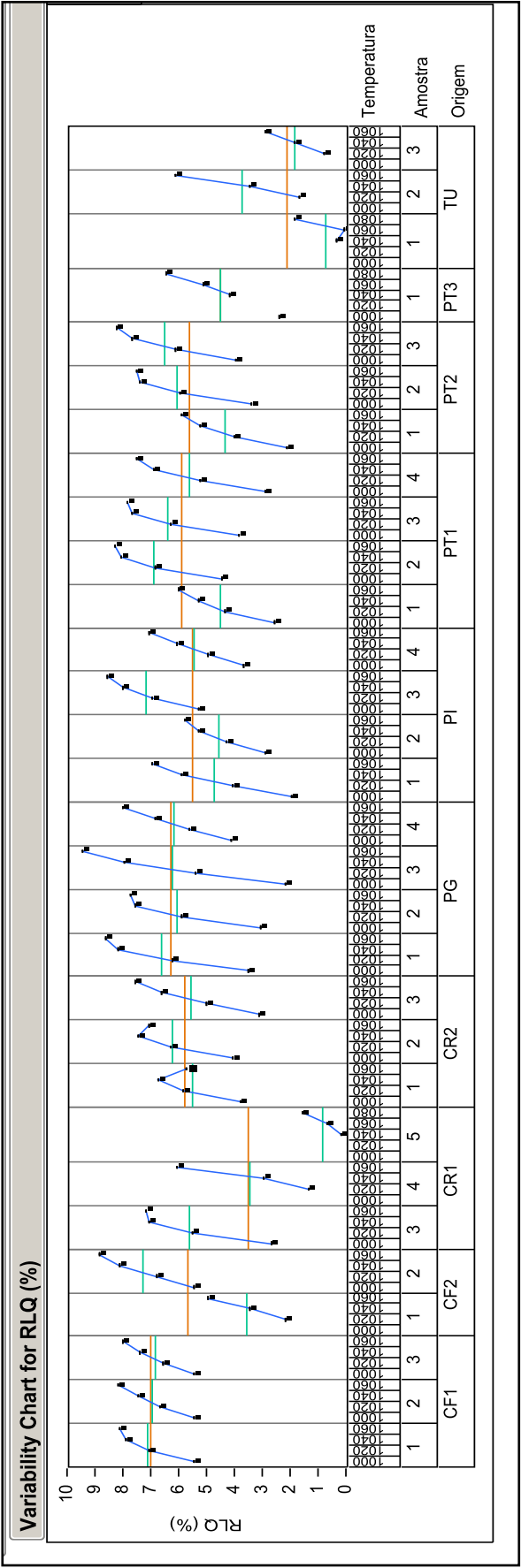
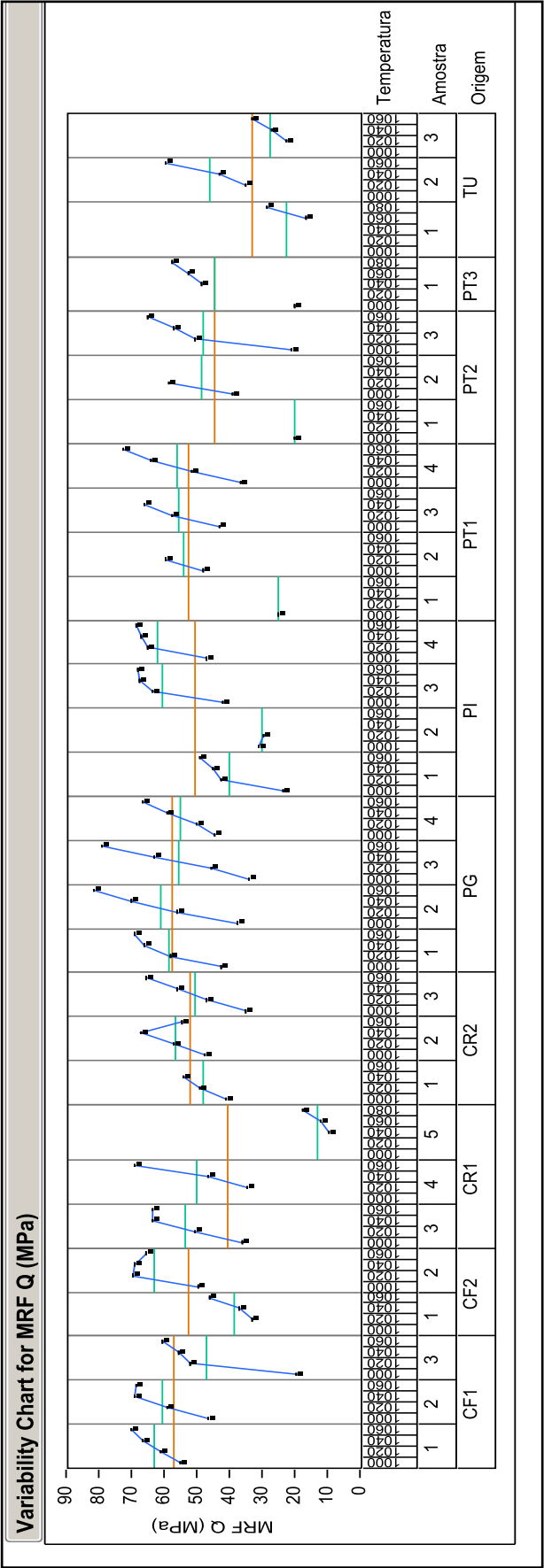
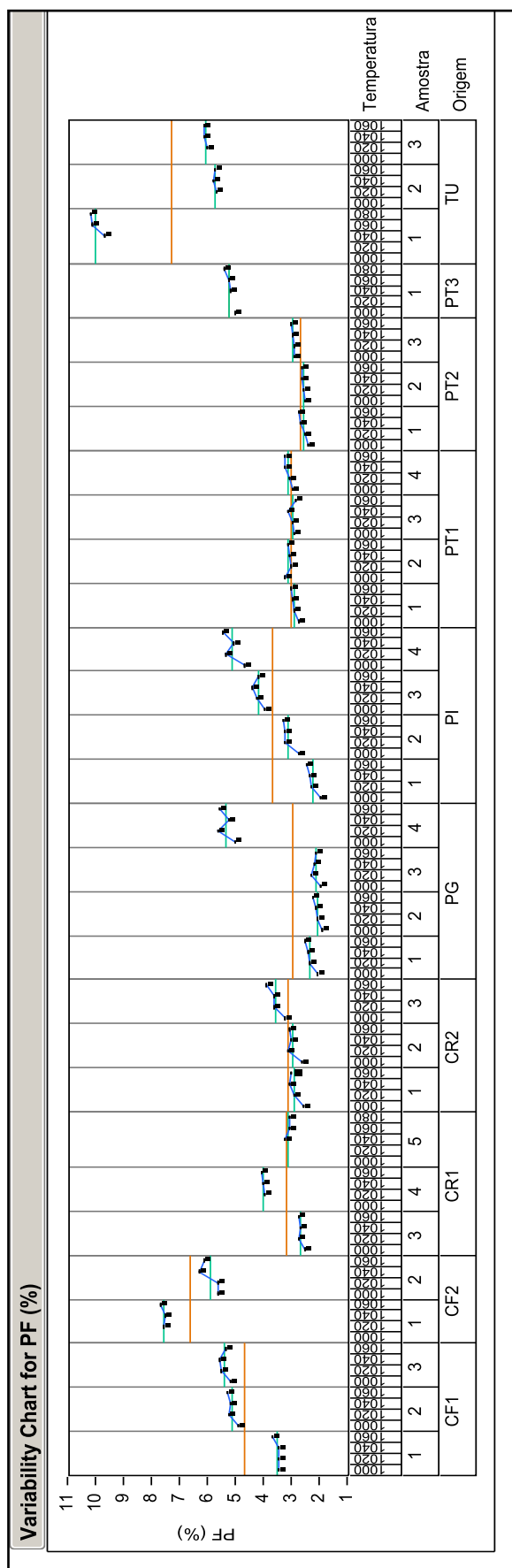
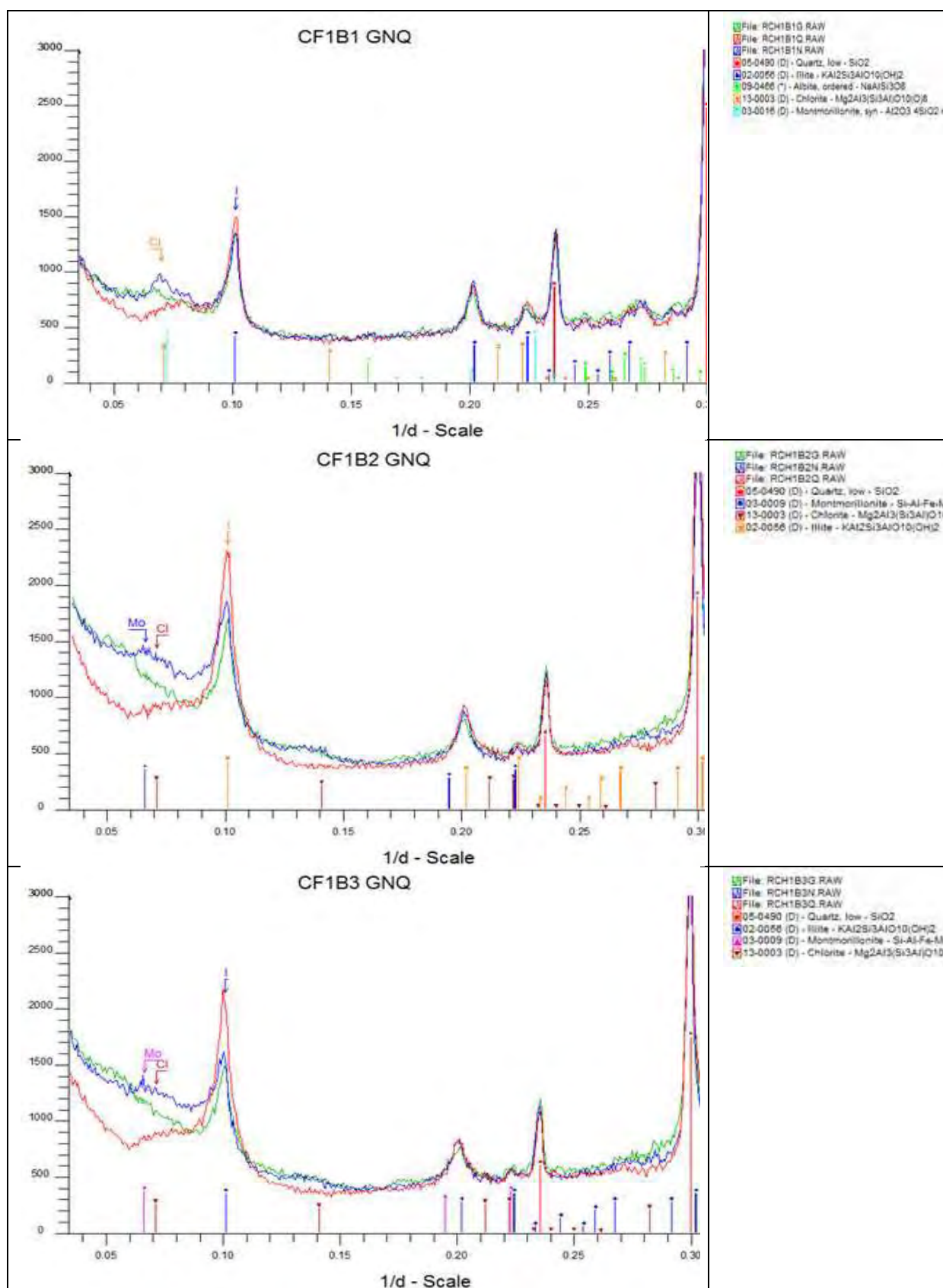


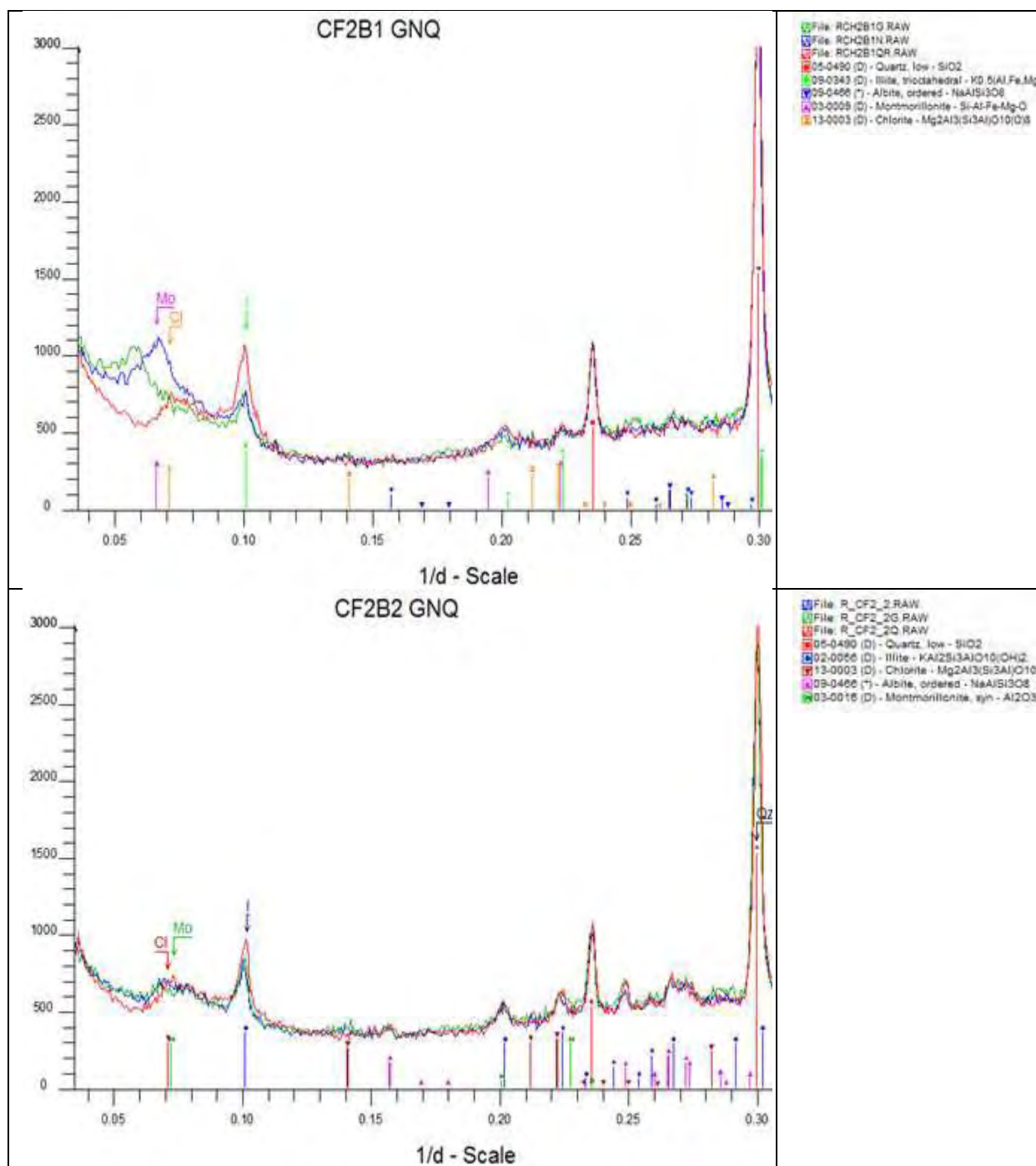
Diagrama de Variabilidade do Módulo de Ruptura à Flexão Queimado

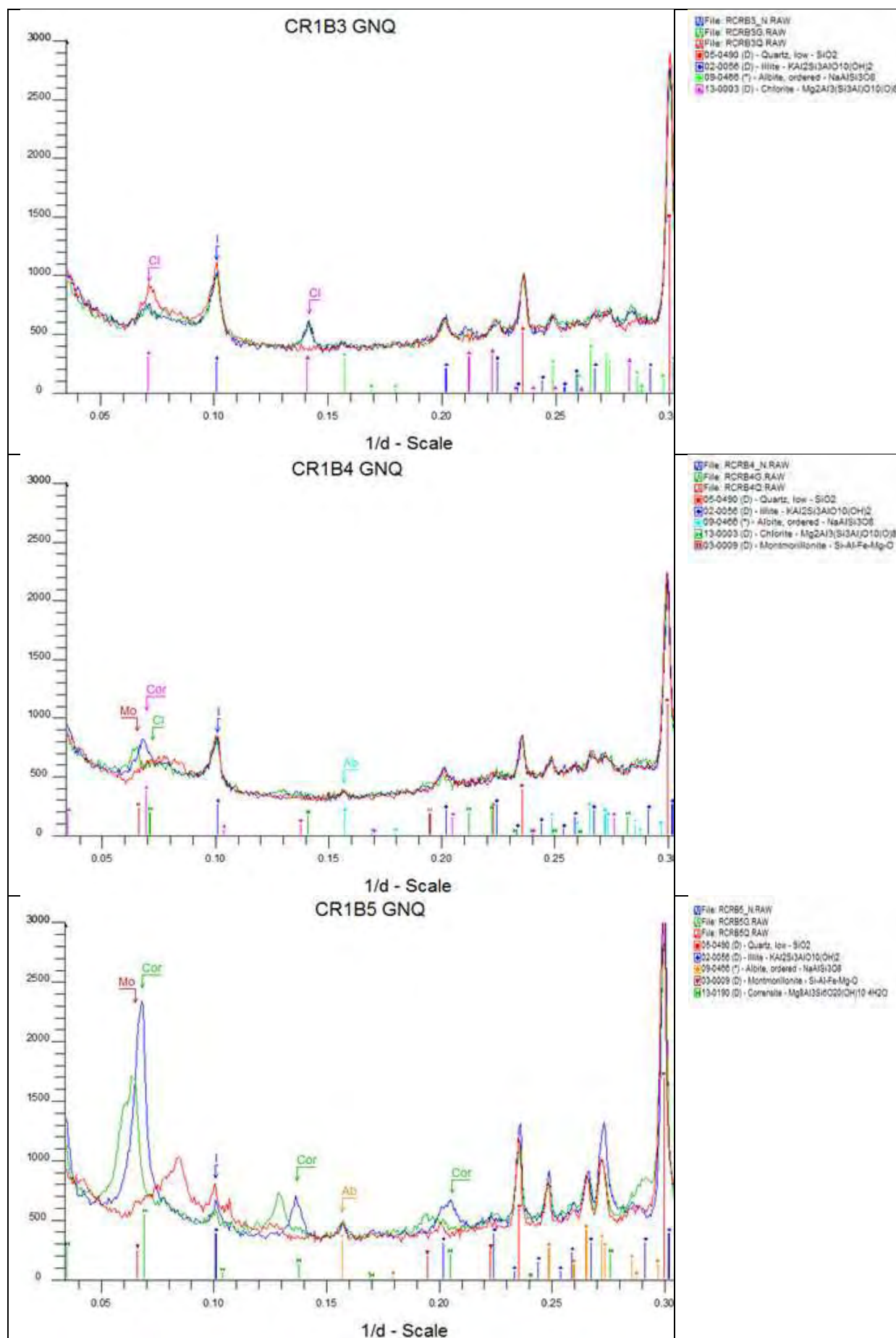


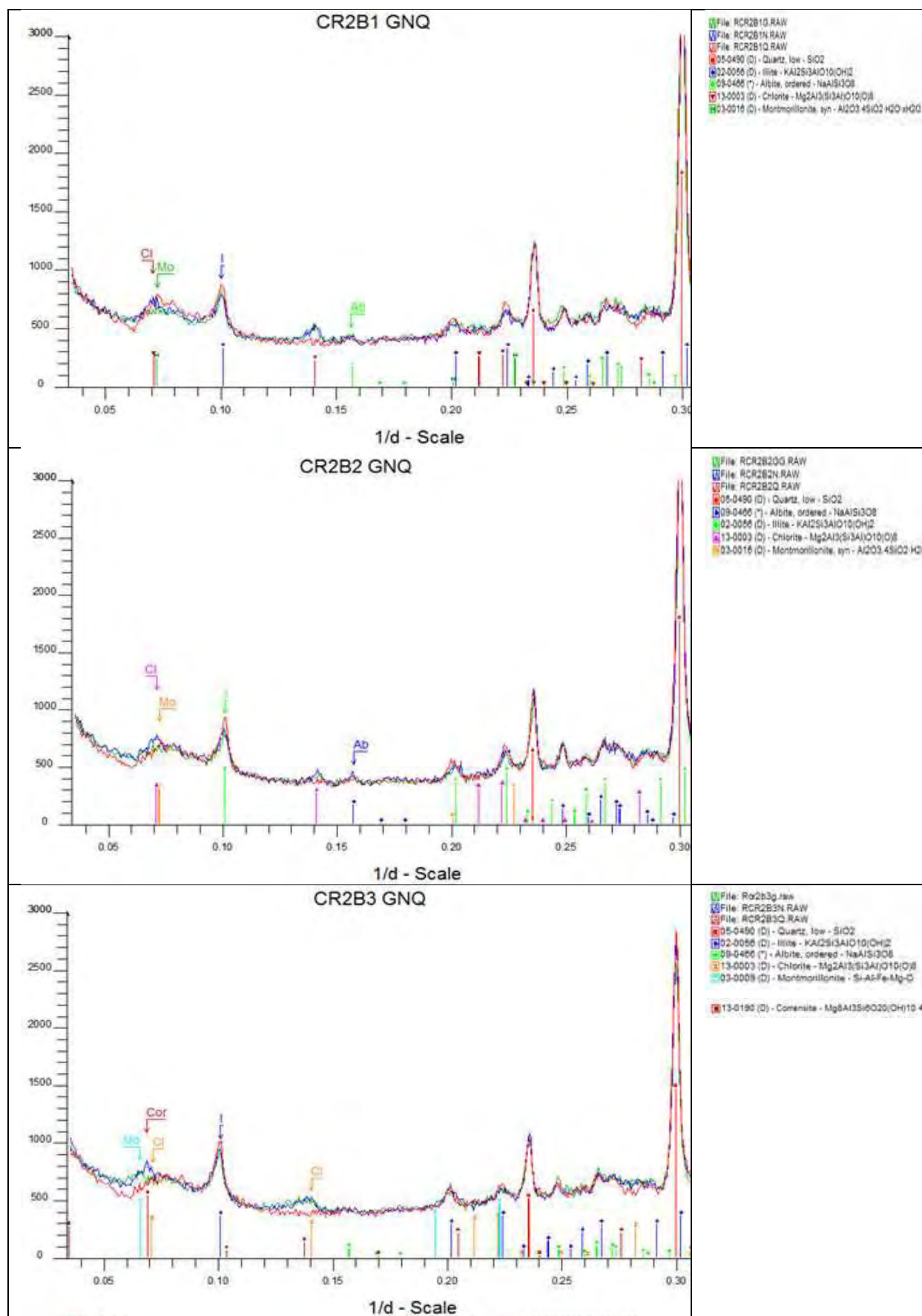


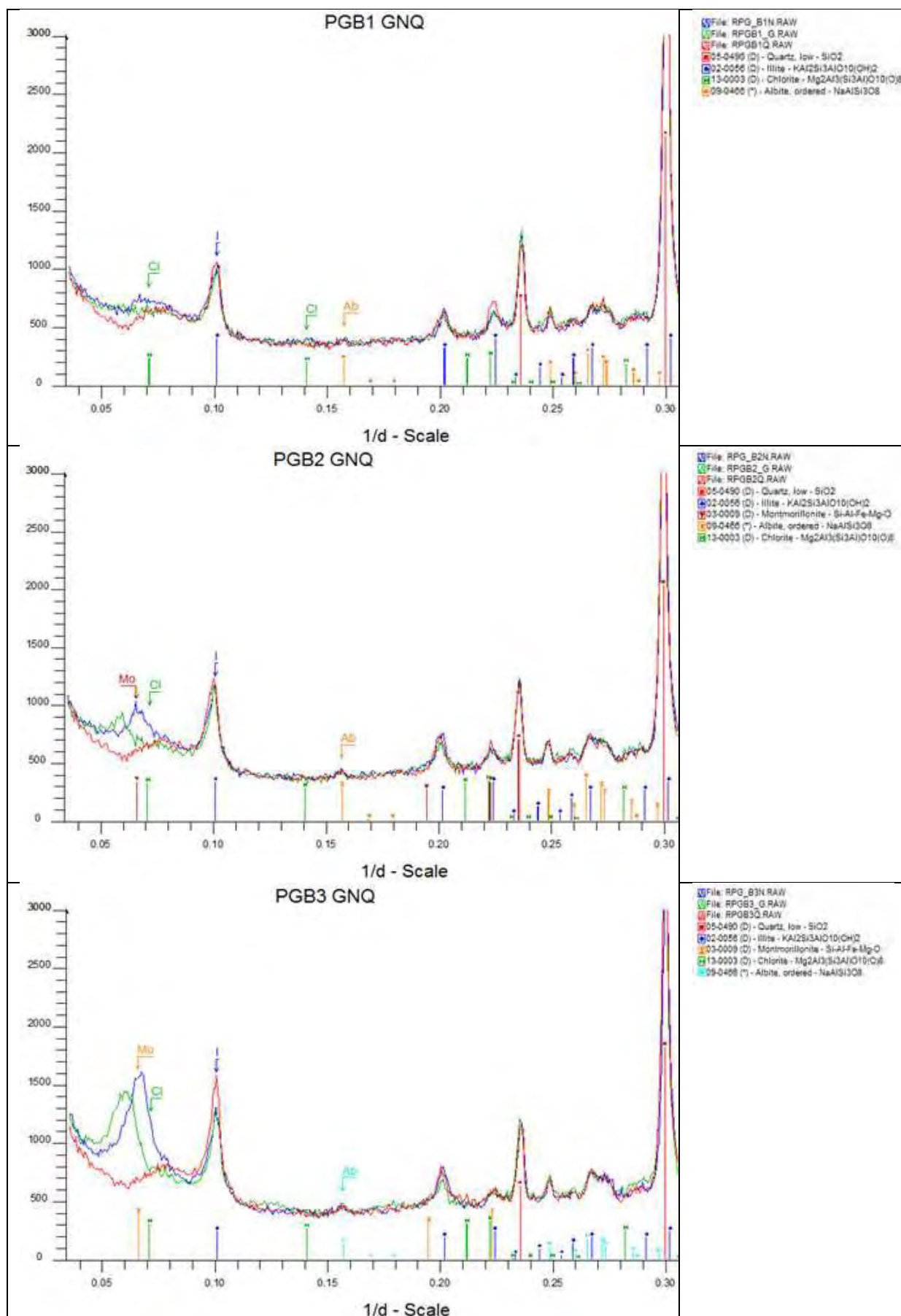
APÊNDICE 3

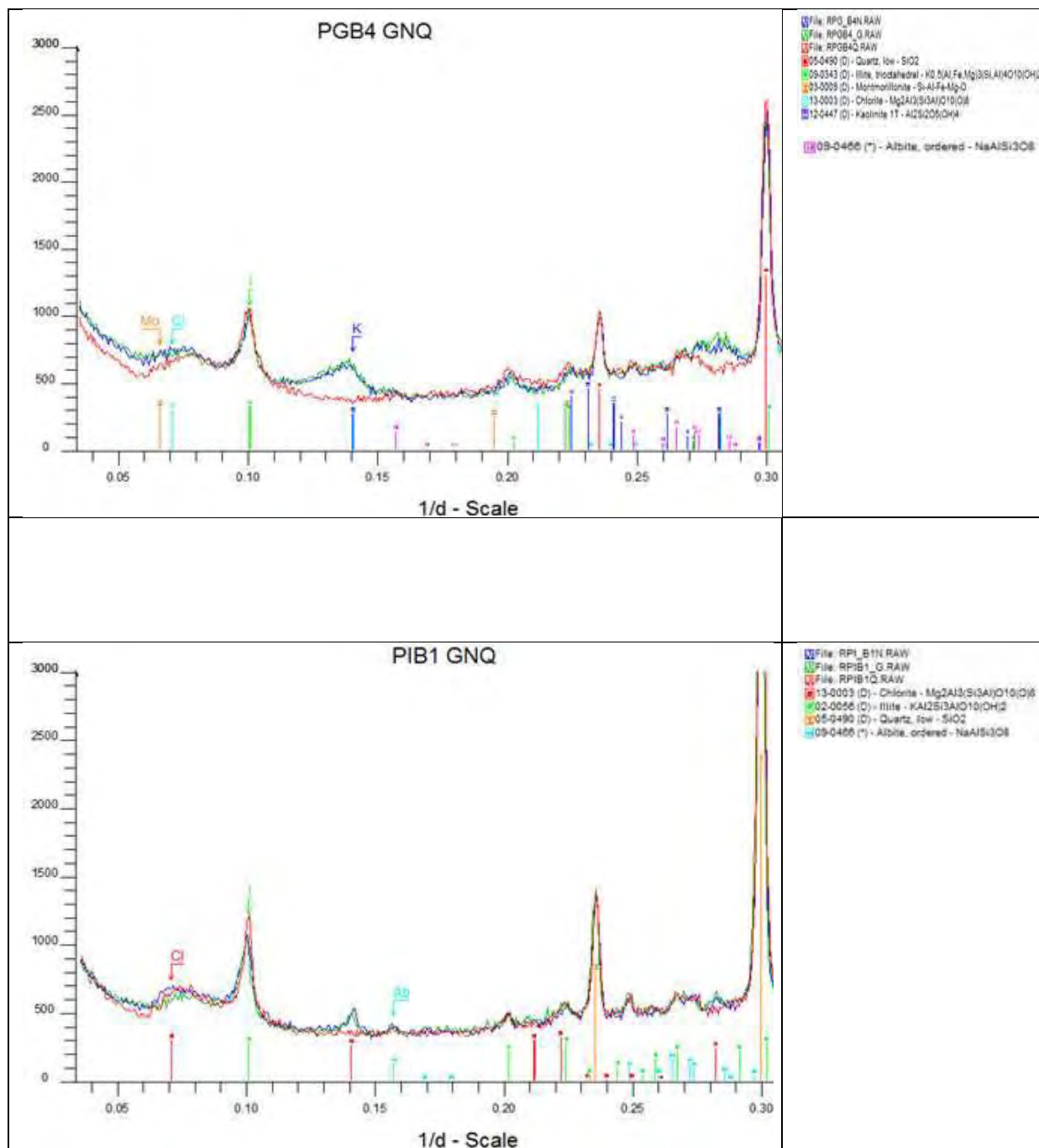


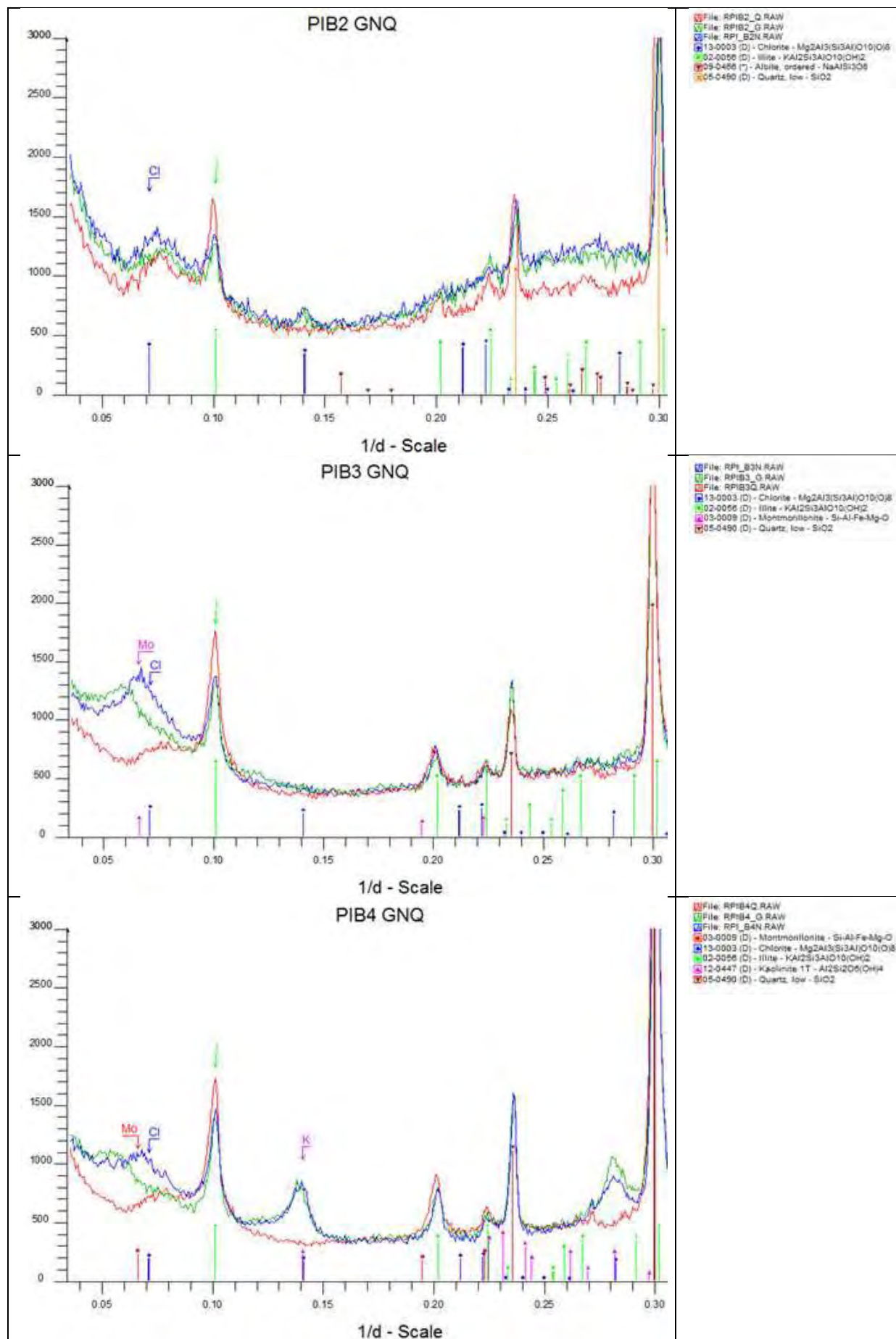


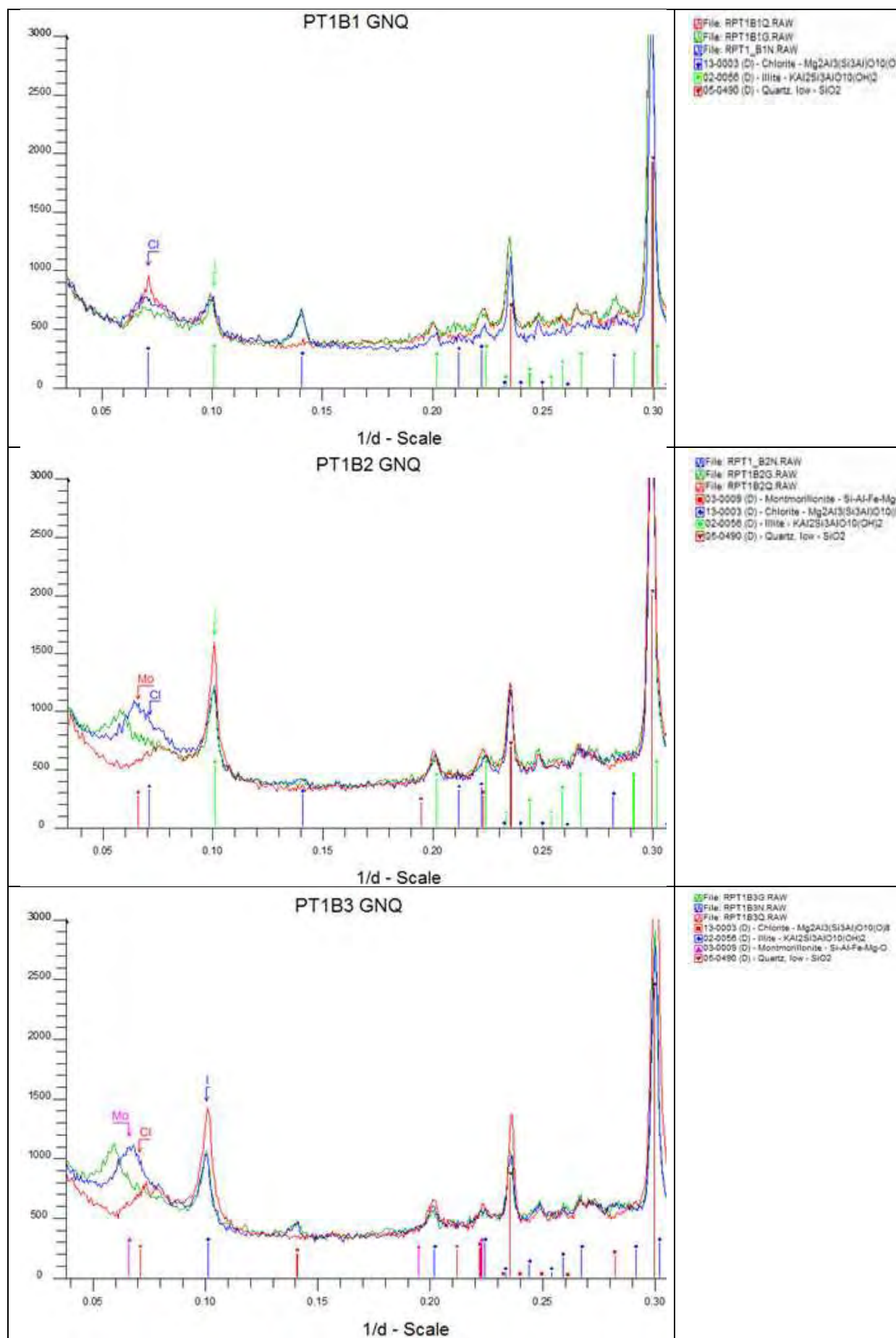


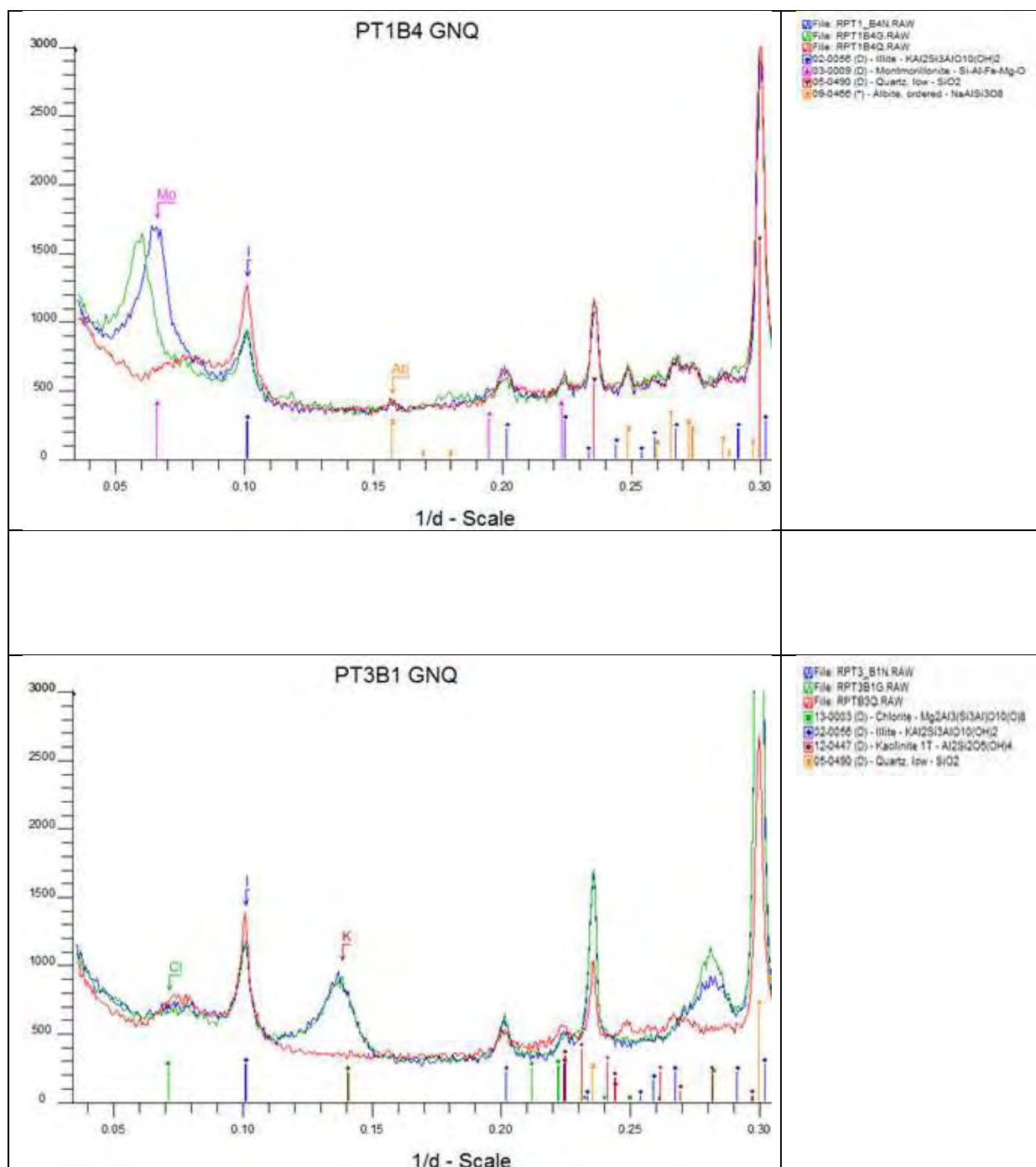


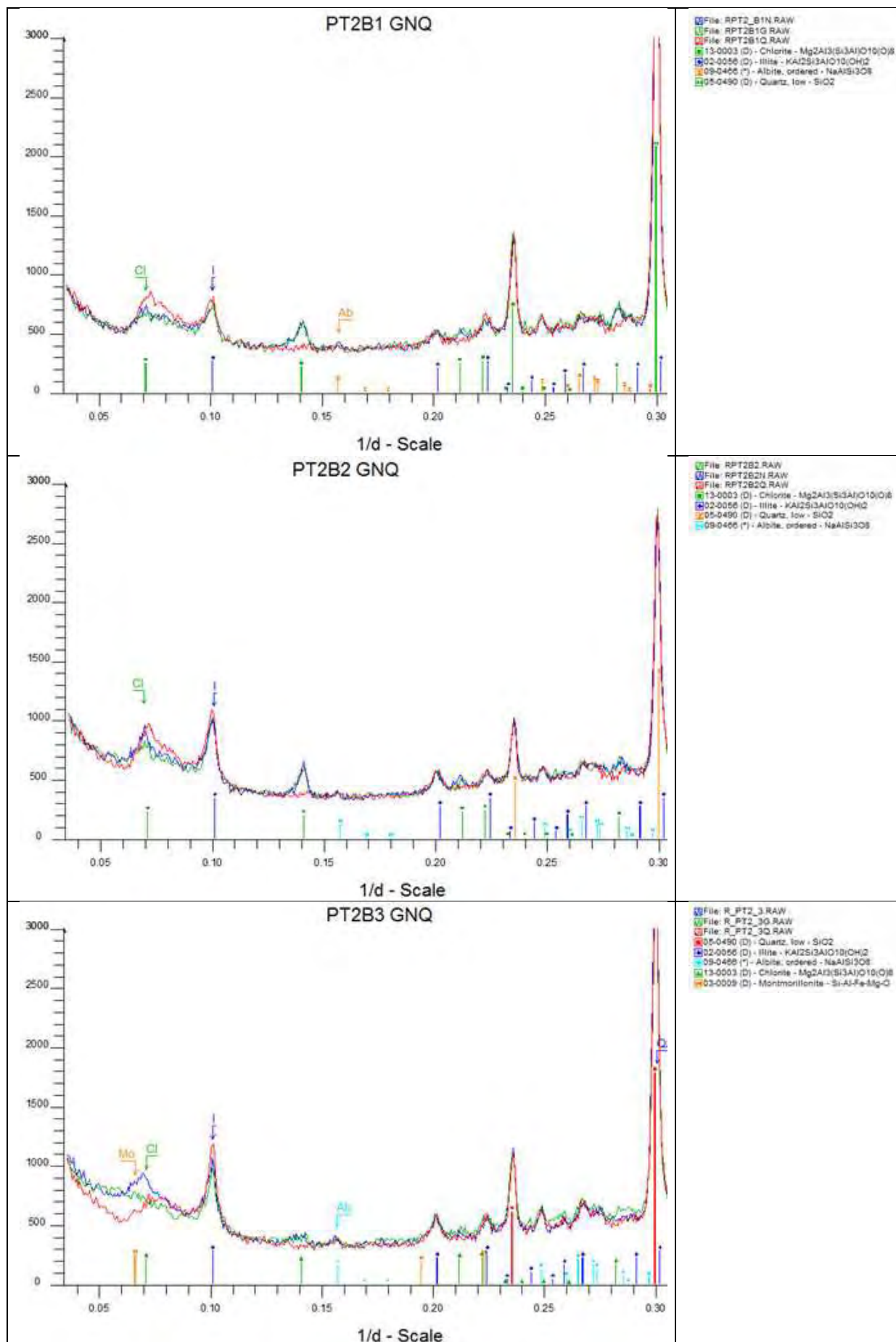


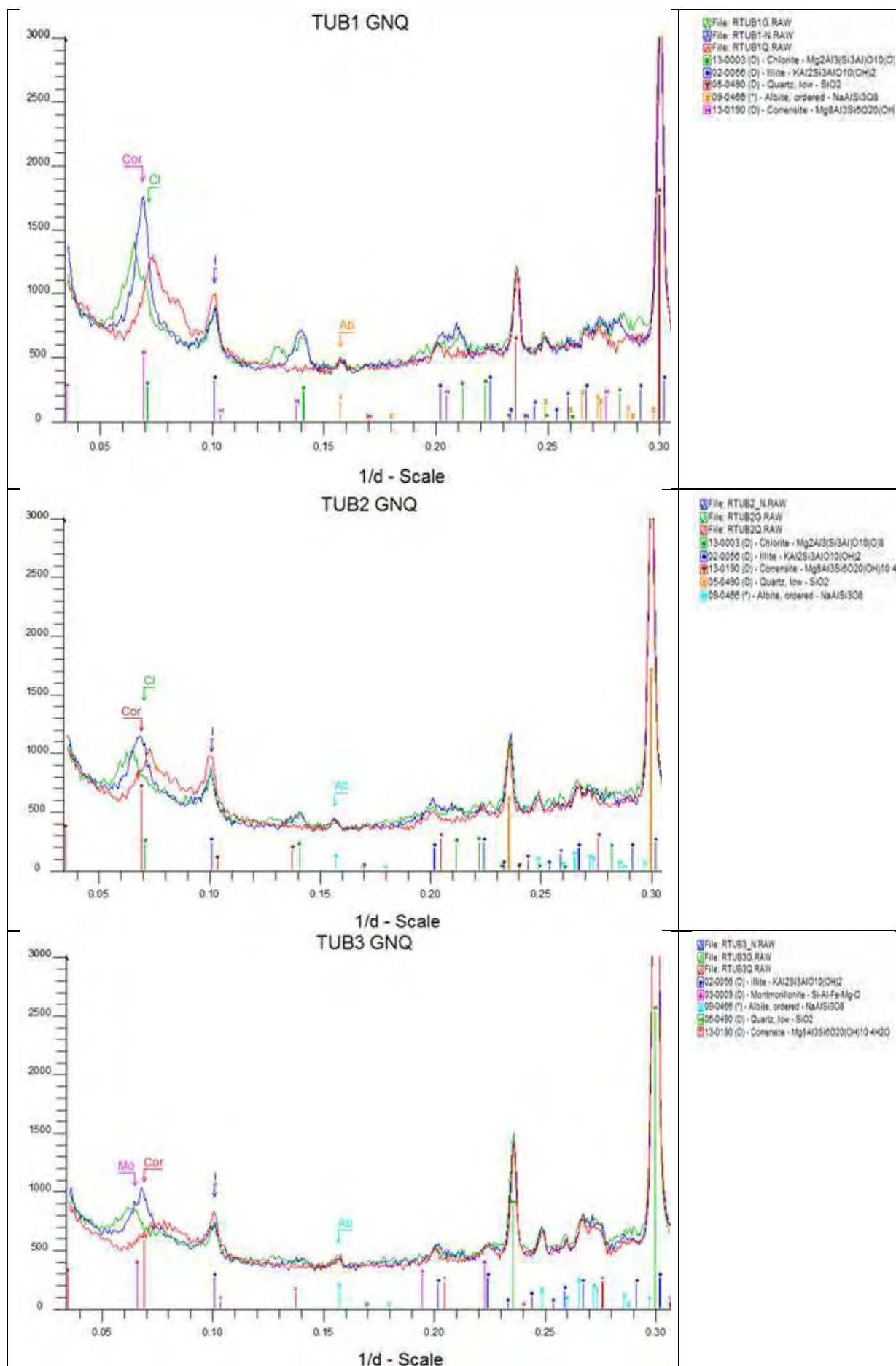


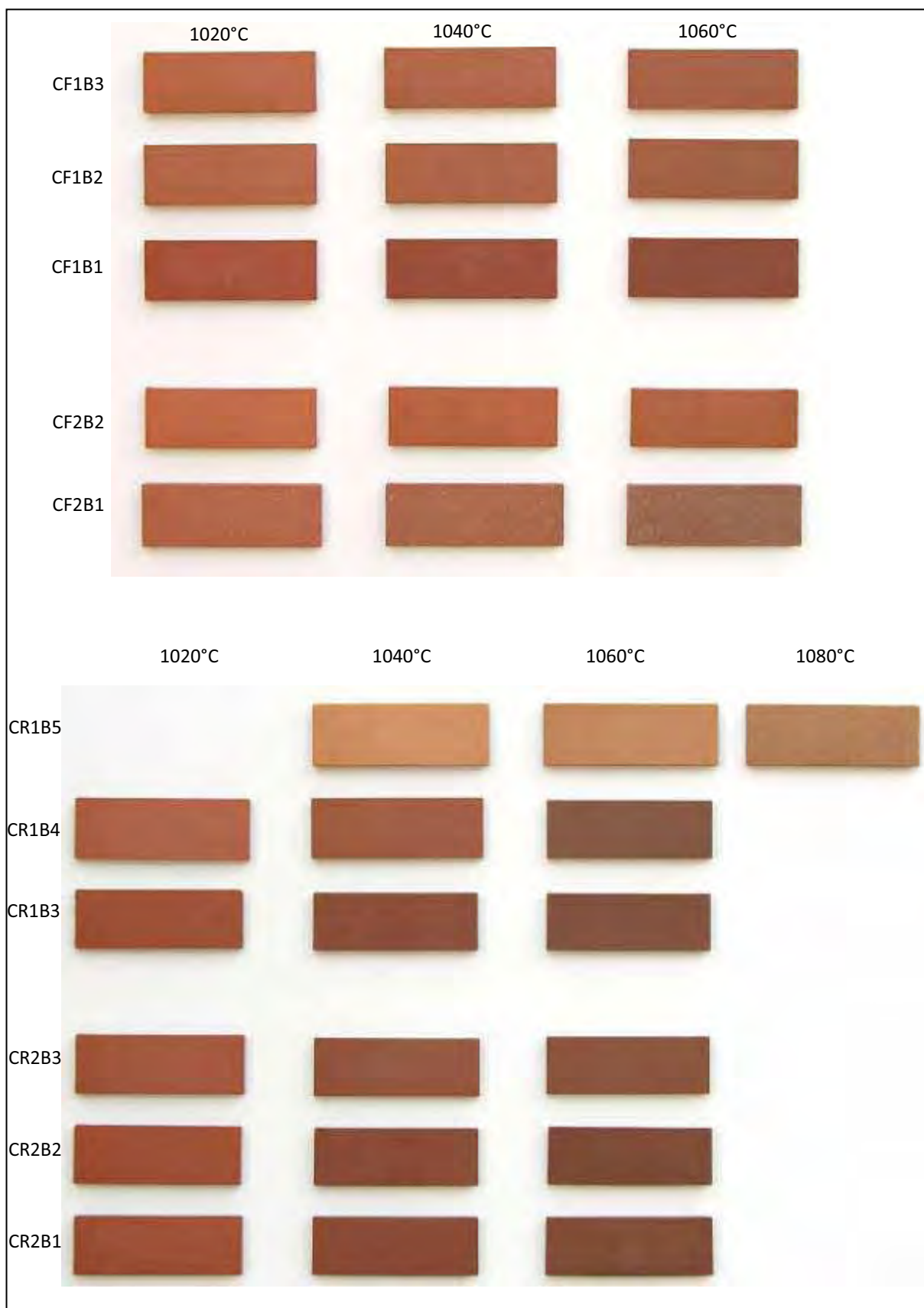


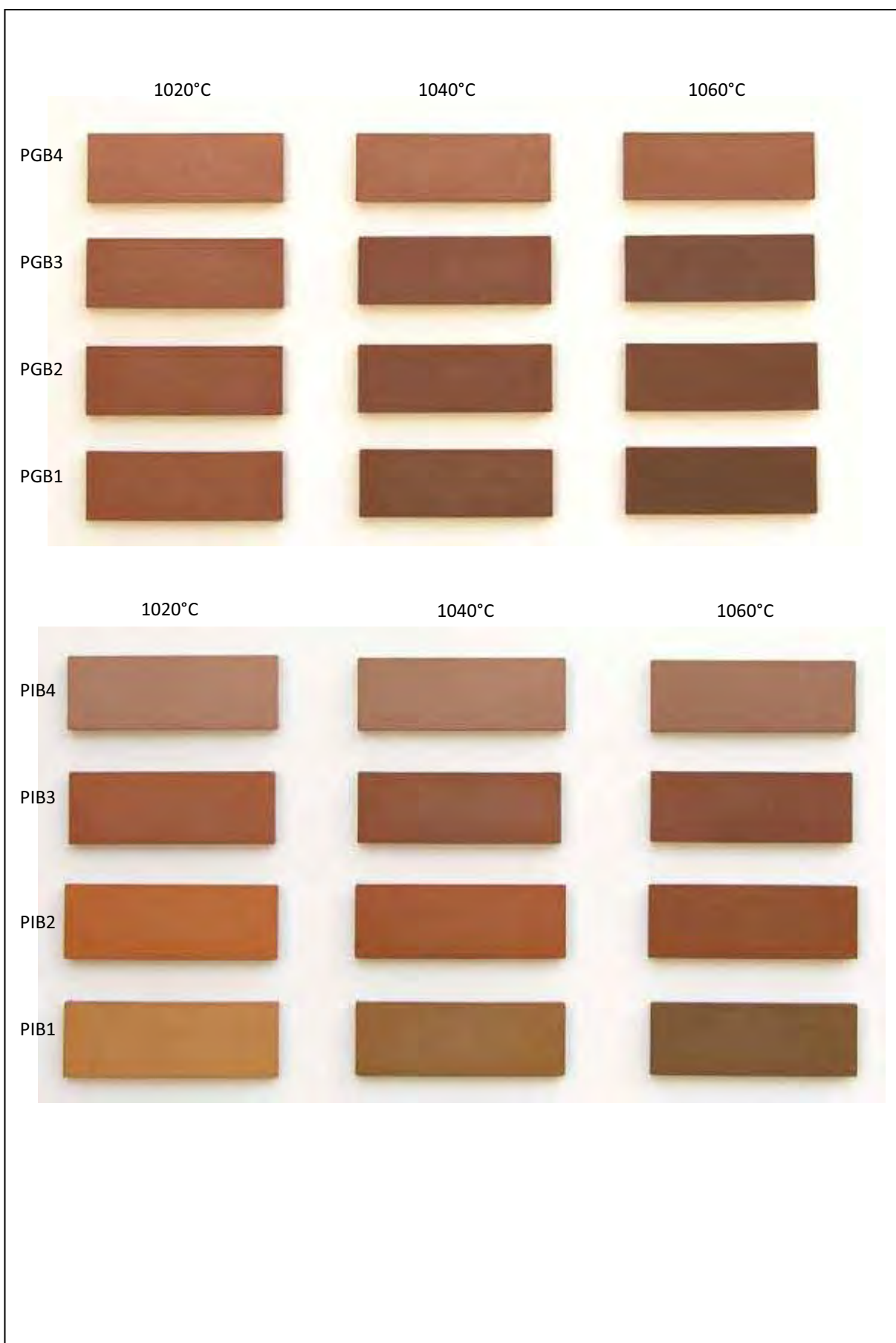








APÊNDICE 4





Amostras Queimadas a 1000°C

