

A Formação Corumbataí nos Municípios de Tambaú e Limeira - SP: Fonte de Matéria-prima para o Segmento de Porcelanato e Semi-grés

P. E. Campos e Souza^{a*}, S. R. Christofolletti^b, M. M. T. Moreno^c, V. F. Corrêa^d

^aEgeminas Mineração Ltda

^bInstituto Florestal-FEENA, SMA, Rio Claro - SP, Brasil

^cDepartamento de Petrologia e Metalogenia,
Universidade Estadual Paulista – UNESP, Rio Claro - SP, Brasil

^dCerâmica Porto Ferreira, Porto Ferreira - SP, Brasil

*e-mail: paulo.campos@egeminas.com.br

Resumo: O presente trabalho foi realizado com a finalidade de testar diferentes fácies das argilas da Formação Corumbataí com o intuito de diversificar produtos pelo processo por via úmida. Para tal foi realizada a caracterização mineralógica, química e cerâmica em três amostras localizadas em duas diferentes regiões do Estado de São Paulo. Os resultados permitiram considerar todas as argilas como fundentes e os resultados cerâmicos refletem diretamente na composição química e mineralógica das amostras estudadas. De acordo com a classificação cerâmica por Grupo de Absorção de água, os resultados permitiram classificar as amostras dentro do Grupo BIa ($\leq 0,5\%$ e ≥ 35 MPa) podendo ser aproveitada na fabricação de porcelanato ou semi-grés.

Palavras-chave: cerâmica, Formação Corumbataí, Tambaú.

1. Introdução

A unidade geológica Formação Corumbataí constitui a principal fornecedora de matéria-prima para a indústria de revestimento cerâmico. Esta unidade ocorre em uma faixa de direção sudoeste-nordeste ao longo de todo o Estado de São Paulo. Na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes que englobam os municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Limeira, Ipeúna e Araras esta unidade é muito bem conhecida principalmente através de diversos trabalhos pelo Grupo Qualidade em Cerâmica¹. O presente trabalho foi realizado com o intuito de buscar matérias-primas diferenciadas para processos cerâmicos específicos. Com este objetivo foram realizados estudos geológicos, mineralógicos, químicos e cerâmicos em amostras de três minas em duas regiões do Estado de São Paulo onde ocorre a Formação Corumbataí.

2. Área de Estudo e Contexto Geológico

A área de estudo compreende três minas de argila fornecedora de matéria-prima para a indústria cerâmica de revestimento. Uma delas está localizada no município de Limeira e as outras duas no município de Tambaú, ambos no Estado de São Paulo (Figura 1).

A argila proveniente do município de Limeira provém de uma importante mina fornecedora de matéria-prima para o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, fabricante de cerâmica pelo processo via-seca, enquanto as minas localizadas na cidade de Tambaú utilizam a matéria-prima da Formação Corumbataí como composição na produção de revestimento pelo processo via úmida.

Estas argilas pertencem à unidade geológica Formação Corumbataí de idade Neopermiana do Grupo Passa Dois e estão inseridas na Bacia Sedimentar do Paraná que corresponde a uma extensa depressão deposicional situada no sudeste da Placa Sul Americana abrangendo uma área de 1600.000 km² [2].

Na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, esta unidade é constituída principalmente por siltitos, ora maciços, ora laminados, ora intercalados, argilitos, folhelhos e arenitos finos a médios, de cores variadas, intercalados com siltitos arenosos ou argilosos³.

3. Material e Métodos

O fluxograma da metodologia utilizada está demonstrado na Figura 2.

3.1. Trabalhos de campo

Primeiramente foi realizada a descrição geológica através do mapeamento da frentes de lavra das minas, procedendo com a coleta de três amostras denominadas: Cr 4 (Limeira) e P2 e P6 (Tambaú). Após descrição geológica as amostras foram encaminhadas para a caracterização laboratorial.

Análise mineralógica: para a identificação das fases mineralógicas existentes foi utilizado o método de Difractometria de Raios X (DRX). As amostras foram analisadas na forma de amostra Total e Fração menor que 2 μ m. O aparelho para a análise mineralógica foi o Difrátometro Siemens D 5000 (velocidade de goniômetro de 3° (20)/minuto, filtro de níquel e radiação CuK α).

Análise química: Para a quantificação dos óxidos maiores por Espectrometria de Fluorescência de raios X utilizou-se o aparelho Philips PW 2510, do LABOGEO- Laboratório de Geoquímica da UNESP, Campus de Rio Claro.

Caracterização cerâmica: A caracterização cerâmica foi voltada especificamente para aplicação no processo cerâmico por via úmida. O método de caracterização baseou-se na norma ABNT⁴. A moagem a úmido foi realizada em moinhos de porcelana, para obtenção da barbotinas (composição sólido + água + defloculante), utilizou-se como defloculante o silicato de sódio. A barbotina foi seca em estufa a 100 °C, destorroada em almofariz de porcelana e peneirada em malha 30 ABNT. Antes da confecção dos corpos de prova o pó foi umidificado a 6,5%. Utilizando-se uma pequena prensa de laboratório obteve-se corpos de prova de 10 × 3 cm, que foram queimados em forno de laboratório, com ciclo de 34 minutos e temperatura de queima de pico de 1116 °C. Foram realizados os testes de: Resistência Mecânica queimada e seca, Retração de queima, Absorção de água, Densidade Aparente, Perda ao Fogo, Viscosidade e Dilatação Térmica.

4. Resultados Obtidos

4.1. Geologia

Os trabalhos de campo tiveram como objetivo principal identificar as litofácies das minas estudadas. Observou-se através do mapeamento da frentes de lavras que as fácies das minas localizadas no município de Tambaú apresentam granulometria mais arenosa em relação à mina localizada na cidade de Limeira com laminações incipientes composta por areia de granulometria fina. As colunas das minas encontram-se na Figura 3.

4.2. Análise mineralógica

O argilomineral predominante nas minas estudadas é a illita (Tabela 1, Figuras 4, 5). Em relação aos outros minerais presentes, diferenças significativas ocorrem entre as amostras:

- a amostra P2 apresentou a maior quantidade de quartzo em relação às demais, não contendo quantidades suficientes de feldspatos e carbonatos para serem detectados por DRX, o ferro encontrado está na forma de hematita (~3%) e o restante na estrutura da illita;
- a amostra P6 contém feldspato potássico e a maior parte do ferro encontra-se dentro da estrutura da illita, não foram identificados os minerais hematita e calcita; o teor de quartzo é menor que a amostra P2;
- a amostra CR4 contém feldspato sódico e carbonatos (dolomita), além de maior teor de ferro na forma do mineral hematita (Tabela 1).

As três amostras apresentaram argilominerais estratificados (Figura 5) em pequenas quantidades, sendo que nas amostras P2 e P6 estes encontram-se mal estruturados. Já a amostra CR4 apresenta uma estratificação regular bem definida que corresponde a uma clorita expansiva com distâncias interplanares em $\sim 28\text{\AA}$ {001} e $\sim 14\text{\AA}$ {002}, permanecendo o pico 14 Å quando queimada a 500 °C.

Os aspectos químicos e estruturais refletem nas propriedades cerâmicas das peças. Estas feições são apresentadas na Tabela 3 para corpos de prova preparados com as três argilas e processados nas mesmas condições. Nota-se que a amostra P6, de cor clara, apresenta retração linear de queima (RLQ) mais próxima da amostra P2 do que a amostra CR4, isto porque o conteúdo de minerais não plásticos (quartzo e feldspato potássico) são semelhantes. As variações foram influenciadas pelas diferenças na distribuição granulométrica das partículas, evidenciado pelo maior quantidade de resíduo e viscosidade na amostra P2 em relação à amostra P6, resultando em maior porosidade dos corpos de prova P2 quando secos.

A amostra P6, apresenta menor concentração de ferro, estando este elemento concentrado na estrutura da illita. Durante o processo de queima rápida na qual os corpos de prova foram submetidos, parte do ferro ficou na forma reduzida (Fe^{2+}) resultando em uma coloração marrom. Nas outras duas prevalece a coloração vermelha da hematita. Comparando o teor de alumínio entre as amostras P2 e P6, nesta última amostra há dois minerais com alumínio (K-f e illita), entretanto este elemento é maior em P2, apesar da quantidade de illita ser menor, isto porque parte dos sítios que poderiam ser para alumínio estão ocupados por ferro e magnésio, em maior quantidade na amostra P6 do que em P2.

A amostra CR4 contém menores quantidades do argilomineral illita e maiores quantidade do mineral hematita e de minerais considerados não plásticos (quartzo + feldspato), no entanto, este feldspato é sódico, o qual contribui para a formação de fase líquida a temperaturas menores que o feldspato de potássio⁵ o que contribui

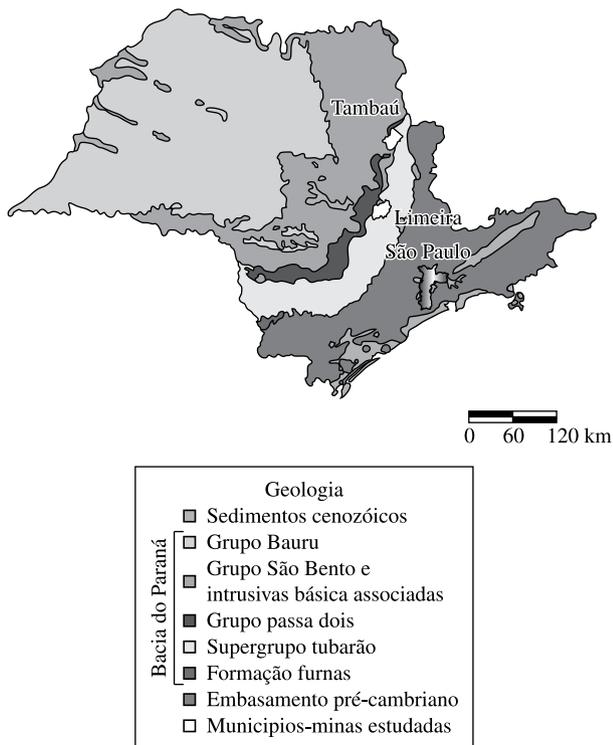


Figura 1. Mapa geológico simplificado do Estado de São Paulo incluindo os municípios estudados.

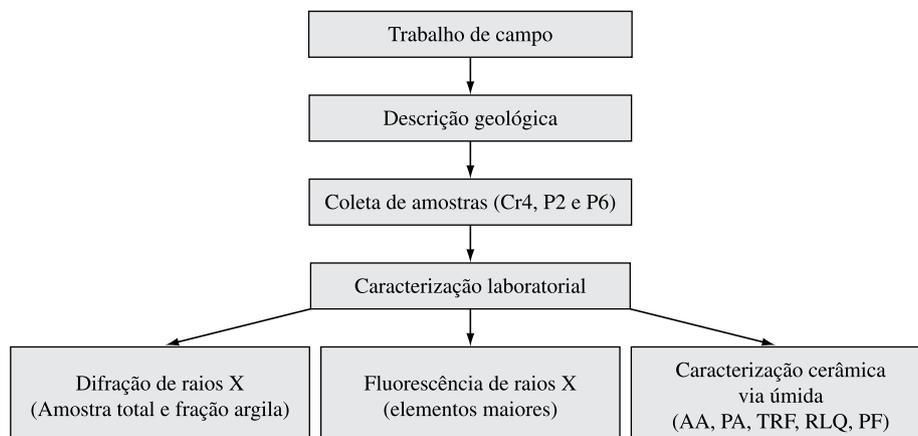
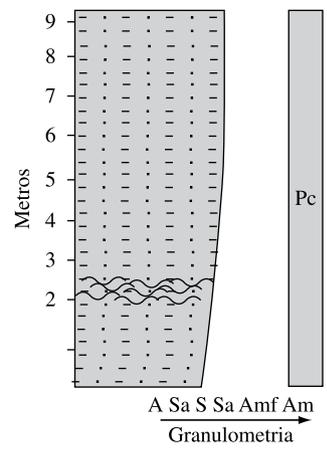
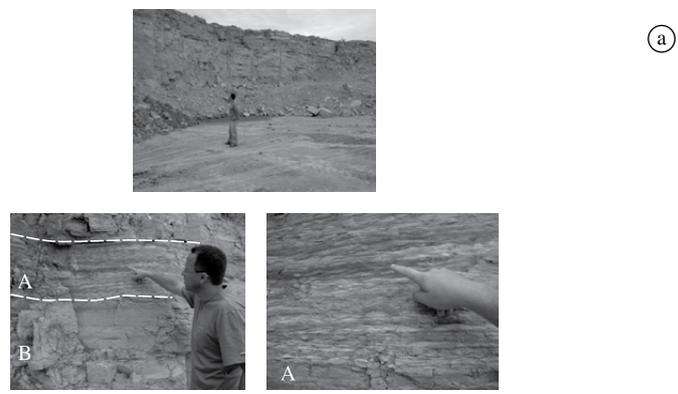


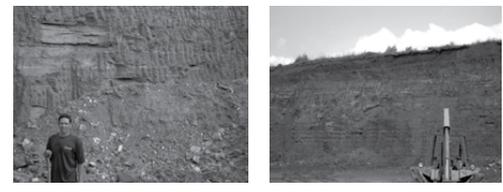
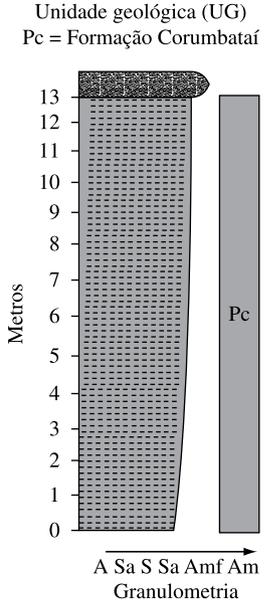
Figura 2. Fluxograma da metodologia utilizada.



Legenda Granulometria
 Litologia Amf = arenito muito fino
 □ Siltito Sa - siltito argiloso



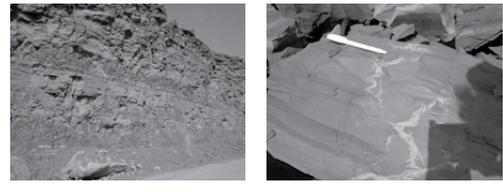
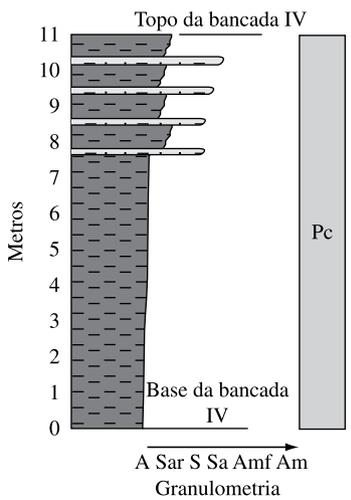
Descrição do ponto:
 Predomínio de siltito argiloso a médio de coloração avermelhada/acizentada apresentando camadas maciças com laminação incipiente (A) alternando com camadas com estruturas de marcas de ondas (B). A granulometria tende a ficar mais grossa em direção ao topo da mina.



Descrição do ponto
 Predomínio de siltito argiloso a médio de coloração avermelhada apresentando estrutura maciça com laminações incipiente.

Legenda Litologia
 □ Siltito Granulometria
 Sa - siltito argiloso a médio

Unidade geológica (UG)
 Pc = Formação Corumbataí



Descrição do ponto:
 Siltito argiloso com laminação incipiente de coloração arroxeada. No topo da bancada 4 desta mina ocorre a intercalação entre siltito argiloso com laminação incipiente com siltito arenoso.

Legenda Granulometria
 Litologia Amf = arenito muito fino
 □ Siltito Sa - siltito argiloso
 Unidade geológica (UG)
 Pc = Formação Corumbataí

Figura 3. Minas estudadas. a) P6-Tambaú; b) P2 Tambaú; c) Bancada CR-4 Limeira.

Tabela 1. Composição mineralógica aproximada dos minerais presentes em %. Obs: Feld. = Feldspato.

Argila	Quartzo	Feld.-K	Feld.-Na	Illita	Hematita	Carbonatos	Outros
P2	39	-	-	53	3	-	3
P6	23	14	-	57	<1	-	5
CR4	25	-	28	34	5	5	3

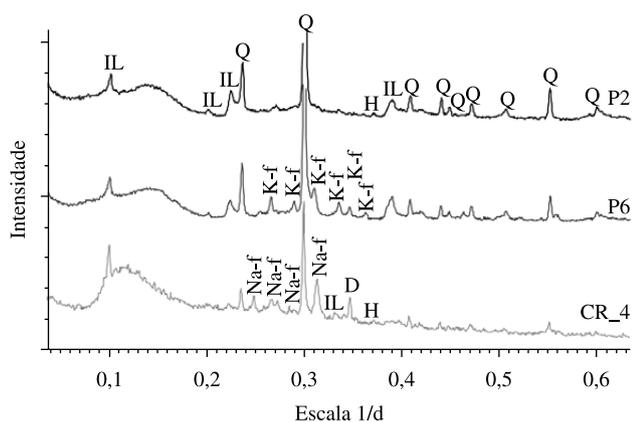


Figura 4. Gráficos de difração de raios X de amostra total das três argilas (IL = argilominerais illíticos; Q = quartzo; H = hematita; Kf = feldspato potássico, Na-f = feldspato sódico; D = dolomita).

para a sinterização, embora a quantidade do argilomineral illita seja menor que as amostras P2 e P6.

4.3. Análise química

As análises químicas das amostras encontram-se na Tabela 2 e a composição mineralógica aproximada na Tabela 1. Esta composição aproximada foi calculada combinando as informações de difração de raios X (Figuras 4, 5) com a composição química dos elementos e fórmulas estruturais dos minerais (análise racional).

4.4. Caracterização cerâmica

As três argilas estudadas apresentaram cores de queima diferentes como podem ser observadas nos corpos de prova da (Figura 6), sendo a cor vermelha nas amostras CR4 e P2 e a cor marrom na amostra P6, isto ocorre pelo fato do ferro (Fe_2O_3) estar contido na estrutura das illitas sendo incorporado mais facilmente na fase vítrea (esverdeada), que combinado com o vermelho da hematita resulta em tonalidade marrom⁴. A retração de queima na amostra P2 é maior que nas demais amostras devido a deficiências no empacotamento (resíduo 6,7%), ver Tabela 3 que deixam maior quantidade de vazios, proporcionando uma menor resistência a seco e queimado em relação à amostra P6 que apresenta menores porcentagem de resíduo, significando uma distribuição granulométrica mais fina, que resulta em uma menor viscosidade da barbotina em P6 e maior em P2.

As amostras P2 e CR4 apresentam maiores valores de perda ao fogo que a amostra P6. A amostra P2 por conter maior quantidade de inter-estratificados expansivos e a amostra CR4 por conter, além dos argilominerais expansivos, carbonatos, que se somam à água das hidroxilas liberada pelos argilominerais illíticos das três amostras.

Esse empacotamento diferenciado da amostra P2 pode ter contribuído para o menor valor de dilatação apresentado. Os dados cerâmicos obtidos, permitiram classificar as amostras no grupo de absorção de água B1a ($\leq 0,5\%$ e ≥ 35 MPa) (Tabela 3).

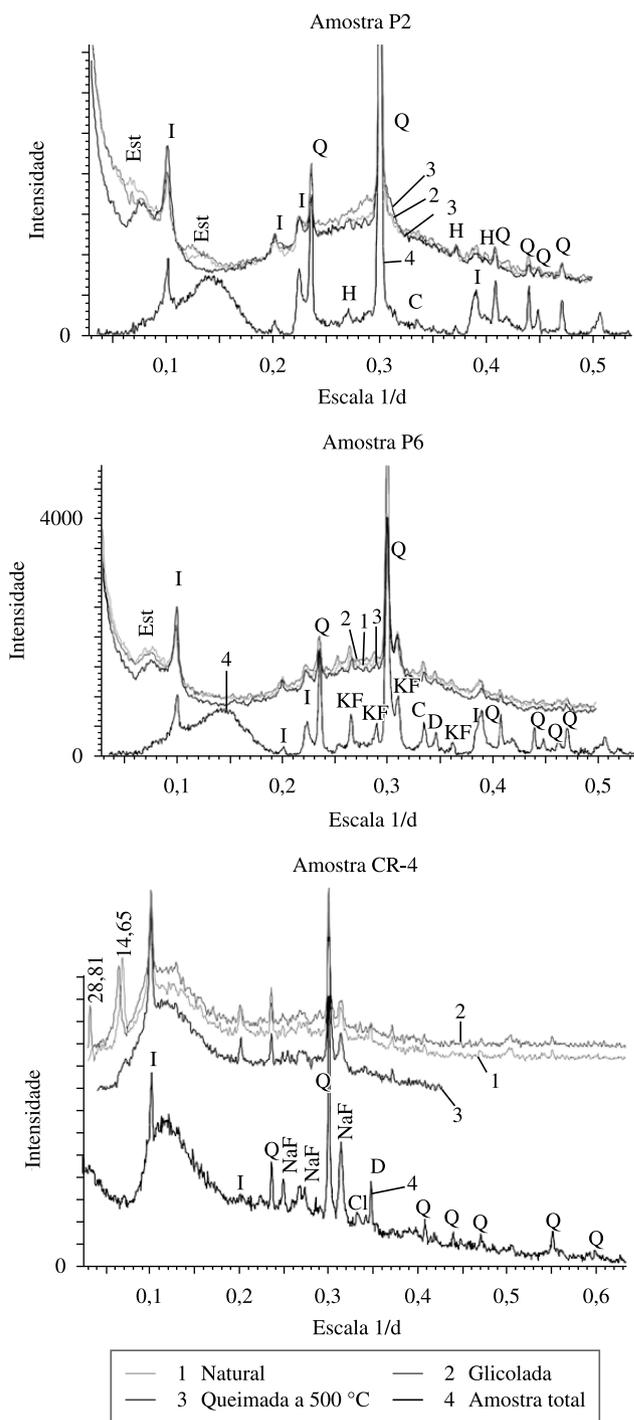


Figura 5. Difração de raios X (amostra total e fração menor que 2 μm na forma natural, glicolada e queimada a 500 °C). Argilominerais: Est = estratificados, I = illita; Minerais: Q = quartzo, NaF = feldspato sódico, KF = feldspato potássico, C = calcita e D = dolomita.

Tabela 2. Composição química dos principais elementos em % de óxido.

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F.
P-2	67,05	0,58	14,20	4,25	0,11	2,38	0,25	1,09	3,91	0,07	6,12
P-6	67,46	0,56	13,39	3,98	0,06	2,38	0,33	0,87	6,54	0,07	4,39
CR-4	66,06	0,59	13,42	4,68	0,11	3,51	1,65	3,50	2,64	0,13	3,69

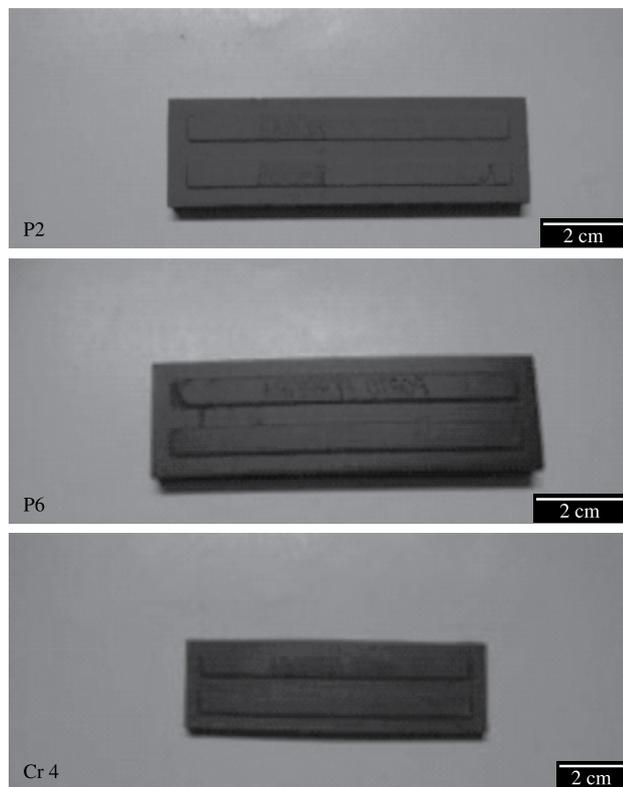


Figura 6. Cor de queima do corpo de prova das amostras estudadas na Temperatura de 1116 °C.

Tabela 3. Propriedades cerâmicas de corpos de prova das três argilas queimadas a 1116 °C em ciclo de 34 minutos e condições de preparação das massas por via úmida.

Propriedade/Amostra	P2	P6	CR4
Absorção de água (%)	0,28	0,27	0,55
Retração linear de queima (%)	10,75	9,25	7,00
Resistência mecânica queimada (MPa)	74,8	104,7	74,8
Resistência mecânica à seco (MPa)	43	56	37
Dilatação (1°)	63,9	76,3	76,2
Perda ao fogo (%)	4,87	3,35	4,36
Condições de Medida			
Resíduo #250 (%)	6,7	2,0	4,5
Viscosidade	22,4	12,9	13,3
Densidade barbotina (g.cm ⁻³)	1,44	1,59	1,56

5. Conclusões

As propriedades apresentadas pelas três amostras estudadas, P2 (sem presença do mineral feldspato, P6 (com feldspato de potássio) e Cr-4 (com feldspato de sódio) provenientes da mesma formação geológica, porém localizadas em regiões distintas, apresentaram diferenças nas propriedades individuais decorrentes da composição mineralógicas e da distribuição granulométrica.

As diferenças nas colorações das peças queimadas, importante propriedade do ponto de vista estético é resultante da localização do ferro dentro da estrutura dos minerais. Na amostra P6 o ferro se encontra na estrutura das illitas (coordenação octaédrica) sendo incorporado parcialmente na fase vítrea produzindo coloração esverdeada que combinado com o vermelho da hematita, resulta uma cor marrom.

A distribuição granulométrica diferente entre as amostras P2 e P6 influenciou nas diferenças dos resultados da retração linear de queima, viscosidade e resistência mecânica a seco e queimada. Estas amostras podem ser comparadas uma vez que o feldspato potássico na temperatura de queima realizada atua basicamente como estruturante, além destas conterem aproximadamente a mesma proporção de quartzo.

De acordo com os resultados obtidos segundo a classificação de revestimentos cerâmicos, as amostras estudadas enquadraram-se no grupo de absorção de água como porcelana BIa ($\leq 0,5\%$ e ≥ 35 MPa) podendo ser aproveitada na fabricação de porcelanato.

Referências

- CHRISTOFOLETTI, S. R. et al. Qualidade em Cerâmica: 14 anos de pesquisa em matéria prima cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., Foz do Iguaçu, Paraná. *Anais...* in press
- MILANI, E. J. *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. 1997. 255 f. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1997.
- CHRISTOFOLETTI, S. R. *Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes*. 2003. 307 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Placas Cerâmicas para Revestimentos – Especificações e Métodos de Ensaio*. 78 p.
- BARBA, A. et al. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas*. Castellón-España: Instituto de Tecnología Cerámica, 1997. 292 p.