

Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

**Sinterização de argilas provenientes da Formação Corumbataí
(região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, SP)**

frente à adição de calcário dolomítico da Formação Irati

Carolina Del Roveri, Antenor Zanardo, Maria Margarita Torres Moreno

Pesquisas em Geociências, 39 (1): 87-96, jan./abr., 2012.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/35816>

Publicado por

Instituto de Geociências



Portal de Periódicos
UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - jan./abr., 2012.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Sinterização de argilas provenientes da Formação Corumbataí (região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, SP) frente à adição de calcário dolomítico da Formação Irati

Carolina DEL ROVERI¹, Antenor ZANARDO², Maria Margarita Torres MORENO²

¹Núcleo de Engenharia de Minas, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Campus Avançado de Poços de Caldas. Rodovia José Aurélio Vilela, 11.999 (BR 267, Km 533), Cidade Universitária, CEP 37715-400, Poços de Caldas, MG. E-mail: carolina.roveri@unifal-mg.edu.br

²Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Rio Claro. Avenida 24A, 1515, Bela Vista, CEP 13.506-900, Rio Claro, SP. E-mail: azanardo@rc.unesp.br, mmoreno@rc.unesp.br

Recebido em 03/2011. Aceito para publicação em 04/2012.

Versão online publicada em 01/12/2012 (www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br)

Resumo - Este trabalho pesquisou a variação de sinterização, relacionada à adição de porcentagens variadas de calcário dolomítico a partir de uma formulação composta essencialmente por matérias-primas locais da Formação Corumbataí e calcários dolomíticos da Formação Irati. Amostras de ambas as unidades foram recolhidas para estudos experimentais, constituídas por difração e fluorescência de raios X, para determinar, respectivamente, as fases cristalinas e composição química, características essenciais para a formulação de massas. Corpos de teste foram confeccionados com as massas obtidas, para a realização de ensaios de caracterização de cerâmica. Com base nos resultados cerâmicos concluiu-se que há uma variação sensível na sinterização das matérias-primas de Formação Corumbataí, com o incremento da quantidade de calcário, modificando as propriedades de queima destas. Conforme aumenta a adição de calcário, há incremento nos valores de absorção de água e redução da retração linear de queima, em todas as temperaturas testadas. Em geral, as misturas testadas mostram características similares às massas produzidas por moagem a seco na região, podendo ser implantadas com facilidade.

Palavras-Chave: Formação Corumbataí, revestimentos cerâmicos, Formação Irati, propriedades de queima, adição de calcário dolomítico.

Abstract- SINTERING OF RAW MATERIALS OF CORUMBATAÍ FORMATION (SANTA GERTRUDES' CERAMIC POLE, SP) WITH THE ADDITION OF DOLOMITIC LIMESTONE OF IRATI FORMATION. This work researched the sintering variation, related to the addition of varied percentages of dolomitic limestones, from a formulation composed essentially by local raw materials from Corumbataí Formation and dolomitic limestones from Irati Formation. Samples from both formations were collected to experimental studies, which were consisted by X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence analysis, to determine crystalline phases and chemical composition, respectively, essential feature to the formulation of masses. Test bodies were made with the obtained masses, so that the ceramic characterization physical assays could be realized. With the results of the ceramic characterization we concluded that there is a sensible variation in the sintering of the raw materials of Corumbataí Formation, when the amount of calcareous rock increases, modifying the firing properties of these. When the calcareous additions increase, there is an increment in the values of water's absorption and reduction in the linear retraction of firing, in all the tested temperatures. In general, the mixtures tested show similarities characteristics to the masses produced for dry milling in the region, able to be implemented with easiness.

Keywords: Corumbataí Formation, ceramic tiles, Irati Formation, firing properties, addition of dolomitic limestone.

1. Introdução

As indústrias cerâmicas buscam inovação tecnológica constantemente, visando à competitividade de mercado, aliando a isto redução de custos e tempo de produção e aumento do desempenho produtivo. Com isso, a sinterização ou queima das placas cerâmicas é uma etapa bastante impor-

tante, que influencia diretamente os gastos de produção.

A proporção entre os minerais presentes na massa e sua natureza determina as fases mineralógicas formadas na queima do revestimento, influenciadas pelas condições de queima e do tamanho de partículas no produto à verde, do que resultam as propriedades particulares do produto aca-

bado (Zauberer & Riella, 2001).

Os siltitos e argilitos provenientes da Formação Corumbataí são a principal matéria-prima que abastece quase que a totalidade das indústrias integrantes do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP) (Masson, 1998), Sistema Produtivo Local responsável por cerca de 50% da fabricação nacional de pisos e revestimentos cerâmicos e vem buscando espaço no mercado internacional.

Algumas minas que exploram argilitos da Formação Corumbataí na região de Rio Claro (SP) apresentam concentrações localizadas de bancos calcários, que podem influenciar as propriedades da massa durante e após as diversas etapas de produção. Entre outros problemas, podem causar coração negro, verrugas e furos, comprometendo a qualidade de pisos e revestimentos (Enrique *et al*, 1996) e forçar o abandono de minas e/ou descarte de material, acarretando em problemas ambientais e desperdício de matéria-prima por falta de conhecimento tecnológico.

Assim, foram desenvolvidas formulações que utilizassem as matérias primas pertencentes às Formações Irati e Corumbataí, com o intuito de verificar a influência da adição de calcário, em diversas proporções, à argilitos já utilizados na região.

2. Área, materiais e métodos

2.1. Contexto geológico-tecnológico

Neste trabalho foram utilizadas duas matérias-primas, provenientes de minas que lavram materiais da Formação Irati e Formação Corumbataí, unidades geológicas da Bacia do Paraná encontradas na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. A Formação Irati (Membro Assistência) é constituída por folhelhos e camadas e leitos de calcário dolomítico, que se intercalam com concreções lenticulares e leitos descontínuos de sílex e frequente presença de pirita. As lavras em atividade na região exploram material para uso como corretivo agrícola e cargas para tintas. Sobreposta a esta unidade ocorre a Formação Corumbataí, fonte de matéria-prima cerâmica. Na região, é composta basicamente por argilitos intercalados com siltitos, na forma de lâminas a bancos, com cores arroxeadas e, às vezes, cinzas, na porção basal. Em menores proporções, costumam ocorrer arenitos finos a muito finos e ainda veios de quartzo e calcita (Masson, 1998). Existem mais de 15 empreendimentos mineiros em atividade na região do Pólo, conforme pode ser observado na figura seguinte:

As peças cerâmicas constituídas pelas

matérias-primas da Formação Corumbataí apresentam cor de queima avermelhada a chocolate, aspecto atribuído à significativa presença dos óxidos e hidróxidos de ferro, como hematita e goethita, que em média perfazem cerca de 5% em peso. A grande maioria dos produtos fabricados na região é classificada, segundo as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997a) como BIIa (3% a 6% de absorção de água) ou BIIb (6% a 10% de absorção de água), no que diz respeito às classes de absorção de água. Este comportamento é dado pela alta fusibilidade dos minerais presentes em materiais provenientes da Formação Corumbataí, como illita, feldspatos, quartzo em granulometria fina e zeólitas. Quase que a totalidade das empresas da região emprega a moagem via seca na preparação das matérias-primas, utilizando moinhos de martelos e pendulares, onde o material sai em granulometria passante em peneira ABNT malha 60 (250 µm) (IPT, 2002).

Na grande maioria das minas, os argilitos e siltitos da Formação Corumbataí apresentam bancos com cimento carbonático, chegando a apresentar bancos centimétricos de calcários e/ou são cortados por veios contendo calcita e dolomita. O calcário bem como os veios de carbonato com ou sem quartzo e o silito cimentado por carbonato apresenta maior dureza que a argila, dificultando o processo de moagem e gerando uma proporção de grãos maiores bem superiores ao dos argilitos e siltitos, acarretando perda de rendimento na moagem e, principalmente, problema de segregação. Partículas de carbonato superiores a 300 µm, em massa argilosa, normalmente provocam defeitos pontuais tais como pontos pretos, verrugas, furos no esmalte, trincas, entre outros, em função da saída de gases na queima ser prejudicada pelas dimensões dos grumos (Barba *et al.*, 2002).

Nenhuma das minas da região realiza lavra seletiva de materiais, fazendo com que as indústrias cerâmicas se deparem com estes defeitos com certa frequência durante o processo fabril.

Alguns trabalhos, como o de Masson (1998), mostram que o carbonato, em granulometria adequada, pode contribuir com a melhoria das propriedades cerâmicas de pisos e revestimentos, auxiliando no controle dimensional das peças.

2.2. Procedimento experimental

Amostras de calcário e argilito das formações Irati e Corumbataí foram coletadas, respectivamente, em mina localizada no distrito de Assistência (município de Rio Claro) e outra localizada no município de Limeira. A amostra de

argilito foi coletada como uma alíquota representativa da matéria-prima fornecida pela mina às indústrias da região. O calcário foi coletado numa frente de lavra abandonada na mina, onde se buscou um material similar aos bancos e lentes encontrados na Formação Corumbataí.

As amostras foram secas em estufa a 70°C, britadas, moídas e analisadas quanto à composição química, mineralógica e petrográfica. As análises químicas foram realizadas por fluorescência de raios X, em aparelho de marca Phillips® modelo PW 2510, usando pastilhas vitrificadas, seguindo os métodos adotados pelo Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalurgia da UNESP de Rio Claro - LABOGEO (Nardy *et al.*, 1997). As análises mineralógicas foram realizadas por microscopia de luz transmitida e por difração de raios X, em equipamento Siemens® D5000, medida com radiação CoK α (Comprimento de Onda = 1,7893Å), passo de 0,05 graus e tempo de exposição

de 0,8 s por cada passo, e interpretadas com o software EVA 2.0. As análises por difração de raios X do calcário e do argilito foram feitas em amostra de rocha total, isto é, sem separação. Adicionalmente, realizaram-se análises petrográficas em seções delgadas obtidas de amostras representativas dos dois tipos de matéria-prima utilizadas. Estas análises foram realizadas para dar apoio às interpretações sobre as propriedades dos corpos de prova confeccionados com estas matérias-primas.

As duas matérias-primas foram moídas em moinho de martelo de laboratório e peneiradas, a seco. O calcário, em peneira ABNT malha 270 (abertura de 0,055 μ m) (Gonçalves, 2000) e as argilas em peneira ABNT malha 40 (0,420 μ m). A distribuição do tamanho de partículas foi obtida, segundo a Lei de Stokes (Reed, 1995), por sedígrafo, em aparelho Sedigraph M1500.

Com base na caracterização químico-mineralógica das matérias-primas, foram determi-

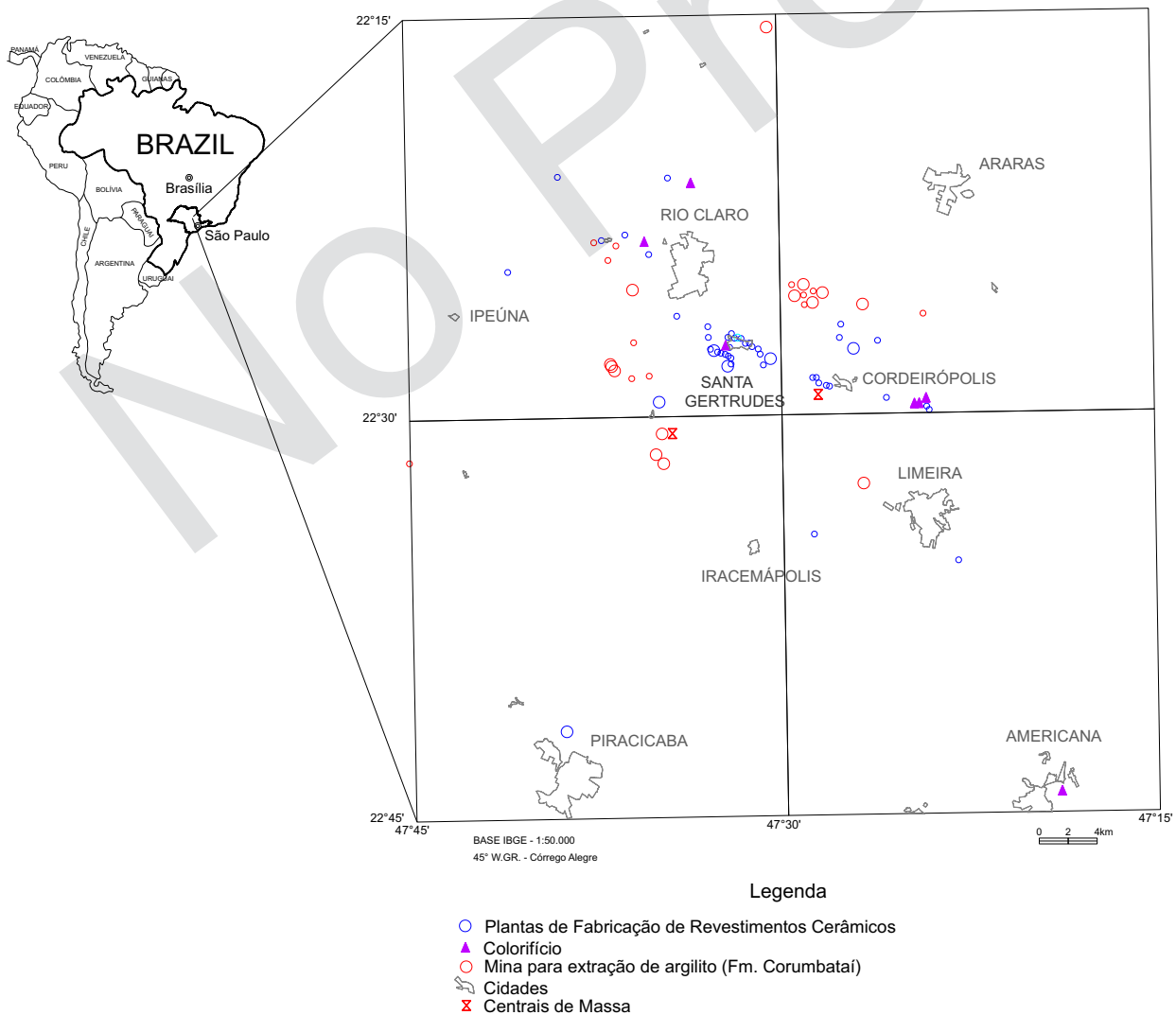


Figura 1. Localização dos principais elementos que compõem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes: fábricas, minas, cidades, etc. (modificado de IPT, 2002).

nadas cinco formulações. As formulações foram pesadas e umedificadas com 7,5% de água (umidade padrão utilizada nos ensaios preliminares realizados no LabCER/UNESP), sendo acondicionadas em recipientes adequados e deixados por 24 h para homogeneização. Com a finalidade de se fixar a Massa Específica Aparente das peças em 1,94 g/cm³ elaborou-se curvas de compactação das massas, prensando-se corpos de prova em moldes, com dimensões de 6x2 cm, com diferentes pressões aplicadas para que todas as massas apresentassem a mesma densidade a seco: 428 kgf/cm² (composição 4), 500 kgf/cm² (composições 2, 3 e 5) e 571,42 kgf/cm² (composição 1). Foram realizados ensaios de Módulo de Ruptura à verde, Recuperação Elástica e Coeficiente de extração, a fim de se avaliar o comportamento das massas frente à prensagem. Com os corpos de prova secos, foi realizado o ensaio de Módulo de Ruptura à Flexão.

Foram efetuadas quatro queimas em forno tipo mufla de laboratório, nas temperaturas 980°C, 1015°C, 1050°C e 1085°C, a uma taxa de aquecimento de 4°C/min realizando ensaios de absorção de água, módulo de ruptura à flexão e retração linear de queima, assim como a análise de difração de raios X de um corpo de prova queimado a 1085°C, da composição 5 (80% argilito e 20% calcário), para se avaliar o tipo de fase mineral formado na queima. Para todos os ensaios realizados, desde a curva de compactação, foram utilizados cinco corpos de prova. O resultado final apresentado é a média aritmética simples resultante da análise dos cinco corpos de prova.

3. Resultados

Do ponto de vista mineralógico e petrográfico, as amostras apresentam as seguintes características descritas na seqüência. O calcário dolomítico representa um banco dentre os estratos da Formação Irati e se apresenta na forma de uma camada

maciça, onde os carbonatos são observados como minúsculos cristais (granulação silte e argila) constituindo cerca de 80% do volume. Esse material envolve nódulos submilimétricos a centimétricos de sílex e grãos detríticos de quartzo, feldspatos e micas dispersos, com granulometria de silte. Completando a mineralogia aparece pirita, betume e principalmente argilominerais (illita, clorita e interestratificados) dispersos pela rocha e concentrados formando lâminas ou leitos.

O argilito/siltito, de cor marrom arroxeado, relativamente homogêneo em relação à composição e estrutura, da base da Formação Corumbataí é constituído predominantemente por illita (50 a 60 %), outros filossilicatos, como clorita, montmorillonita e interestratificados (10 a 15 %), clastos detríticos de quartzo, feldspatos, biotita, muscovita (10 a 20 %), albita neoformada (cerca de 20 %), hematita (cerca de 5 %) e fragmentos fósseis carbonáticos, fosfáticos e silicosos (menos de 2 %). Excluindo-se os clastos detríticos de muscovita, biotita e mais raramente clorita, a granulometria média dos filossilicatos varia de silte fino a argila (de 1 a 10 µm). Os demais minerais exibem granulação variando de argila a areia muito fina, os maiores clastos chegando a atingir 120 µm de diâmetro e a granulação média é da ordem de 40 µm. O material da base da Formação Corumbataí exibe maior riqueza em illita e homogeneidade composicional e textural, em relação ao restante da formação que exibe freqüentes intercalações (lâminas, lentes e camadas) de siltitos constituídos basicamente por materiais granulares, como feldspatos, calcários, quartzo, etc.

As figuras 2, 3 e 4 e a tabela 1 apresentam os resultados das análises por difração de raios X das matérias primas, sendo as siglas colocadas nas figuras correspondentes aos minerais encontrados. Alguns minerais foram observados em microscopia óptica, em virtude da pequena proporção encontrada.

Tabela 1. Minerais encontrados nas análises de raios X.

Amostra	Minerais encontrados
Argilito amostra total natural	quartzo, illita, montmorillonita, hematita, albita, vermiculita, clorita
Calcário amostra total natural Peça cerâmica queimada	dolomita, calcita, quartzo, montmorillonita, illita, pirita + talco quartzo, espinelio (?), clinopiroxênio, plagioclásios

Observou-se nas amostras do argilito (Fig. 2) e do calcário (Fig. 3), minerais comuns às formações Irati e Corumbataí, em consonância com trabalhos realizados na região. A análise mineralógica por difração de raios X referente à peça cerâmica

queimada a 1050°C (temperatura intermediária de queima) (Fig. 4) resultou em um difratograma com intensidade relativamente baixa e ruído alto, em função da geração de vidro e/ou destruição da estrutura cristalina dos filossilicatos finos e parte

dos feldspatos e quartzo. Neste observa-se picos residuais de quartzo e albita, além do aparecimento de picos mal definidos que foram interpretados como misturas resultantes da reação entre illita, quartzo, hematita, plagioclásio e dolomita. Não houve formação das fases observadas nos sistemas cerâmicos clássicos (como metacaulinita e mullita), em função da ocorrência de illita como filossilicato predominante e não caulinita. Assim, não há o desenvolvimento do membro final de reação, mullita. Nestas reações incompletas, há a geração de membros intermediários, em função dos variados teores de ferro, magnésio e sódio disponíveis, gerando misturas cujos padrões na difração de raios X são próximos a clinopiroxênios (caso da fase A, denominada PhA) e espinelio ferro-

magnésiano (fase B, denominada PhB). Brindley, em 1963, considerou que as reações que fogem do padrão de geração de mullita necessitavam de maiores estudos. Kacim & Hajjaji (2003), assim como Santos *et al.* (2006) e Trindade *et al.* (2010) mostraram em seus trabalhos que argilas illíticas podem apresentar estes caminhos de reações em temperaturas superiores a 900°C.

Na figura 4 o pico correspondente ao plagioclásio (Pl), em relação ao pico da albita (Ab) mostrado na figura 2, apresenta relativo acréscimo sugerindo a neoformação de plagioclásio cálcico associado ao consumo de carbonato. Como a determinação destas fases não é o escopo principal deste trabalho, não foi realizada análise em microscópio eletrônico de varredura.

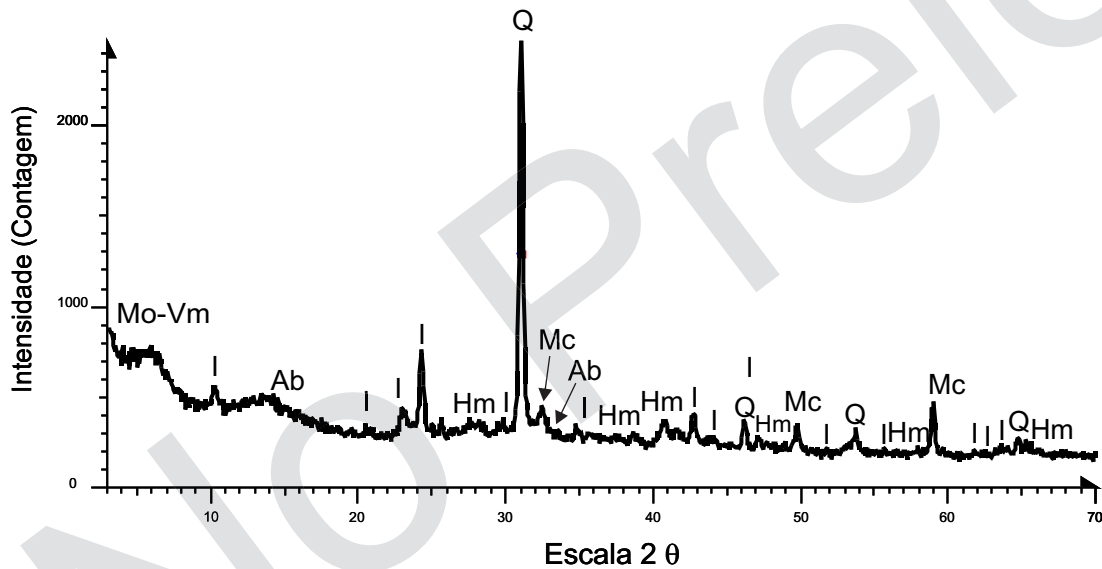


Figura 2. Difratograma do argilito (Ilt = illita; Ab = Albita; Hem = hematita; Q = quartzo; Mnt-Vrm = montmorillonita-vermiculita; Mc = Microclínio).

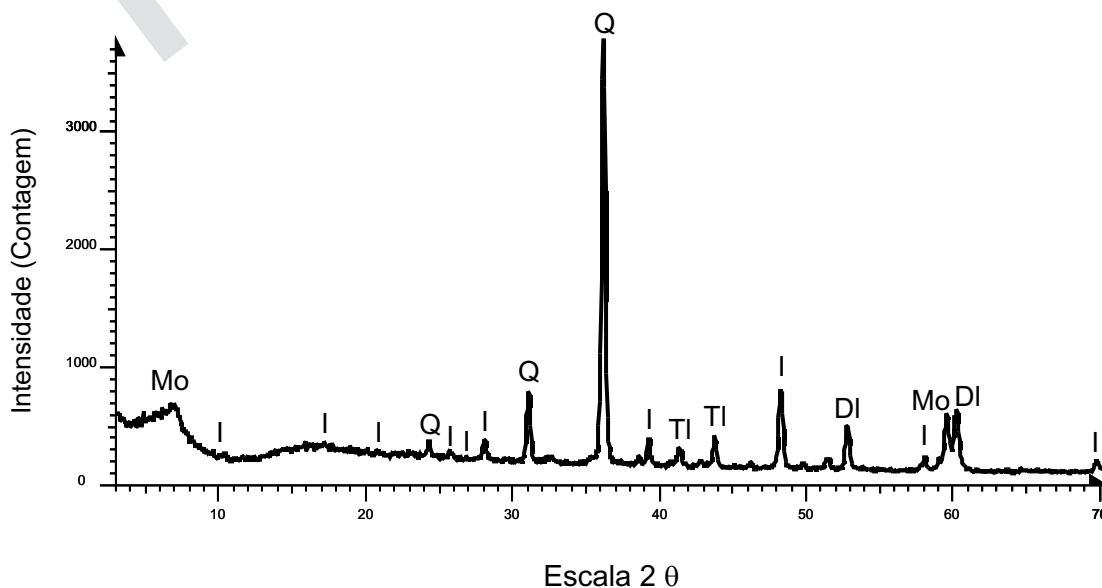


Figura 3. Difratograma do calcário (Ilt = illita; Mnt = montmorillonita; Dol = dolomita; Q = quartzo; Tlc = Talco).

Tabela 2. Análises Químicas das Matérias Primas.

Óxidos	Argilito (%)	Calcário Dolomítico (%)
SiO ₂	68,79	12,71
TiO ₂	0,60	0,05
Al ₂ O ₃	12,50	0,96
Fe ₂ O ₃	5,38	0,97
MnO	0,03	0,32
MgO	2,13	19,03
CaO	0,88	24,88
Na ₂ O	1,59	0,28
K ₂ O	3,27	0,16
P ₂ O ₅	0,14	0,06
Perda ao Fogo (Loss on Ignition)	4,91	40,58

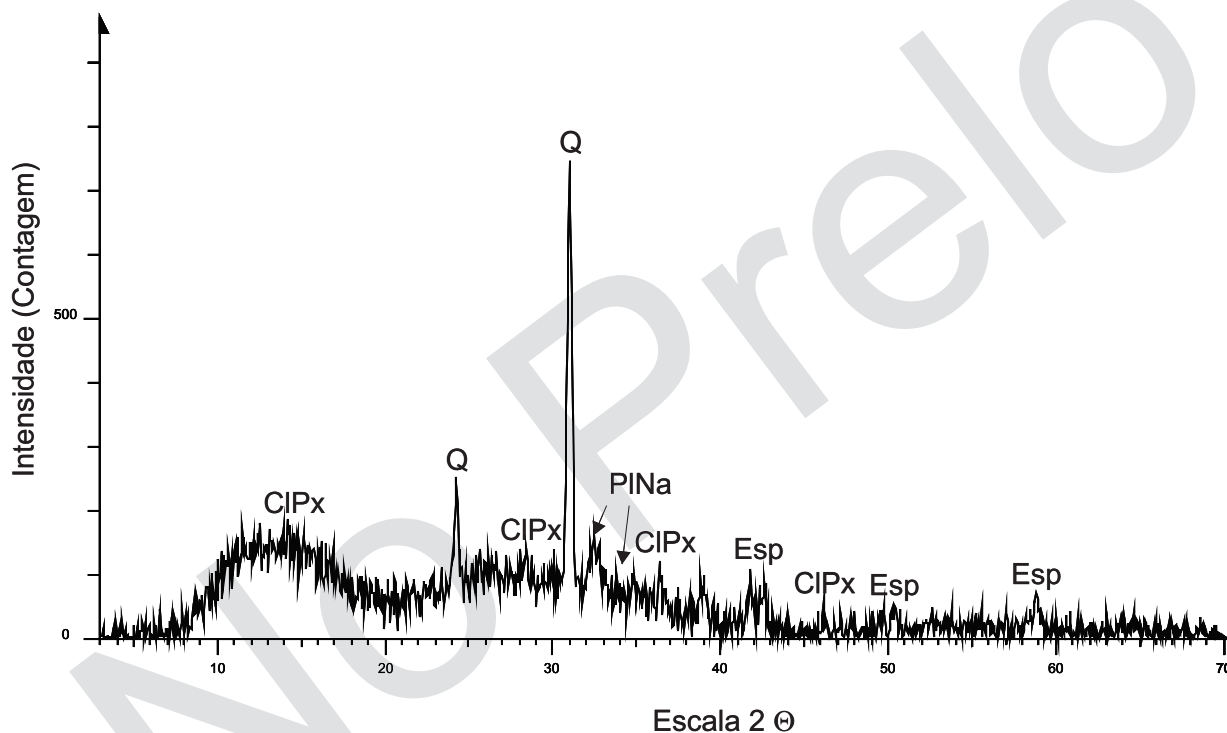


Figura 4. Difratograma de um dos corpos de prova queimados (PhA = fase A, formada a partir de reações entre illita, quartzo, hematita e plagioclásio; Qz = quartzo; Pl = plagioclásio; PhB = fase B, formada a partir de reações entre illita, quartzo, hematita e dolomita).

Os dados químicos (Tabela 2) estão de acordo com a composição mineralógica obtida por difração de raios X e microscopia óptica de luz transmitida.

A figura 5 mostra a distribuição de tamanho das partículas das amostras de calcário e argilito utilizadas para a formulação das massas para testes cerâmicos. A faixa de distribuição é abrangente, sendo evidente que a concentração maior de partículas para ambos os materiais se encontra abaixo de 20 µm, e que a granulometria média do calcário é inferior à do argilito. Salienta-se que as amostras foram preparadas conforme o método indicado para a determinação do tamanho de partículas em Sedígrafo.

Assim, o material de partida é inferior a 100

µm. Outro fato a ser observado é a pequena quantidade de materiais abaixo de 2 µm. Isso ocorre em função dos argilominerais formarem grumos, de dimensões maiores.

Em virtude dos resultados obtidos na caracterização individual das amostras, efetuou-se a formulação de algumas massas para teste (tabela 3).

Na figura 6 encontram-se as curvas de compactação das formulações, construídas para obter corpos de prova com a mesma densidade para todas as composições, uma vez que apresentaram diferentes compactações devido a seu baixo teor em componentes plásticos. Observou-se, ao realizar as medidas de massas para o cálculo da massa específica aparente seca, que não houve perda de água durante a prensagem.

Tabela 3. Formulações utilizadas na pesquisa.

Massa	Argilito (% em peso)	Calcário (% em peso)
1	100	-
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

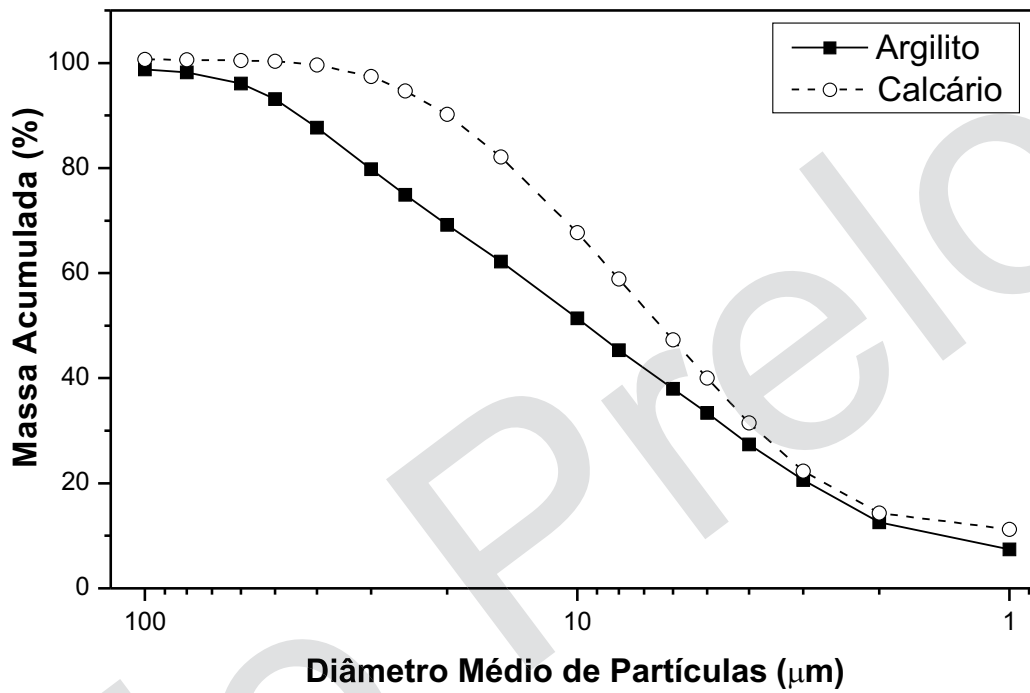


Figura 5. Distribuição do tamanho de partículas do argilito e do calcário.

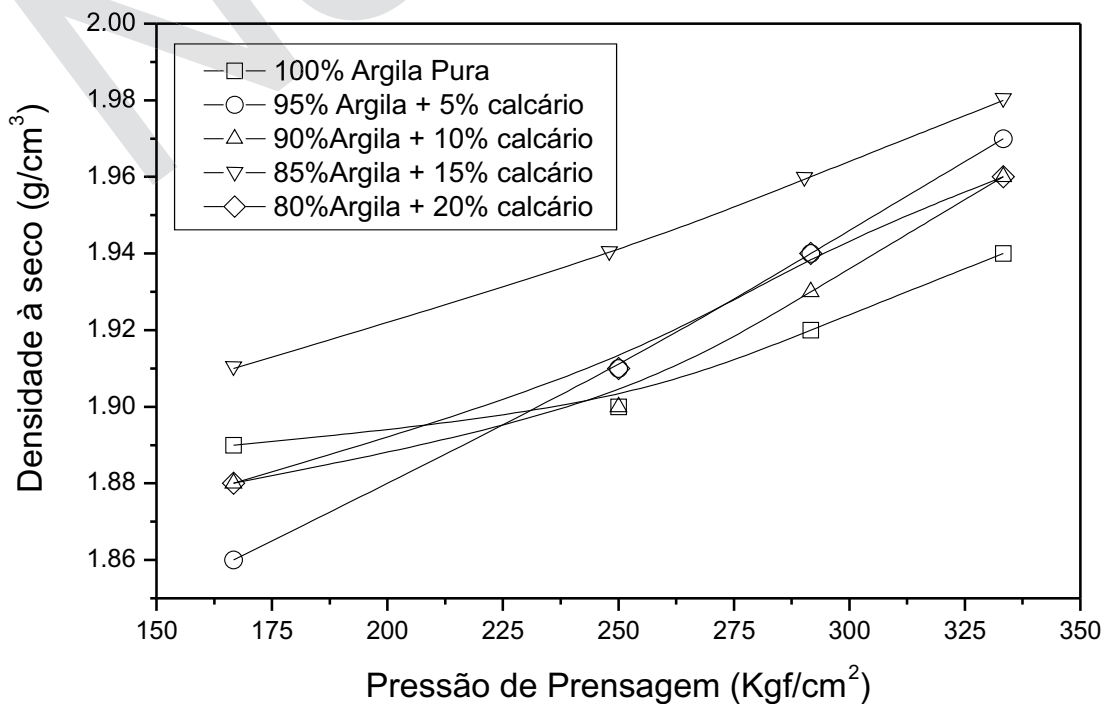


Figura 6. Curva de compactação das composições.

Na tabela 4, estão apresentados os resultados de Módulo de Ruptura a verde e a seco, Recuperação Elástica e Coeficiente de Extração, calculados segundo Amorós *et al.* (1994).

Os resultados da prensagem indicam que as composições têm comportamento similar às massas via seca utilizadas pelas indústrias da região (Rocha, 2007). Para o Coeficiente de Extração e Recuperação e Elástica (que podem ser relacionados com um baixo teor de perdas de prensagem), os valores encontrados são altos quando comparados com as massas industriais, apresen-

tando boa resistência mecânica tanto à verde como após secagem, o que indica fácil manuseamento das peças na saída da prensa.

As figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, a absorção de água e a retração linear de queima das composições, cujos ensaios foram realizados de acordo com a ABNT NBR 13818:1997. A figura 9 mostra os módulos de ruptura à flexão após queima das formulações apresentando variação bastante regular entre elas, em função da precisão de leitura do equipamento utilizado para testes (Tensômetro Gabrielli N500).

Tabela 4. Resultados referentes aos corpos de prova à verde e a seco.

Massa	Módulo de Resistência a Flexão (MRF) à verde (Kgf/cm ²)	Módulo de Resistência a Flexão (MRF) a seco (Kgf/cm ²)	Recuperação Elástica (%)	Coeficiente de Extração
1	19,31	71,65	0,46	39,06
2	18,53	53,64	0,45	38,99
3	16,96	51,41	0,45	39,00
4	16,29	48,57	0,45	38,96
5	13,16	46,96	0,45	39,01

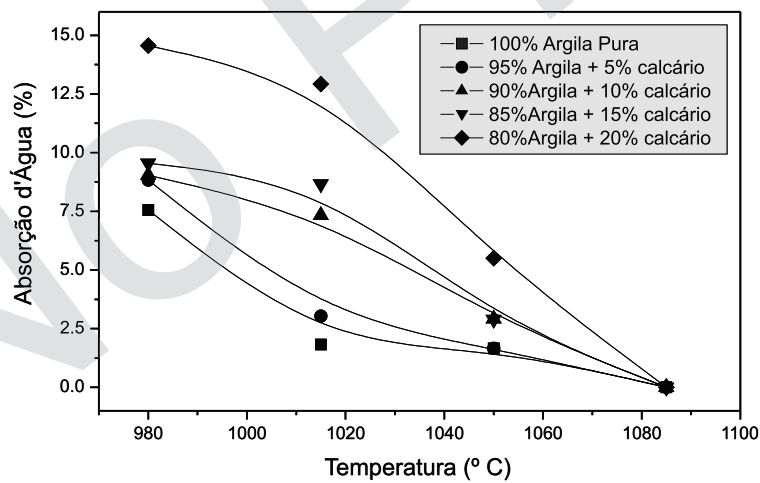


Figura 7. Absorção de água das composições.

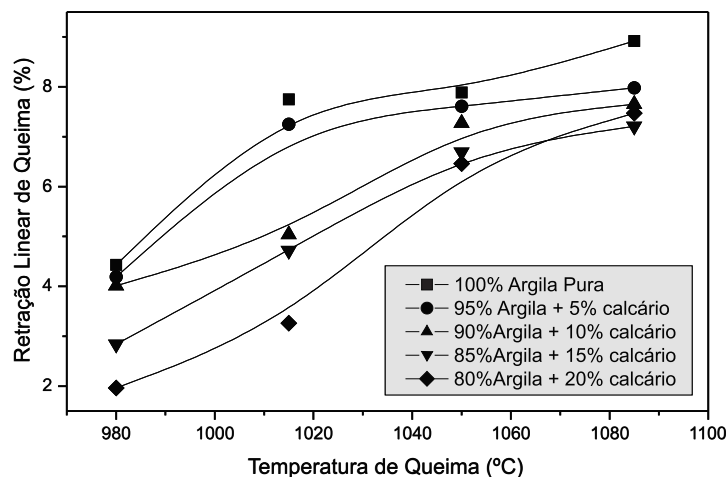


Figura 8. Retração Linear de Queima das composições.

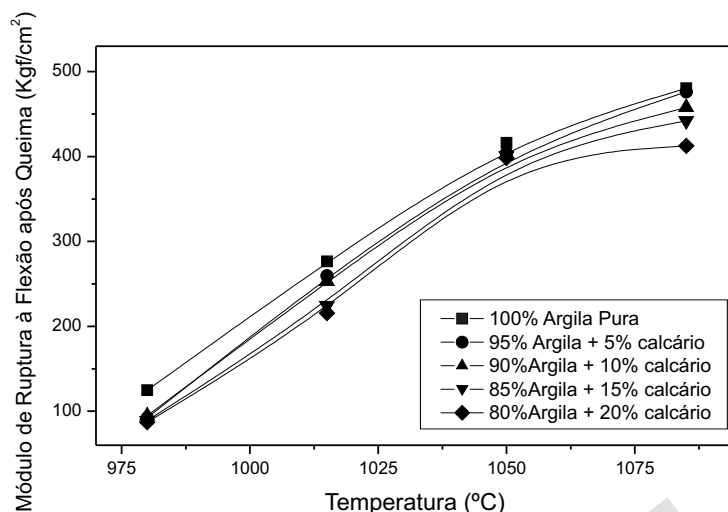


Figura 9. Módulo de Ruptura à Flexão após Queima das composições.

4. Discussão e conclusões

Pode-se observar que quanto maior a quantidade de calcário presente na massa, maior a absorção de água e menor a retração linear de queima. A maior absorção de água (por consequência, maior porosidade) ocorre porque o calcário libera gás carbônico durante a queima, deixando poros no material. O calcário dolomítico utilizado também apresenta certa quantidade de matéria orgânica, proveniente das faixas de folhelhos betuminosos presentes na Formação Irati, o que agrava o fato. Porém, como este estudo simula o que poderia acontecer ao utilizar bancos calcários encontrados na região (observando que os bancos calcários encontrados nas formações Irati e Corumbataí são bastante similares), esta matéria orgânica não foi extraída do material. Se os bancos forem moídos juntamente aos argilitos/siltitos, haverá matéria orgânica, tanto dos calcários, como junto às argilas. Quanto à retração linear de queima, o calcário atua diminuindo a variação dimensional das peças. Ele controla a formação de fases líquidas que ocorre nas peças, uma vez que muda a cinética das reações, ocorrendo alta porosidade na faixa de 800-900°C (quando ainda não há formação de fase vítrea) com a liberação de CO₂ e formação de silicatos de alumínio, magnésio e cálcio, existindo restos de carbonatos.

Contudo, observa-se que a 1050°C (temperatura usual utilizada na região), as formulações já atingem significativo grau de sinterização, sendo classificadas nas classes BIIb e BIII; porém não correspondem às propriedades exigidas para a fabricação de cerâmica monoporosa.

Observa-se que quanto maior a porcentagem em peso de calcário nas composições, menor a

resistência mecânica destas após queima. Isso se deve ao fato de que ao ocorrer liberação de gás carbônico por parte dos carbonatos, há formação de poros nas peças, diminuindo assim a resistência à quebra destas. Porém, todos os valores obtidos encontram-se dentro da faixa permitida pela norma ABNT NBR 13818.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que as composições desenvolvidas mostram que a sinterização foi influenciada diretamente pela adição de calcário, porém, modificando menos que o esperado as principais propriedades cerâmicas utilizadas como parâmetros pelas empresas da região (absorção de água, retração linear de queima e resistência mecânica pós queima). As peças confeccionadas com estas formulações podem ser classificadas como BIIb ou BIII (dependendo da formulação e temperatura de queima) segundo as classes de absorção de água e resistência à ruptura da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), como revestimentos via seca comuns, não permitindo a fabricação de revestimentos porosos.

Os ensaios realizados exemplificam o que ocorrerá com as peças confeccionadas com matérias-primas que cheguem à moagem com certa concentração de calcário, uma vez que este se encontra em algumas bancadas das minas fornecedoras de argila, nas formas de veios, bolsões ou até mesmo camadas. Este calcário, na dependência da eficiência de moagem do equipamento utilizado (em escala de laboratório foi utilizado o moinho de martelos simples, que reproduz a moagem industrialmente produzida pelos moinhos de martelos e pendular), resultará em granulação média de moagem superior a dos outros materiais, contribuindo diretamente na segregação, sinterização das peças cerâmicas e no aparecimento de defeitos.

O argilito da Formação Corumbataí é rico em álcalis (especialmente na illita) e ferro (hematita finamente granulada e hidróxidos), e por esse fato, fundente em temperaturas relativamente baixas, gerando rapidamente significativa quantidade de material vítreo de baixa viscosidade, praticamente sem a geração de nova fase cristalina, e esta quando aparece aparenta ser granular. O grande volume de fases líquidas formadas neste tipo de composição percola os poros, preenchendo-os por capilaridade e aproxima as partículas, diminuindo a porosidade interna das peças. Para a fabricação de revestimentos porosos (tipo monoporosa) seria necessária a adição de grande quantidade de caulinita, com a finalidade de tornar as formulações mais refratárias, gerar mais lentamente e menor quantidade de vidro e mullita, fase cristalina que pode “ancorar” os grãos residuais de modo a combater a retração linear de queima, dando-lhes condições de apresentar valores de absorção de água superiores a 10 % e de retração linear de queima muito baixos.

Este trabalho mostrou que é possível a utilização da parte superior da Formação Corumbataí, que em média contém de 10 a 15% de carbonatos como cimento, camadas e veios. Para tal, é necessário que haja atenção para com a eficiência da moagem e homogeneização das massas via seca, para que o calcário não provoque, além de variações nas propriedades cerâmicas, defeitos. Os principais defeitos (trincas, coração negro, pontos pretos) podem ocorrer quando as partículas de calcário apresentam dimensões superiores a 200 µm, pois não há tempo suficiente na queima para o total desprendimento de gás carbônico (em função do tamanho do grão), que aprisionado na peça cerâmica, provoca as citadas imperfeições.

Agradecimentos- À FAPESP (processos 03/01123-7 e 2005/03683-5 DD), ao CNPq (processo 303267/2002-0 e Cota PIBIC 107805/2004-9) e a CAPES (processo 1574-08/6, PDEE).

Referências

Amorós, J.L., Feliu, C., Gines, F. & Mestre, S. 1994. La extracción de la pieza del molde durante la fase de prensado. Influencia de algunas variables de operación. *Boletín Sociedad Española Cerámica y Vidrio*, 33(4), 207-211.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1997a. Placas Cerâmicas para Revestimentos – NBR 13818:1997 - Classificação, 69.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1997b. Placas Cerâmicas para Revestimentos – NBR 13818:1997 - Métodos de Ensaio, 100.

Barba, A., Beltrán, V., Feliu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez,

E. & Sanz, V. 2002. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica, 138p.

Brindley, G.W. 1963. *Crystallographic Aspects of Some Decomposition and Recrystallization Reactions*, in *Progress of Ceramic Science*. Oxford, Ed. P. Popper, Pergamon Press, 3, p. 39.

Enrique, J., Gre Blasco, F. & Beltrán, V. 1986. *Controles de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos*. Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica, 268p.

Gonçalves, J.C. 2000. *Proposta Metodológica para utilização de Argilas Cauliníticas da região de Mogi Guaçu (SP) na Produção de Placas Cerâmicas tipo Monoporosa*. 2000. Tese de Doutorado em Geologia Regional, IGCE/UNESP, Rio Claro, 2000, 154f.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 2002. *Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP*. São Paulo, IPT/SCTDET, 92 p. (Rel. IPT 64.402).

Kacim, S. & Hajjaji, M. 2003. Firing transformations of a carbonatic clay from the High-Atlas, Morocco. *Clay Minerals*, 38: 361-365.

Masson, M.R. 1998. *Rochas sedimentares da formação Corumbataí como matéria prima para a indústria Colombini Ltda em Araras (SP)*. Rio Claro. 92p. Dissertação de Mestrado em Geologia Regional, IGCE, UNESP.

Nardy, A.J.R., Enzweiler, J., Bahia Filho, O., Oliveira, M.A.F. & Penereiro, M.A.V. 1997. Determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios x: resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6, 1997, Salvador, *Anais...* Salvador, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2, p. 346-348.

Reed, J.S. 1995. *Principles of Ceramics Processing*. New York, John Wiley & Sons, 658p.

Rocha, R.R. 2007. *Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí*. 2007. 172 f. Dissertação de Mestrado em Geologia Regional, IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/elibris/bd/brc/33004137035P2/2007/rocha_rr_me_rcla.pdf>

Santos, H.S., Kiyohara, P., Coelho, A.C.V. & Santos, P.S. 2006. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. *Cerâmica*, 52: 125-137.

Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J. & Rocha, F. 2010. Firing tests on clay-rich raw materials from the Algarve basin (Southern Portugal): study of mineral transformations with Temperature. *Clays and Clay Minerals*, 58(2): 188-204.

Zauberas, R.T. & Riella, H.G. 2001. Defeitos de Queima causados pelo quartzo em monoporosas. *Cerâmica Industrial*, 6(2): 40-45.