

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE ROCHAS SEDIMENTARES ARGILOSAS A PARTIR DO CONTEÚDO DOS ELEMENTOS MAIORES, PERDA AO FOGO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

GEOCHEMICAL ANALYSIS OF CLAYISH SEDIMENTARY ROCKS FROM THE CONTENTS OF MAJOR ELEMENTS, LOSS ON IGNITION AND X-RAY DIFFRACTION

Maria Margarita TORRES¹, Sérgio Ricardo CHRISTOFOLETTI², Diego de Souza SARDINHA³, Letícia Hirata GODOY³

¹Depto de Petrologia e Metalogenia- IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista. Email: mmoreno@rc.unesp.br

²Instituto Florestal - Governo do Estado de São Paulo. Email: sergioricardoc@gmail.com

³Universidade Federal de Alfenas-Poços de Caldas. Emails: diego.sardinha@unifal-mg.edu.br; leticiahirata@gmail.com

Introdução
Procedimento Experimental
Resultados e Discussão
Conclusões
Referências

RESUMO - Foram realizados estudos geoquímicos em rochas sedimentares argilosas da Formação Corumbataí - unidade geológica da Bacia do Paraná, utilizadas como matéria prima na obtenção de produtos cerâmicos, objetivando extrair informações a partir das análises químicas dos elementos maiores aliadas às descrições de campo. Através destas informações foi possível estabelecer diferenças e similaridades entre os estratos argilosos de três minerações localizadas em diferentes municípios da região estudada. Foi dada especial importância à perda ao fogo, uma vez que esta determinação resulta principalmente da liberação de CO₂ e/ou água durante o aquecimento a 1000°C. As relações usadas para óxidos/elementos químicos, quando lançadas em gráficos, mostram agrupamentos e/ou sequências resultantes da proporção, tipos de componentes e estados de alteração dos materiais amostrados, o qual foi verificado mediante análise por difração de raios X. Também foi abordado o efeito fundente de certos elementos a temperaturas maiores que 1000°C tais como sódio, o qual pode modificar o comportamento observado quando se usa como variável a perda ao fogo.

Palavras-chave: rochas sedimentares; geoquímica; argilas; cerâmica.

ABSTRACT - Geochemical studies were performed in clayish sedimentary rocks from Corumbataí Formation, a Paraná Basin geological unit, used as raw material for ceramic products, in order to extract information from major elements chemical analysis along with field descriptions. Through these data, variations and similarities were established among the clayish strata of three mines located in distinct municipalities of the studied region. Special attention was given to the loss on ignition, since it results mainly from the CO₂ and/or water release during heating at 1000°C. The used oxides/chemical elements ratios, when plotted, show clusters and/or sequences that results from proportion, component types and weathering state of the sampled materials, which was verified by X-ray diffraction analysis. Thus fluxing effect of certain elements at temperatures greater than 1000°C was evaluated, such as sodium, which can modify the observed behavior when loss on ignition is used as the variable.

Keywords: sedimentary rocks; geochemistry; clays; ceramics.

INTRODUÇÃO

A Formação Corumbataí constitui uma unidade geológica da Bacia do Paraná de grande importância econômica por ser um dos maiores depósitos de matéria prima para a indústria cerâmica de revestimento.

As rochas ricas em aluminossilicatos geram argilominerais pela ação de agentes mecânicos (hídricos, eólicos, tectônicos e glaciares) e químicos (água, gás carbônico, ácidos orgânicos, etc.) se desagregam, e as partículas ao serem transportadas são submetidas à segregação durante o percurso, podendo formar grandes depósitos ao se acumular ao longo do tempo (Barba et al, 1997).

Novas transformações ocorrem devido a processos de compactação, diagênese e muitas vezes hidrotermalismo, resultando em rochas sedimentares argilosas. Estas rochas são submetidas a alterações por agentes

intempéricos concentrando determinados componentes por modificações mecânicas, precipitação química, lixiviação e alterações térmicas (Van Vlack, 1973).

Estes materiais têm sua aplicação principalmente na indústria cerâmica gerando produtos de diversos tipos e consistem em misturas de argilominerais e outros tipos de minerais em diferentes proporções que, dependendo de seu uso, podem requerer tratamentos específicos de beneficiamento.

A análise química é muito utilizada como um dos parâmetros de controle das matérias primas argilosas ou argilas naturais. A dificuldade em extrair informações reside na complexidade da composição dos espécimes envolvidos, tanto pelo número dos mesmos quanto pelos átomos componentes de um espécime, principalmente os argilominerais,

onde diferentes átomos com raio iônico semelhante podem ocupar um determinado sítio na estrutura cristalina, que pode levar ao desequilíbrio das cargas opostas, as quais são compensadas admitindo outros elementos (Fauer, 1991), por outra parte, um mesmo elemento pode fazer parte da estrutura de diferentes compostos dificultando o entendimento dos resultados da análise.

A perda ao fogo é obtida a partir do aquecimento a 1000°C de uma amostra seca a 100°C significando que, em geral, o conjunto de voláteis corresponde principalmente à água formada a partir das hidroxilas dos argilominerais e hidróxidos de ferro e alumínio, ao CO₂ quando os carbonatos estão presentes e em menor proporção a compostos voláteis abaixo de 1000°C tais como matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e restos de água não liberados a 100°C por determinados argilominerais (Souza Santos, 1989). Na fabricação de produtos cerâmicos são aplicadas temperaturas elevadas visando unir as partículas formando uma massa coesa (sinterização), o que implica em transformações decorrentes de reações de desidratação, desidroxilação, decomposição, vitrificação e formação de novos componentes como resultado da movimentação dos átomos, a qual depende principalmente da compactação das partículas, dos componentes envolvidos e das temperaturas aplicadas.

Como resultado, as alterações correspondem a peso, volume, porosidade, área específica dos grãos e da massa total e modificação das propriedades (Van Vlack, 1973). O conteúdo de carbonatos na mistura para obtenção de um determinado produto pode modificar curso

das reações que ocorrem a altas temperaturas, gerando fases cristalinas diferentes às que ocorreriam sem a presença dos mesmos, afetando as propriedades esperadas.

A presença elevada de carbonatos aumenta a porosidade e retarda a sinterização decorrente da formação de uma fase líquida, porém, de acordo com Barba et al (1997) em testes com aumento progressivo de CaCO₃, uma vez iniciada a sua participação na formação da fase líquida, a velocidade de sinterização é maior em relação à mesma massa sem adição de carbonato.

O objetivo principal deste trabalho consiste na análise geoquímica de amostras da Formação Corumbataí, obtidas em três minerações de argila na região de Rio Claro (SP). Para tanto foram estabelecidas relações entre parâmetros indicativos das variações na composição química decorrentes de alterações ou transformações na mineralogia, provocados por processos geológicos envolvendo circulação de fluídos resultantes da evolução dos materiais iniciais, provocando movimentação diferenciada dos elementos químicos.

A perda ao fogo (PF) inclui os gases liberados após a decomposição/transformação de determinados componentes a 1000°C (carbonatos, perda de cristalinidade dos argilominerais liberando água a partir das hidroxilas (OH⁻), matéria orgânica, sulfetos e sulfatos, principalmente), desta forma, para este estudo a PF é uma variável importante, assim como os elementos com maior mobilidade tais como sódio, cálcio, silício e potássio ou os elementos menos móveis, tais como alumínio, ferro e titânio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram selecionadas três minerações onde o critério principal foi a sua localização em diferentes municípios, estarem ativas e conter carbonatos em determinados níveis. Estas foram denominadas: mineração (ML) localizada no município de Limeira, mineração (MA), município de Araras e mineração (MR) no município de Rio Claro (Figura 1).

Inicialmente foram realizados trabalhos de campo para ser feita a descrição das minerações através de perfis verticais e posteriormente a coleta de amostras na forma de calha. Estas amostras foram processadas para a realização de

análise química, mineralógica e cerâmica.

A análise química dos elementos maiores, reportada na forma de óxidos (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅), foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Phillips, modelo PW 2510) em amostras fundidas em matriz de borato, no Laboratório de Geoquímica da UNESP-Rio Claro. A perda ao fogo (PF) foi medida por diferença de peso após calcinação a 1000°C da amostra seca.

A mineralogia foi obtida por difração de raios X (equipamento *SIEMENS D5000*) -

radiação CoK α e filtro de ferro. As determinações foram feitas na amostra total e a fração menor que duas micras, obtida por desagregação da amostra moída em água deionizada e posterior sedimentação segundo a Lei de Stokes (Reed, 1995). A suspensão contendo a fração menor que 2 μ m foi extraída por centrifugação e depositada em lâminas de vidro (adquirindo orientação preferencial) e posteriormente analisadas na sua forma natural, tratadas com etilenoglicol durante 48h e queimadas a 500°C. Para a caracterização cerâmica as amostras foram secas a 60°C em estufa por 24h e moídas em moinho de martelos de laboratório com peneira de 1mm. Posteriormente foram granuladas em torno de 8% de umidade, condicionadas

individualmente em saco plástico com o mínimo de ar e deixadas em descanso por 24 horas para homogeneização. A prensagem dos corpos de prova foi realizada em molde de 7x2cm, utilizando aproximadamente 19g de massa, de tal forma que a densidade das peças verdes ficasse próxima de 1,8g.cm⁻³, determinando se a umidade e densidade de prensagem.

A queima foi realizada em forno de laboratório com controle de temperatura (*Maitec – modelo FE50RP*) permanecendo dois minutos na temperatura máxima (1070°C e 1120°C).

Nestas condições foi determinada a absorção de água (AA) e densidade após queima (ABNT, 1997) de cinco corpos de prova obtendo assim o valor médio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na área de estudo (Figura 1) está localizado o maior pólo cerâmico de revestimentos do Brasil, onde a maioria das indústrias obtém o produto, por moagem a seco, utilizando rochas sedimentares da Formação Corumbataí aflorantes na região. Estes materiais são considerados de boa qualidade, pois permitem a obtenção de produtos com sinterização

adequada a temperaturas relativamente baixas se comparadas ao processo de fabricação por moagem a úmido. Foram estudadas três minas localizadas em torno do município de Santa Gertrudes o qual deu origem ao nome “Polo Cerâmico de Santa Gertrudes” visando informações sobre as características geoquímicas das mesmas.

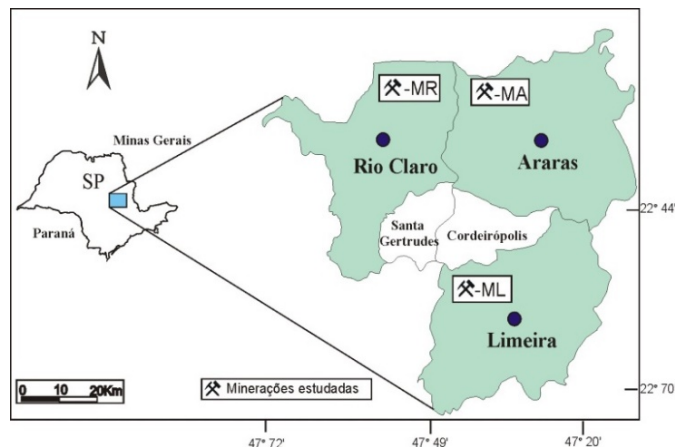


Figura 1 – Mapa de localização dos municípios e das minerações estudadas. SP (Estado de São Paulo), ML (Mineração Limeira), MR (Mineração Rio Claro) e MA (Mineração Araras).

Nos trabalhos de campo, foi possível observar que as três minerações apresentaram cores variadas: cinza/cinza esverdeado normalmente na base (ML: 71, 146; MR: 119; MA: 106), arroxeadado/avermelhado dominando nos estratos intermediários e topo (ML: 98, 97, 73, 99; MA: 122, 92; MA: 70, 109, 110), cores avermelhadas nas camadas de solo (ML: 150 e 153) e também na transição rocha/solo (ML:149). Na base das minerações dominam fácies com estrutura maciça e granulometria mais fina. Em direção ao topo das minerações

ocorre o aumento da quantidade de areia passando a predominar fácies laminadas, intercaladas silito/arenito, arenosas, entre outras, as quais são descritas em detalhe por Christofolletti (2006). A Tabela 1 apresenta a análise química dos elementos maiores das três minerações estudadas, incluindo a perda ao fogo (PF), uma vez que está relacionada ao conteúdo de carbonatos e à liberação de água a partir das hidroxilas dos argilominerais e minerais hidratados que não perderam completamente o conteúdo de água durante a secagem a 100°C.

Tabela 1 - Análise química dos elementos maiores em % de óxidos, obtida por Fluorescência de raios X, para amostras de três minerações da Formação Corumbataí designadas como ML (Mineração Limeira), MR (Mineração Rio Claro) e MA (Mineração Araras). Em negrito, as amostras com CaO maior que 1%.

Am.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F.
Mineração Limeira-ML											
71	67,16	14,70	4,97	0,63	0,04	0,44	2,85	2,96	3,13	0,12	2,99
72	70,08	14,13	3,75	0,57	0,17	0,45	2,31	2,49	2,15	0,10	3,63
73	68,37	13,66	6,23	0,62	0,04	0,40	2,43	2,70	2,89	0,10	2,58
74	65,80	14,46	6,00	0,64	0,04	0,71	2,67	3,14	3,27	0,12	3,14
75	66,06	13,42	4,58	0,61	0,11	1,65	3,51	3,50	2,64	0,13	3,79
76	62,22	13,57	5,02	0,61	0,09	2,92	3,60	3,46	2,78	0,24	5,49
77	63,89	13,89	4,73	0,62	0,07	2,13	3,48	3,40	3,01	0,12	4,68
78	59,95	12,21	3,93	0,53	0,14	4,96	4,33	3,77	2,12	0,14	7,91
79	67,83	14,37	5,15	0,63	0,04	0,40	2,86	2,76	3,15	0,11	2,73
80	32,18	9,79	32,91	0,41	0,27	1,85	14,1	0,60	0,69	0,36	6,84
81	67,80	13,88	5,45	0,61	0,04	0,40	2,97	2,22	3,14	0,10	3,39
97	65,64	14,15	5,38	0,61	0,04	0,69	2,74	2,93	3,02	0,03	4,67
98	62,80	13,69	4,49	0,54	0,08	2,13	3,30	3,44	2,61	0,11	6,80
99	63,76	12,70	3,60	0,53	0,10	4,49	4,00	4,12	1,84	0,17	4,69
140	68,22	14,16	5,19	0,63	0,03	0,45	2,50	2,92	2,99	0,16	2,73
141	66,72	14,70	5,22	0,62	0,04	0,50	2,78	3,26	3,03	0,16	2,97
142	61,84	12,33	3,59	0,52	0,12	4,23	4,16	4,20	1,74	0,16	7,11
143	68,44	14,16	4,82	0,59	0,03	0,51	2,51	2,82	2,78	0,19	3,14
144	69,31	13,03	4,89	0,55	0,03	0,54	3,13	2,47	2,77	0,13	3,16
145	68,80	14,14	4,62	0,59	0,03	0,68	2,10	2,40	2,77	0,36	3,52
146	67,58	14,44	4,74	0,59	0,03	0,47	2,43	5,57	2,97	0,13	4,05
147	68,25	15,04	4,97	0,58	0,03	0,39	2,04	1,58	3,04	0,15	3,91
148	67,42	15,87	5,15	0,60	0,02	0,22	2,15	1,11	3,05	0,04	4,87
149	55,83	21,81	9,01	1,62	0,02	0,03	0,80	0,10	1,05	0,06	9,68
150	40,78	27,78	16,65	3,15	0,05	0,03	0,30	0,01	0,22	0,08	10,97
151	65,32	16,95	5,48	0,64	0,04	0,12	2,05	0,17	2,85	0,04	6,35
152	61,54	20,27	7,17	0,87	0,02	0,01	1,33	0,06	2,17	0,03	6,52
153	39,06	28,24	17,03	3,02	0,04	0,08	0,43	0,02	0,36	0,09	11,62
154	66,47	16,10	6,02	0,63	0,02	0,03	1,81	0,10	2,33	0,08	6,38
155	63,93	15,93	4,98	0,60	0,01	0,19	1,87	3,31	3,27	0,07	5,84
156	72,60	10,79	4,67	0,50	0,03	0,61	2,90	2,26	2,30	0,36	3,00
157	70,42	12,24	5,12	0,59	0,03	0,39	3,46	2,41	2,45	0,19	2,72
Mineração Rio Claro-MR											
91	64,93	18,13	4,93	0,71	0,06	0,08	2,26	0,15	2,60	0,08	6,06
92	62,23	18,37	4,60	0,58	0,03	0,13	2,43	0,45	3,31	0,13	7,74
93	62,66	10,72	4,07	0,44	0,06	7,66	4,75	3,05	1,57	0,24	4,78
95	65,86	12,41	4,67	0,55	0,07	2,50	5,35	2,34	2,77	0,13	3,35
117	68,27	12,08	3,96	0,48	0,03	1,31	4,58	2,62	2,12	0,16	4,39
118	66,07	11,46	4,07	0,46	0,05	3,14	4,50	2,22	2,26	0,15	5,61
119	69,09	12,43	2,14	0,57	0,04	1,36	4,88	1,77	3,20	0,13	4,39
120	66,55	12,04	3,99	0,49	0,06	2,38	4,63	2,45	2,27	0,22	4,93
121	61,86	10,74	3,38	0,43	0,06	5,59	5,79	2,88	1,73	0,12	7,43
122	56,11	10,15	3,24	0,43	0,10	10,43	4,25	2,29	1,88	0,13	10,98
123	63,87	16,61	5,32	0,64	0,03	0,09	2,03	0,08	1,70	0,14	9,50
Mineração Araras-MA											
67	61,22	20,35	5,61	0,83	0,10	1,19	1,76	1,03	2,99	0,04	5,90
68	59,69	12,85	4,31	0,58	0,14	6,87	2,04	3,69	2,55	0,17	7,12
69	68,31	13,18	4,54	0,57	0,04	1,42	2,84	2,02	2,49	0,32	4,25
70	73,16	12,14	3,94	0,51	0,09	0,64	1,90	2,08	2,34	0,11	3,08
106	69,81	12,00	3,10	0,47	0,07	3,05	1,47	3,94	1,80	0,19	4,09
107	55,66	9,23	2,98	0,34	0,11	13,88	1,70	1,92	1,41	0,26	12,50
108	72,47	11,88	3,19	0,42	0,08	1,39	2,24	1,99	1,98	0,54	3,82
109	67,63	14,40	4,85	0,58	0,04	0,61	2,89	1,34	3,00	0,09	4,57
110	70,00	12,86	5,05	0,55	0,07	0,23	2,78	1,08	3,57	0,08	3,74
111	66,48	11,45	3,79	0,46	0,08	2,48	5,35	2,05	2,36	0,22	5,29

Realizou-se a comparação do conteúdo relativo de cátions entre as amostras das três minerações, representado pela soma da proporção catiônica (Rollinson, 1995). Essa comparação fornece informações sobre o estado de alteração intempérica, amostras mais alteradas contêm menores valores e sua localização normalmente ocorre nas porções superiores das minerações.

Na figura 2 estão representados os valores, individualmente, para as três minerações (ML, MR e MA).

Na figura 3, seguindo uma ordem crescente, para todas as amostras, pode se observar duas

seqüências de pontos bem diferenciadas, à esquerda da figura 3 se localizam as amostras com maior exposição aos agentes intempéricos, enquanto as demais amostras, mais numerosas, apresentam o valor da soma da proporção catiônica em torno de 1,69.

Quando se comparam as três minerações na zona de maior concentração de amostras (Figura 3) pode ser notada uma diferença do valor médio da proporção catiônica da mineração MA em relação às minerações ML e MR o que pode indicar que estas foram mais expostas a agentes intempéricos.

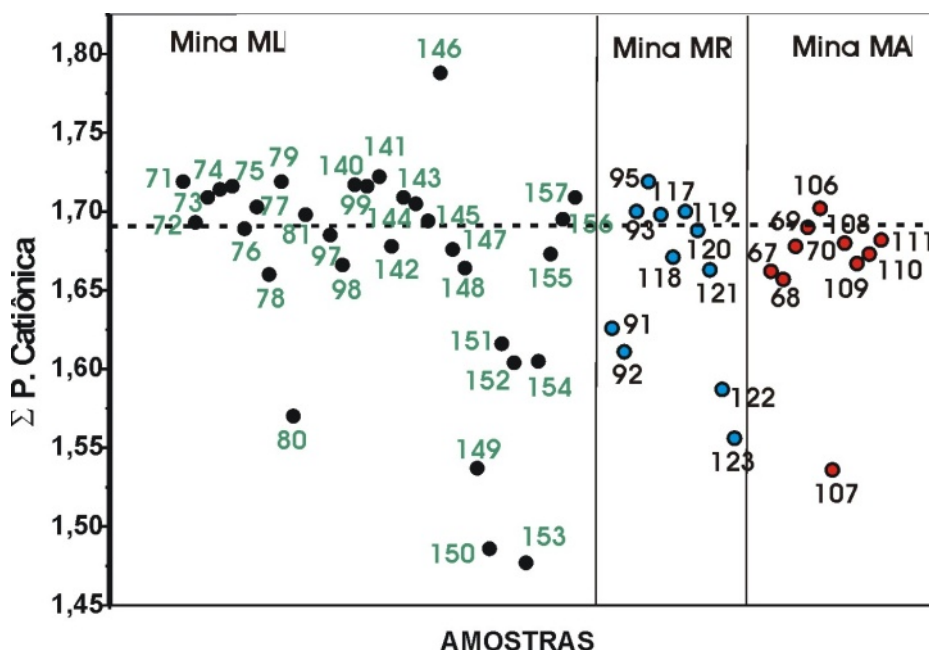


Figura 2 – Representação do conteúdo de cátions através da soma da proporção catiônica dos elementos maiores para as amostras das minerações ML (Limeira), MR (Rio Claro) e MA (Araras).

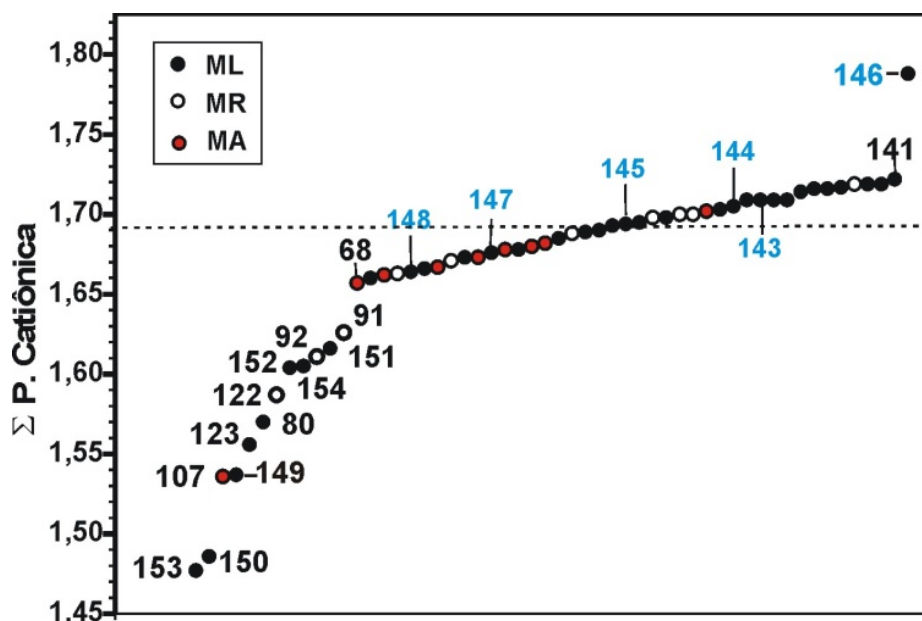


Figura 3 – Representação do conteúdo relativo de cátions através da soma da proporção catiônica para o conjunto de amostras das três minerações (ML, MR e MA), em ordem crescente. As amostras identificadas na seqüência à direita correspondem a siltitos da mineração ML.

As características apresentadas pelas amostras nas descrições de campo justificam a distribuição apresentada nas figuras 2 e 3, principalmente as mais alteradas.

As amostras 150 e 153 representam níveis de solos; a amostra 80 com alto conteúdo de ferro depositado por efeitos de lixiviação; as amostras 92, 151, 152 e 154 apresentam elevado conteúdo de alumínio; 123 é uma amostra da porção superior (topo); 122 e 107 contém altos valores de carbonato; 91 é um siltito arenoso que permite percolação de fluídos e a 149 siltito com alto conteúdo de ferro e alumínio, concentrados por efeitos de lixiviação de outros elementos mais móveis como cálcio e sódio (Tabela 1).

Por outro lado, a amostra 146 apresentou

maior conteúdo total de cátions pela elevada presença de Na_2O , da ordem de 5,57%, indicando alto conteúdo do mineral albita e alteração intempérica baixa preservada por sua textura fina, maciça e localização na base da Formação Corumbataí, acima do contato que esta faz com a Formação Irati (Moreno et al., 2012).

Na figura 3 observa se uma linha traçada em torno do valor 1,69 da soma da proporção catiônica, possivelmente uma característica geral das argilas menos alteradas na região estudada (Moreno et al., 2016). Na figura 4 é possível observar um conjunto de siltitos coletados em diferentes pontos da mineração ML e que contém valores de CaO inferiores a 1% (amostras ML 143 a ML 149) (Figura 3).

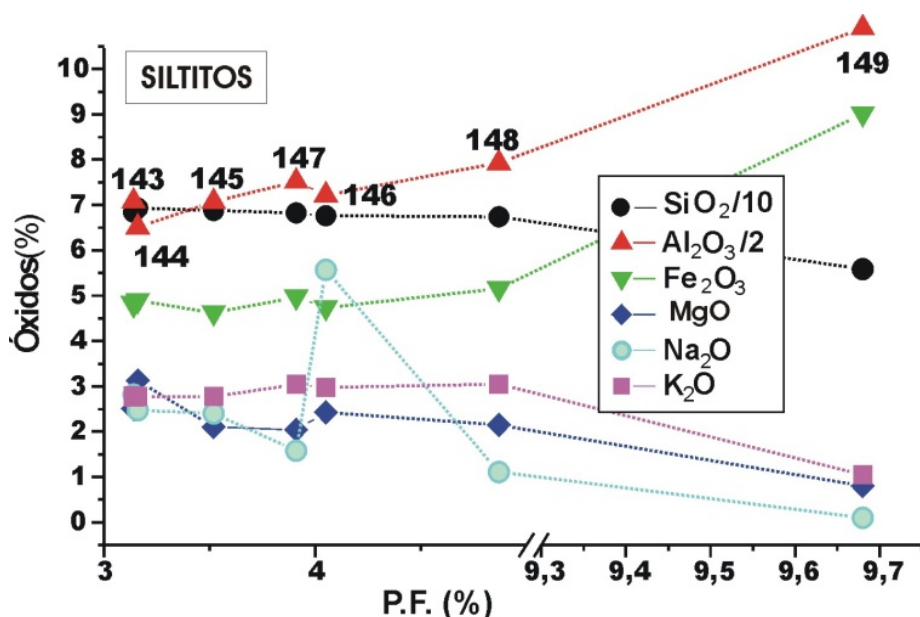


Figura 4 – Gráfico da variação da concentração dos principais elementos em função da perda ao fogo para siltitos da mineração ML com teor de CaO menor que 1%. Estas amostras foram identificadas na Figura 3.

As amostras 143 (arroxado) e 144 (cinza esverdeado) apresentam valores de perda ao fogo similar com diferença na coloração devida ao estado de oxidação do ferro, reduzido na amostra 144, uma vez que não foi identificada hematita na difração de raios X.

Esta alteração possivelmente está ligada à percolação de fluídos quentes decorrentes de processo de hidrotermalismo (Costa, 2016).

As amostras 145, 146, 147 e 148 apresentaram valores diferentes de Perda ao Fogo (PF), sendo maior na amostra 148 pela maior concentração de Al_2O_3 e menor de Na_2O (Tabela 1), indicando maior alteração conforme soma da proporção catiônica na figura 3.

A amostra 146 apresenta valor de PF próximo da amostra 147, porém com maior

conteúdo de sódio contido no feldspato sódico, mineral que não contribui para o aumento dos valores de PF (Figura 3).

Já a amostra 148 apresenta PF em torno de 1% maior que as amostras 146 e 147, o que é devido à maior quantidade de alumínio (15,82% de Al_2O_3) e ferro (5,15% de Fe_2O_3) concentrados por efeitos de lixiviação mais acentuados, indicando maior quantidade de minerais hidratados.

A amostra 149 apresenta maiores valores de PF decorrente da maior concentração Al_2O_3 e Fe_2O_3 causada por alta lixiviação dos íons Si^{4+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ (Tabela 1). A relação da perda ao fogo (PF) com o teor de CaO pode ser observada no gráfico da figura 5 onde valores de CaO menores que 1% correspondem a PF

resultante basicamente da H₂O formada a partir da decomposição dos argilominerais, uma vez que foi constatado que o conteúdo de componentes passíveis de decomposição, tais como matéria orgânica, sulfatos e piritas é baixo ou

nulo. Amostras que contém CaO acima de 1% tem como causa dominante perdas de H₂O e de CO₂ dos carbonatos, observando se para o conjunto de amostras uma tendência de aumento de PF com o aumento do CaO.

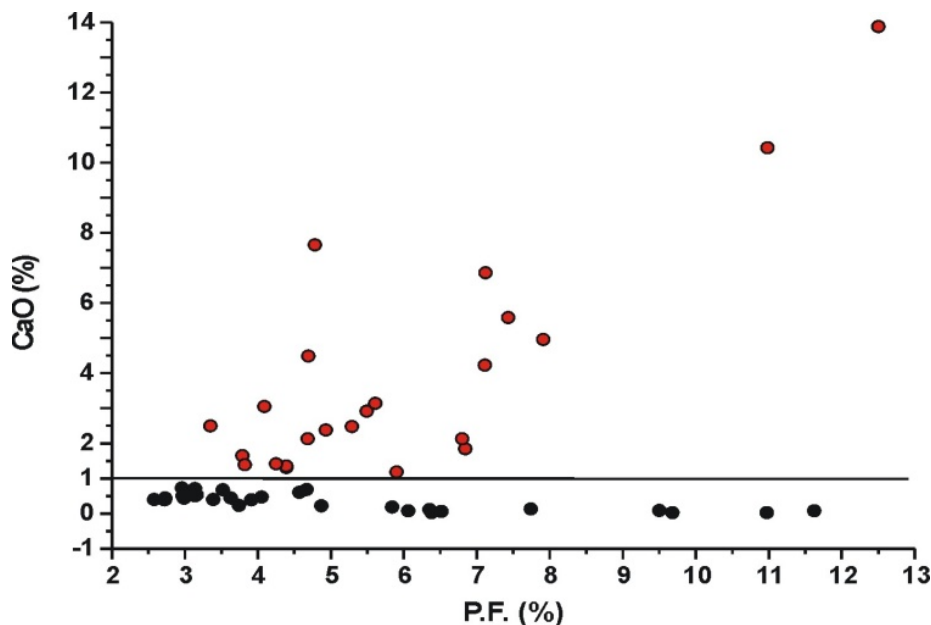


Figura 5 – Separação das amostras em dois grupos em função do conteúdo de CaO.

A partir das observações realizadas, as amostras foram analisadas em dois grupos: GA com valores superiores a 1% de CaO e GB com valores inferiores a 1% de CaO. É possível observar alinhamento de pontos em ambos os grupos, alguns com aproximadamente o mesmo valor de perda ao fogo (P.F) e outros com aumento ou diminuição deste parâmetro em função do teor de CaO, indicando relação entre as amostras conforme linhas traçadas nas figuras 6 e 7.

Nas amostras GA (CaO > 1%), da figura 6, foram marcadas duas sequências de pontos (S-I) e (S-II) aproximadamente paralelas significando variação regular de CaO com PF, onde a sequência (S-II) tem seu início em uma concentração menor de CaO. O conjunto de amostras 77, 99 e 93 e o conjunto 98, 80, 142 e 68 (linhas pontilhadas) apresentam PF quase constante apesar do aumento de CaO devido à redução na quantidade de água liberada pelas amostras.

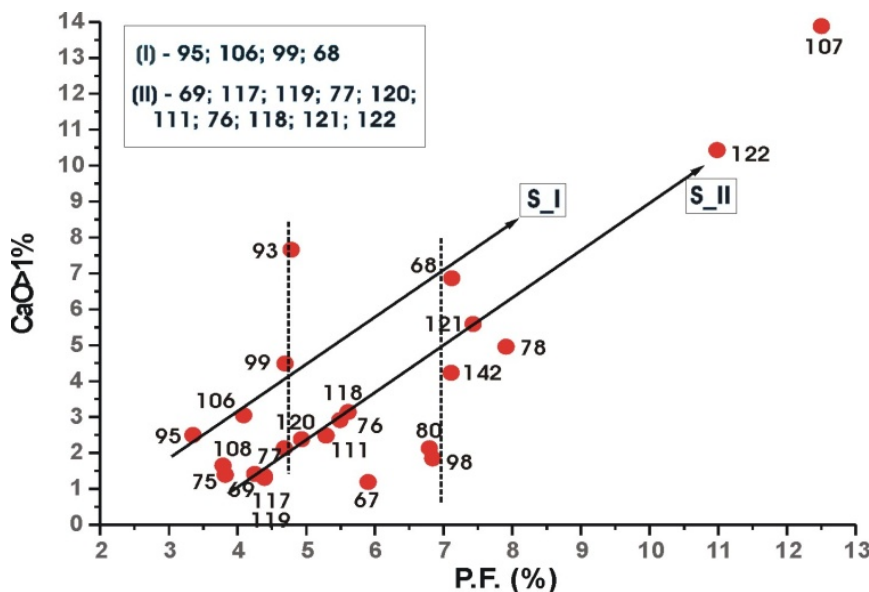


Figura 6 – Relação da perda ao fogo com teores de CaO maior que 1% (Grupo GA) mostrando alinhamento de pontos.

Para o grupo GB (CaO < 1%) (Figura 7) foram traçados três alinhamentos com características diferentes para as variáveis relacionadas: sequência (S-III) onde PF é aproximadamente

constante; sequência (S-IV), de variação positiva com P.F em intervalo menor que 2%; sequência (S-V), com variação inversa de CaO dentro de uma extensa faixa de PF (maior que 7%).

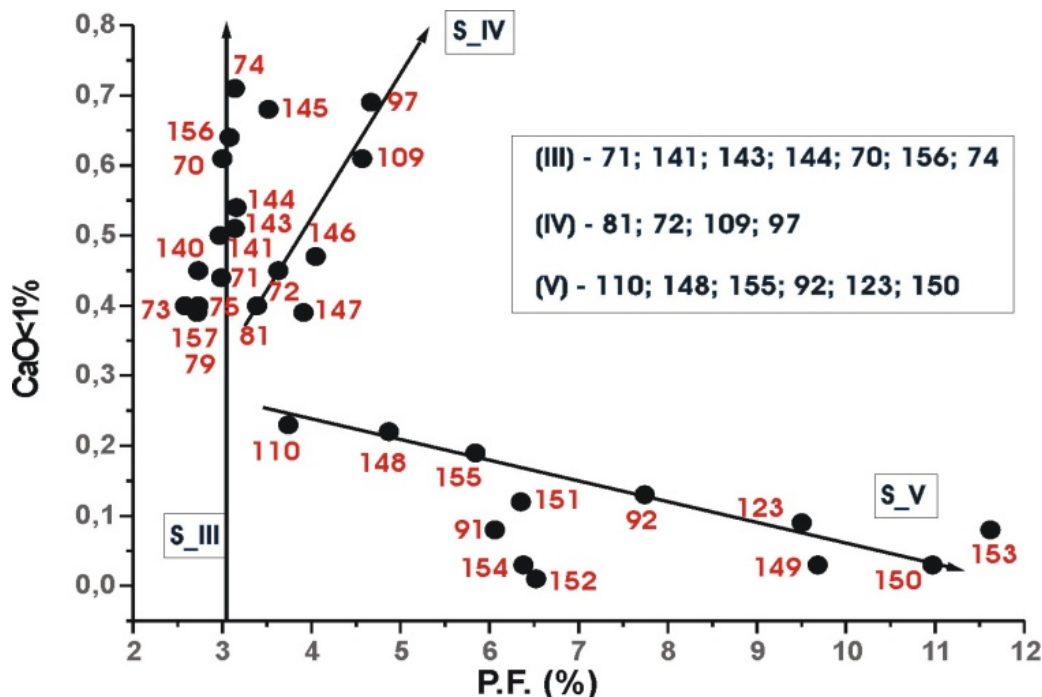


Figura 7 – Relação da perda ao fogo com teores de CaO menores que 1% (Grupo GB) mostrando alinhamento de pontos.

As amostras do Grupo GA têm como causa dominante a variação (ou não) de PF pela decomposição de carbonatos e/ou dos argilominerais. Os gráficos da figura 8 mostram os diagramas de variação dos elementos indicativos destes compostos (CaO, SiO₂ e Al₂O₃) em função de PF.

Ao comparar os gráficos A (S-I) e B (S-II) da figura 8 (CaO > 1%), observa-se que a sequência (S-II) tem maior variação de CaO e de perda ao fogo (PF), além de variação inversa tanto para Al₂O₃ como para SiO₂ cujas inclinações são paralelas indicando conteúdo regular destes óxidos, sendo o CO₂ a causa principal da variação da PF e H₂O aproximadamente constante.

A sequência (S-I) (Figura 8A) mostra diferente inclinação das retas Al₂O₃ e SiO₂, mantendo Al₂O₃ aumento positivo com PF, da mesma forma que CaO, indicando influência maior de H₂O em PF do que na sequência (S-II). Na figura 8F pode ser observado que a variação SiO₂/Al₂O₃ das sequências (S-I e S-II) é pequena comparada com a (S-III e S-V) devido à presença, nas primeiras sequências, de CaO dos carbonatos. No caso das amostras com PF aproximadamente constante, (77, 99 e 93) e (98, 80, 142 e 68), ocorre uma compensação, ou

seja, para menor CaO há maior quantidade de H₂O liberada, de tal forma que PF não tem modificação significativa.

Para as amostras do Grupo GB a figura 8C (S-III) apresenta separação dos pontos em duas subsequências: (141, 71, 143 e 74) e (156, 70 e 144). A primeira apresenta pouca variação de Al₂O₃ com PF e a segunda um aumento crescente de Al₂O₃ com PF, refletindo uma diferenciação entre os tipos/quantidades de argilominerais conforme difração de raios X (DRX) (Tabela 2, sequência S-III), havendo menor concentração de illita devido à alteração para vermiculita e clorita.

A sequência (S-IV), figura 8D, não apresenta variação de Al₂O₃ e SiO₂ entre as amostras na faixa de aumento de PF de (1,3%) configurando maior semelhança entre elas. Na figura 8F pode ser observada a pequena variação de SiO₂/Al₂O₃ da amostra 109 para a 72. A DRX (Tabela 2) demonstra evolução para clorita e estruturas estratificadas irregulares.

A sequência S-V (gráfico da figura 8E) ocorre dentro de uma ampla faixa de variação de perda ao fogo (7,4%) com queda da sílica e aumento de Al₂O₃ em uma proporção de 5 unidades na relação SiO₂/Al₂O₃, resultado de alteração para argilominerais do grupo da

caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ em proporções variadas. A DRX (Tabela 2) indica que esta alteração passa por clorita e esmectita. A amostra 150 é a mais alterada (Tabela 2) por estar localizada próxima à camada de solo, local onde a illita já foi transformada por efeitos de lixiviação (Figura 8E, S-V).

Na figura 8F observa-se um declínio da relação SiO_2/Al_2O_3 com PF, inclusive para as

seqüências (S-I e S-II), a qual resulta de um aumento de Al_2O_3 ou diminuição de SiO_2 decorrente da variação do tipo e proporção de argilominerais/hidróxidos, assim como do conteúdo de carbonatos. Determinados pontos das seqüências (S-I, S-II e S-V) estão deslocados do alinhamento devido à maior e/ou menor concentração de quartzo e feldspatos, os quais não liberam água durante o aquecimento.

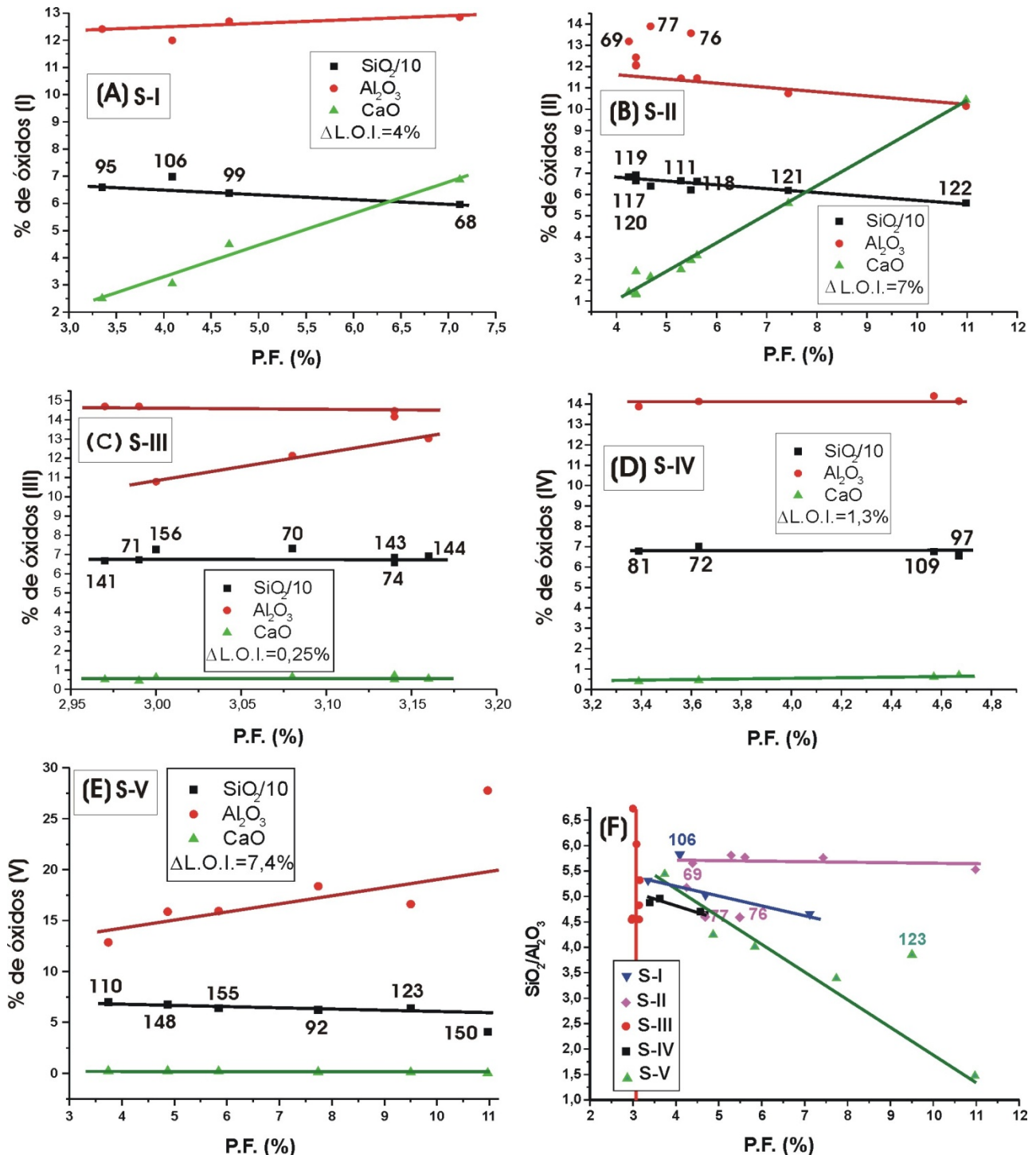


Figura 8 – Relação dos óxidos de Ca, Al e Si com a perda ao fogo (PF): (A) e (B) para as seqüências (S-I e S-II) que correspondem a teores de $CaO > 1\%$ e (C), (D), (E) para as seqüências (S-III, S-IV e S-V) com teores de $CaO < 1\%$, e, (F) relação SiO_2/Al_2O_3 e PF para as amostras das seqüências (S-I, S-II, S-III, S-IV e S-V).

Para as amostras que ficaram fora das sequências (S-I, S-II, S-III, S-IV e S-V) há a presença de minerais que não liberam gases, no entanto, contém os mesmos elementos, porém, com variação das concentrações que posicionam as amostras em outras coordenadas (Figura 9). Os parâmetros são indicativos do grau relativo de alteração das amostras, evidenciando a tendência do conjunto à formação de fórmulas químicas

mais simples, causada pela perda dos elementos mais móveis e pela concentração de outros, tais como o alumínio, titânio ou ferro.

A tendência de queda de SiO_2 é mostrada pelas duas variáveis, e ocorre como resultado da transformação dos feldspatos em argilominerais e de illitas em outros argilominerais. O alinhamento de pontos é mais bem definido pela soma da proporção catiônica.

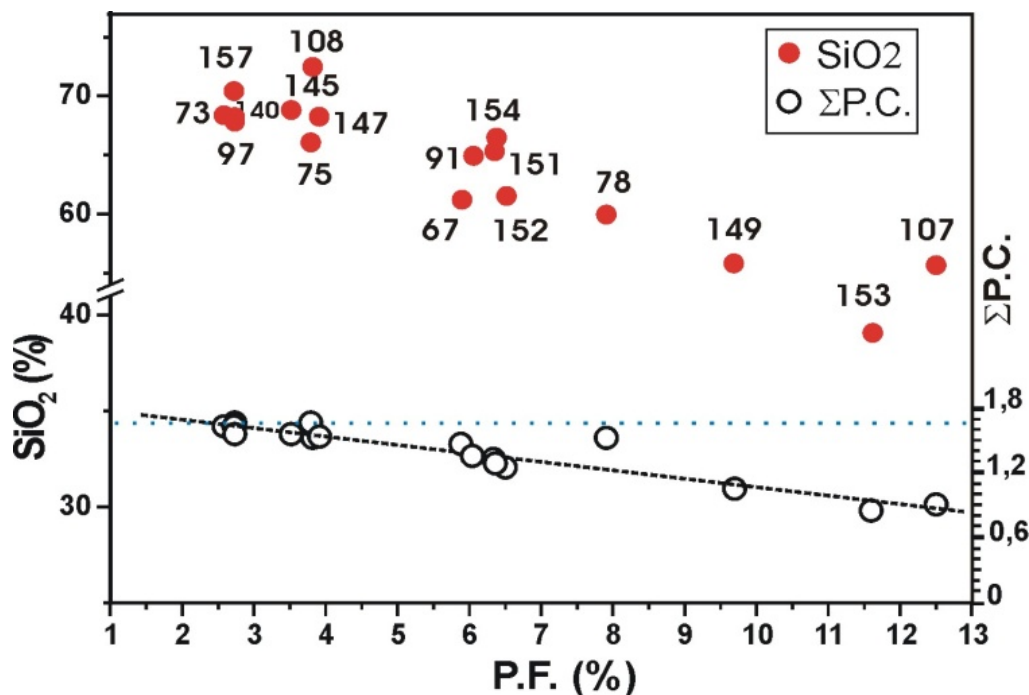


Figura 9 - Variação da perda ao fogo (PF) com o conteúdo de sílica e de cátions das amostras não incluídas nas sequências (S-I, S-II, S-III, S-IV e S-V). O conteúdo de cátions é representado pela soma da proporção catiônica (SPC) ou número relativo de elementos positivos entre as amostras.

A mineralogia principal das sequências (S-I a S-V) foi obtida a partir dos gráficos de difração de raios X (Tabela 2). Em todas as amostras foi identificado o mineral quartzo. O feldspato albita ocorreu em todas as sequências exceção para S-V.

Em relação aos argilominerais, a illita representa o principal argilomineral, só não ocorre na amostra 150. A caulinita é o argilomineral predominante na sequência (S-V) associada a estratificações irregulares e está composto por amostras mais alteradas pela ação do intemperismo.

Nas sequências S-I e S-II, amostras com teor de $\text{CaO} > 1\%$, contém illita, cloritas e esmectitas (relação $\text{Si}:\text{Al}::2:1$), exceto as amostras 99 (S-I) e 111 (S-II) com ausência de clorita e presença de dolomita o que aumenta a perda ao fogo, e valores de SPC conforme a figura 2 ($\text{SPC} \geq 1,69$).

As amostras da sequência (S-III) apresentam baixa concentração de minerais expansivos e estratificações irregulares com valores de SPC

maiores que 1,69, exceto na amostra 70 que possui vermiculita. Em S-IV não foram observadas esmectitas, somente cloritas e estratificações irregulares com leve expansão, illita com estagio de alteração maior que em S-III ($\text{SPC} < 1,69$).

Na sequência (S-V) prevalecem caulinitas (relação $\text{Si}:\text{Al}::1:1$) acompanhadas de estratificações irregulares com SPC menores que S-IV.

A contribuição de illitas é variável e sua transformação pode ser avaliada observando o conjunto de argilominerais da tabela 2.

As amostras não carbonáticas possuem uma alteração crescente, nas sequências S-III a S-V, amostras associadas a cloritas em S-III e S-IV, com maior conteúdo de estruturas estratificadas irregulares em S-IV, e associadas a caulinitas na sequência S-V.

A moagem a seco utilizada na indústria cerâmica de revestimentos, mais precisamente, no polo cerâmico localizado na região de estudo,

Tabela 2 – Estimativa do conteúdo relativo de minerais a partir dos gráficos de difração de raios X, tendo como base a altura do pico principal ou aquele com menos interferências. Cal=calcita; Dol=dolomita; Ill=illita; Sm=esmectitas; Cl=cloritas; K=caulinita; Vm=vermiculita; E=estratificações irregulares de argilominerais.

Am	Cal	Dol	Ill	Sm	Cl	K	Vm	E
Sequência S-I								
95_ML	xx	-	xxx	xxx	xxx	-	-	-
106_MA	xx	-	x	xxx	x	-	-	-
99_ML	x	x	xx	xxx	-	-	-	-
68_MA	xxx	-	xxx	xx	x	-	-	xx
Sequência S-II								
69_MA	x	-	xxx	xx	xx	-	-	xx
117_MR	x	-	xx	xxxx	x	-	-	-
119_MR	x	-	xx	xxxx	x	-	-	x
77_ML	x	x	xxx	xx	xx	-	-	xx
120_MR	xx	x	xx	xxxx	xx	-	-	x
111_MA	x	xx	xx	xxxx	-	-	-	x
76_ML	xx	xxx	xxx	xx	xx	-	-	xx
118_MR	xxx	x	xx	xxx	xxx	-	-	x
121_MR	xxx	-	xx	xxx	xxx	-	-	x
122_MR	xxxx	-	xx	xxx	xxx	-	-	x
Sequência S-III								
71_ML	-	-	xxxx	x	xxxx	-	-	x
141_ML	-	-	xxx	x	x	-	-	xx
143_ML	-	-	xxx	-	xx	-	-	xx
144_ML	-	-	xx	-	xxxx	-	-	x
70_MA	-	-	x	-	-	-	x	xx
156_ML	-	-	x	-	xxx	x	xx	xx
74_ML	-	-	xxxx	-	xx	-	-	xx
Sequência S-IV								
81_ML	-	-	xx	-	xxxx	-	-	xx
72_ML	-	-	xxx	-	xxxx	-	-	xx
109_MA	-	-	xx	-	x	-	-	xxx
97_ML	-	-	xxx	-	xxx	-	-	xx
Sequência S-V								
110_MA	-	-	xx	-	xx	x	-	xx
148_ML	-	-	xxx	x	-	xx	-	xx
155_ML	-	-	xxxx	xx	-	xx	-	xx
92_MR	-	-	xx	-	-	xxx	-	xx
123_MR	-	-	xx	-	x	xxx	-	xx
150_ML	-	-	-	-	-	xxxx	-	xx

permite temperaturas de queima maiores que 1000°C onde se processam outras reações.

Estas reações não possuem variação da massa, desta forma, as sequências definidas acima não mostram necessariamente o mesmo comportamento, principalmente pela influência do empacotamento das partículas adquirido durante a confecção das peças (Tabela 3) e de elementos fundentes, tais como o sódio da albita e potássio das illitas. Para analisar estes efeitos foi utilizado o teor de Na₂O, presente na maioria das amostras (Tabela 1), o qual demonstra o efeito fundente a temperaturas acima de 1000°C, além da absorção de água (AA) obtida em peças queimadas a temperaturas de 1070 e 1120°C (Tabela 3).

Para analisar a influência do teor de CaCO₃ na sinterização das peças cerâmicas, as análises químicas foram normalizadas para 100% excluindo o conteúdo de CaO com o objetivo de entender os efeitos da sua decomposição sobre a perda ao fogo. As amostras com teor de CaO maior que 1,39% foram divididas em três grupos com variação máxima no teor de [Na₂O]_N de aproximadamente 0,5% para minimizar os efeitos sinterizantes de sódio entre as amostras de cada grupo: Grupos GQ_1 com [Na₂O]_N variando de 1,99 a 2,45% (amostras 95, 108, 69,120, 111,118, 122 e 107); GQ_2 com [Na₂O]_N variando de 3,05 a 3,46% (amostras 75, 77, 93,76, 98 e 121) e GQ_3 com [Na₂O]_N variando de 3,96 a 4,43 (amostras 106, 99, 142, 68 e 78).

Tabela 3 - Caracterização cerâmica das amostras (Up= umidade de prensagem; Dp= densidade de prensagem; AA1 e DQ1, Absorção de água e Densidade Aparente após queima a 1070°C; AA2 e DQ2, Absorção de água e Densidade Aparente após queima a 1120°C).

Amostras	Up (%)	Dp (g.cm ⁻³)	AA1 (%)	DQ1 (g.cm ⁻³)	AA2 (%)	DQ2 (g.cm ⁻³)
Mineração (ML)						
71	7,95	1,78	11,37	1,94	4,03	2,13
72	8,82	1,80	11,56	1,93	4,69	2,08
73	9,85	1,86	10,98	1,98	6,03	2,07
74	8,78	1,82	7,54	2,07	0,89	2,14
75	8,80	1,82	20,86	1,67	0,47	2,18
76	8,36	1,80	20,26	1,67	1,63	2,12
77	8,55	1,83	21,64	1,69	4,05	2,12
78	8,44	1,73	29,24	1,48	8,88	1,98
79	9,78	1,78	11,67	1,93	5,38	2,06
80	9,76	1,97	15,93	2,18	6,92	2,65
81	7,04	1,64	15,26	1,81	3,65	2,07
97	8,74	1,78	14,34	1,84	2,64	2,10
98	7,78	1,78	18,80	1,72	4,47	2,06
99	7,92	1,76	27,16	1,53	13,67	1,87
140	9,11	1,82	9,51	1,68	3,71	1,78
141	8,27	1,85	2,72	2,28	0,12	1,90
142	7,80	1,74	25,86	1,56	9,46	2,01
143	7,92	1,74	7,12	2,07	0,24	1,98
144	9,66	1,80	10,62	1,95	6,96	2,01
145	8,68	1,87	8,64	2,06	2,87	2,11
146	8,65	1,86	7,34	2,07	2,47	2,07
147	7,73	1,75	11,47	1,94	4,43	2,10
148	8,55	1,75	8,85	2,06	3,35	2,25
149	9,06	1,78	21,52	1,75	17,51	1,87
150	8,83	1,75	24,57	1,73	17,83	1,95
151	9,46	1,71	11,06	1,99	4,40	2,24
152	9,52	1,75	15,83	1,91	9,27	2,14
153	10,65	1,76	27,36	1,65	18,78	1,80
154	8,56	1,76	11,60	2,00	1,41	2,43
155	9,13	1,73	13,04	1,91	1,98	2,32
156	8,99	1,79	17,12	1,74	10,87	1,88
157	8,3	1,80	15,77	1,81	5,52	2,01
Mineração (MR)						
91	8,99	1,72	21,21	1,69	15,23	1,87
92	7,41	1,77	18,46	1,75	12,70	1,93
93	7,95	1,72	27,49	1,52	13,02	1,89
95	8,01	1,70	14,50	1,84	1,44	2,14
117	8,37	1,74	18,85	1,72	3,92	2,15
118	8,08	1,74	19,09	1,71	5,82	2,10
119	8,02	1,73	6,24	2,11	0,18	2,20
120	7,75	1,72	17,11	1,76	6,37	2,10
121	8,25	1,77	22,14	1,65	12,26	1,91
122	7,60	1,76	26,51	1,54	15,06	1,82
123	8,99	1,74	16,13	1,84	7,66	2,13
Mineração (MA)						
67	9,44	1,76	16,13	1,84	9,88	2,05
68	7,74	1,75	26,20	1,55	2,76	2,21
69	10,19	1,71	11,02	1,96	2,28	2,20
70	9,34	1,71	20,24	1,66	11,53	1,90
106	7,69	1,72	25,34	1,56	16,37	1,78
107	8,54	1,75	31,18	1,43	13,42	1,88
108	8,13	1,72	17,78	1,75	7,77	2,06
109	8,30	1,68	9,50	2,02	1,50	2,26
110	8,53	1,73	13,15	1,90	5,47	2,16
111	8,61	1,74	21,12	1,67	13,39	1,89

A variação da absorção de água (AA) e do conteúdo de CaO% com a porcentagem da perda ao fogo normalizada [PF]_N para os três grupos analisados pode ser visualizado na figura 10.

Para baixas concentrações de sódio as diferenças entre as temperaturas (1070°C e 1120°C) foram pouco influenciadas por outros componentes (Figura 10A), uma vez que o teor de K₂O contido nas illitas encontra-se em torno de 2%.

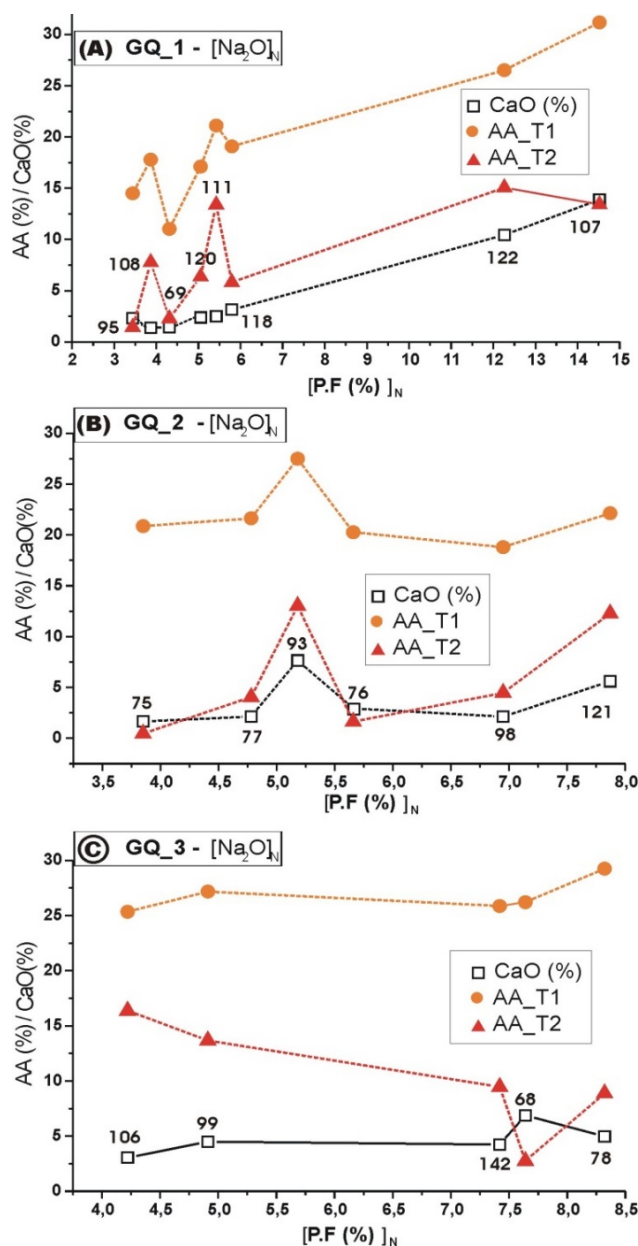


Figura 10 – (a) Variação da absorção de água e concentração de CaO% com o valor da perda ao fogo [P.F.]_N: grupo GQ_1 no intervalo [Na₂O]_N de 1,99 a 2,45; grupo GQ_2 no intervalo [Na₂O]_N de 3,05 a 3,46%; grupo GQ_3 no intervalo [Na₂O]_N de 3,96 a 4,43.

Esta comparação é possível devido ao baixo conteúdo de feldspato de potássio, o qual não foi detectado na difração de raios X. As amostras (108, 69 e 111) apresentam queda menos acentuada nos valores de AA, por apresentarem valores menores de Na₂O (1,99, 2,02 e 2,05%, respectivamente – Tabela 1) em relação as amostras (95, 120 e 118) com valores de Na₂O de 2,34, 2,45 e 2,22% (Tabela 1), respectivamente. As amostras (122 e 107), contém mais de 10% de

CaO e porosidade alta, podendo formar silicatos de cálcio em uma temperatura maior.

O grupo (GQ_2) apresenta aspecto semelhante a GQ_1, sendo que em GQ_2 as amostras (93 e 121) contém mais carbonato e menor teor de sódio em relação às outras amostras do grupo com valores de 3,45±0,05 de CaO%.

O grupo GQ_3 cujo conteúdo de Na₂O é maior (3,9±0,2) apresenta aumento contínuo na variação da AA, entretanto a amostra 68 se

desloca da sequência, provavelmente pelo maior conteúdo de CaO (6,87%) e de (Na₂O+K₂O) (6,24%), ou seja, mais fundentes poderão incorporar o cálcio na fase fluída melhorando a sinterização (Barba et al, 1997, Van Vlack, 1973). Esta amostra é classificada como siltito arenoso com teor de CaO de 6,89% e sílica relativamente baixa (59,69%). Isto resulta da cristalinidade da

calcita e albita assim como do conteúdo de quartzo, conforme DRX da amostra total (Figura 11) onde as amostras vizinhas (142 e 78), muito próximas entre si, contém dolomita no lugar de calcita (4,16% e 4,33% de MgO respectivamente), mineral mais resistente à decomposição, apresentando granulometria mais grossa, tendo sido classificados como arenitos.

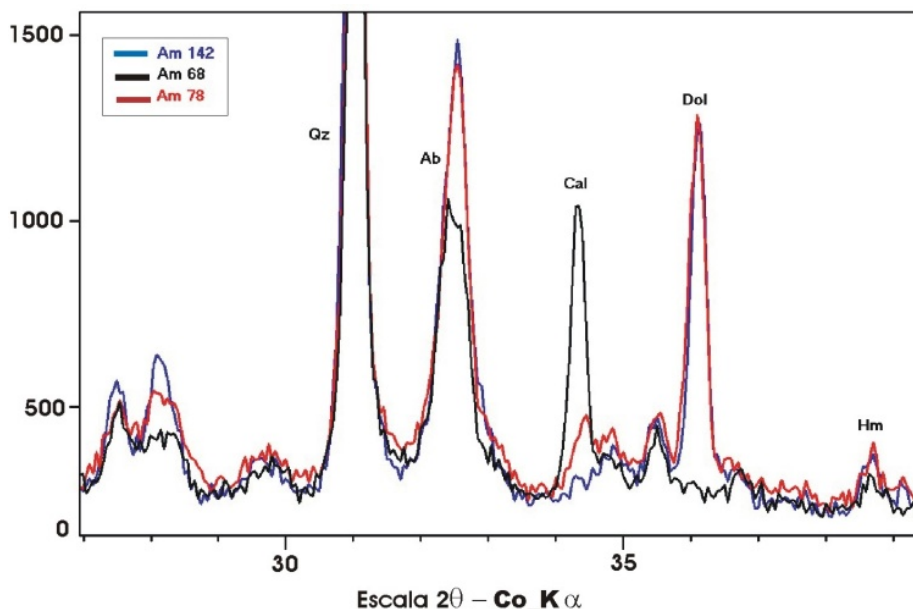


Figura 11 – Gráfico de difração de raios X (amostra total) das amostras 142, 68 e 78 do grupo GQ_3 [Qz=quartzo, Ab=albita, Cal=calcita, Dol=dolomita, Hm= hematita].

CONCLUSÕES

As análises geoquímicas das rochas sedimentares argilosas permitiram extrair informações importantes sobre a mineralogia e o estado de alteração, tendo como parâmetros a perda ao fogo, teor de carbonatos e conteúdo relativo de elementos positivos representados pela soma da proporção catiônica em cada amostra. Não foi considerada a presença de outros carbonatos como a dolomita (CaCO₃.MgCO₃), de ocorrência frequente e que aumenta a perda ao fogo, pois o magnésio está contido em vários minerais formadores de argilas, não sendo possível seu isolamento.

As sequências de amostras identificadas e discutidas mantém uma relação que depende da qualidade e quantidade de minerais, especialmente de carbonatos e argilominerais que os associam de maneira diferenciada.

Os minerais quartzo, feldspatos e argilominerais contêm elementos comuns, porém o grau de alteração pode ser visualizado através de relações que levam em consideração o conteúdo de cátions, uma vez que os processos

intempéricos promovem a decomposição e mobilização dos elementos componentes, alterando a concentração dos mesmos e formando compostos mais hidratados que aumentam o valor da perda ao fogo.

A contribuição das illitas é variável e sua transformação pode ser avaliada observando o conjunto de argilominerais os quais indicam uma sequência de evolução e intensidade de alteração. As amostras não carbonáticas mostram alteração crescente de S-III a S-V, a qual está associada principalmente a cloritas em S-III, a clorita e estruturas estratificadas em S-IV e a caulinita na sequência S-V. As estruturas estratificadas dos argilominerais são irregulares, sendo mais evidentes nas amostras não carbonáticas, em parte porque a presença destes diminui a porcentagem dos outros compostos.

As sequências analisadas, quando submetidas a temperaturas maiores que 1000°C como as utilizadas neste estudo, podem ter influência de elementos fundentes como o sódio e o potássio encontrado nas illitas.

Com o aumento das temperaturas, outros elementos são incorporados à fase fluída, tais como o CaO conforme amostra 68, lembrando

que a intensidade das reações também depende da compactação dos corpos de prova e da distribuição granulométrica.

REFERÊNCIAS

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818:1997. **Placas Cerâmicas para Revestimentos** – Especificações e Métodos de Ensaios. Rio de Janeiro, 1997.
- BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉZ, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Castellón, España, 291p.,1997.
- COSTA, M.N.S. **Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares da Formação Corumbataí, permiano Superior, mina Granusso, Cordeirópolis/SP**. Rio Claro, 2006. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 134p.
- CHRISTOFOLETTI, S.R.; MORENO, M.M.T.; BATEZELLI, A. Análise de fácies da Formação Corumbataí (Grupo Passa Dois – Bacia do Paraná, Neopermiano) com vista ao emprego na indústria de revestimento cerâmico. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 3, p. 488-498, 2006.
- FAUER, G. **Principles and applications of inorganic geochemistry**. Prentice Hall, New Jersey, 626p., 1991.
- MORENO, M.M.T.; ZANARDO, A.; ROCHA, R.R.; ROVERI, C.D. Matéria Prima da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, SP, com características naturais para fabricação de argila expandida. **Cerâmica**, v. 58, p. 342-348, 2012.
- MORENO, M.M.T.; ROVERI C.D.; GODOY, L.H.; ZANARDO, A. Caracterização de argilas e composição de massas cerâmicas preparadas com base na análise de curvas de consistência de misturas argila-água. **Cerâmica**, v. 62, p. 21-31, 2016.
- REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, New York, 2nd ed, 658p.,1995.
- ROLLINSON, H.R. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**. Longman Publishers Ltda., Singapore, 362p., 1995.
- SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas**. Edgard Blücher Edta, v.1, 2^a. Ed. São Paulo, Brasil, 408p., 1989.
- VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Edgard Blücher Edta, São Paulo, Brasil, 318p., 1973

Submetido em 6 de janeiro de 2017

Aceito em 30 de janeiro de 2017