



ISSN: 1980-900X (online)

CARACTERIZAÇÃO MINERAL E TECNOLÓGICA DE RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ARENITOS DA FORMAÇÃO FURNAS: ESTUDO DE CASO AREAL COSTA, CAMPO LARGO – PR.

MINERAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF RESIDUE FROM THE BENEFIT OF SANDSTONES OF THE FURNAS FORMATION: CASE STUDY OF THE AREAL COSTA, CAMPO LARGO – PR, BRAZIL.

Alexandre ZAREMBA SAAD, Barbara TRZASKOS, Eleonora Maria GOUVEA VASCONCELLOS

Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná. Av. Cel. Francisco H. dos Santos, s/n - Jardim das Américas, Curitiba - PR, CEP. 81270-460. Emails: alexandrezsaad@gmail.com; barbaratrzaskos@gmail.com; eleonora@ufpr.br

Introdução Área de estudo e Contexto Geológico Aplicações Industriais do Caulim Materiais e Métodos Resultados e Discussões Potencialidades de Aplicações Industriais Conclusões Agradecimentos Referências

RESUMO - O material resultante do beneficiamento de arenitos da Formação Furnas é caracterizado neste trabalho, em termos minerais e tecnológicos, com o objetivo de gerar dados que possibilitem a análise dos potenciais em aplicações industriais do material. O estudo foi realizado na mineração Areal Costa, em Campo Largo - PR. Os métodos utilizados incluíram análises por difratometria de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, granulometria por peneiramento e a *laser* e ensaios tecnológicos como cor de queima, retração linear, resistência à flexão, absorção de água e dilatação térmica linear. O material é composto por quartzo e argilominerais dos grupos da caulinita e illita, com predominância do quartzo e da caulinita, em proporções semelhantes. A caulinita ocorre em pilhas de cristais pseudohexagonais, bem formados. Os ensaios tecnológicos revelaram cor de queima branca e índice de retração linear e de resistência à flexão compatível com os esperados em aplicações cerâmicas. Outros potenciais identificados são em aplicações nas indústrias de papel, de refratários e cosméticos.

Palavras-chave: Argilomineral, Formação Furnas, Caracterização tecnológica, Rejeitos de mineração.

ABSTRACT - The material resulting from the processing of sandstones from the Furnas Formation is characterized in this work, in terms of minerals and technology, with the objective of data generating that allow the analysis of the potential in industrial applications of the material. The study was reported in Areal Costa mining, in Campo Largo - PR. The methods used included X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, sieving and laser grading and technological tests such as firing color, linear retraction, flexural strength, water absorption and linear thermal expansion. The material is composed of quartz and clay minerals of the kaolinite and illite groups, predominantly quartz and kaolinite, in similar proportions. The kaolinite occur in stacks of well formed pseudohexagonal crystals. The technological tests revealed white burn color and linear retraction index and flexural strength compatible with those expected in ceramic applications. Other identified potentials are in applications in the paper, refractory and cosmetics industries.

Keywords: Clay minerals, Furnas Formation, Characterization Technology, Tailings of mining.

INTRODUÇÃO

A humanidade evolui conforme aprende a se beneficiar dos materiais constituintes da Terra. A história humana pode ser observada associandose passos evolutivos do homem com a descoberta de utilidades para materiais naturais. Um dos materiais que auxiliou o homem desde as primeiras civilizações é a argila. Havendo referências do uso de fornos para queima de tijolos de argila desde 8 a 7 milênios a. C. (Gomes, 1988). Na presente pesquisa busca-se o conhecimento das propriedades e utilidades de material argiloso, componente de rejeito da mineração de arenitos.

Os arenitos da Formação Furnas, Devoniano da Bacia do Paraná, afloram por 4.185 km² no estado do Paraná e são recursos minerais na produção de areia e caulim (Mineropar, 2016). A presença dos argilominerais caulinita e illita, que compõem o cimento da rocha, tem origem relacionada à evolução diagenética destes arenitos (Melo, 2006). Nas minerações de produção de agregados arenito, para selecionados, a rocha é submetida a processo de beneficiamento que gera resíduo lamoso,

acumulado como rejeito de mineração.

A caracterização dos argilominerais e de suas propriedades foram objeto de vários estudos (e.g. Santos, 1989; Chipera & Bish, 2001; Luz et al., 2005; Murray, 2007; e Christofoletti et al., 2015). O conhecimento acerca das propriedades dos argilominerais é pertinente, pois delas resultam suas diversas aplicações industriais.

A revelação de utilizações para resíduos de beneficiamento é lucrativa, pois conduz ao aperfeiçoamento da mineração, restringindo a

ÁREA DE ESTUDO E CONTEXTO GEOLÓGICO

materiais.

Este

industriais.

estudo

O areal, objeto deste estudo de caso, pertence à empresa de mineração Areal Costa Ltda., a qual atua no mercado de agregados desde 1953. A mineração possui planta de beneficiamento equipada de hidrociclone, que realiza a lavagem do agregado. Com volume atual de produção estimado em 4.000 m³/mês de areia lavada e média de 90

m³/mês, equivalendo a 2,25%, de rejeito argiloso. A área localiza-se na região sudeste do estado do Paraná, no município de Campo Largo, próximo ao limite de Balsa Nova (Figura 1). O acesso a partir de Curitiba se faz pela BR-277, passando por Campo Largo, com entrada próxima ao pedágio no alto da serra de São Luiz do Purunã.

chance de impactos ambientais envolvendo tais

objetiva

informações científicas acerca do material

componente do resíduo do beneficiamento de

arenitos da Formação Furnas. A caracterização é

realizada em termos químicos, físicos, minerais e

tecnológicos. A associação do conhecimento

geológico com tecnológico possibilita ainda uma

avaliação das suas potencialidades em aplicações

a

produção

de



Figura 1: Localização do Areal Costa no estado do Paraná e mapa geológico simplificado da região.

A Formação Furnas corresponde ao Devoniano Inferior da Bacia do Paraná e está inserida no Grupo Paraná ou de acordo com Milani et al. (2007), supersequência Paraná, que inclui também Formação Ponta Grossa, composta а predominantemente folhelhos. por Rochas associadas ao Grupo Itararé afloram em contato arenitos erosivo com os devonianos nas proximidades da área de estudo.

Estas que são, principalmente, diamictitos e arenitos com intercalações de camadas argilosas, que representam o registro do período Permiano-Carbonífero na borda leste da Bacia do Paraná.

O contato basal da Formação Furnas, nas

proximidades da área de estudo, é do tipo erosivo com rochas metassedimentares neoproterozoicas do Grupo Açungui e com rochas da Formação Camarinha, registro sedimentar terrígeno do Neoproterozóico a Cambriano (Mineropar, 2005).

Em Assine (1996) são descritas três unidades, equivalentes a hierarquia de membros da Formação Furnas.

A Unidade I, basal, é caracterizada por fácies de arenitos médios a muito grossos, com grãos angulosos a sub angulosos e estratificações cruzadas tabulares e tangenciais na base, além de arenitos conglomeráticos e conglomerados.

Na Unidade II dominam os arenitos finos a

grossos, predominando areia média, com estratificações cruzadas tabulares a tangenciais na base e acanaladas, ocorrendo gradações para siltitos argilosos, ricos em muscovita e com laminações heterolíticas onduladas. A Unidade III, superior, é composta por arenitos médios a muito grossos, com estratificações cruzadas tabulares e acanaladas e depósitos delgados e extensos de seixos, sendo escassas as intercalações de siltito argiloso.

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO CAULIM

A caulinita, componente essencial do caulim, possui propriedades químicas e físicas que a tornam úteis em grande número de aplicações (Murray, 2007). Algumas características importantes são a cor branca, ser quimicamente inerte em grande intervalo de pH, maciez, plasticidade, queima branca, baixa condutividade de calor e elétrica, dispersão fácil, entre outras.

As propriedades do caulim são específicas para cada aplicação, sendo brevemente descritas algumas principais, conforme Lins (2005) e Luz et al. (2005). Na produção do papel o caulim é utilizado como carga e em tintas de papéis revestidos (*coating*), sendo requisitos a elevada alvura e tamanhos médios dos cristais de caulinita entre 0,2 a 4 μ m.

Na indústria de cerâmica branca, que envolve: a produção de louças, onde a queima branca é fundamental; azulejos, sendo necessário granulometria dos cristais de caulinita entre 20 e 40% menores que 2 μ m; e no grés porcelanato, massa utilizada na fabricação de revestimentos,

Os materiais utilizados nesta pesquisa são componentes do resíduo de beneficiamento de arenitos e ao todo, foram coletadas cinco amostras, identificadas como AC-1, AC-2, AC-3, AC-4 e AC-5. As quatro primeiras foram coletadas em locais distintos na pilha, já a amostra AC-5, trata-se de composição proporcional das quatro iniciais, tendo assim, representação geral do material.

As amostras AC-1, AC-2, AC-3, AC-4, foram submetidas a todos os ensaios e análises com exceção da dilatação térmica linear e absorção de água, os quais foram aplicados apenas na amostra AC-5. O fluxograma da figura 2 resume as atividades realizadas após pesquisa prévia acerca do tema. O trabalho de campo teve o objetivo de obter informações quanto à geologia local e a descrição geral do processo de mineração. A descrição geológica envolveu o reconhecimento de litotipos na frente de lavra, suas estruturas e padrão de empilhamento estratigráfico. Os que exige alta refratariedade e baixa retração linear.

Na produção de fibra de vidro o caulim atua aumentando o ponto de fusão do produto final. Nas indústrias do plástico e de tintas o caulim é largamente utilizado, com tratamentos específicos.

O caulim, utilizado como catalizador no craqueamento de petróleo, deve possuir granulação extremamente fina e o mesmo ocorre na produção do concreto de alto desempenho.

Na fabricação de borracha o caulim ocorre com participação de mais de 50%, sendo interessantes cristais com área superficial grande.

Os refratários sílico-aluminosos, utilizados para revestimento de fornos e caldeiras, são compostos por massa com 50% de quartzo e 50% de caulim. Tanto na indústria de cosméticos, como na farmacêutica, o caulim encontra aplicação como diluente, por não ser tóxico e por possuir atividades terapêuticas (Carretero & Pozo, 2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

procedimentos e análises foram realizados no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), do Departamento de Geologia, localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Os métodos empregados estão de acordo com padrões do laboratório.

Difratometria de raios X (DRX)

Entre as análises mineralógicas foi realizada a difratometria de raios X (DRX), pelos métodos do pó total e com tratamento específico para argilominerais. Este que incluiu as análises das lâminas secas ao ar, calcinadas em mufla a 550°C e solvatadas com etileno glicol.

O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X, marca PANALYTICAL, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator. Nas condições gerais de leitura com radiação CuK α (40 kV, 30 mA). Sendo as faixas de varredura utilizadas, de 3,0 – 70°2 θ (análise do pó total) e de 3,0 – 30°2 θ (amostras tratadas).



Figura 2: Fluxograma de atividades realizadas.

Fluorescência de raios X (FRX)

Para obtenção de dados químicos do material foi realizada a análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Os elementos analisados correspondem aos seguintes óxidos: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P2O5. Para tal foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANALYTICAL, tubo Ródio 4kv.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Foi realizado estudo por microscopia eletrônica de varredura com microanálise pontual por energia dispersiva (MEV/EDS), objetivando complementar os dados para a identificação mineralógica. Para tal, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado, da marca JEOL, modelo 6010LA. Utilizou-se do detector de elétrons secundários ou secondary electrons image (SEI), para análise morfológica e 0 detector de elétron retroespalhado ou backscattered electron composition (BEC), para análise das diferenças de densidade química. As imagens foram obtidas em pontos específicos da amostra que se mostraram interessantes e apresentam aumentos que variam de 400 a 5.000 vezes.

Granulometria

A análise granulométrica foi realizada a partir

do material *in natura*, apenas desagregado manualmente. Para partículas com diâmetro maior que 2,5 mm, até a fração grânulo, a análise foi realizada por peneiramento.

Já para as frações areia grossa, média, e fina, silte e argila utilizou-se granulômetro por difração a *laser*, marca/modelo *Microtrac SIA S350*. Os valores obtidos pelos dois métodos foram então, recalculados proporcionalmente. Considerou-se para as seguintes frações os diâmetros (Ø): argila (Ø < 4 µm); silte (4 < Ø < 60 µm), areia fina (60 < Ø < 200 µm), areia média (200 < Ø < 600 µm), areia grossa (600 < Ø < 2.000 µm) e grânulo (2.000 < Ø < 4.000 µm).

Ensaios tecnológicos

A preparação das amostras para os ensaios tecnológicos incluiu a preparação dos corpos de prova nos padrões do laboratório (LAMIR), para análise de argilas. Para resultados qualitativos das cores dos corpos de prova queimados a 100, 1.000 e 1.200°C fez-se a comparação com os padrões colorimétricos *Munsell Soil Color Charts* (2000). Para resultados quantitativos, utilizou-se o analisador de cores, modelo Instrutherm ACR-1023.

Os corpos de prova queimados foram medidos com paquímetro para o cálculo do índice de retração linear, parâmetro que quantifica o grau de agrupamento das moléculas ou sinterização à medida que a temperatura aumenta. Diretamente proporcional à densidade adquirida pelo material e inversamente proporcional à porosidade, conforme Melchiades et al. (1996).

O ensaio de resistência à flexão foi realizado com o equipamento Flexurômetro BP Engenharia. O método adotado consiste na verificação da carga aplicada até o momento da ruptura. Os valores finais são apresentados em kg/cm², obtidos por meio de média do total de

Trabalho de campo

Na frente de lavra (Figura 3A), são descritos arenitos esbranquiçados de granulação fina a grossa. Dispostos em camadas com formas tabulares e em cunha, de espessuras que variam de poucos centímetros a aproximadamente um metro, com estratificações cruzadas tabulares, tangenciais na base e acanaladas. Outra corpos de prova testados.

O ensaio de absorção de água foi realizado com os corpos de prova queimados a 1.240°C e em seguida imersos em água fervente por duas horas. Sendo posteriormente calculada a porcentagem de água absorvida. A determinação do coeficiente dilatométrico linear ocorreu entre 25 e 325°C com corpo de prova seco e pós queima, utilizando Dilatômetro BP Engenharia.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

característica comum é a diminuição granulométrica ascendente, com arenito grosso a conglomerático na porção basal das camadas, que grada em direção ao topo para arenitos médios. Nas porções mais grossas e mal selecionadas do arenito é visível a presença de material argiloso, branco, envolvendo parcialmente os grãos (Figura 3B).



Figura 3 - (A) Frente de lavra, com *zoom* ressaltando estratificações cruzadas; (B) Arenito mal selecionado com *zoom* em grãos envoltos por argila branca; (C) Detalhe de siltito entre camadas de arenito médio a grosso.

Algumas camadas de siltito argiloso, com espessuras que não ultrapassam trinta centímetros, ocorrem intercaladas com as camadas de arenito (Figura 3C). O siltito possui predominantemente estratificações plano paralelas, mas também cruzadas de pequeno porte e onduladas, tipo '*wavy*' e '*linsen*'. Além de grãos de quartzo e argilominerais brancos, o siltito é rico em sericita e muscovita.

Comparando a descrição realizada com a de Assine (1996), é possível estabelecer a relação do intervalo estratigráfico minerado com a Unidade II da Formação Furnas. Esta unidade que, em comparação às demais, apresenta a maior quantidade de pelitos, coerentemente com o observado. A presença relevante de arenito conglomerático, sugere ainda que o intervalo estratigráfico minerado possa corresponder à zona de transição entre a Unidade I e II.

Depois de extraída, a rocha passa por sistema de britadores e peneiras rotativas, com malhas de 5 mm, onde é segregado o produto a ser vendido como areia média (Figura 4A).

O passante é submetido à lavagem, em

equipamento conhecido como hidrociclone (Figura 4B), que realiza a separação granulométrica com o uso de água, em um sistema de força centrífuga.

A partir deste processo se produz o material comercializado como areia e o resíduo da lavagem, composto por mistura de água com partículas finas em suspensão. Este resíduo é submetido então a uma trajetória que passa por sequência de bacias de decantação. Sendo posteriormente transportado até pilha, onde é acumulado a céu aberto (Figura 4C).



Figura 4: (A) Detalhe de material selecionado, produto da mineração; (B) Vista parcial da planta de beneficiamento com detalhe para o hidrociclone; (C) Porção superior da pilha na qual foram coletadas as amostras.

Macroscopicamente o material é branco a bege, havendo algumas porções avermelhadas em pontos isolados, muito subordinados. A granulometria é predominantemente de silte/argila com grãos de areia subordinados, aproximadamente de 20%.

Estes grãos são compostos quase na totalidade, por cristais de quartzo, pouco arredondados, que por vezes ocorrem em agregados que compõem partículas da fração grânulo.

Junto à pilha há a presença, isolada, de blocos de arenito com diâmetros de até 40 cm.

Difratometria de raios X (DRX)

A análise mineralógica por difratometria de raios X resultou na identificação de minerais pertencentes ao grupo dos tectossilicatos e filossilicatos (Figura 5). As amostras analisadas, AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4, exibem resultados muito semelhantes.



Figura 5: Difratogramas comparados da amostra AC-4, obtidos pelos métodos pó total, natural, calcinado em mufla a 550°C e com etileno glicol.

O quartzo é o mineral que representa o grupo dos tectossilicatos, aparecendo com intensidade nos difratogramas. Representado pelo pico principal de distância interplanar d = 3,34 Å = 26,66°20, pico secundário com d = 4,25 Å = 20,89°20 e pico de terceira ordem com d = 1,81 Å = 50,75°20. As intensidades elevadas dos picos referentes ao quartzo, relativamente aos outros picos, indicam que o mineral ocorre com frequência no resíduo da lavra desses arenitos.

Caulinita illita são os filossilicatos e grupo dos argilominerais pertencentes ao identificados nos difratogramas. Os picos referentes a estes minerais ocorrem com maior intensidade nos difratogramas das amostras tratadas, no difratograma do pó total aparecem apenas os picos da caulinita. Os argilominerais do grupo da caulinita predominam nas amostras, identificados pelas reflexões basais proeminentes que, segundo Grim (1968), são representadas pelo pico principal d = 7,14 Å (12,37°2 θ) e pelo pico secundário d = 3,58 Å ($24,9^{\circ}2\theta$).

O resultado obtido para a caulinita, com picos bem definidos, ou seja, com pouca variação no eixo x (°2 θ) reflete o tamanho dos cristais. O padrão obtido foi comparado com dados de Chipera & Bish (2001), assemelhando-se aos resultados referentes a cristais de caulinita, com diâmetro da face maior entre 5 e 18 µm. Os picos da caulinita não aparecem no difratograma da amostra calcinada em mufla a 550°C, como consequência da geração de metacaulinita, produto amorfo resultante da desidroxilação da caulinita, conforme Santos (1989). A illita aparece nos difratogramas das análises com tratamento de todas as amostras e possui pico principal d = 9,99 Å (8,88°20) pico secundário 3,45 Å (26,4°20) e pico terciário d = 4,98 Å (17,8°20). Os picos principais ocorrem com maior intensidade no difratograma da amostra aquecida em mufla, onde aparece também o terceiro pico. O padrão dos resultados obtidos, em relação às áreas internas dos picos da illita, por serem relativamente grandes, indicam que os cristais deste mineral ocorrem com granulação muito fina. O resultado observado é similar ao obtido por Drits et al. (1997), a partir de cristais de illita com granulações menores que 0,04µm ou 40nm.

Nos difratogramas natural e etilenoglicol, os picos principais da illita aparecem com pouca intensidade em relação à caulinita, refletindo a predominância deste argilomineral. De modo geral, os resultados DRX mostram que o material é composto, em ordem decrescente de predominância, por quartzo, caulinita e illita. Não foram constatados valores referentes à presença de fase mineral contendo óxido de ferro (Fe₂O₃). A assembleia mineral constatada é coerente com o esperado, considerando a origem arenítica do material, com elevada maturidade mineralógica.

Fluorescência de raios X (FRX)

Os valores obtidos na análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), juntamente com os resultados do ensaio de perda ao fogo (LOI) são apresentados na tabela 1, que exibe ainda a composição química da média das amostras.

A sílica (SiO₂) é o óxido predominante nas quatro amostras analisadas, compondo em média 68% em peso das amostras. As amostras AC-1 e AC-2 contêm aproximadamente 10% a mais de sílica do que a amostra AC-3 e 8% a mais que a amostra AC-4. A alumina (Al₂O₃) ocorre com quantidades expressivas em todas as amostras, compondo na média 23,2% em peso das amostras. As amostras AC-3 e AC-4 têm a maior porcentagem deste óxido, com 26% em peso, as amostras AC-1 e AC-2 possuem relativamente menos alumina, contendo 19,9% em peso. Estes dados mostram que mais de 90% do material é composto pelos óxidos SiO2 e Al2O3. Os minerais quartzo e caulinita são, de acordo com estudos de Mermut & Cano (2001), formados essencialmente pela sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), o quartzo sendo 100% SiO₂ e a caulinita contendo em média 45% de SiO₂, 39% de Al₂O₃ e 14% de H₂O.

A comparação dos valores obtidos com as fórmulas teóricas destes dois minerais, desconsiderando-se os outros, revela que as quantidades de ambos minerais se aproximam de 50%, compondo quase a totalidade do material.

O óxido K_2O chega a compor 1,4% da amostra AC-3 e 0,97% na média das amostras, o Na₂O é constante com 0,1% em todas as amostras.

Os óxidos alcalinos terrosos, CaO e MgO, ocorrem em baixa porcentagem, sendo que o CaO está abaixo do limite de detecção do equipamento e o MgO não ultrapassa 0,2%. Como a caulinita não contém potássio e geralmente possui menos de 0,1% de sódio, cálcio e magnésio, os valores de 1,4% de K₂O e 0,2% de MgO são referentes aos óxidos presentes na illita, interpretada via DRX.

Óxidos (%)	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	Média
SiO ₂	72,7	72,9	61,9	64,5	68,0
TiO ₂	1,0	0,8	1,5	0,9	1,0
Al ₂ O ₃	19,9	19,9	26,9	26,1	23,2
Fe ₂ O _{3(total)}	0,4	0,3	0,6	0,3	0,4
MgO	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
CaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K ₂ O	1,0	0,7	1,4	0,8	0,9
P2O5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
LOI *	4,5	4,9	7,1	7,0	5,9
Soma	99,8	99,8	99,8	99,9	99,7

Tabela 1: Resultados das	análises químicas	de óxidos das amostr	as analisadas (% em peso)).
	and the set of an interest	at onlaob and annoble	us ununsudus (/o em peso)	· •

*(LOI) loss on ignition

O óxido de ferro (Fe₂O₃(total)) ocorre com valores baixos, não ultrapassando 0,6% na amostra AC-3 e 0,4% na média das amostras. O óxido de titânio possui quantidade relevante de 1,5% na amostra AC-3 e média de 1% nas outras amostras. A amostra AC-3 apresenta também o maior valor de perda ao fogo com 7,17%, comparável à amostra AC-4 e superior às demais amostras. Os óxidos de ferro e de titânio, ocorrem em quantidades coerentes com os valores esperados na composição da caulinita, em média 0,5% de Fe₂O₃ e 1,6% de TiO₂.

Os resultados de composição por sílica e alumina, com quantidades menores de potássio, titânio, ferro e magnésio é compatível com os minerais,

quartzo, caulinita e illita, identificados por DRX. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As análises das amostras AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4, obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura, resultaram na captura de imagens fotomicrográficas com ampliações de até 5.000X. As interpretações acerca da composição mineralógica dos grãos são baseadas nas formas dos cristais e nos gráficos de EDS, comparando-se estes resultados com dados de Welton (1984).

Com base nas imagens (Figura 6), observa-se que o material é composto por grãos de frações variadas, sendo que alguns constituem agregados minerais.



Figura 6 - Imagens de MEV, obtidas com detector de elétrons secundários (SEI), das amostras AC-4 (A) e AC-3 (B). As setas brancas indicam exemplos de cristais de caulinita (\mathbf{C}), quartzo (\mathbf{Q}) e illita (\mathbf{I}).

Os cristais de quartzo ocorrem como fragmentos de cristais maiores com arestas definidas e com feições de abrasão como fraturas conchoidais. Apresentam hábito anédrico e subédrico, com forma angulosa a pouco arredondada. É perceptível a predominância deste mineral principalmente nos maiores grãos, correspondentes às frações areia fina e média. Tais feições concordam com a origem detrítica aceita para estes grãos, componentes do arenito. A presença de cristais constituídos somente por sílica (SiO_2) foi confirmada também pela análise MEV/EDS.

Os cristais de caulinita ocorrem em pilhas ou "livros", com até 15μ m de altura, dispostos face a face sobre a superfície basal (001) e em cristais isolados. Ambos possuem hábito euédrico a subédrico pseudohexagonal e diâmetros de face com até 30 µm (Figura 7).



Figura 7: Pilhas de cristais de caulinita com hábito pseudohexagonal. (A) Amostra AC-1; (B) Amostra AC-3. Obtidas por detector de elétrons secundários (SEI).

O bom estado de conservação de cristais indica origem diagenética e pouco transporte na lavra do arenito. Aparentemente a origem dos cristais isolados é a desagregação de pilhas e agregados de cristais. Os cristais de illita têm granulação fina e hábito anédrico, o que possibilita a sua distinção com relação aos cristais de caulinita. Ocorrem tanto isolados na superfície de cristais maiores como em agregados, juntamente com cristais de caulinita com granulação fina (Figura 8). Os agregados possuem comprimentos de até 30 μm e formas arredondadas.

O modo de ocorrência da illita, com granulação muito fina em agregados com feições que evidenciam transporte, como formatos esféricos e bordas arredondadas, sugere origem detrítica destes componentes, tendo como referencia o estudo de argila ilítica por Bohor & Hughes (1971). As análises por EDS (Figuras 9 e 10) mostram resultados compatíveis com a composição química da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Os gráficos são caracterizados por picos de silício (Si) e alumínio (Al) com intensidades

próximas e por conter somente o oxigênio (O) somado aos outros dois cátions, definindo um argilomineral de estrutura 1:1, com a composição da caulinita.



Figura 8 - Imagem de MEV da amostra AC-2, com zoom de agregado de cristais de illita (I) e caulinita (C). Geradas por detector de elétrons secundários (SEI).

O modo de ocorrência da illita, com granulação muito fina em agregados com feições que evidenciam transporte, como formatos esféricos e bordas arredondadas, sugere origem detrítica destes componentes, tendo como referência o estudo de argila ilítica por Bohor & Hughes (1971). As análises por EDS (Figuras 9 e 10) mostram resultados compatíveis com a composição química da caulinita (Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O).

Os gráficos são caracterizados por picos de silício (Si) e alumínio (Al) com intensidades próximas e por conter somente o oxigênio (O) somado aos outros dois cátions, definindo um argilomineral de estrutura 1:1, com a composição da caulinita.



Figura 9: Imagem de MEV, obtida por detector de elétron retroespalhado (BEC), com gráficos de análise química (EDS) de pontos da amostra AC-2.



Figura 10 - Imagem de MEV, por detector de elétron retroespalhado (BEC), com resultado de análise química (EDS) em pontos da amostra AC-4.

Os resultados da análise por EDS nos pontos 001 e 005 (Figura 10) revelam a presença de fase mineral representada pelos picos do silício (Si) e alumínio (Al) com pouca diferença de intensidade e a presença, em menor intensidade, do potássio (K), além do oxigênio (O). Tanto a illita (3K₂O·11Al₂O₃·26SiO₂·8H₂O), quanto o ortoclásio $(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2),$ possuem fórmulas teóricas compatíveis com o resultado. Variando principalmente na razão Al₂O₃/SiO₂, que é maior na illita. Essas características químicas e físicas dos cristais analisados sugerem a illita, ocorrendo com granulação muito superfície fina na de cristais maiores. Algumas características dos cristais de caulinita observados nas imagens MEV são comparáveis às descritas por Pruett & Webb (1993), em amostras de caulim sedimentar do Cretáceo Superior, no estado da Georgia, Estados Unidos. Esta que é uma das áreas produtoras de caulim, dominantes do mercado mundial (Murray. 2002).

A caulinita da Georgia é, também, bem cristalizada e ocorre em pilhas de cristais placoides de hábito pseudohexagonal, diferindo pela granulação mais fina.

A caulinita componente do caulim do Pará, Brasil, conhecido como caulim da Amazônia, ocorre também em cristais com empilhamento tipo '*booklets*' ou livretos, como caracterizado por Hildebrando et al. (2011).

A granulação da caulinita da formação Furnas assemelha-se à da extraída na Mina Brown-Coal, situada em Berzdorff, leste da Alemanha, descrita em Keller (1976).

Esta que, além da granulação grossa, também ocorre em pilhas de cristais pseudohexagonais, originada a partir do intemperismo de granodiorito, possui grau de cristalinidade menor que no caso estudado.

Granulometria

O ensaio granulométrico resultou em dados apresentados por gráfico com porcentagens em peso para cada fração granulométrica (Figura 11), os valores são referentes à média das amostras.

A amostra AC-1 apresenta a maior quantidade de grânulos, chegando a 11,1%, enquanto que as outras três amostras contêm quantidades inferiores a 1,7%.

Em média 0,4% em peso das amostras são de areia grossa e 2,9% são de areia média, tais valores são baixos e relativamente constantes nas quatro amostras, devido à separação preferencial para fins comerciais.

Quantidades relevantes de areia fina ocorrem

em todas as amostras, chegando a 19,1% na amostra AC-1 e em média 15,4% das amostras. O intervalo silte contém a maior porcentagem, com média de 64,8%, mínimo de 52,8% na amostra AC-1 e máximo de 70,5% na amostra AC-4. A fração argila é representada por 14,4% em peso da amostra AC-4, 11% da amostra AC-1 e 12,4% na média das amostras.



Figura 11: Porcentagens cumulativas para a média das amostras, com as quantidades para cada fração.

Segundo Prasad et al. (1991), a forma e a distribuição granulométrica dos cristais de caulinita são condicionantes de muitas propriedades como brilho, viscosidade, opacidade e resistência cerâmica.

No caso de caulins, a seleção granulométrica determina principalmente a viscosidade, sendo alta a viscosidade de caulins compostos por cristais grandes e pequenos de caulinita e baixa viscosidade quando só há cristais grandes.

Neste caso os resultados das análises mostram que os cristais de caulinita ocorrem com baixa seleção granulométrica, com dois intervalos de tamanhos predominantes, favorecendo a alta viscosidade.

Da análise granulométrica em associação com os resultados MEV, decorre a constatação de um intervalo de tamanho dos grãos, para cada mineral componente do material. As partículas menores que 20-30 µm são preferencialmente referentes aos cristais de argilominerais, enquanto que as partículas maiores correspondem principalmente a cristais de quartzo.

Ensaios tecnológicos

Os ensaios tecnológicos realizados neste trabalho são comuns em estudos de materiais argilosos, com possibilidade de uso cerâmico. As apresentam resultados amostras muito semelhantes análises. nestas Logo, são apresentados os resultados das análises da amostra AC-3, representativa do material e os resultados das análises aplicadas especificamente na amostra AC-5.

A análise da cor de queima (Tabela 2) resultou na cor branca homogênea para as três condições analisadas, em todos os corpos de prova. Os valores RGB e HSL medidos para todas as amostras são apresentados com a respectiva temperatura de queima.

A figura 12 mostra um corpo de prova da amostra AC-5, após queima a 1240°C, que resultou na cor de queima branca, igualmente às demais amostras

Amostra	Temperatura	Cor de queima			Retração	Resistência à flexão
11110501u	(°C)	RGB	HSL	Nome	linear (%)	Kg/cm ²
	100	618/554/483	0,020/0,143/0,538	Branca	-0,25	*
AC-3	1000	762/685/613	0,019/0,222/0,671	Branca	-0,77	*
-	1200	955/861/759	0,020/0,594/0,837	Branca	3,93	317,63

Tabela 2: Resultados dos ensaios tecnológicos da amostra AC-3.

* Resultados não obtidos



Figura 12: Corpo de prova da amostra AC-5, com cor de queima branca.

A cor de queima branca do material, em todas as condições analisadas, reflete sua elevada alvura, característica importante que agrega valor ao produto em diversos setores industriais. Os tons de branco são atribuídos principalmente à composição caulinítica e ao baixo teor de minerais com ferro, evitando a ocorrência de manchas avermelhadas.

O ensaio de resistência à flexão apresenta resultados relevantes na condição de queima a 1200°C, indicando que o material só se torna resistente após sinterização, acima desta temperatura. Nestas condições a partição dos corpos de prova ocorreu sob força média de 317,63 kg/cm², que equivale a 31,12 MPa. A resistência verificada pós queima é maior que o valor de 28,5 MPa, referente a caulim utilizado na produção de grês porcelanato, no município de Balsa Nova-PR, registrado em Rodriguez et al. (2004).

Na tabela 3 são apresentados os resultados da retração linear, absorção de água, dilatação térmica linear e da cor de queima dos corpos de prova da amostra AC-5.

Tabela 3: Resultados dos ensaios tecnológicos aplicados na amostra AC-5.

Amostra	Retração linear	Absorção de água (%)	Dilatação térmica	Cor	
Amostra	queimada (%)		Cru	Queimada	COI
AC-5	4,2	26,3	90,1	57	Branca

O cálculo da retração linear dos corpos resultou em valores negativos próximos de zero para as temperaturas de 100° e 1000°C, significando um mínimo aumento na dimensão linear nestas situações.

Já os corpos de prova queimados a 1200°C apresentam índice de retração linear de 3,93%, pouco menor que o analisado por Rodriguez et al. (2004), no caulim de Balsa Nova-PR. Esta porcentagem de retração é ainda considerada de média a alta, se comparadas aos dados de Christofoletti et al. (2015) e Jung et al. (2012), o primeiro em argilas coletadas no Estado de São Paulo e o segundo em massas cerâmicas.

A determinação do coeficiente dilatométrico linear (α), entre 25° e 325°, resultou em valores para o corpo de prova cru, igual a 90,1_x10^{-7°}C⁻¹ e para o corpo de prova queimado a 1240°C, igual a 57_x10^{-7°}C⁻¹. Indicando uma expansão linear baixa para os corpos de prova queimados, se comparados, por exemplo, com os resultados de aproximadamente 80_x10^{-7°}C⁻¹, obtidos por Fernandes et al. (1998), após queima a 1100°C de argilas coletadas em Santa Gertrudes-SP.

A análise de absorção de água, realizada com os corpos de prova queimados da amostra AC-5 (Tabela 3), resultou em porcentagem de absorção de água igual a 26,3%, considerado alto.

Estes resultados viabilizam uma classificação do material, com relação à sua nomenclatura comercial para fins cerâmicos de revestimento, de acordo com os padrões (ABNT NBR 13818, 1997). Podendo ser classificado nos grupos ABS (Tabela 4), tipo BIII e BIIb, como resultado da alta absorção de água, já que a resistência à flexão apresentada é coerente com materiais tipo BIIa ou Semi-grés.

Esta classificação de utilidade industrial possui caráter prévio neste caso, devido às condições ainda "brutas" do material, como coletado na pilha de rejeito.

Tal condição gera variações das propriedades físicas devido à presença excessiva do quartzo, com granulação grossa, influenciando negativamente em relação às propriedades industriais.

Absorção de água	Módulo de ruptura	Grupo ABS	Nomenclatura comercial
0 a 0,5 %	300 a 500 kgf/cm2	BIa	Porcelana
0,5 a 3,0 %	300 a 450	BIb	Grés
3,0 a 6,0 %	320 a 350	BIIa	Semi-grés
6,0 a 10,0 %	180 a 300	BIIb	Semi-poroso
10,0 a 20,0 %	150 a 200	BIII	Poroso

Tabela 4: Classificação dos Grupos de revestimentos cerâmicos (ABNT, 1997).

POTENCIALIDADES DE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Com base na caracterização realizada e nas propriedades favoráveis a cada tipo de aplicação industrial do caulim, foi possível avaliar as potencialidades do material estudado. Considerando a falta de beneficiamento do material pesquisado e com base nos parâmetros estabelecidos para a aplicação industrial, foi elaborado quadro com as potencialidades relativas. O qual foi construído a partir das características definidas neste trabalho (Figura 13).

O potencial de aplicação em cerâmica branca, principalmente na produção de azulejos e grês porcelanato, deve-se tanto às características definidas, como existência do pólo cerâmico de Campo Largo-PR, próximo ao areal estudado. Elevado potencial é observado também quanto à aplicação como matéria prima de revestimentos refratários sílico-aluminosos. Devido à composição do material se adequar com a utilizada nesse caso, o que reduz a intensidade do beneficiamento e o custo de produção.

É diagnosticada, ainda, a potencialidade em aplicações na indústria do papel, preferencialmente como carga, devido à granulação grossa. Usos farmacêuticos e cosméticos são interessantes, pois valorizam a matéria prima, necessitando ainda de futuras caracterizações, por análises mais específicas, para tal confirmação.



Potencial de aplicação industrial

Figura 13: Potencial de aplicação industrial e intensidade do beneficiamento requisitado.

CONCLUSÕES

De acordo com a caracterização do material, nos diversos aspectos, pode-se concluir que:

O intervalo estratigráfico do arenito minerado é correlacionado com porção da Unidade II, da Formação Furnas, definida por Assine (1996). O resíduo do beneficiamento destes arenitos é composto por quartzo e argilominerais dos grupos da caulinita e illita, em ordem decrescente de predominância.

Quimicamente mais de 90% do material é composto por sílica (SiO2) e alumina (Al2O3). Os cristais de caulinita ocorrem em pilhas de cristais pseudohexagonais, bem formados e com granulação variada.

Predominam as partículas da fração silte, aproximadamente 70%, com quantidades semelhantes entre argila e areia fina, ambas próximas de 15%. São mínimas as quantidades de areia média e grossa, que juntas somam pouco mais de 3% do material, semelhante à fração grânulo. As características tecnológicas principais são a cor de queima branca, índice de retração linear de 4% e resistência à flexão de 31,12 MPa, ambos após queima a 1200°C. O material tem boa dilatação térmica linear a cru e queimado, já a porcentagem de absorção de água tem valores altos. Constata-se o potencial do material em aplicações industriais, na forma de caulim. Os principais potenciais identificados são em aplicações na indústria de cerâmica branca, especialmente para produção de grês porcelanato e na indústria de refratários, pela composição adequada. A utilização na indústria de cosméticos é interessante, já que valoriza muito o material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), que por meio de seus recursos humanos e materiais, possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimentos, Especificações e Métodos de Ensaio. 78p., 1997.
- ASSINE, M.L. Aspectos da estratigrafia das sequências précarboníferas da Bacia do Paraná no Brasil. São Paulo, 1996.
 194 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BOHOR, B.F. & HUGHES R.E. Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. Clays and Clay Minerals, v. 19, p. 49-54, 1971.
- CARRETERO, M.I. & POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. Applied Clay Science, n. 46, p. 73–80, 2009.
- CHIPERA, S.J. & BISH, D.L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-Ray diffraction analyses. Clays and Clay Minerals, v. 49, n. 5, p. 398-409, 2001.
- CHRISTOFOLETTI, S.R.; BATEZELLI, A.; MORENO, M.M.T. Caracterização geológica, mineralógica, química e cerâmica da Formação Corumbataí nos municípios de Tambaú, Porto Ferreira e Santa Rosa do Viterbo – SP. Geociências, v. 34, n. 4, p. 768-783, 2015.
- DRITS, V.A.; EBERL, D.D.; SRONDON, J. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kubler Index and the Scherrer Equation. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 3, p. 461-475, 1997.
- FERNANDES, A.C.; CAMPOS e SOUZA, P.E.; SANTANA, P.R.; MORENO, M.M.T.; CARVALHO, S.G. A variação das propriedades da massa cerâmica em função das características físico-químicas, mineralógicas e texturais de argilas da região de Santa Gertrudes – SP. **Cerâmica Industrial**, n. 3, 1998.
- GOMES, C.F. Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457 p., 1988.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Co. 2^a ed. New York (Geological Science Series), 596 p., 1968.
- HILDEBRANDO, E.; MARTIN-CORTÉZ, G.R.; ESPER, F.J.; WIEBECK, H.; ALVES, P.; VALENZUELA-DÍAZ, F.R. Propriedades tecnológicas do caulim do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55, Porto de Galinhas, 2011. Anais... Porto de Galinhas: Sociedade Brasileira de Cerâmica, p. 113-120.
- JUNG, M.; CAMISA, I.S.; ALBANAZ, I.; PEREIRA, S.L.S.; CARGNIN, M. Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas. Rev. Técnico Científica, Instituto Federal de Santa Catarina, v. 3, n. 1, 2012.
- KELLER, W.D. Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse origins – III. Influence of parent material on flint clays and flint-like clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 262-264, 1976.
- LINS, F.A.F. Panorama da produção e consumo de rochas e minerais industriais no Brasil. In: LUZ A.B. & LINS F.A.F. Rochas & Minerais Industriais. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.11-31, 2005.

- LUZ, A.B.; CAMPOS, A.R.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L.C. Argila/Caulim. In: LUZ A.B. & LINS F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais**. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 231-263, 2005.
- MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. A curva de gresificação: Parte I. Cerâmica Industrial, n. 01, (04/05), 1996.
- MELO, M.S. Formas rochosas do Parque Estadual de Vila Velha. Ponta Grossa: UEPG. 145p., 2006.
- MERMUT, A.R. & CANO, F.A. Baseline studies of the Clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. Clays and Clay Minerals, v. 49, n. 5, p. 381-386, 2001.
- MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, F.A.; FRANÇA, A.B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ (MINEROPAR). Mapa geológico do Estado do Paraná, Folha Ponta Grossa. Curitiba, mapa geológico, escala 1:250.000. 2005.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ (MINEROPAR). Recursos minerais. Disp. em: http://www.mineropar.pr.gov. br/modules/conteudo/conteudo=9 Acessado em 16 de novembro de 2016.
- MUNSELL, A.H. Munsell Soil Color Charts. Munsell Color Company. Ed. Grand Rapids, Baltimore, 2000.
- MURRAY, H.H. Industrial Clays: Case Study. Mining, Minerals and Sustainable Development, IIED and WBCSD, March, n. 64, 9 p., 2002.
- MURRAY, H.H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite Sepiolite and Common Clays. **Kaolin Applications**. Ed. ELSEVIER B. V, p. 85-111, 2007.
- PRASAD, M.S.; REID, K.J.; MURRAY, H.H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay** Science, n. 6, p. 87-119, 1991.
- PRUETT, R.J. & WEBB, H.L. Sampling and analysis of KGa-1 B well-crystallized kaolin source clay. **Clays and Clay Minerals,** v. 41, n. 4, p. 514-519, 1993.
- RODRIGUEZ, A.M.; PIANARO, S.A.; BERG, E.A.T.; SANTOS, A.H. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. Cerâmica Industrial. n. 9, p. 34-38, 2004.
- SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2^a Ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, Brasil, 215 p., 1989.
- WELTON, J.E. **SEM petrology atlas**. The Americam Association of Petroleum Geologists (Methods in exploration series), Oklahoma, Tulsa, 237 p., 1984.

Submetido em 25 de julho de 2017 Aceito em 3 de novembro de 2018