

# ESTUDO DE MATÉRIAS PRIMAS FUNDENTES

Autores:

Cristina Doneda Gomes de Borba  
João Batista Rodrigues Neto  
Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Elza Cristina Ferreira Echude  
Orestes Estevam Alarcón  
LabMat - EMC - CTC - UFSC

Campus Universitário - Florianópolis - SC - Cep 88035-000  
Fone: (048)2319268 / Fax:(048)2341519

## RESUMO:

A caracterização de matérias primas cerâmicas tem o objetivo de conhecer o comportamento físico, químico, mineralógico e reológico de cada material e, assim, prever a sua utilização mais adequada. Este trabalho estuda 04 matérias primas, as quais, a princípio, poderiam ser utilizadas como fundentes em massa tipo gres. Foram efetuadas análises de ATG/DTA para verificar o comportamento e perda de massa durante a sinterização; difração de raio X para determinar as fases presentes e foram levantadas as curvas de fusibilidade utilizando a técnica de botões de fusão.

Os resultados mostraram que as matérias primas "C" e "A" apresentaram melhores características como fundente do que "B" e "D", as quais poderiam ter outras utilizações.

## ABSTRACT:

The objective of ceramics raw materials characterization is to know the chemical, physical, mineralogical and rheological behavior of every material, and so, to predict its better use. This work studies 04 raw materials that could be used like fluxing non plastic materials on gres tiles. DTA and TG analysis had been made to show phase transitions and mass change as function of temperature and X ray diffraction to determinate the phases present. The sinterability curves were obtained by the fusibility button method. The results show that "C" and "A" materials have better characteristics like fluxing agents than "B" and "D", which may have other utilizations.

## 1 - INTRODUÇÃO

A seleção de matérias primas componentes de massa cerâmicas deve ter como critérios básicos, as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. O produto greisificado apresenta características específicas de processo, entre as quais, elevada densidade aparente a seco, elevada resistência mecânica (25 Kg/cm<sup>2</sup>), baixa perda por calcinação (6%) e fundências adequadas nas temperaturas de trabalho (1120 - 1180 °C) [1].

De modo geral, classifica-se as matérias primas cerâmicas em dois grupos: (i) plásticos (materiais argilosos) e (ii) não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos). As matérias primas fundentes tem como função básica aumentar a cinética de sinterização, através da formação de fase líquida viscosa, de modo a adequar as características finais do produto (porosidade, contração linear e resistência mecânica) a um ciclo de queima industrial. Como não plásticos, os fundentes apresentam efeito sobre outras etapas de fabricação: (i) prensagem, aumentando a compactabilidade e o empacotamento das partículas e (ii) secagem, aumentando a permeabilidade do compactado [2].

O objetivo deste trabalho é estudar quatro matérias primas, através de uma metodologia de ensaios, e verificar o comportamento de cada uma sob o ponto de vista de material fundente.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria

cerâmica e na fabricação de vidros. As características que devem ser consideradas na escolha de um feldspato são: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria. Nos casos da fabricação de vidros e vitro-cerâmicos, os contaminantes e as impurezas são indesejáveis pois os critérios de escolha são bastante rígidos e exigem pequenos intervalos de composição de matéria prima. Na fabricação de revestimentos e pavimentos os intervalos de composição química e mineralógica são mais flexíveis. Além disso, estes produtos são sinterizados em temperaturas mais baixas utilizando percentuais de feldspatos menores do que na fabricação de porcelanas ou grês porcelanatos.

Na fabricação de pavimentos porosos a introdução de feldspatos está limitada a formação de pequena quantidade de fase vítrea, de modo a formar apenas uma ligação entre as partículas aumentando a resistência mecânica do produto, produzindo valores moderados de contração linear. Em pavimentos porosos, o uso de feldspatos sódicos, ou misturas de potássico e sódico, é mais indicado devido aos menores valores de temperatura de amolecimento e de viscosidade da albita quando comparada com a microclina.

Já na fabricação de grês porcelanatos, os feldspatos são os principais responsáveis pelas características finais do produto. Neste caso, utiliza-se principalmente a microclina, e a allita em menor proporção, para evitar graves deformações no produto durante a sinterização [3].

Os feldspatos são constituídos de um retículo tridimensional formados por SiO<sub>4</sub>, sendo que alguns destes retículos podem estar preenchidos por AlO<sub>4</sub>, o que ocasiona um desbalanciamento de cargas quando o Si<sup>4+</sup> é substituído pelo Al<sup>3+</sup>. Para compensar este desequilíbrio e ocupar os grandes espaços existentes neste retículo,

entram os alcalinos  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e o alcalino terroso  $\text{Ca}^{2+}$  [4].

O feldspato mais comum é o ortoclásio, ou microclina, com  $\text{K}^+$  e a albita, com  $\text{Na}$ , sendo a Anortita, com  $\text{Ca}^{2+}$ , o tipo menos encontrado. A família dos feldspatos envolvendo o  $\text{K}^+$  e o  $\text{Na}^+$  e a família dos plagioclásios, contendo Albita e Anortita, são as mais utilizadas na fabricação de revestimentos e pavimentos.

Do ponto de vista tecnológico, é importante conhecer os feldspatos quanto a sua composição química e mineralógica, ou seja, quanto as principais fases presentes. Preocupações a nível cristalográfico são importantes em trabalhos específicos mais aprofundados [3].

### 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas, identificadas como “A”, “B”, “C” e “D”, foram moídas separadamente em moinhos de bola de laboratório, por 7 horas e, posteriormente, foram secadas em estufa a 110 °C.

Foram realizados ensaios de análise térmica diferencial e termo gravimétrica utilizando-se um STA da marca NETZSCH, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises de difração de raios X foram realizadas no XPERT da PHILIPS, sendo que o material na forma de pó estava orientado aleatoriamente. Foi utilizada radiação de Cobre, “receiving slit” = 0.1, “step size” = 0.02 e “time per step” = 2.5 segundos.

As amostras foram compactadas numa prensa hidráulica manual de laboratório com uma pressão de 25 MPa para a obtenção de corpos de prova cilíndricos. Os corpos compactados foram sinterizados em forno tubular elétrico de laboratório, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os corpos de prova foram fotografados ao longo do aquecimento até 1400°C, de modo a se obter os gráficos de variação dimensional (altura) em função da temperatura.3 -

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4-1 - Matéria prima “A”:

A figura 1 apresenta a curva de variação dimensional do botão de fusibilidade em função da temperatura. A 1000 °C inicia-se a sinterização, a qual se estende até 1220 °C. Neste ponto é possível verificar o arredondamento dos cantos vivos do corpo de prova. A 1240 °C começa um inchamento que termina em 1320°C, com uma inversão na curva.

A tabela 1 mostra os resultados da análise térmica diferencial, onde se verifica uma primeira reação que vai de 1025 °C até 1125 °C. A segunda começa em 1246°C e termina em 1278°C, e, provavelmente, indica a formação de fase líquida, como no caso da primeira reação.

A técnica de difração de raios X, apresentada na figura 3, mostrou que as principais fases presentes são a Analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a Microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e a Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Como fases minoritárias encontrou-se a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). A dolomita e a calcita não são fases comumente associadas a formação de feldspatos, porém sua presença é facilmente

explicável pela ação do intemperismo (ação química da água sobre os minerais, ao longo do tempo), ocorrido na amostra. A analcima é uma zeolita, ou seja, um material secundário hidrotermal, com grande capacidade de troca iônica devido aos microcanais existentes no seu interior e a deficiência de cátions na sua estrutura. Estas características típicas da alteração do material primário podem estar presentes apenas em determinadas camadas do material, ou ter uma extensão compatível com a extensão de lavra.

Verifica-se que os intervalos citados no ensaio do botão de fusibilidade são os mesmos indicados pela análise térmica. Ou seja, entre 1020 e 1120 °C ocorre a primeira densificação deste material devido a formação de fase líquida. Esta temperatura (1118 °C) corresponde a fusão da albita [3], a qual é uma das principais fases presentes. O segundo intervalo significativo começou em 1240 °C e está relacionado com o aumento do volume das fases presentes.

### 4-2 - Matéria prima “B”:

A figura 2 apresenta a curva de variação dimensional em função da temperatura. É possível verificar que a sinterização deste material inicia-se em 1000 °C e vai até 1240 °C, aproximadamente, com 30% de variação dimensional. Nesta temperatura observou-se o arredondamento dos cantos vivos.

Na tabela 2 verifica-se as reações ocorridas durante a análise térmica diferencial, onde a primeira reação ocorre a 573 °C, temperatura de mudança do quartzo para , e a segunda reação ocorre a 721 °C, devido a decomposição de carbonatos duplos. A terceira reação observada é a formação de fase líquida a 1138 °C, a qual motivou a variação dimensional intensa, e, a 1258 °C começa a formação de outra fase líquida, a qual provoca ligeiro inchamento no corpo de prova.

A difração de raio X, apresentada na figura 4, mostrou a presença das seguintes fases: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) como fases majoritárias e a Microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) como fase minoritária. Observou-se, também, a presença de Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) como fases minoritárias. Os carbonatos são produtos da ação do intemperismo sobre a amostra. No caso da amostra “B”, esta ação parece limitada a regiões superficiais, já que a técnica de difração não identificou fases argilosas oriundas da degradação dos feldspatos. É possível observar a boa cristalinidade da amostra.

A presença de quartzo é confirmada pela análise térmica e pela difração, da mesma forma que os carbonatos. A densificação iniciada a 1030 °C é devida a fusão, primeiramente da albita, e em seguida da microclina. O fato de “B” ter quartzo explica o alto valor de temperatura final de sinterização.

### 4-3 - Matéria prima “C”:

A figura 5 apresenta a curva de variação dimensional em função da temperatura para o material “C”. Verifica-se que este material apresenta alta taxa de sinterização que se inicia a 1000 °C e termina a 1150 °C, quando os cantos vivos do botão de fusibilidade se

Tabela 1 - Resultados da análise térmica diferencial de “A”.

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
Intervalo de temperatura (°C)	904 - 1161	1208 - 1303	1304 - 1375
Pico de temperatura (°C)	1124	1278,4	

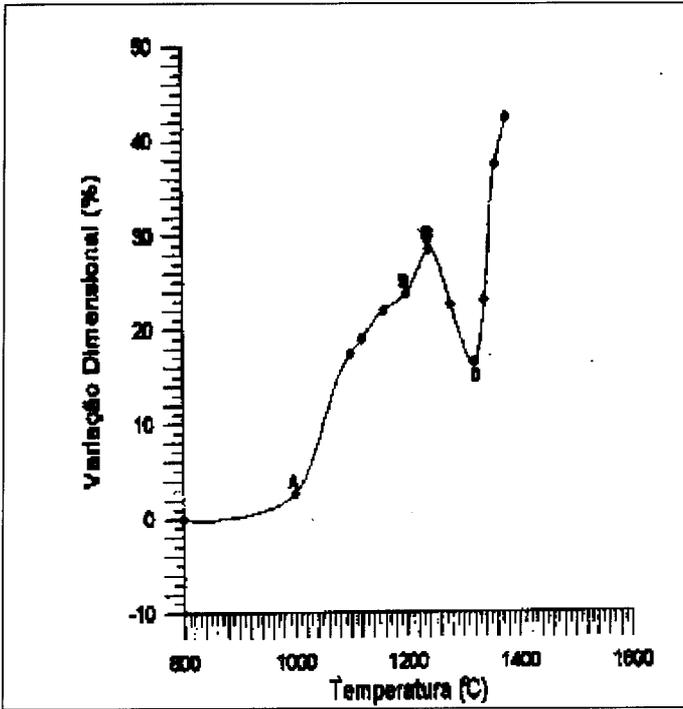


Figura 1 - Variação dimensional da matéria prima "A" em função da temperatura.

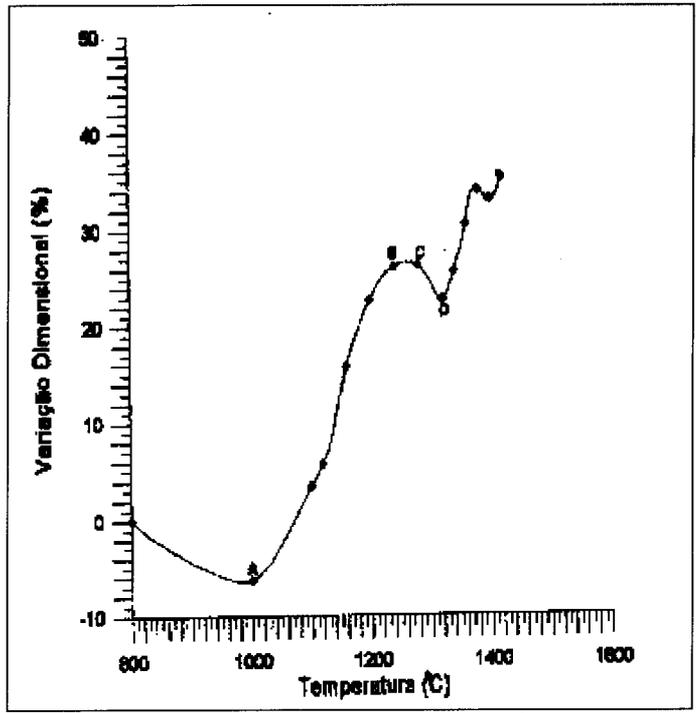


Figura 2 - Variação dimensional da matéria prima "B" em função da temperatura

arredondam. O gráfico mostra um patamar de estabilidade dimensional até 1300 °C, sendo que para temperaturas superiores ocorre nova

densificação em função da diminuição da viscosidade da fase líquida. Através da tabela 3 é possível observar que ocorre a perda de

Tabela 2 - Resultados da análise térmica diferencial de "B".

	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reação 4
Intervalo de temperatura (°C)	552 - 589	661 - 805	1031 - 1162	1234 - 1375
Pico de temperatura (°C)	574	759	1138	

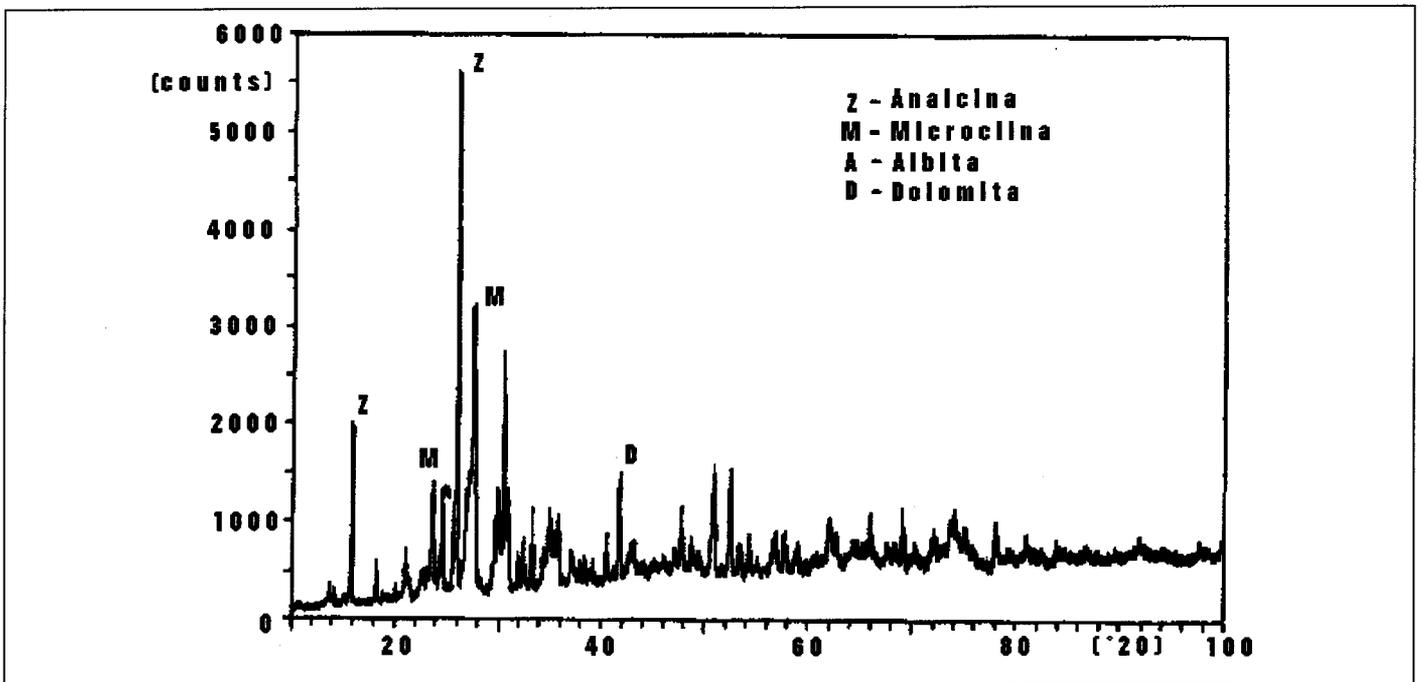


Figura 3 - Difratograma da amostra "A".

água a 321 °C, provavelmente oriunda da fase contendo água de constituição, e que, a 969 °C inicia-se a formação de fase líquida, a qual se prolonga até 1104 °C.

A difração de raio X, apresentada na figura 7, mostrou que as principais fases são a Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), a Microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), a Nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) e a Analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Em pequena quantidade encontrou-se a Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Estas fases caracterizam um fonolito, um fundente com características particulares, rico em nefelina. O fonolito tem composição mineralógica complexa em função da multiplicidade de fases presentes e das soluções sólidas formadas pelas fases.

A análise conjunta dos dados apresentados indicam que "C"

A tabela 4 mostra que ocorre a saída de água de constituição entre 470 e 505 °C e mudança de fase da sílica ( para ) a 570 °C. Entre o intervalo de temperatura de 1150 a 1270 °C ocorre o aparecimento da fase líquida citada anteriormente.

A difração de raio X de "D", na figura 8, mostrou como fases majoritárias o Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e a Microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Como fases minoritárias, a nível de traços, encontrou-se a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Apesar da presença destas fases que caracterizam alteração da amostra, esta parece estar bem cristalizada, ou seja, não há indicação da presença de fase vítrea.

Observou-se um comportamento instável da amostra "D" a nível dimensional, com sucessivos inchamentos. Além disso, é

**Tabela 3 - Resultados da análise térmica diferencial de "C".**

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
Range de temperatura (°C)	314 - 364	876 - 1161	1161 - 1375
Pico(s) de temperatura (°C)	336	1104	1265 e 1375

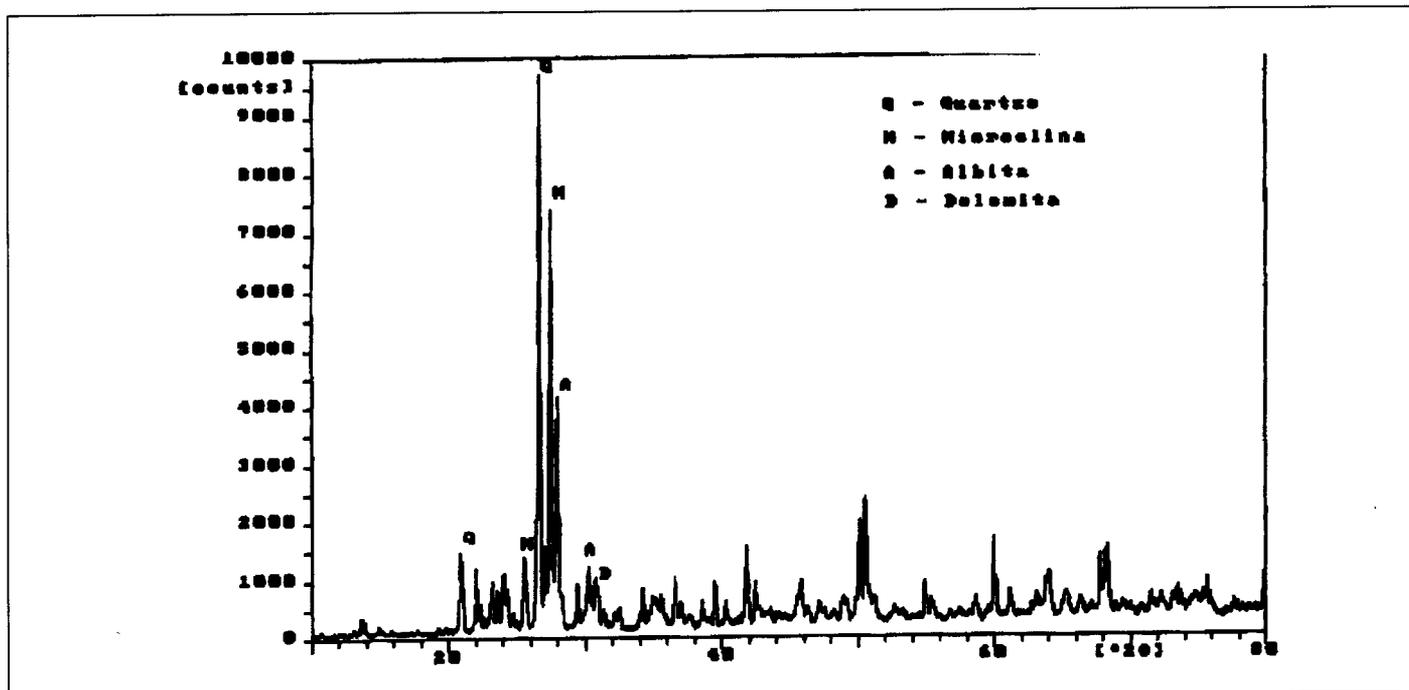


Figura 4 - Difratograma da amostra "B".

é um fundente altamente energético com intensa cinética num curto intervalo de temperatura. Além disso, possui estabilidade, a nível dimensional, em faixas de temperaturas condizentes com àquelas utilizadas industrialmente na fabricação de pavimentos.

#### 4 - 4 - Matéria prima "D":

Através da figura 6 observa-se a estabilidade dimensional da amostra "D" até a temperatura de 1020 °C, onde se inicia a sinterização. A partir de 1120 °C aparece uma fase líquida que aumenta de volume com o aumento de temperatura. O processo de sinterização termina a 1360 °C, sendo que a partir desta temperatura ocorre a fusão do material.

possível verificar que a temperatura final de sinterização (1360 °C) é bastante alta para fins industriais. Estas características são devidas ao fato da amostra conter quartzo como fase principal.

## 5 - CONCLUSÕES

Alguns dos principais critérios para a escolha de um fundente são: a temperatura de início de formação de fase líquida, a cinética de sinterização e a temperatura de fim de sinterização.

Os resultados apresentados de "A", "B", "C" e "D" mostram que as matérias primas "C" e "A" apresentam excelentes características com fundentes. "C" apresenta um comportamento mais indicado para ser utilizada como matéria prima fundente para

Tabela 4 - Resultados da análise térmica diferencial de "D".

	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reação 4
Intervalo de temperatura (°C)	440 - 514	552 - 587	1090 - 1303	1319 - 1375
Pico(s) de temperatura (°C)	505	575	1230 e 1272	

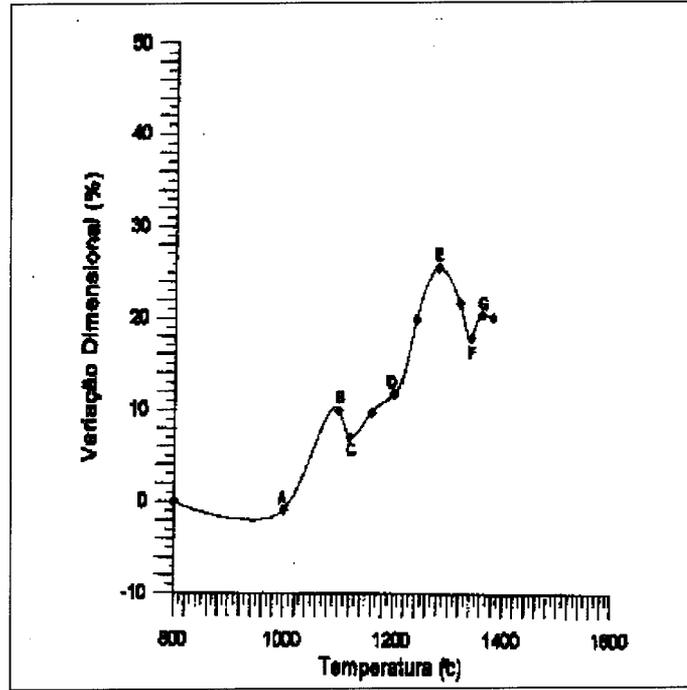
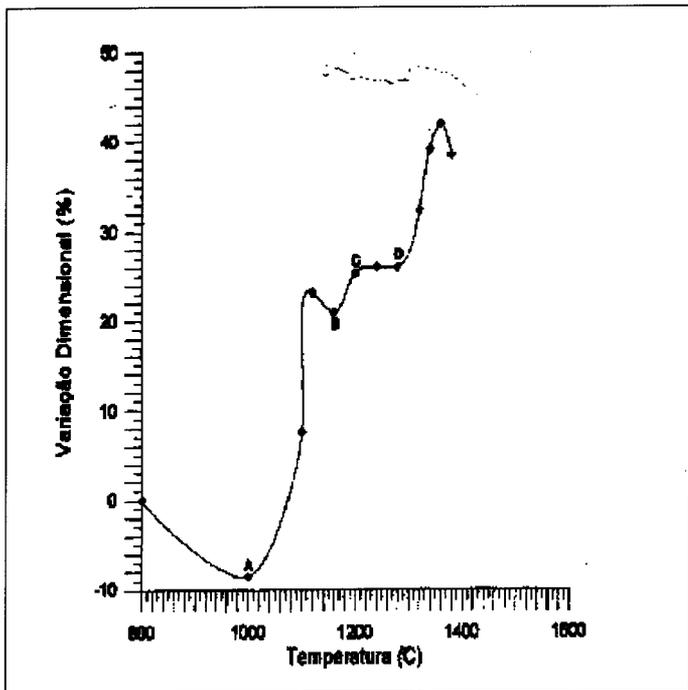


Figura 6 - Variação dimensional da matéria prima "D" em função da temperatura

Figura 5 - Variação dimensional da matéria prima "C" em função da temperatura.

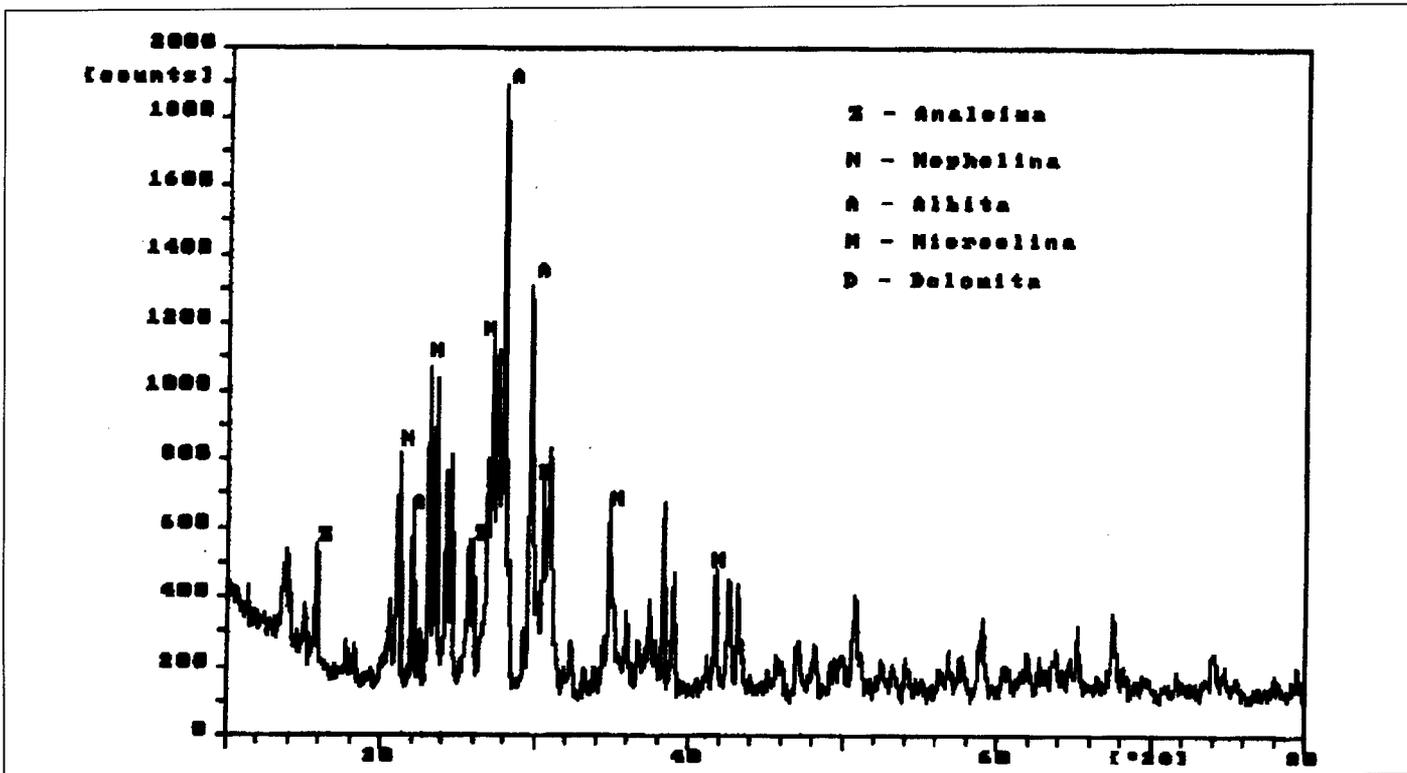


Figura 7 - Difratoograma de raio X da matéria prima "C".

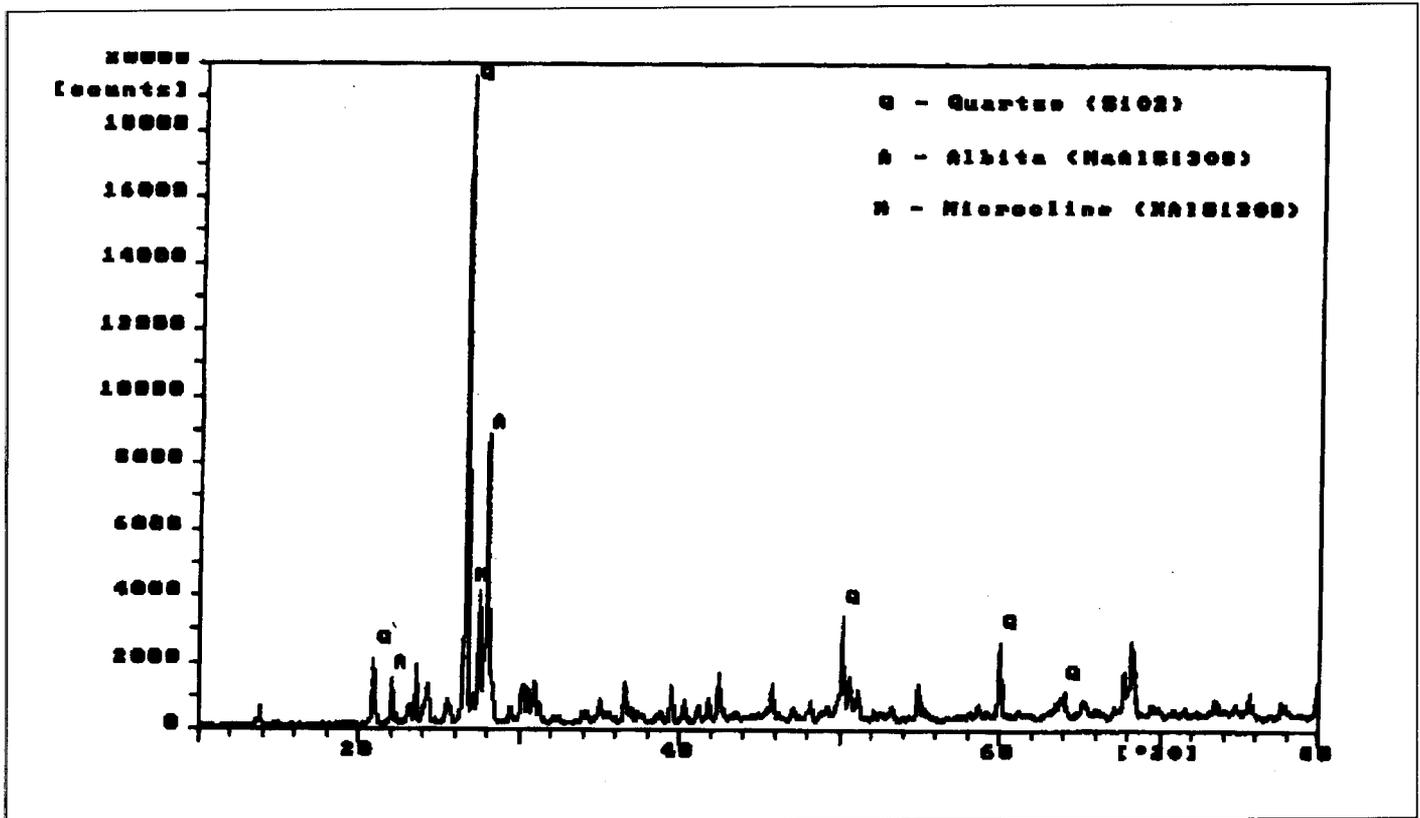


Figura 8 - Difratoograma da amostra "D".

produto greseificado, pois inicia a formação de fase líquida a uma temperatura mais baixa (1000 °C), com uma cinética mais intensa e tem uma temperatura de fim de sinterização mais baixa (1150 °C). Além disso, apresentou um patamar com uma estabilidade dimensional após o corpo de prova estar sinterizado, mantendo-se estável até 1300 °C. Isto significa que a viscosidade da fase vítrea formada neste intervalo de temperatura não muda significativamente.

A matéria prima "A" também apresenta boas características como fundente. Apresenta temperatura de início de fase líquida a 1000 °C e término a 1200 °C, porém apresenta inchamentos após esta temperatura. Como vantagens para determinadas aplicações, "A" apresenta formação de fase líquida em temperaturas superiores. A boa característica de fundência apresentada pela matéria prima "A" é devido a suas fases feldspáticas.

Tanto as matérias primas "B" quanto "D" apresentaram quartzo como fase principal, além dos feldspatos, o que explica as altas temperaturas de fim de sinterização e a alta refratariedade. Como "B" possui a fase albite em maior quantidade do que "D", e esta possui valores menores de viscosidade que a microclina, a cinética de sinterização de "B" é maior do que "D".

Verificou-se que os resultados obtidos através das três técnicas de caracterização são consistentes e complementares.

Como ensaio conclusivo, a(s) matéria(s) prima(s) escolhida(s) deve ser adicionada à formulação já existente na produção e testada sob as condições específicas de ciclo de queima.

## 6 - BIBLIOGRAFIA

[1] Juan, Antonio Barba; Vilches, Enrique Javier Sanchez Curso de Fabricação de Revestimento Cerâmico - AICE - Espanha, 1994.

[2] Sánchez, E.; García, J.; Sanz, V.; Ochandio, E. Raw Material Selection Criteria for the production of Floor and Wall Tiles. TBI, vol 6 -Nº 4, 1990.

[3] Fabbri, B.; Fiori, C.; Ravaglioli, A. Materie prime ceramiche. Faenza Editrice. Faenza 1989.

[4] Klein, C.; Hurlbut, C. S. Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons, Inc. 21<sup>st</sup> Edition. 1995.

[5] Post, E.; Winkler, S. TA for Ceramic Materials, NETZSCH Industrial Applications, vol. 6, 1993

Para anunciar na  
Nova Revista da ABC

Cerâmica  
**Industrial**

Ligue:  
**(011) 549-3922**  
Falar c/ Manoel