

Caracterização do Fonolito Utilizado na Formulação de Pavimentos Cerâmicos

S. Mussolin, C. Doneda, C. Vitório, O. Alarcon

LabMat - UFSC - Campus Universitário, 88035-000 Florianópolis, SC

Resumo. A utilização de fonolito como matéria prima fundente na fabricação de pavimentos cerâmicos é uma prática usual na indústria cerâmica brasileira devido a sua excelente característica de formação de fase líquida em temperaturas adequadas ao processo de monoqueima rápida.

O escopo do presente trabalho constitui-se na caracterização do fonolito extraído de uma mina catarinense utilizado na fabricação de pavimentos greisificados por monoqueima rápida e a identificação das fases piroxênicas encontradas nessa matéria prima.

As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura acoplada a microsonda de energia dispersiva por raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e análise química realizada com um ICP.

Introdução

A matéria prima utilizada na fabricação de pavimentos cerâmicos conhecida como fonolito é um mineral composto basicamente por feldspatos, podendo conter piroxênios, como é o caso do fonolito existente na região do município de Lages - SC, Brasil.

A importância do maciço alcalino de Lages deve-se a dois fatores principais: o primeiro é extensão da jazida, 50 km², e a segunda é sua posição estratégica, próxima ao maior e mais importante complexo cerâmico brasileiro.

O escopo deste trabalho é a caracterização do fonolito de Lages e das fases piroxênicas nele encontrado, com o enfoque específico de melhor utilizar o fonolito como matéria prima fundente na formulação de massa cerâmica tipo "Grês".

Estudos geológicos realizados por Scheibe¹ mostraram que o maciço de Lages possui diferenciações que devem ser consideradas num estudo mais aprofundado. O mapeamento do morro do Tributo, da serra da Chapada e da serra do Cadeado mostra que o fonolito de cada localidade possui desenvolvimento distinto de aegerina.

Revisão bibliográfica

Feldspatos e feldspatóides

Os feldspatos são minerais encontrados em 60% da crosta terrestre, sendo divididos em dois grupos alcalinos: (grupo A), ricos em K⁺ e Na⁺, e plagioclásios (grupo B), ricos em Na⁺ e Ca²⁺. Atualmente, englobam-se em um terceiro grupo os feldspatos que contém K⁺, Na⁺ e Ca²⁺ (grupo C).

Os feldspatos são representados pela fórmula $W(ZO_2)_4$, onde W é um cátion de Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, os quais possuem raio iônico grande o suficiente para preencher os sítios octaédricos e neutralizar as cargas negativas do máximo de oxigênios (Fig. 1), e Z-O são os sítios tetraédricos (Fig. 2), onde Z é Si⁴⁺ ou Al³⁺. Para haver um balanceamento de cargas, um ou dois dos quatro sítios tetraédricos podem estar preenchidos com um Al³⁺, logo, os outros dois ou três sítios tetraédricos, respectivamente, tem que estar preenchidos com Si⁴⁺.

No caso dos alcalinos, K⁺ e Na⁺, que são monovalentes, ocorre apenas a presença de um sítio com Al³⁺, formando uma unidade K(AlO₂)(SiO₂)₃ - ortoclásio e Na(AlO₂)(SiO₂)₃ - albita. Já para o Ca²⁺, que é bivalente, ocorrem duas substituições, formando Ca(AlO₂)₂(SiO₂)₂ - anortita.

O tamanho do cátion W influencia a estrutura do ponto de vista de simetria e balanceamento de carga elétrica. No caso do feldspato do grupo A, onde K⁺ tem raio iônico

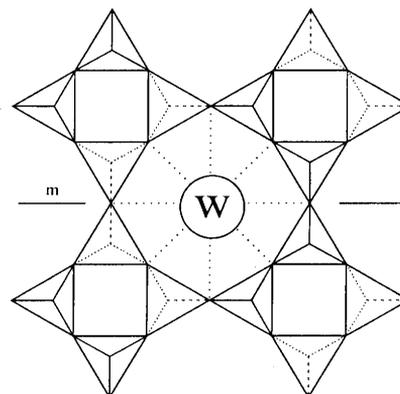


Figura 1. Sítio octaédrico onde W representa K⁺, Na⁺ ou Ca²⁺.

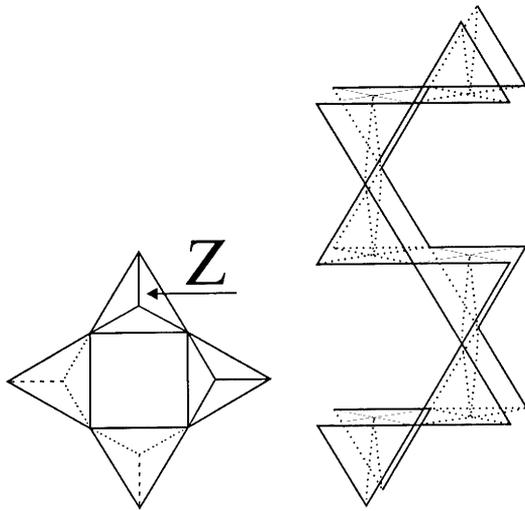


Figura 2. Sítios tetraédricos onde Z representa Si^{4+} ou Al^{3+} .

grande ($r = 1,4 \text{ \AA}$), ocorre uma assimetria com relação ao sítio de Al^{3+} , além deste cátion poder ser substituído por outros cátions menores. No caso de feldspatos do grupo B, onde Na^+ é um pouco menor ($r = 1 \text{ \AA}$) e não distorce o interstício dos tetraedros, a simetria é mantida com mais facilidade. O cátion Ca^{2+} ($r = 1 \text{ \AA}$), por ser bivalente, aceita duas substituições de Si^{4+} , formando a anortita. Entre a albíta e a anortita existe uma solução sólida ao longo de toda a linha do diagrama binário, formando os plagioclásios, enquanto entre o ortoclásio e a anortita a solubilidade é limitada a baixas concentrações².

Os feldspatos são caracterizados por não apresentarem um ponto definido de temperatura de fusão, mas sim um intervalo de temperatura, normalmente compreendido entre $1.140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1.280 \text{ }^\circ\text{C}$. Suas propriedades físicas são influenciadas diretamente pelo teor de Na_2O , K_2O e CaO ³. Esses teores não são constantes, pois em várias jazidas encontram-se valores diferentes de alcalinos e alcalinos terrosos, além de solução sólida entre os vários feldspatos.

Como produto da dissociação do feldspato temos kaolinita, sílica e carbonatos. A kaolinita transforma-se em meta-kaolinita, que por sua vez pode formar mulita e sílica. Durante o processo de sinterização, a matriz silicática, rica em óxidos fundentes, forma um líquido viscoso que preenche a porosidade inerente ao processo de fabricação, provocando uma densificação com diminuição do volume total do produto cerâmico. Durante o resfriamento, esse líquido não se recristaliza completamente, dando origem a uma fase vítrea. A quantidade de fase vítrea formada depende de parâmetros de processo, tais como a taxa de resfriamento, e propriedades do líquido, tais como a viscosidade⁴.

Os feldspatóides são minerais com fórmula $\text{W}(\text{SiAlO}_4)$, onde o W é um cátion de Na^+ ou K^+ . Observa-se que o feldspatóide possui uma relação Si:Al de 1:1, enquanto no feldspato essa relação é 3:1. Esta carência de Si^{4+} na

estrutura é responsável por sua característica fortemente fundente durante o processo de sinterização.

Piroxênios

Os piroxênios são grupos minerais que contêm ferro e/ou magnésio em sua estrutura e que aceitam com facilidade substituições isomórficas. Sua estrutura rígida é representada pela fórmula $\text{W}_1\text{W}_2\text{Z}_2\text{O}_6$, onde Z é o sítio tetraédrico, ocupado principalmente pelo Si^{4+} .

W1 é o sítio octaédrico mais regular ocupado por cátions menores como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Ti^{4+} . Este sítio está situado entre duas cadeias, de modo que seus extremos estejam ligados com os oxigênios não ponte. W2 é o sítio octaédrico menos regular que hospeda cátions maiores como Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} .

A coordenação do sítio octaédrico depende do tamanho do cátion, de modo que a estrutura se aproxima de um octaedro quando a ocupação é feita por Fe^{2+} e Mg^{2+} , e distancia-se desta forma quando a ocupação é feita por Ca^{2+} e Na^+ ; sendo que, neste último caso, os cátions podem se ligar aos oxigênios ponte e causar distorção na estrutura.

As Figs. 3 (a), (b) e (c) mostram o eixo "z" onde se pode visualizar que os tetraedros (sítios da sílica) formam um ziguezague, de modo a comportar W1 e W2 na sua parte externa, com coordenação octaédrica. A Fig. 3 (c) mostra esta cadeia ziguezague em perspectiva sobre o plano (100), que é o eixo "z", onde se pode verificar que os oxigênios O1 e O2 são não ponte e o oxigênio O3 é ponte.

Os piroxênios podem ser divididos em vários grupos, dependendo da substituição existente nos sítios W1 e W2. A augita é um piroxênio com Mg^{2+} e Fe^{2+} em W1 e Ca^{2+} em W2, enquanto a aegerina é rica em $\text{Na}^+ \text{---} \text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ – e entre as duas existe uma série completa de solução sólida, representada por membros de composição intermediária⁵. A ocorrência de piroxênios é comumente associada aos feldspatos plagioclásios.

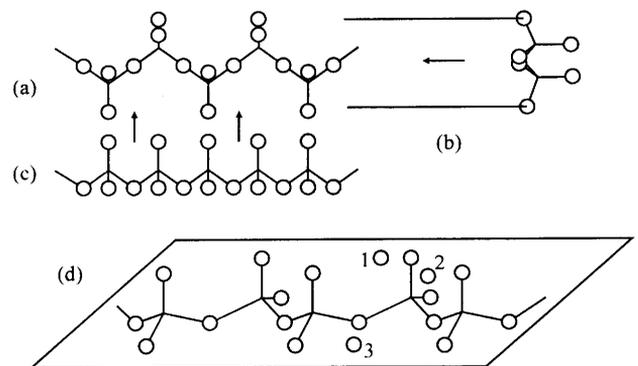


Figura 3. Representação da cadeia tetraédrica: (a) sobre o plano (100); (b) ao longo do eixo z; ao longo do eixo y; (c) em perspectiva.

Procedimentos experimentais

Visando a caracterização do fonolito e a identificação das fases aegerina e augita, foram realizados ensaios de difração de raios X, análise química e análise térmica diferencial (DTA) em dois tipos de amostras, diferenciando-se pelo tratamento empregado em sua obtenção e preparo (Tabela 1). A diferença entre os métodos de preparo das amostras foram necessárias para uma melhor caracterização dos materiais em estudo. O fonolito utilizado nas análises foi retirado do box de armazenamento de matérias-primas de uma indústria cerâmica.

O método 1 consiste na moagem do fonolito em moinho rápido de laboratório por um período de 10 min. O método 2 consiste na retirada de partículas escuras, por indução magnética, utilizando um imã de 7.000 Gauss, do produto obtido da moagem do método 1.

A classificação subsequente, representada pelas letras, indica os seguintes tratamentos realizados nas amostras:

O ensaio de difração de raio X foi realizado em um equipamento Philips PW3710, utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV / 30 mA, Divergente Slit = 1° , Receiving Slit = 0.2. A leitura foi realizada na amostra na forma de pó orientado aleatoriamente, sem spinner (acessório que rotaciona o porta amostra).

O ensaio de análise térmica diferencial foi realizado em um equipamento Netzsch sta 409, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise química foi realizada com um ICP.

A análise microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 acoplado a uma microsonda de energia dispersiva por raios X- EDAX. As amostras de pedras de fonolito foram seccionadas com

Tabela 1. Métodos empregados na obtenção das amostras para análise.

Técnica	difração raios x	DTA	Análise química
Fonolito	método 1 A	método 1 B	método 1A método 1C
Piroxenios	método 2A	método 2B	

Table 2. Tratamentos realizados nas amostras.

Tratamento	peneiramento (mcsch)	tratamento adicional
A	$325 < d \leq 400$	
B	$200 < d \leq 400$	
C	$325 < d \leq 400$	separação da fração pesada utilizando Bromofórmio

disco de diamante, embutidas, lixadas e polidas, e as superfícies a serem analisadas foram recobertas com ouro.

Resultados e discussões

Pela análise química realizada no fonolito (Tabela 3), verificou-se que esse material é rico em potássio, cálcio e sódio, classificando-se esse material como um feldspato do grupo C.

A análise de difração de raios X (Fig. 4) realizada no fonolito confirma a classificação do feldspato como sendo uma mistura de feldspatos alcalinos e plagioclásios. O difratograma mostra a presença de ortoclásio (feldspato potássico – KAlSi_3O_8), caracterizada pelo distanciamento interplanar $d = 4.20 \text{ \AA}$, albita (feldspato sódico – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), caracterizado por $d = 4.03$ e $d = 3.19 \text{ \AA}$, e, em menor quantidade, anortita (feldspato cálcico – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), caracterizada por $d = 4.04$ e 3.26 \AA . Foi encontrada a solução sólida entre a nefelina e a kalsilita (feldspatóide com Na e K), caracterizada pelos $d = 3.07$, 4.25 e 4.20 \AA . Este feldspatóide encontrado pode ser escrito como $\text{Ne}_{0,7} \text{K}_{0,3}$, indicando a proporção de 7:3 entre a nefelina e a kalsilita, de acordo com JCPDS (12-0198).

Entre um valor e outro de “d”, característico das fases puras, encontram-se uma série de picos com intensidade

Tabela 3. Análise química do fonolito - Método 1A.

Óxido	% (peso)
SiO_2	55,71
Al_2O_3	22,07
Na_2O	10,17
K_2O	5,75
Fe_2O_3	2,18
CaO	1,12
MgO	0,40
TiO_2	0,14
BaO	0,05

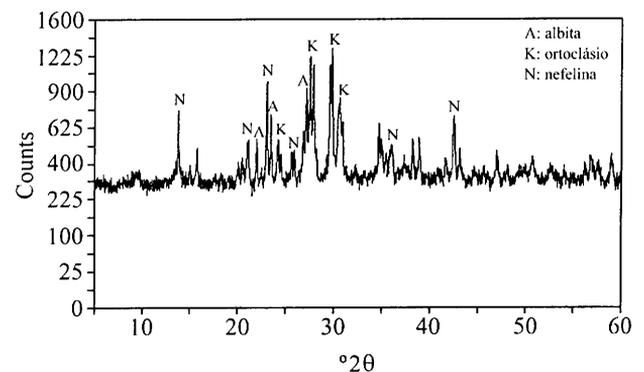


Figura 4. Difratograma de raios X realizado no fonolito – método 1A.

Recuperação de Gases Quentes em Fornos Intermitentes. Aplicação na Indústria de Cerâmica Estrutural

Laiete Soto Messias

IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A, Cidade Universitária Armando Salles de Oliveira - Butantã - CEP 05508-901 - São Paulo SP

Resumo. Este trabalho apresenta os resultados de medições feitas em forno intermitente típico utilizado na indústria de cerâmica estrutural (cerâmica vermelha). O cálculo do balanço térmico permitiu a identificação de medidas de conservação de energia, entre as quais a recuperação de calor dos gases quentes de exaustão de um forno para preaquecimento de outro forno. Em caráter experimental, a operação da instalação de recuperação demonstrou um potencial de economia de 20% no consumo de lenha, obtendo-se sensível melhora na uniformidade dos produtos obtidos.

Introdução

O Setor de Cerâmica Estrutural, mais comumente denominado “Cerâmica Vermelha”, produz blocos cerâmicos vazados para paredes e lajes, telhas, tubos (manilhas) e revestimentos. As indústrias deste setor, na sua grande maioria, utilizam a lenha como combustível para a queima destes produtos em fornos do tipo intermitente.

As demandas de energia destes fornos são significativamente superiores quando comparadas às verificadas em fornos do tipo semicontínuos (Hoffmann) e contínuos (túnel), também utilizados em menor escala para esta finalidade, além do que os materiais obtidos nestes fornos, em geral, não apresentam as mesmas uniformidades quanto às características que são encontradas nos materiais produzidos nos outros tipos mencionados. Isto ocorre pelo fato da concepção destes fornos ser bastante primitiva, sendo construídos com materiais rústicos, geralmente operados de forma empírica e com controles apenas visuais.

Descrição Física e da Operação dos Fornos

Os fornos intermitentes utilizados na indústria de cerâmica estrutural são na sua grande maioria do tipo de chama invertida (*down draft*). Consistem, basicamente, de câmaras circulares ou retangulares, com paredes e teto em forma de abóbada, construídos em alvenaria de tijolos comuns.

Estas câmaras têm capacidades que podem variar de 10.000 a 20.000 peças, dependendo das suas dimensões, da

forma de empilhamento empregada e das dimensões dos produtos a serem queimados.

As fornalhas, também construídas em alvenaria, situam-se nas paredes laterais da câmara, em número de quatro ou seis, dispostas radialmente no caso de câmaras circulares. Já as câmaras retangulares são geralmente construídas duas a duas, separadas por uma parede divisória comum, e as fornalhas são dispostas paralelas umas às outras ao longo da parede oposta à parede divisória das câmaras.

O piso interno das câmaras é construído de tijolos comuns com aberturas, denominadas comumente “crivos”, sob as quais existem canais subterrâneos que interligam o forno à chaminé e aos secadores, quando existentes. As chaminés são construídas em alvenaria de tijolos comuns, com alturas que podem variar de 15 a 30 m, podendo servir a um ou mais fornos.

Os materiais a serem queimados são carregados manualmente para o interior das câmaras através de portas laterais, e empilhados sobre o piso, com alturas que variam de 1 a 2 m, até preencherem todo o espaço disponível na câmara. As portas são, então, fechadas com tijolos já queimados e vedados com argila.

Os gases quentes gerados nas fornalhas são introduzidos no interior da câmara através de aberturas nas paredes laterais, entre a abóbada e o topo da carga. Estes gases atravessam a câmara no sentido descendente, passando pelo crivo e, daí, são conduzidos pelos canais para a chaminé. A admissão do ar necessário à combustão na fornalha e o escoamento dos gases através da carga, crivo e canais é induzido apenas pelo “efeito chaminé”, provo-

As Figs. 7, 8, 9 e 10 mostram as análises obtidas por microsonda de energia dispersiva de raios X de cada fase encontrada no fonolito.

A Fig. 7 mostra o alto teor de Fe, Mg, Ca e Na na fase 1, além da presença de Si e Al, caracterizando um piroxênio ferro magnésiano. A morfologia da fase 1, observada na Fig. 6, é bastante diferenciada do restante do sistema em que esta fase se encontra. Observa-se que sua morfologia possui aspecto poligonal, sendo que os cristais possuem crescimento preferencial em uma direção, fornecendo um alinhamento aos cristais. Observa-se um zonamento nos cristais, indicando uma diferenciação química entre as bordas e os centros.

As análises químicas das Figs. 8, 9 e 10, relativas às fases 2, 3 e 4, identificam a família de feldspatos, os quais são os principais constituintes do fonolito em análise.

A Fig. 8 mostra o alto teor de Na e K na fase 2, indicando a presença da solução sólida entre a nefelina e a kalsilita. Na microestrutura apresentada na Fig. 6, é possível verifi-

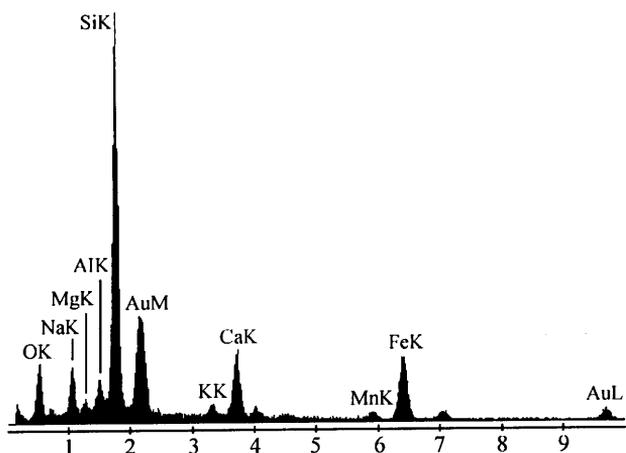


Figura 7. Análise por microsonda de energia dispersiva - EDAX da fase 1.

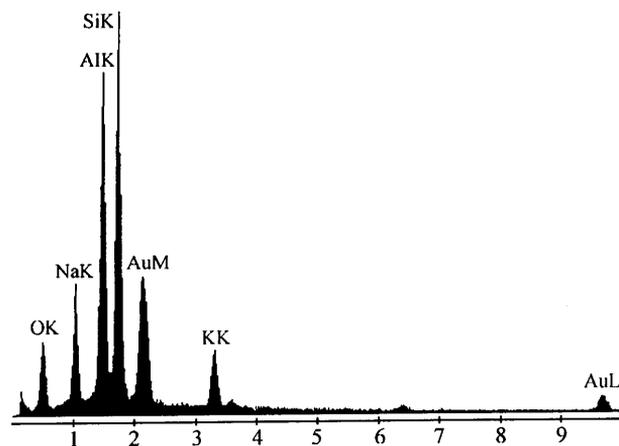


Figura 8. Análise por microsonda de energia dispersiva - EDAX da fase 2.

car que a nefelina/kalsilita tem forma hexagonal, apresentando cristais com crescimento uniforme.

A Fig. 9 (fase 3) evidencia um pico bem pronunciado de K, e outro pouco evidente de Ca, além de Si e Al. A fase 3 é o feldspato ortoclásio, indicado pelo K, sendo que se observa a presença de anortita, indicada pelo Ca. Soluções sólidas entre estas duas fases estão limitadas a baixas concentrações².

A Fig. 10 (fase 4) evidencia apenas o pico relativo ao Na, indicando a fase albita.

Identificou-se que a fase 1 é a responsável pelo alto teor de ferro em relação aos padrões convencionais de matérias-primas cerâmicas; não tendo sido identificada pela análise de difração de raios X devido à baixa concentração deste material na amostra utilizada (método 1A).

A melhor caracterização do fonolito está relacionada a um estudo mais aprofundado da fase 1. Para tanto, da amostra de fonolito foram separadas duas frações: uma leve e outra pesada, utilizando bromofórmio, de acordo com o método 1C apresentado na Tabela 1. A análise química foi realizada na fração pesada.

A análise química realizada na fração pesada (Tabela 4) mostra um alto teor de Na₂O, em relação a K₂O e CaO, além da alta concentração de Fe. Deve-se atentar para o fato de que a análise química convencionalmente apresenta o

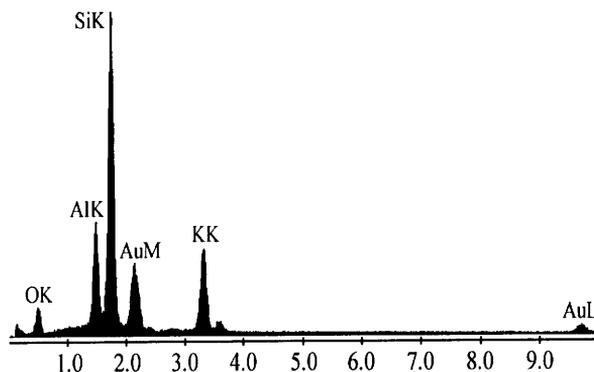


Figura 9. Análise por microsonda de energia dispersiva - EDAX da fase 3.

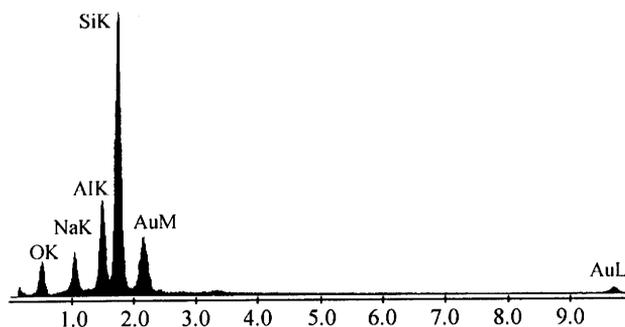


Figura 10. Análise por microsonda de energia dispersiva - EDAX da fase 4.

Tabela 4. Análise química da fração pesada – método 1C.

Componente	% (peso)
SiO ₂	56,61
Al ₂ O ₃	18,88
Na ₂ O	10,28
K ₂ O	4,29
Fe ₂ O ₃	8,00
CaO	2,14
MgO	0,24
TiO ₂	0,39

ferro na forma de Fe₂O₃, porém o ferro na amostra pode estar também na forma Fe²⁺.

Os piroxênios apresentam a característica de serem magneticamente induzidos, tendo esta característica sido utilizada na separação da fase 1 para análise.

A análise de difração de raios X do material retirado por ímã (Fig. 11) identificou a fase piroxênica como sendo uma solução sólida de aegerina e augita. Particularmente, os piroxênios ferromagnesianos são caracterizados pela intensa cor verde-esmeralda e por seu aspecto poligonal, quando observados por microscopia ótica e eletrônica.

Pode-se afirmar, pela análise térmica diferencial (DSC) da aegerina e da augita (Fig. 12), que o material possui um comportamento praticamente estável até sua temperatura de fusão. Esse pico, fortemente endotérmico, a 1.041 °C, tem características de simetria, indicando a pureza dos cristais de piroxênios. Esta estabilidade térmica demonstra a rigidez da estrutura dos piroxênios, conforme esquematizado nas Figs. 3 e 4. O primeiro pico endotérmico, pouco evidente, a 309 °C, está relacionado com a saída de carbonatos, os quais são provenientes do intemperismo ocorrido em regiões superficiais da jazida de fonolito.

Comparando as curvas de DSC do fonolito (Fig. 6) com a dos piroxênios (Fig. 12), verifica-se que, na medida em que o fonolito é composto por várias fases distintas, incluindo os piroxênios, sua temperatura de fusão é menor (1.023 °C); pois a presença de maior variedade de cátions produz uma maior distorção do reticulado de modo que o colapso da estrutura é atingido em temperaturas menores.

Segundo Fabbri, a presença de anortita em alguns sistemas, mesmo que em pequena quantidade é suficiente para produzir um eutético de temperatura inferior à do sistema contendo somente albita ou ortoclásio⁸. Deve-se considerar também que a presença de Ca²⁺ na fase líquida diminui a viscosidade do sistema, indicando a boa fusibilidade dessa matéria prima.

Já os feldspatóides nefelina/kalsilita, por possuírem falta de SiO₂ em sua estrutura, possuem alta fusibilidade durante a queima, sendo que durante o resfriamento podem

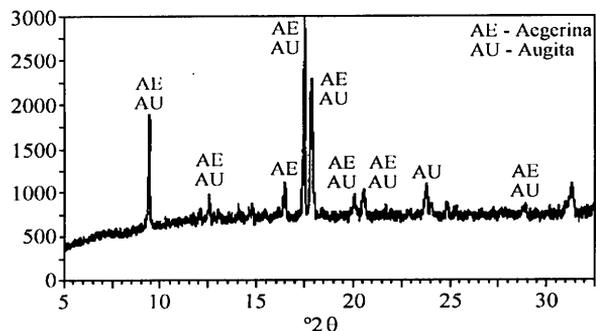


Figura 11. Difratograma de raios X realizado no material retirado por ímã do fonolito método 2A.

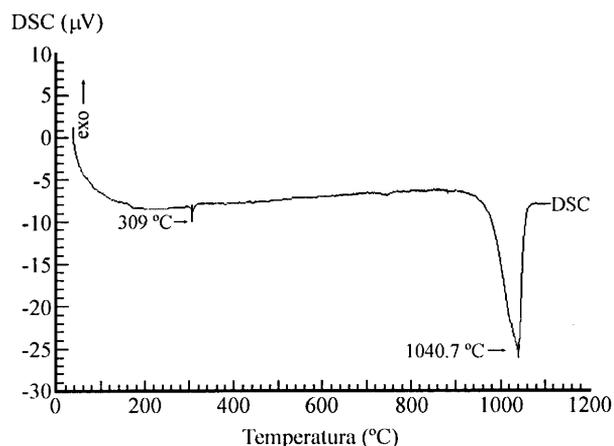


Figura 12. Análise térmica diferencial (DSC) realizada no material retirado por ímã método 2B.

reagir com a sílica, formando novas fases e diminuindo a quantidade de sílica livre no sistema.

Conclusões

Os resultados microestruturais estão de acordo com os obtidos por Scheibe¹, realizados por microscopia ótica de transmissão em lâminas delgadas.

O fonolito em análise apresenta um comportamento típico de matérias-primas fundentes para o uso na fabricação de cerâmica convencional.

O fonolito proveniente da jazida de Lages possui características diferenciadas de outros fundentes utilizados como matéria-prima em cerâmica convencional. Esse fonolito é rico em fases feldspáticas, como a albita e o ortoclásio, e fases feldspatóicas, como a nefelina e a kalsilita.

O alto teor de ferro verificado na análise química é proveniente dos piroxênios. As fases piroxênicas foram identificadas como aegerina e augita.

O fonolito contendo aegerina/augita pode ser utilizado como matéria-prima fundente, desde que se observe o

comportamento da fase piroxênica como fonte de defeitos em produtos cerâmicos, devido a seu alto teor de ferro.

Em produções onde o nível de exigência com a pureza das matérias-primas é maior, deve-se separar a fase aegerina / augita do fonolito.

No caso da separação da aegerina / augita do fonolito, esta fase não vem a ser um rejeito, mas um subproduto com apelo comercial, já que possui excelentes características de resistência química, tendo sido sintetizada para fins industriais.

Referencias Bibliográficas

1. Scheibe, L.F. *Geologia e petrologia do distrito alcalino de Lages, SC*. Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, SP, 1986.
2. Cipriani, C.; Garavelli, C. *Cristallografia chimica e mineralogica speciale*. Uses edizione scientifiche Firenze, Firenze, Italia, 1970.

3. Worrall, W.E. *Ceramic raw materials*. Pergamon Press, 2nd edition, UK: 1982.
4. Taylor, J.R.; Bull, A.C. *Ceramic glaze technology*. Oxford Press, London, 1986.
5. Klein, C.; Hurlbut, C.S. *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons, Inc. 21st edition, 1995.
6. Brown, G.; Brindley, G.W. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Edited by G. Brown. London: Mineralogical Society, 1980.
7. Doneda, C. *Efeito de Aditivos Endurecedores em Fritas Cerâmicas de Monoqueima Rápida*. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: UFSC, 1993.
8. Fabbri, B.; Fiori, C.; Ravaglioli, A. *Materie prime ceramiche*. Faenza editrice. Faenza, Italia, 1989.

TECNARGILLA



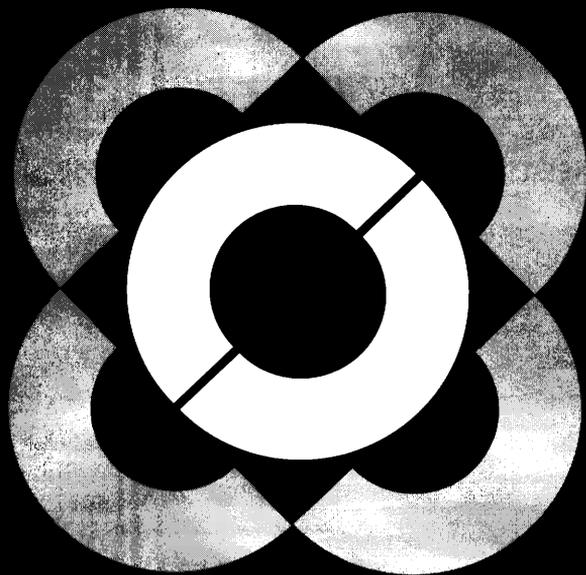
16^a EXPOSIÇÃO
INTERNACIONAL
DE EQUIPAMENTOS
E TECNOLOGIA
PARA INDÚSTRIAS
CERÂMICAS

VERONA / ITALIA

27 SETEMBRO

1 OUTUBRO 1996

96



Organização por:
FIERA DI RIMINI
Promoção por:
**FIERA DI RIMINI
ACIMAC**

Para informação:
Fiera di Rimini
Tel. +39-541/711.711
Fax +39-541/786.686

Reserve seu stand
em Verona
a mais breve possível!
Tel. +39-541/711.247