

Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica

Hélio Costet de Mascheville Lengler, Juliane Vicenzi, Carlos Pérez Bergmann*

*Departamento Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS,
Av. Osvaldo Aranha, 99, 7º Andar, 90035-190, Porto Alegre - RS, Brasil
e-mail: bergmann@ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes fundentes (feldspato alcalino, albita, espodumênio e wollastonita), representativos daqueles comercializados no setor cerâmico, selecionados a partir de critérios como teor e tipo de álcali, e teor em SiO_2 e Al_2O_3 na composição química. Os fundentes foram caracterizados quanto à composição química (por fluorescência de raios X), mineralógica (por difração de raios X e petrografia ótica), moabilidade, densidade e propriedades térmicas (cones de fusão, dilatométrica, e análise termodiferencial e termogravimétrica). Os resultados obtidos evidenciaram as diferenças entre os fundentes, em termos de moabilidade e formação de fases vítreas durante a queima, o que pode ser associado a seus constituintes mineralógicos.

Palavras-chave: fundente, fase vítrea, espodumênio, wollastonita, albita, feldspato alcalino.

1. Introdução

Fundente é uma substância que baixa a temperatura de sinterização do material ou composto ao qual é adicionado. A atuação de uma substância como fundente depende do material ao qual é adicionada. Existem certos materiais que são geralmente observados como fundentes, possuindo alto conteúdo de compostos alcalinos e alcalinos terrosos. Estes podem estar presentes como impurezas nas matérias-primas ou ser deliberadamente adicionados na formulação¹.

A maior potencialidade dos fundentes é, portanto, diminuir as temperaturas de queima, acelerando o processo de sinterização, permitindo significativas reduções no custo de fabricação. Por isso, seu uso vem cada vez mais sendo investigado na formulação de massas cerâmicas em escala industrial.

Na área de revestimentos cerâmicos, os fundentes se restringiam ao uso em esmaltes cerâmicos. Sua utilização na massa era difícil de ser controlada, pois predominava o empirismo, levando os produtos fabricados a inúmeros defeitos, principalmente dimensionais. Com o surgimento do grês porcelanato, um revestimento cerâmico polido com a particularidade de normalmente não ser esmaltado, ser de baixa absorção de água e ser de ótimo acabamento dimensional e textural, aumentou o uso de fundentes na massa cerâmica.

Os fundentes proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças de grês porcelanato, conferindo-lhes algumas das propriedades desejadas². As características que devem ser observadas na escolha de um fundente são: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria³.

Por outro lado, as particularidades de cada matéria-prima (neste caso em específico dos fundentes) de cada país, e no caso do Brasil, de cada região, exigem uma adaptação da formulação, ou até mesmo, da matéria-prima, em termos de beneficiamento, a fim de oportunizar o uso de jazidas próximas às indústrias cerâmicas, minimizando assim, custos de transporte. Neste sentido, vários estudos têm sido realizados incorporando fundentes alcalinos às massas cerâmicas⁴. Por exemplo, alguns estudos apontam para a incorporação do granito^{3,5}, fonolito⁶ e os feldspatóides às massas cerâmicas. Outro exemplo é o estudo do uso de nefelina-sienito, ocorrente em grandes jazidas no Estado de

Santa Catarina. Este fundente, no entanto, devido a seu elevado teor de ferro, confere à massa cerâmica uma forte tonalidade, comprometendo a utilização nas composições cerâmicas de cor clara⁶.

A seleção adequada de matérias-primas deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto final e as características inerentes ao processamento cerâmico a que serão submetidas. As propriedades tecnológicas finais dos produtos cerâmicos são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas^{3,7}.

Além do processamento industrial e das características do produto final, os aspectos econômicos são fundamentais na seleção de matérias-primas de um dado produto cerâmico. A utilização de fundentes vem sendo cada vez mais intensificada na indústria cerâmica, em função da grande redução dos custos energéticos proporcionada. Entretanto, instabilidades nas fases não-cristalinas formadas pelos fundentes, desenvolvidas durante o processo de queima do material cerâmico, influenciarão diretamente nas propriedades finais dos diferentes materiais cerâmicos produzidos industrialmente.

1.1. Descrição de alguns fundentes

Feldspato e feldspatóides: os feldspatos são aluminossilicatos de Na, K e Ca: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; eventualmente ocorrem feldspatos de Ba: $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Muitas vezes, o Sr ocorre em substituição ao Ca e da mesma forma podem ocorrer Li, Rb, Cs como mescla isomórfica dos álcalis^{8,9}.

Esses minerais cristalizam nos sistemas monoclinico ou triclinico, com a particularidade de que se distinguem muito pouco entre si por suas características morfológicas. É muito comum esses minerais apresentarem as mesmas propriedades físicas. Quase todos são de coloração clara, possuem índices relativamente baixos de refração, grande dureza (6 a 6,5 na escala de Moss), boa clivagem em duas de suas direções cristalinas e peso específico relativamente baixo ($2,5$ a $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$). Essas características os distinguem claramente dos demais minerais. Segundo as particularidades da composição química, os feldspatos dividem-se em três subgrupos⁹: i) feldspatos calco-sódicos, denominados plagioclásios, que constituem uma série isomórfica contínua $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; ii) feldspatos sódico-potássicos, os quais podem apresentar, a altas temperaturas,

dissoluções sólidas contínuas de $K[AlSi_3O_8]$ - $Na[AlSi_3O_8]$ e iii) feldspatos bário-potássicos, raros, denominados hialofanas, que também são séries isomórficas $K[AlSi_3O_8]$ - $Ba[Al_2Si_2O_8]$.

Os feldspatos alcalinos possuem aplicação particularmente em massa cerâmicas, pois agem como fundentes em formulações para porcelanas e revestimentos, numa concentração que varia entre 10 a 50%. Feldspatos também são usados como fundentes em vidrados e em indústrias de vidros e também servem como fonte de Al_2O_3 e óxidos alcalinos^{10,11}.

Entre as características típicas dos feldspatos, pode ser mencionado em particular o seu comportamento próximo ao ponto de fusão. As transformações polimórficas são de menor importância porque os feldspatos alcalinos tornam-se normalmente líquidos e vitrificam após o resfriamento. O feldspato potássico funde incongruente a 1150 °C, como é indicado no diagrama de fases do sistema $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (leucita) - SiO_2 na Figura 1¹². A presença de Na_2O nos feldspatos baixa significativamente o ponto de fusão, conforme Hlavác (1987) mostra no diagrama de fases do sistema Na_2O - SiO_2 (Figura 2). O conteúdo natural de álcalis, nos feldspatos, varia entre 10 a 15%.

Tanto os feldspatos sódicos e potássicos, como o feldspatóide nefelina, podem ser extraídos seletivamente de rochas. As rochas que os contêm também podem ser usadas diretamente, quando for alto conteúdo desses minerais. Tais rochas são: granito, nefelina sienito, fonolito, pegmatito, aplito, granito gráfico, basalto, diabásio, assim como areias e arenitos feldspáticos⁷.

A nefelina é um feldspatóide denominado de silicato de alumínio, sódio e potássio. Apresenta-se como um mineral incolor, branco ou amarelado com fórmula química $NaAlSi_3O_8$ (Na_2O 21,8%, Al_2O_3 35,9%, SiO_2 42,3%), densidade de 2,55 a 2,65 $g \cdot cm^{-3}$, brilho graxo. Normalmente, ocorre como mineral de cristalização em magmas alcalinos insaturados em sílica, tanto em rochas efusivas, hipoabissais e plutônicas, formando-se também por metassomatismo (nefelinização) e resultado de reações de magmas básicos e alcalinos (contaminação) por sedimentos ricos em Na e Ca. É usada na fabricação de vidros, cerâmica e para obtenção do alumínio, sílica coloidal, soda e outros produtos. O diagrama de fases da Figura 3 corresponde ao sistema em consideração.

Wollastonita: a wollastonita é um mineral natural ou sintético, não metálico, de coloração branca. É um metassilicato de cálcio ($CaSiO_3$), apresentando uma composição teórica com 48,3% de óxido de cálcio (CaO) e 51,7% de sílica (SiO_2). A wollastonita é um piroxênio que

cristaliza no sistema triclinico $CaSiO_3$. Esta matéria-prima reduz as retrações de secagem e queima e aumenta a resistência mecânica e resistência ao choque térmico. Possibilita acelerar o processo de queima, facilitar a prensagem e melhorar a compactação. É uma excelente matéria-prima para corpos vitrificadas¹³.

As aplicações cerâmicas da wollastonita não são ainda completamente definidas. A wollastonita tem uma elevada ação fundente, o que permite a diminuição do ponto de maturação dos corpos cerâmicos. Além disso, a wollastonita não desenvolve gases durante o processo de queima¹⁴.

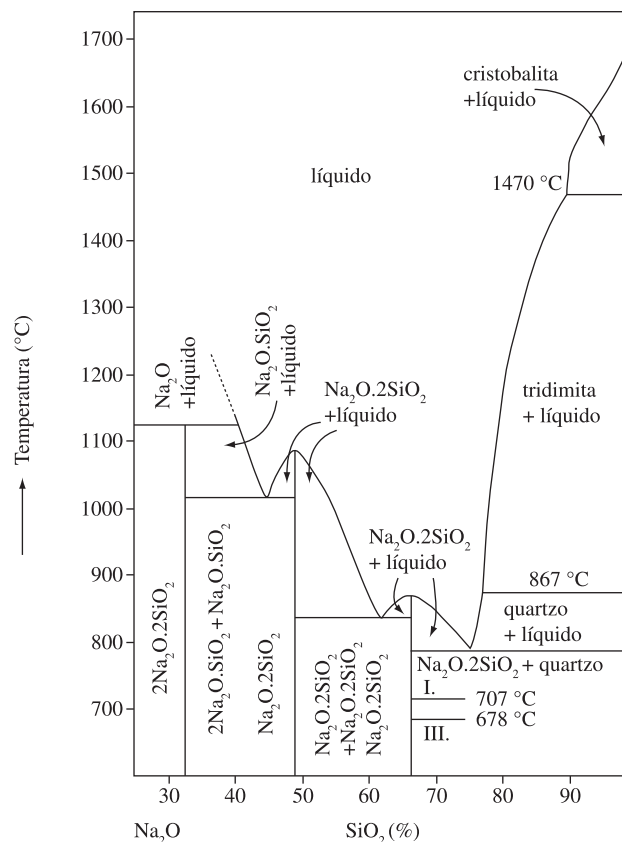


Figura 2. Diagrama de fases do sistema Na_2O - SiO_2 ¹².

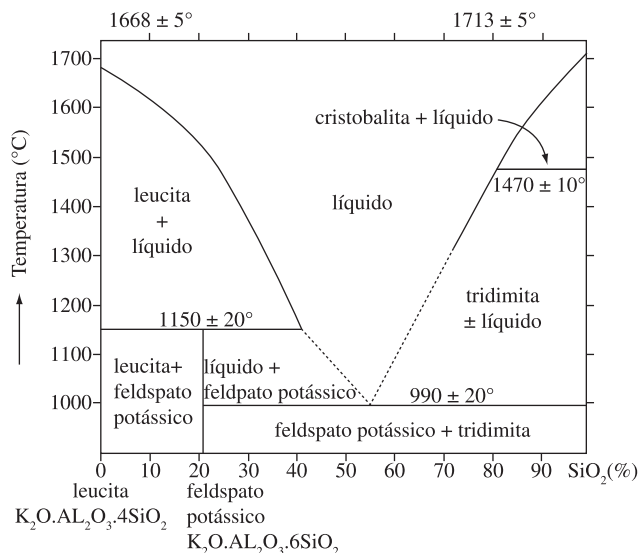


Figura 1. Diagrama de fases do sistema leucita - SiO_2 ¹².

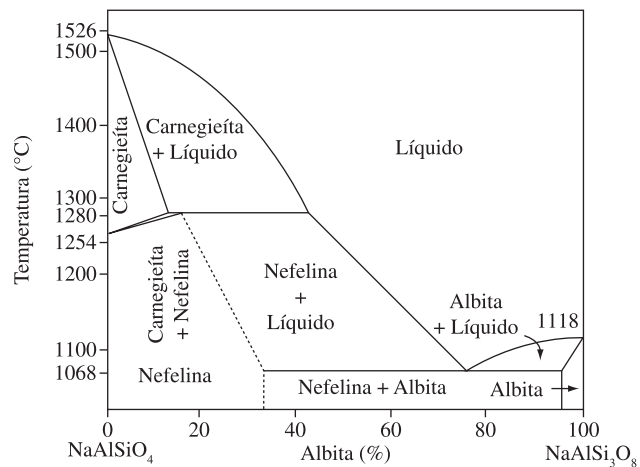


Figura 3. Diagrama de fases para o sistema $NaAlSiO_4$ e $NaAlSi_3O_8$, incluindo a albita¹⁶.

Esposdumênio: o esposdumênio é um mineral tabular de composição química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (8,03% Li_2O , 27,40%; Al_2O_3 , 64,58% SiO_2) com densidade entre $-3,15$ e $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, brilho vítreo, cor branco, cinza, róseo (kunzita), amarelo ou verde (hidolenita). Pode estar associado com outros minerais alcalinos. Ocorrem em pegmatitos, aplitos e granitos litiníferos, sendo que nos pegmatitos chegam a ocorrer sob a forma de cristais gigantesco, de até 90 t. É matéria-prima importante na obtenção de sais de lítio empregados em cerâmica e fabricação de vidro e as variedades transparentes e de bela coloração constituem pedras preciosas de grande valor¹⁵.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi selecionar e caracterizar fundentes, representativos daqueles comercializados no setor cerâmico, a partir da composição química, mineralógica, propriedades físicas e comportamento sob efeito da temperatura.

2. Parte Experimental

A preparação dos corpos cerâmicos e sua caracterização obedeceram ao fluxograma apresentado na Figura 4.

2.1. Seleção dos fundentes

Os fundentes selecionados para o estudo comparativo foram i) feldspato; ii) albita, iii) esposdumênio e iv) wollastonita. Os critérios de seleção foram:

- Teor e tipo de álcali na composição química, alternando entre CaO , Na_2O , K_2O , Li_2O ; e
- Teor em SiO_2 e Al_2O_3 ; matérias-primas ricas em álcalis, isentas ou com baixos teores de SiO_2 e/ou Al_2O_3 .

O feldspato alcalino apresenta um alto teor de potássio, elevada pureza e cristalização. O feldspato alcalino investigado foi um concentrado por desagregação e flotação de monzogranito, a partir de rocha granítica beneficiada pela Mineração Sartor em Pedras Grandes - SC.

A albita apresenta elevado teor de sódio, o que corrigiria a baixa relação sódio e potássio em formulações de massas, favorecendo assim o abaixamento do ponto eutético. A albita investigada foi fornecida pela Marc Mineração, empresa sediada em Ponta Grossa - PR.

A wollastonita foi selecionada por ser um silicato de cálcio que quando queimado proporciona baixa perda ao fogo, assim como reduzida fase vítrea. A wollastonita foi fornecida pela NYCO Minerals.

O esposdumênio foi selecionado por seu relativamente alto teor de lítio. Foi fornecido pela Colorminas – Colorificio e Mineração SA.

As amostras utilizadas foram industrialmente beneficiadas. Para a caracterização química e mineralógica dos fundentes investigados, realizou-se a moagem das amostras. A moagem foi feita em moinho de bolas a seco até ser reduzida à fração abaixo de $150 \mu\text{m}$ (100 #).

2.2. Caracterização dos fundentes

Análise química: os fundentes investigados foram caracterizados quanto à composição química por fluorescência de raios X em um equipamento SHIMADZU XRS 1800.

Análise mineralógica: a composição mineralógica dos fundentes foi determinada por difração de raios X em um equipamento Phillips modelo X'Pert – MPD.

Análise petrográfica: para melhor identificar os minerais constituintes, assim como, avaliar a cristalinidade, hábito cristalino e disposição dos mesmos na rocha original, foram confeccionadas lâminas petrográficas com amostras brutas dos fundentes investigados.

A preparação das lâminas constou, inicialmente, do corte de parte da amostra de fundente, com posterior colagem em uma lâmina de vidro (Figura 5). Estas lâminas foram cortadas em disco diamantado e

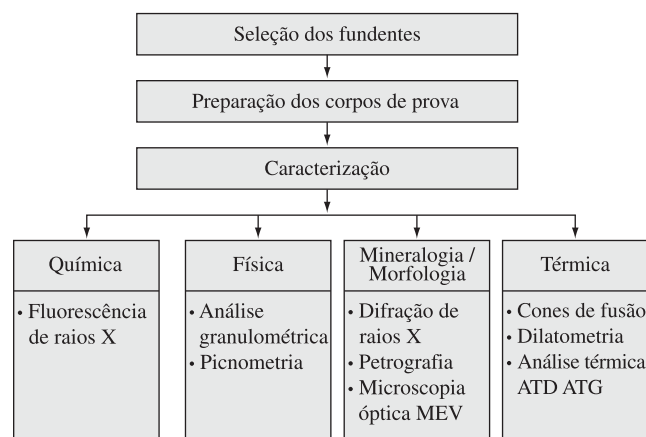


Figura 4. Fluxograma da metodologia experimental desenvolvida neste trabalho.

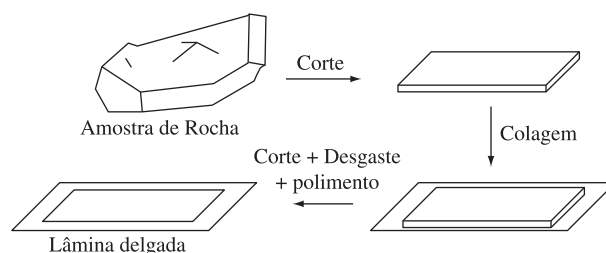


Figura 5. Preparação das lâminas petrográficas.

posteriormente polidas (em uma politriz com suspensão de alumina em água) até adquirirem uma espessura de aproximadamente $30 \mu\text{m}$.

As análises petrográficas foram efetuadas em microscópio petrográfico binocular Leitz HM-P01. Trata-se de um microscópio ótico de luz transmitida equipado de polarizador de luz e platina giratória, e com outros dispositivos, como conversor de luz e filtros específicos. Este microscópio permitiu a utilização de três técnicas de análises que se diferenciam no modo de incidência da luz, sendo chamadas LN (luz natural), LP (luz polarizada) e LC (luz convergente).

Análise granulométrica: para a determinação da distribuição granulométrica, foi utilizada a técnica de difração a laser em um equipamento Cilas 1800. Os fundentes foram submetidos a uma seqüência de moagem com tempos pré-determinados, a fim de se verificar a evolução da distribuição granulométrica e identificar possível variabilidade de curvas granulométricas, visto que cada matéria-prima é distinta nas suas propriedades mineralógicas.

As amostras foram moídas a seco, tentando evitar ao máximo a contaminação dos agentes de moagem e similarizando, tanto quanto possível, os processos industriais utilizados pelas empresas fabricantes de revestimentos cerâmicos. Foi empregado um moinho de bolas, mantendo-se a relação 3:1 em peso, entre os corpos moedores e a matéria-prima. Foram utilizados corpos moedores de alta alumina ($>92\%$ de Al_2O_3), de três diferentes diâmetros: 20, 16 e 12 mm. Os tempos de moagem para cada fundente foram 2, 4, 9, 14, 24, 30, 60 e 90 minutos.

Densidade real: a densidade real das matérias-primas foi determinada usando um picnômetro de gás hélio fabricado por QUANTACHROME CORPORATION, modelo MVP-01. Foram determinadas as densidades reais de cada um dos fundentes para estimativa da densidade a verde das formulações das massas cerâmicas.

Análise térmica: as análises termogravimétrica e termodiferencial (ATG e ATD) foram realizadas em uma termobalança HARROP. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5 K/min até a temperatura de 1100 °C.

Análise termodilatométrica: as análises termodilatométricas foram realizadas com um dilatômetro marca HARROP, modelo TDA-726-SC. Os corpos de prova foram cortados na forma de um bastão com dimensões de 5 × 5 × 60 mm³. A temperatura máxima de investigação foi de 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 150 K/h.

Cones de fusão: os cones de fusão dos fundentes foram conformados e queimados de acordo com metodologia padrão utilizada pelos principais fabricantes de grês porcelanato. Inicialmente, os fundentes foram moídos. A moagem foi feita em moinho de bolas a seco até ser reduzida à fração abaixo de 150 µm (100 #).

Após a moagem dos fundentes, os cones foram moldados manualmente em uma forma cônica metálica com base de 35 mm de diâmetro por 30 mm de altura. Colocados em base refratária coberta com pó de alumina, os cones foram levados à queima a 1280 °C, com taxa de aquecimento de 5 K/min, permanecendo no patamar máximo por 6 minutos. O resfriamento foi livre.

Avaliação da piroplasticidade: a piroplasticidade mais aceita é a proposta por Brow (2003), baseada na Equação 1, onde a viscosidade (η) é inversamente proporcional ao raio de deflexão (V) de uma placa de material vítreo submetido a altas temperaturas, I_c é o momento de inércia, M é a distância entre os apoios, ρ é a densidade, A é a área seccional.

$$\eta = \left(\frac{gL^3}{2,4I_cV} \right) \cdot \left(\frac{M + Ap}{1,6} \right) \quad (1)$$

O modelo adequado por Enrique (1986) para medida do índice de piroplasticidade para corpos retangulares é dado pela Equação 2, onde IP é o índice de piroplasticidade (cm⁻¹); h é a espessura do corpo (cm); S é a flecha de deformação (medida pela deflexão do corpo de prova); e L é a distância entre os apoios refratários.

$$IP = \frac{4h^2S}{3L^4} (A) \quad (2)$$

Os fundentes foram submetidos aos ensaios de piroplasticidade pelo peso próprio bi-apoiado, visando-se avaliar a faixa de temperatura de atuação dos fundentes. Para tanto, os mesmos foram prensados na forma de paralelepípedos com dimensões de 60 × 200 mm² e altura de aproximadamente 7 mm. A distância entre os apoios (L) mediu 110 mm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises química e mineralógica

A Tabela 1 apresenta características mineralógicas dos fundentes investigados. A Tabela 2 apresenta as composições químicas dessas matérias-primas, determinadas por fluorescência de raios X. A Tabela 3 resume a composição mineralógica dos mesmos, determinadas por difração de raios X.

3.2. Análises petrográficas e morfológica

Feldspato alcalino: para avaliação do feldspato alcalino, foram laminadas tanto a rocha sã (rocha que não sofreu alteração de seus minerais constituintes) como a rocha alterada. A rocha sã permitiu identificar as propriedades mineralógicas das diferentes fases constituintes. A rocha alterada, fornecedora do feldspato por concentração em beneficiamento, teve que ser submetida a embutimento por resinação, o que permitiu avaliar as condições em que se apresentam os constituintes mineralógicos na formação da matéria-primária.

Tabela 1. Características dos fundentes investigados.

Fundente	Tipo	Minerais
Feldspato	Mineral	Microclínio
Albita	Mineral	Albita
Espodumênio	Mineral	Espodumênio
Wollastonita	Mineral (sintético)	Wollastonita

Tabela 2. Composição química dos fundentes investigados (%).

Óxido	Feldspato	Albita	Espodumênio	Wollastonita
SiO ₂	67,02	67,74	77,03	51,4
Al ₂ O ₃	19,22	20,84	15,26	0,66
Fe ₂ O ₃	0,19	0,17	0,12	0,22
CaO	0,06	0,53	0,26	46,1
Na ₂ O	3,75	9,5	3,23	–
K ₂ O	9,42	0,62	1,21	0,32
Li ₂ O	–	–	2,18	–
TiO ₂	–	0,08	0,02	0,02
MgO	–	0,01	0,01	0,5
MnO	0,007	0,01	0,06	0,05
P ₂ O ₅	–	–	0,07	–
PF	0,3	0,35	0,63	0,65
Total	99,97	99,85	101,61	99,92

Tabela 3. Fases mais significativas identificadas através de difração de raios X em cada matéria-primária pré-selecionada como fundente.

Constituintes presentes		
Feldspato alcalino	Quartzo	SiO ₂
	Microclínio	KAlSi ₃ O ₈
	Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Albita	Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Espodumênio	Espodumênio	LiAlSi ₂ O ₆
Wollastonita	Wollastonita	CaSiO ₃

Macroscopicamente, a rocha conhecida como granito Pedras Grandes é holocristalina com fenocristais avermelhados de feldspato alcalino e matriz cinza esverdeada. Apresenta textura fanerítica grossa com tamanho de grãos variando entre 3 e 20 mm, sendo a forma geral dos grãos hipidiomórfica. A mineralogia essencial é constituída por plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo, sendo a mineralogia varietal formada por biotita. O epidoto ocorre como mineral acessório.

Predomina a textura porfirítica marcada por fenocristais de feldspato alcalino, com dimensão média de 15 mm, envolvido por uma matriz fanerítica média a grossa, composta por plagioclásio, biotita e quartzo e epidoto. Os fenocristais são, geralmente, anédricos, ocorrendo poucos contatos entre os pórfiros. Observa-se igual distribuição percentual de pórfiros e matriz na rocha.

O plagioclásio apresenta forma geral subédrica, de hábito tabular alongado, com dimensões variando entre 8 e 3 mm. O quartzo ocorre de forma anédrica a subédrica de hábito arredondado, com dimensões que variam de 5 a 2 mm. A biotita possui forma subédrica a euédrica e hábito lamelar, com dimensões entre 5 e 1 mm. O epidoto apresenta forma subédrica a euédrica com dimensões variando entre 6 e 2 mm.

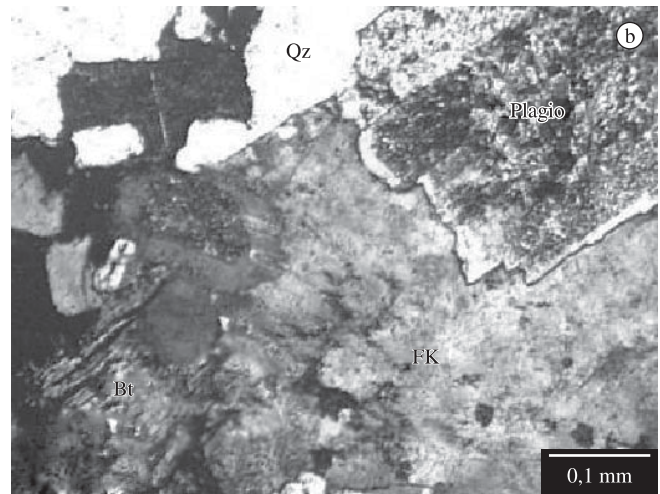
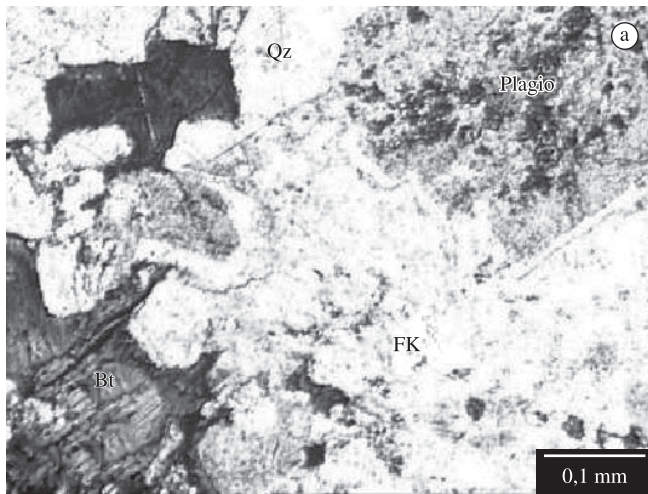


Figura 6. Fotografia em lâmina petrográfica do granito Pedras Grandes a) em luz natural e b) em luz polarizada.

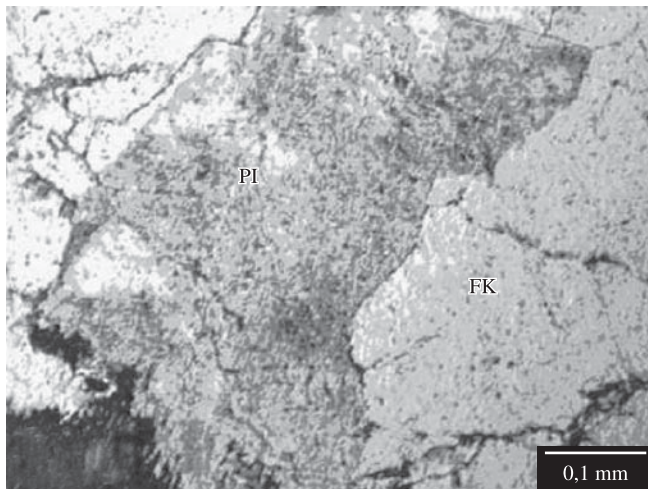


Figura 7. Fotografia em lâmina petrográfica, detalhando o feldspato e o plagioclásio em luz natural.

Microscopicamente, a rocha é composta por plagioclásio, ortoclásio e quartzo. As Figuras 6a e 6b apresentam fotografias da lâmina petrográfica da rocha sã em luz natural e luz polarizada, respectivamente.

O plagioclásio tem dimensão média de 0,5 mm e forma geral subédrica. Possui hábito tabular alongado e aspecto turvo, causado pela intensa alteração para epidoto e mica branca. Definiu-se pelo método de Michel-Lévy o teor de anortita do plagioclásio, sendo este oligoclásio ($An = 18$), conforme pode ser visualizado no diagrama dos feldspatos apresentado na Figura 1.

O ortoclásio tem dimensão média de 12 mm e forma geral subédrica. Apresenta texturas de exsolução (pertitas) e possui inclusões de plagioclásio, quartzo e minerais máfico (ou seja, mineral ferromagnesiano constituinte de rochas ígneas). A Figura 7 mostra, para luz natural, o plagioclásio em processo de alteração, contornado por cristais de feldspato alcalino mais bem preservado. Observa-se, na rocha, dimensão média de 0,7 mm do quartzo e forma anédrica. Possui fraturas irregulares e extinção ondulante. A mineralogia varietal da rocha é composta por biotita, que tem dimensão média de 0,3 mm e forma geral subédrica. É evidenciada pela clivagem perfeita e o hábito lamelar. Apresenta também, forte alteração para clorita.

A mineralogia acessória é composta por alanita, zircão e apatita. O primeiro mineral é subédrico e tem dimensão média em 0,4 mm,

Tabela 4. Composição mineralógica por estimativa visual do feldspato investigado.

Mineral	% volume
Feldspato alcalino	29
Plagioclásio	31
Quartzo	35
Biotita	3
Epidoto	2

enquanto que os outros dois tem forma euédrica e dimensões médias em torno de 0,07 mm. A Tabela 4 apresenta uma estimativa visual da composição mineralógica do feldspato investigado. Sua classificação petrográfica (QAPF) é de Monzogranito.

Albita: a albita estudada encontra-se na forma de areia proveniente da decomposição de uma rocha denominada comercialmente como albitito. É uma rocha holocristalina, fanerítica média, equigranular e hipidiomórfica com coloração cinza clara. Os constituintes da rocha são plagioclásio e quartzo. O plagioclásio apresenta forma subédrica e dimensão média de 1 mm enquanto o quartzo apresenta forma anédrica e dimensão média de 8 mm.

Microscopicamente, confirma-se que a mineralogia essencial da rocha é constituída por plagioclásio e quartzo, conforme pode ser observado em luz natural e polarizada respectivamente nas Figuras 8a e 8b.

O plagioclásio, de aspecto turvo, tem dimensão média de 0,4 mm e forma subédrica de contatos irregulares. Possui significativa alteração para mica branca, a qual se concentra preferencialmente no centro dos cristais. O plagioclásio foi classificado pela técnica de Michel-Lévy como oligoclásio ($An = 20$). A fotografia apresentada na Figura 9 detalha o plagioclásio extraído como matéria-prima cerâmica.

O quartzo tem forma anédrica e dimensão média de 0,03 mm onde alguns cristais possuem extinção ondulante. A mineralogia acessória é marcada por poucos minerais opacos. O epidoto apresenta a mineralogia secundária, localizando-se sobre ou entre grãos de plagioclásio. A Tabela 5 apresenta uma estimativa visual da composição mineralógica da albita caracterizada neste trabalho. Sua classificação petrográfica (QAPF) é de tonalito.

Espodumênio: o espodumênio investigado é um subproduto de beneficiamento de minerais de lítio. Ocorre macroscopicamente na forma de um grande pegmatito. Tanto macro como microscopicamente verifica-se que a mineralogia essencial é composta por plagioclásio, ortoclásio e quartzo. As Figuras 10a e 10b apresentam as fotografias

das lâminas petrográficas da rocha estudada, sob luz natural e luz polarizada, respectivamente. O plagioclásio é subédrico com dimensão média de 0,5 mm. Sua alteração é incipiente e mostra

contatos irregulares. É determinado como oligoclásio, com teor de An em 18. O ortoclásio tem dimensões maiores que 2 mm de forma euédrica. Apresenta poucas inclusões de minerais máficos.

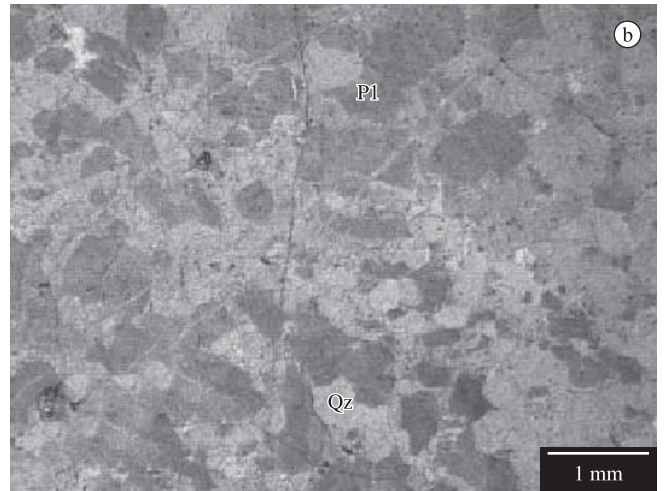
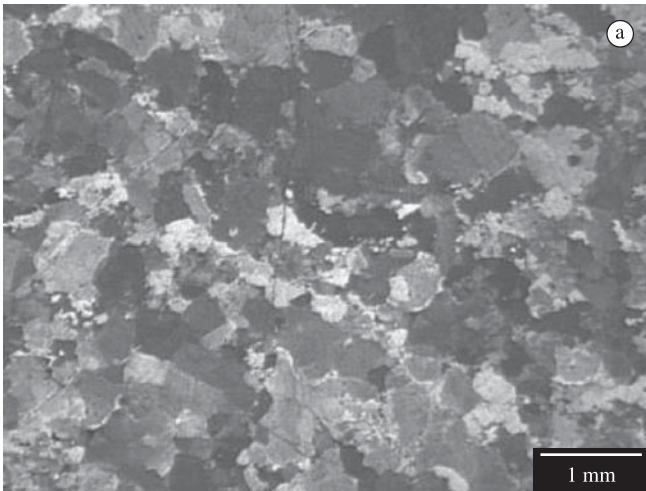


Figura 8. Fotografia em lâmina petrográfica do tonalito albitizado a) em luz natural e b) em luz polarizada.

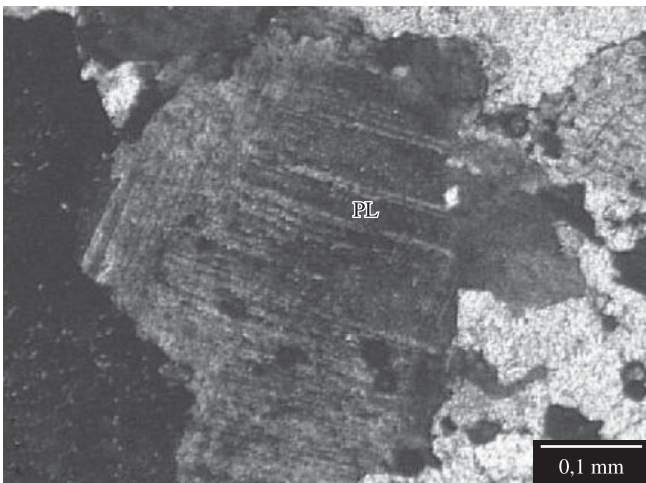


Figura 9. Fotografia em lâmina petrográfica detalhando o plagioclásio em luz polarizada.

Tabela 5. Composição mineralógica por estimativa visual da albita.

Mineral	% volume
Plagioclásio	55
Quartzo	44,8
Opacos	0,2

Tabela 6. Composição mineralógica por estimativa visual do espodumênio.

Mineral	% volume
Plagioclásio	25
Ortoclásio	15
Quartzo	30
Espodumênio	15
Lepidolita	15

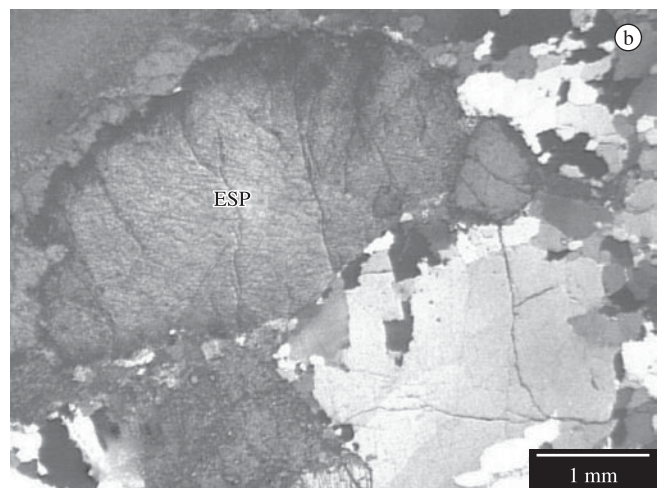
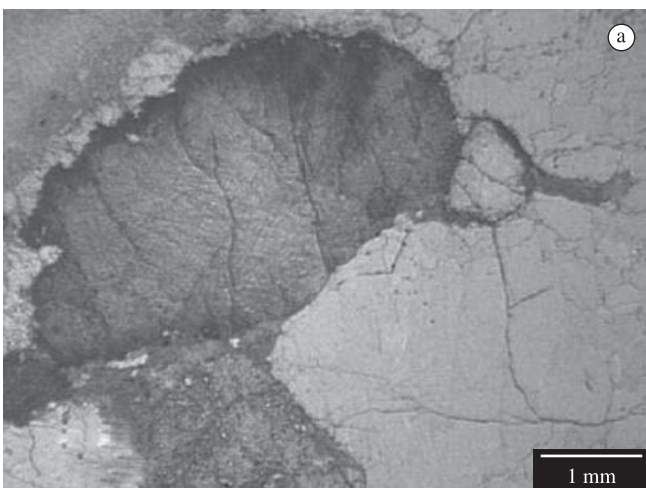


Figura 10. Fotografia em lâmina petrográfica do pegmatito a) em luz natural e b) em luz polarizada.

O quartzo tem dimensão média de 0,1 mm de hábito granular e forma anédrica. Não é disposto de maneira homogênea na rocha, muitas vezes, formando agregados intersticiais e fazendo parte de uma matriz também composta por feldspato alcalino e piroxênio.

A mineralogia varietal é composta por espodumênio e lepidolita. A lepidolita, de dimensão média de 0,4 mm, apresenta forma subédrica e hábito lamelar, enquanto o espodumênio, de dimensão média 2 mm, tem forma geral subédrica e contatos irregulares. A Tabela 6 apresenta uma estimativa visual da composição mineralógica

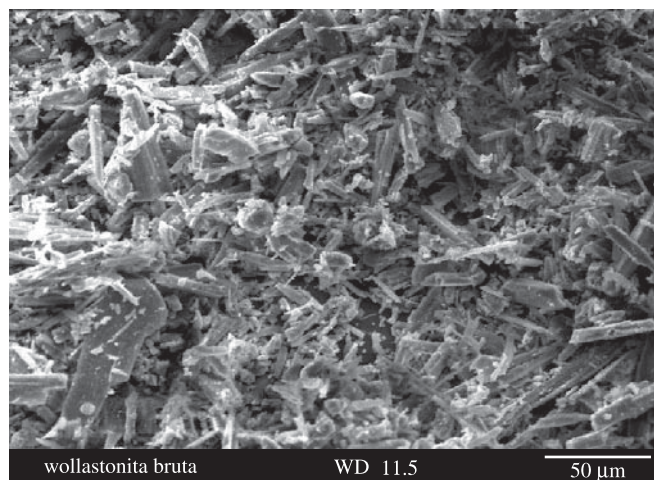


Figura 11. Morfologia dos grãos de wollastonita antes de serem submetidos ao processo de moagem.

do espodumênio investigado. Sua classificação petrográfica QAPF é de Lepidolita Espodumênio Monzogranito.

Wollastonita: pela dificuldade de se obter amostra de wollastonita que permitisse a confecção de lâminas petrográficas, a identificação dos minerais constituintes ficou restrita à microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 11, pode-se verificar sua morfologia típica antes da moagem: microcristais de hábito acicular de comprimento médio na ordem de 20 µm e espessuras menores de 5 µm.

3.3. Caracterização da moabilidade

A Figura 12 apresenta a distribuição granulométrica dos fundentes investigados em função do tempo de moagem a que foram submetidos. A Figura 13 compara o tamanho médio das partículas em função do tempo de moagem para as amostras de fundentes pesquisados.

Nos gráficos de distribuição granulométrica, pode se avaliar a diferença das granulometrias nas quais as matérias-primas são fornecidas às indústrias cerâmicas com a eficiência da moagem da albita, do espodumênio e do feldspato, comparados com o a wollastonita, que sofre proporcionalmente menor redução granulométrica.

O feldspato foi o que sofreu maior redução granulométrica. Isto se deve provavelmente à maior friabilidade, proporcionada pelos planos de clivagem e à relativa ausência de quartzo na matéria-prima.

A significativa redução granulométrica da albita pode ser creditada à clivagem do mineral. Da mesma forma que para o feldspato, as partículas mantiveram a mesma forma irregular após moagem.

O espodumênio, que é fornecido numa faixa de granulometria bem mais padronizada, apresenta friabilidade semelhante à da albita, salientando que a mesma é constituinte da matéria-prima. Grãos de

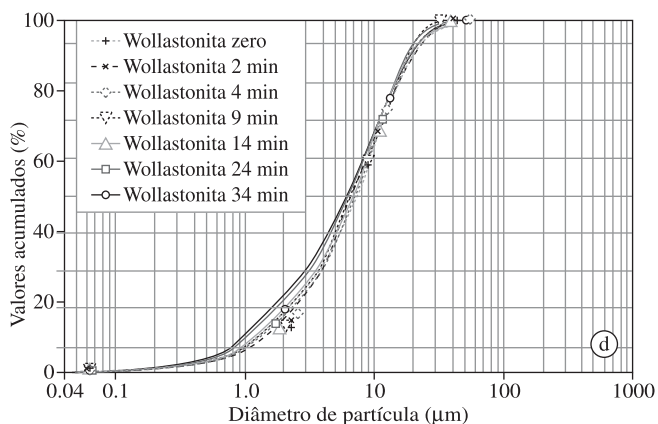
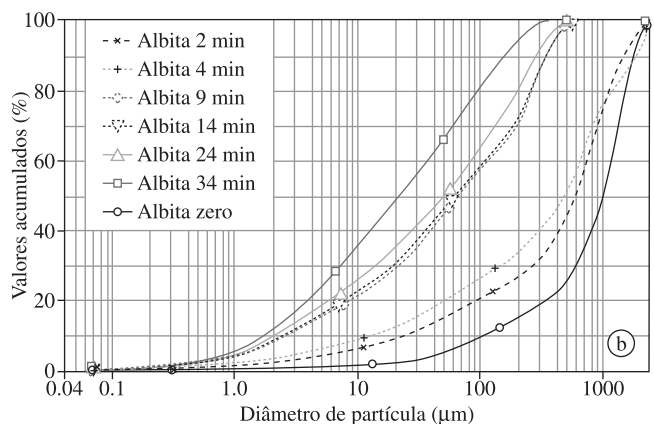
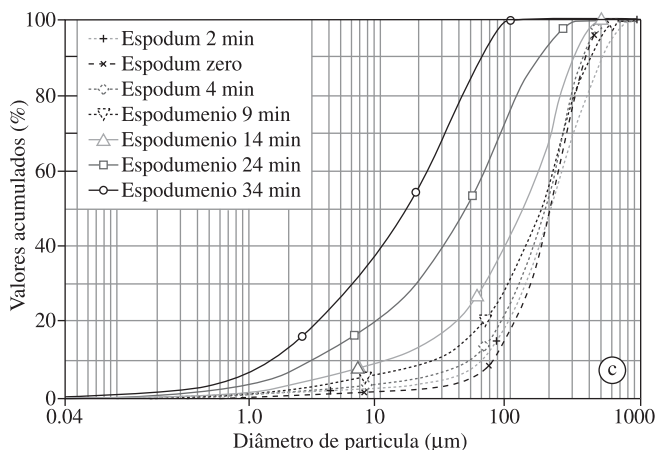
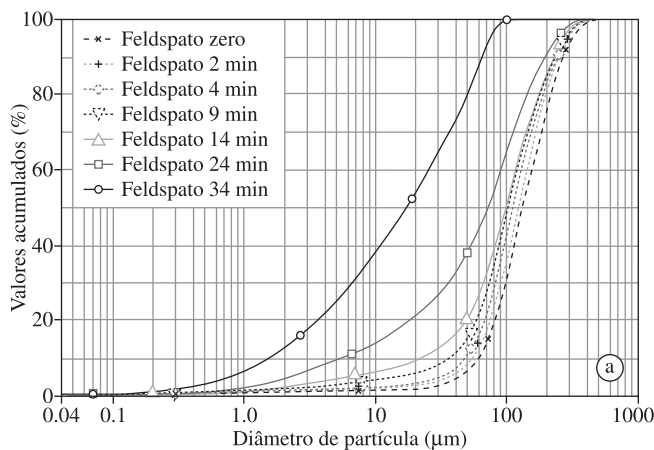


Figura 12. Distribuição granulométrica dos fundentes investigados em função do tempo de moagem: (a) feldspato, (b) albita, (c) espodumênio e (d) wollastonita.

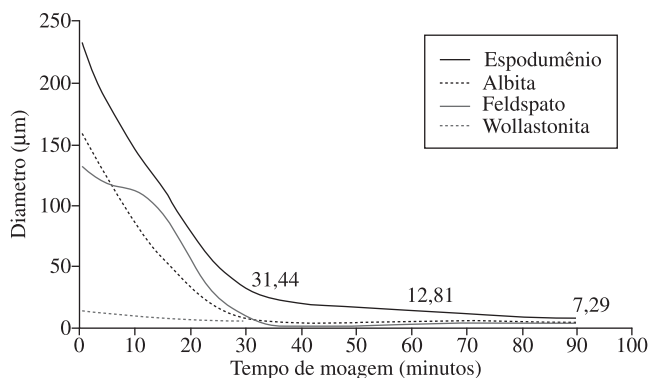


Figura 13. Variação do tamanho médio das partículas dos fundentes investigados em função do tempo de moagem.

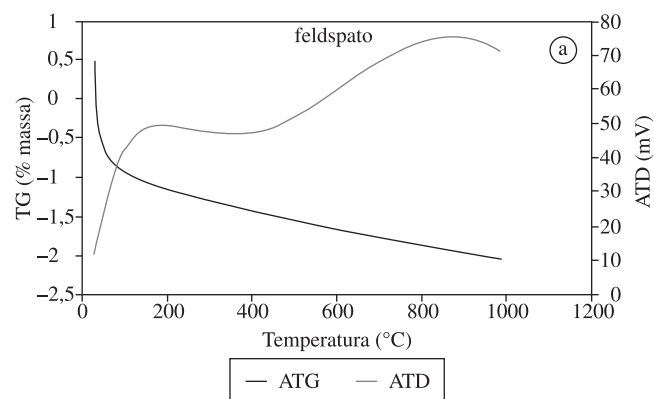


Tabela 7. Densidades reais dos fundentes investigados.

Fundente	Densidade (g.cm ⁻³)
Feldspato	2,61
Albita	2,66
Espodumênio	2,71
Wollastonita	2,86

Tabela 8. Coeficientes de dilatação térmica dos fundentes investigados.

Fundente	$\times 10^{-6} \cdot K^{-1}$
Feldspato	10,2
Albita	8,47
Espodumênio	10,0
Wollastonita	10,0

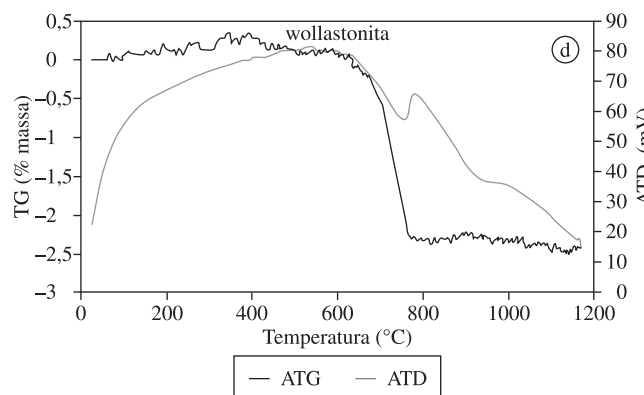
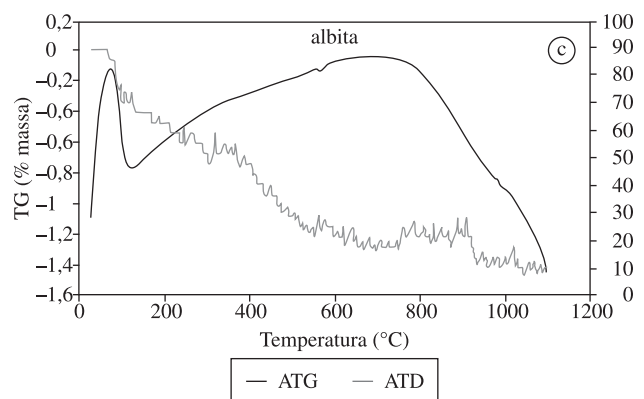
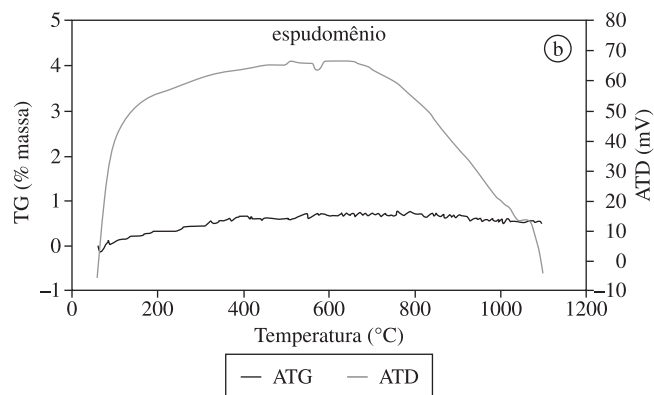


Figura 14. Curva termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos fundentes investigados: a) feldspato, b) espodumênio, c) albita, e d) wollastonita.

quartzo também interferem na sua friabilidade. Sua morfologia é nitidamente irregular, com arestas bem definidas.

A wollastonita, devido ao seu hábito acicular e por já ser fornecida numa faixa granulométrica bem menor, apresenta pouca redução granulométrica.

3.4. Caracterização física e térmica

Densidade real: a densidade real das matérias-primas fundentes, medida via picnometria, é apresentada na Tabela 7.

Análises térmicas: a Figura 14 apresenta o comportamento dos fundentes investigados quanto à perda de massa e ao balanço energético quando submetidos a aquecimento.

O feldspato alcalino apresenta uma baixa perda de massa relativamente constante durante o aquecimento. Não se evidencia

nenhum pico que caracteriza uma transformação de fases, apenas uma banda de oxidação em torno de 800 °C.

A albita apresenta um pico endotérmico em torno de 100 °C, proveniente da desidratação, acarretando em uma perda de massa de 0,4%. Posteriormente, ocorre um pequeno pico à 570 °C na temperatura de transformação do quartzo (α - β). Observa-se também uma pequena perda de massa (0,8%) ao longo da faixa de temperatura que vai de 150 a 650 °C, correspondendo à volatilização de compostos orgânicos. Já a 920 °C, constata-se uma pequena perda de massa, que acompanhado por uma pequena deflexão da curva da DTA, sugere a dissociação de um composto.

O termograma apresentado pelo espodumênio não registra nenhuma perda de massa. Observa-se apenas um pequeno pico a 565 °C, marcando a transformação do quartzo e um a 1.100 °C, marcando a nucleação de uma nova fase.

As curvas ATG e ATD da wollastonita mostram, respectivamente, uma perda de 2,5% de massa à temperatura de 700 °C, associada a um pico endotérmico que caracterizam a dissociação do carbonato de cálcio, evidenciando a presença, neste percentual, de calcita na matéria-prima.

Análise termodilatométrica: a Figura 15 apresenta a curva da dilatação térmica de cada uma dos fundentes investigados, obtida durante o resfriamento, a fim de não ocorrer interferências de retração linear de queima no cálculo dos valores dos coeficientes de dilatação.

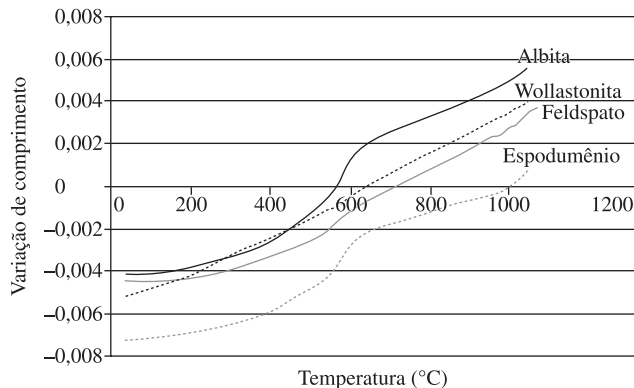


Figura 15. Análise termodilatométrica dos fundentes investigados.

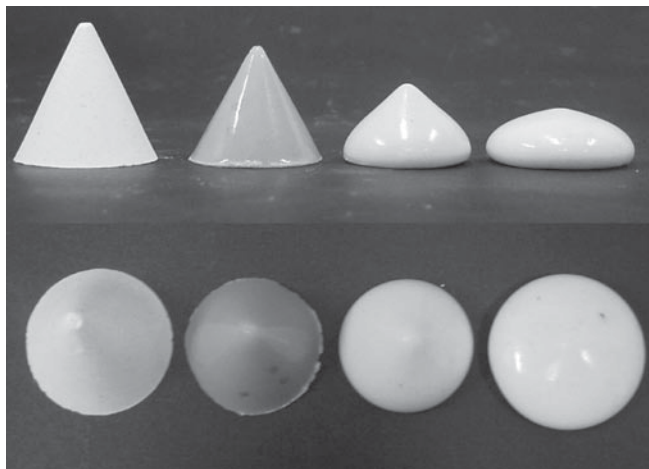


Figura 16. Fotografia lateral e de topo dos cones de fusão dos fundentes. Da esquerda para a direita: wollastonita, feldspato, albita e espodumênio.

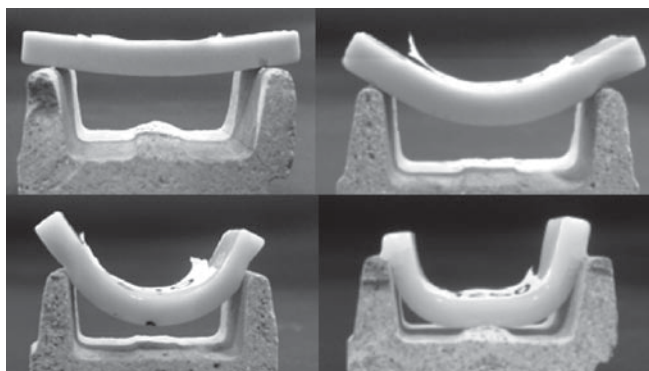


Figura 17. Comportamento piropástico do feldspato nas temperaturas de queima: 1200, 1220, 1240 e 1260 °C.

Observa-se que o comportamento da wollastonita mostra-se retilíneo, enquanto que a albita e o espodumênio apresentam a curva de transformação do quartzo em temperatura próxima a 570 °C. Já o feldspato apresenta menor intensidade da curva, em virtude da boa redução no teor de quartzo proporcionado pelo processo de beneficiamento ao qual foi submetido. A Tabela 8 apresenta os valores dos coeficientes de dilatação térmica dos fundentes investigados, calculados em função da inclinação média das curvas termodilatométricas, entre 25 e 1.100 °C.

Apesar da transformação do quartzo, a albita apresentou o menor coeficiente dilatométrico, o que possibilitaria maior aplicabilidade em formulações com matérias-primas com baixos coeficientes de dilatação térmica. Já o feldspato e o espodumênio apresentam maior compatibilidade em formulações com matérias-primas que apresentem coeficientes maiores. A wollastonita propiciaria rápido resfriamento na queima, sem tensionamentos na microestrutura, pois não sofre transformações de fases.

Cones de fusão: os cones de fusão dos fundentes proporcionam uma visão preliminar de propriedades com grau de fusibilidade, escorrimento relativo à viscosidade do líquido formado, cor de queima, tipo de porosidade formada. Comparativamente, o método permite identificar o potencial de aproveitamento do fundente em uma massa cerâmica. A Figura 16 apresenta fotografias (lateral e de topo) dos cones de fusão após ensaio. A albita e espodumênio mostraram alta fluidez na fase líquida enquanto que o feldspato e a wollastonita apresentaram baixíssima deformação.

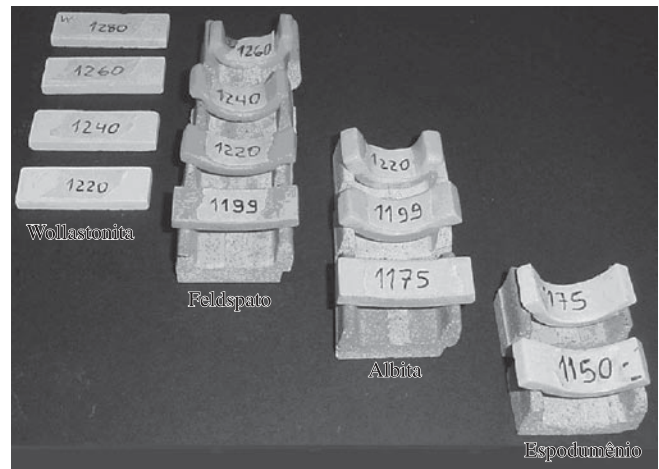


Figura 18. Comportamento piropástico dos fundentes nas temperaturas de queima: 1150 a 1280 °C.

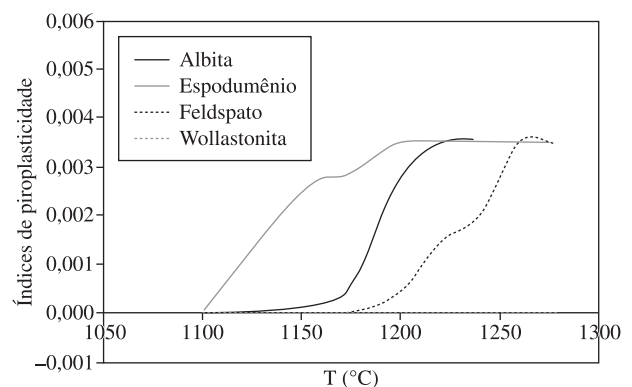


Figura 19. Curvas de piroplasticidade dos fundentes investigados.

Avaliação da piroplasticidade: os ensaios de piroplasticidade permitem prever possíveis excessos de fase vítrea ou exagerada viscosidade em massas cerâmicas em função da temperatura de queima. Pode-se, então, aferir a quantidade de fundentes ideal para cada massa formulada. Nos ensaios com matérias-primas puras, pode-se verificar a temperatura inicial de amolecimento e conseqüentemente o início da formação da fase líquida.

Os fundentes foram submetidos aos ensaios de piroplasticidade, conforme Figuras 17 e 18, onde pode-se avaliar a faixa de temperatura de atuação da albita, do espodumênio e do feldspato. A wollastonita não demonstrou comportamento piropástico, por ser refratária a esta temperatura.

Através do cálculo da deformação dos diferentes fundentes nas diferentes temperaturas, pode-se obter o gráfico comparativo apresentado na Figura 19.

4. Conclusões

O feldspato alcalino investigado apresentou um alto teor de potássio, elevada pureza e cristalização. Macroscopicamente é holocristalino com fenocristais avermelhados de feldspato alcalino e matriz cinza esverdeada. Microscopicamente, a rocha é composta por plagioclásio, ortoclásio e quartzo. Sua classificação petrográfica é de monzogranito. Sua moabilidade é bastante elevada devido à presença dos planos de clivagem. Apresentou baixa perda de massa, relativamente constante, durante o aquecimento, com elevada dilatação térmica. O feldspato promove a formação de uma fase líquida de alta viscosidade, constatada por uma baixa deformação do cone de fusão.

A albita investigada é constituída por plagioclásio e quartzo, com elevado teor de sódio. Sua classificação petrográfica é de tonalito. Apresentou elevada eficiência de moagem devido à presença de planos de clivagem, similar ao feldspato. No aquecimento, foi constatado um pico em 100 °C devido a desidratação, em 570 °C a transformação do quartzo (α - β) e a volatilização de compostos orgânicos entre 150 e 650 °C. Apresentou o menor coeficiente dilatométrico e a segunda maior fundência entre as matérias-primas investigadas.

O espodumênio, com alto teor de lítio, mineralogicamente é constituído por plagioclásio, ortoclásio e quartzo. Sua classificação petrográfica é de lepidolita, espodumênio e monzogranito. Mostrou-se de fácil moabilidade. No aquecimento, não registrou nenhuma perda de massa, apenas um pequeno pico a 565 °C, marcando a transformação do quartzo e um a 1100 °C, associado à nucleação de uma nova fase. Apresentou um elevado coeficiente de dilatação térmica. Por ser mais piropástico que os demais fundentes deve propiciar às formulações cerâmicas sinterização a temperaturas mais baixas.

A wollastonita é constituída por microcristais de hábito acicular. Sua moabilidade é a menor dos fundentes investigados.

Durante o aquecimento observou-se uma perda de 2,5% de massa à 700 °C devido à dissociação do carbonato de cálcio. Quanto à termodilatometria, apresentou um comportamento retilíneo, o que permitiria maiores taxas de resfriamento na queima (isenta de tensões térmicas, por transformações de fases). A wollastonita apresentou a menor fundência entre as matérias-primas investigadas.

Referências

1. RYAN, W. **Properties of ceramic raw materials**. 2 ed. Inglaterra: Pergamon Press, 1978. p. 78-80.
2. FRABBI, B.; FIORI, C.; RAVAGLIOLI, A. **A materie prime ceramiche**. Faenza: Faenza Editrice, 1989.
3. MUSSOLIN, S. M.; DONEDA, C. Defect characterization of raw material phonolite used in gres ceramic bodies. **International Ceramic Journal**, v. 4, p. 11-20, 1997.
4. RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-36, 2002.
5. RAVAGLI, M.; FIORI, C. The use of microgranites in the porcelain stoneware tile production. **Cerâmica Informação**, v. 330, p. 538-546, 1993.
6. SHEIBE, L. F. **Geologia e Petrologia do Distrito Alcalino de Lages, SC**. São Paulo, 1986. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo - USP.
7. WILLIAMSON, W. O. **Feldspathic or Feldspathoidal fluxes and their beneficiation**. Alemanha: Handbook of Ceramics, 1980. (Ceramic Monograph 1, 2, 3).
8. DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals**. 1 ed. London: Longman Scientific & Technical, 1966. 689 p.
9. BETEJTIN, A. **Curso de mineralogia**. Moscou: Editorial MIR, 1977. p. 634-636.
10. BINDI, R. El empleo de las rocas feldespáticas en la fabricación de los empastes cerámicos. **Cerámica Información**, 1987.
11. COELHO, J. M.; SUSLICK, S. B.; SOUZA, M. C. A. F. Uma abordagem sobre a indústria de Feldspato no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 1, p. 37-42, 2000.
12. HLAVÁČ, J. **The technology of glass and ceramics: an introduction**. Tchecoslováquia: Institute of Chemical Technology, 1987.
13. SINGH, V. K. **Key ceramic materials**. India: Banaras Hindu University, 2003. (Department of Ceramic Engineering).
14. MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M.; HANUSKOVA, M. Efeito da adição de Wollastonita no processo de consolidação de massas cerâmicas para gres porcelanato. **Cerâmica e Informação**, n. 11, 2000.
15. EBERT, H. **Museu de Mineralogia Departamento de Petrologia e Metalogenia**. Rio Claro: UNESP, 2003. Disponível em: <<http://ns.rc.unesp.br/museudpm/banco/index.html>>.
16. KONTA, J. Properties of ceramic raw materials. In: GARDEIK, H. O.; SCHOLZ, R. **Ceramics Monographs: a handbook of ceramics**. Freiburg: Verlag Schmidt GmbH, 1981. (cap. 13).