

AVALIAÇÃO DO FUNDENTE DESCOLORANTE EM ARGILAS CONTENDO HEMATITA E DIFERENTES ARGILOMINERAIS

E. M. Silva Junior (1), T. Lusa (1), T. M. Silva (1), M.R. Morelli (2), B.B. Medeiros (1),
G.R. dos Santos (1),

(1) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, DAMEC

Via do Conhecimento, km 1, CEP 85503-390 - Pato Branco - PR - Brasil

(2) Universidade Federal de São Carlos, DEMa – PPGCEM

Rodovia Washington Luis, km 235, CEP 13565-905, São Carlos – SP - Brasil;

e-mail: geocrisr@utfpr.edu.com, morelli@power.ufscar.br

RESUMO

Estudos anteriores mostraram que a adição de um fundente sintético em uma argila constituída da fase mineralógica predominante ilita, com presença de óxido de ferro na forma cristalina hematita, promove a mudança de cor de queima dos produtos, tornando a coloração vermelha em clara. Este fundente sintético é obtido por fusão de óxidos e carbonatos, seguido de resfriamento brusco, sendo uma fase vítrea da família dos silicatos. Dessa forma, o objetivo do projeto é avaliar a eficiência do fundente sintético como agente modificador de cor em argilas que contenha elevados teores de óxidos de ferro (hematita) e de diferentes constituições de argilominerais. Foram realizadas análises visuais da cor após queima e difração de raios X (DRX). Os resultados mostram que a atuação do fundente sintético como agente modificador na cor de queima depende da fase cristalina precursora do elemento ferro (hematita ou goetita) e também dos argilominerais presente nas argilas.

Palavras-chave: fundente sintético, hematita, cor de queima, sinterização, argilominerais.

INTRODUÇÃO

As indústrias de revestimentos cerâmicos do Brasil estão entre as protagonistas no mercado mundial de revestimento cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo, competindo com países como China, Índia, Espanha e Indonésia⁽¹⁾.

A tipologia de maior consumo no mercado nacional são os revestimentos cerâmicos fabricados por “via seca”, com destaque ao Polo de Santa Gertrudes-SP, onde as indústrias utilizam apenas argilas de queima vermelha, provenientes da Formação Corumbataí^(2,3). No entanto, a tipologia que mais cresce mundialmente e com reflexos na indústria brasileira, é o porcelanato, que são massas porcelânicas com aspectos similares ao da cerâmica branca, incluindo o baixo teor de óxidos cromóforos⁽²⁾.

As massas porcelânicas empregadas no grupo da cerâmica branca se baseiam em um sistema triaxial, onde nos vértices do triângulo estão os componentes que formam o produto (materiais refratários), os que permitem a conformabilidade (materiais plásticos) e os que promovem a densificação após a queima pela formação da fase vítrea (materiais fundentes)^(4,5).

Em geral, os materiais refratários são o quartzo e a alumina; os materiais plásticos são as argilas plásticas de queima branca e caulins; e os fundentes são os feldspatos, nefelinas, granitos, filitos, rochas feldspáticas e carbonatos. Todas as matérias-primas envolvidas devem possuir baixos teores de óxidos cromóforos, tais como os óxidos de ferro e titânio, para conferir a cor de queima branca dos produtos^(3,4).

Culturalmente, a cor de queima nos produtos cerâmicos é um fator determinante na escolha do consumidor, na qual os produtos de cerâmica branca são mais nobres que os de cor de queima vermelha, e conseqüentemente possuem maior valor agregado.

Embora o Brasil possua abundância em minerais naturais, existe ainda uma enorme deficiência de suprimento qualificado de matérias-primas. Além disso, a maior parte das jazidas brasileiras possui o ferro como componente, exigindo vários processos para sua eliminação.

As argilas de queima vermelha possuem ampla distribuição geográfica no Brasil, enquanto que as jazidas de argilas plásticas brancas não são comuns, sendo raros os depósitos de *ball clay*, devido ao seu tipo de formação geológica. Dessa forma, os depósitos explorados no Brasil são apenas de São Simão (SP), do Alto Tietê (SP), Tijucas do Sul (PR), Guarda-Mór (MG) e Ipojuca (PE). Os principais depósitos de argilas plásticas brancas no mundo concentram-se em países do hemisfério norte, tais como Alemanha, China, Indonésia, entre outros⁽⁶⁾.

No caso dos feldspatos, existe uma grande variação nos minérios disponíveis no mercado, em termos de qualidade e preços. Porém, minérios com baixos teores de ferro, altos teores de álcalis e bom controle de qualidade constituem a minoria⁽⁷⁾. O crescimento no consumo de feldspato no mundo está dominado pelas indústrias de revestimento cerâmico, principalmente pela fabricação de porcelanatos⁽⁷⁻⁹⁾.

Ambas as matérias-primas, argilas plásticas e feldspatos, são usadas em grandes proporções na composição das massas de porcelanatos, e com a expansão do setor cerâmico é necessária a busca constante por materiais alternativos que possam auxiliar como substitutos parciais desses minerais, sem modificar as características técnicas e estéticas dos produtos.

Diante desse cenário, o trabalho propõe um fundente sintético, que é constituído de uma fase vítrea da família dos silicatos, obtido por fusão/solidificação de óxidos e carbonatos, e que influencia a coloração da massa cerâmica, modificando a cor de queima de vermelha para clara, quando adicionado em composições contendo argilas com elevado teor de óxido de ferro. Esse fato ocorre devido a formação de um novo composto cristalino, da família dos clinopiroxênios, que é formado durante o processo de sinterização⁽¹⁰⁾. Este produto encontra-se patenteado junto a FAI-UFSCar⁽¹¹⁾.

Com isso, o trabalho visa verificar se o fundente sintético atua como agente modificador de cor de queima independente da constituição mineralógica das argilas e da fonte de ferro. Além disso, por meio da técnica de difração de raios X (DRX), pretende identificar as fases presentes, confrontando-as com resultados obtidos em trabalhos anteriores^(10,11).

Para esse estudo serão propostas diferentes formulações contendo o fundente sintético e argilas e/ou massas que contêm elevados teores de ferro (óxidos ou

hidróxidos) e diferentes composições mineralógicas (caulinita, ilita, montmorilonita, entre outras), que são utilizadas pelas indústrias cerâmicas de diversas regiões do Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra o fluxograma esquemático para desenvolvimento do projeto.

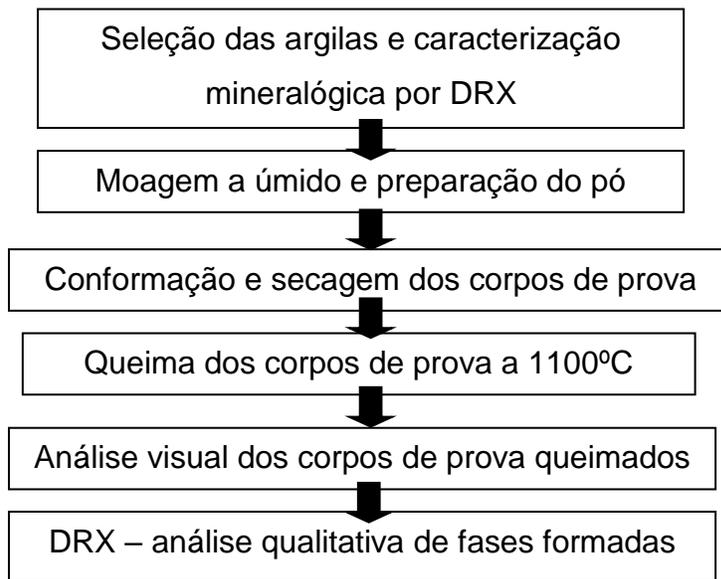


Figura 1 – Fluxograma esquemático do desenvolvimento do projeto.

Primeiramente foi feita uma busca das argilas e suas respectivas características no banco de dados do grupo de pesquisa Laboratório de Formulação e Síntese Cerâmica (LAFSCer) da UFSCar e do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMS e em trabalhos realizados de outros grupos de pesquisas do Brasil, visando obter as matérias-primas com variadas composições mineralógicas.

Dessa forma, foram buscadas argilas das famílias das caulinitas, ilitas, montmorilonitas e vermiculitas, com elevado teor de ferro, preferencialmente, na forma cristalina hematita.

Desse modo, foram selecionadas três argilas do estado do Mato Grosso do Sul, denominadas de: Santa Maria Alta (MA), Terenos (TE) e Rio Verde de Mato Grosso (RV); e uma argila do estado do Sergipe, nomeada de Sergipe (SE); todas com o

objetivo de serem comparadas com os resultados obtidos anteriormente com a argila de Santa Gertrudes (SG). Essas argilas são matérias-primas que vem sendo usadas e/ou pesquisada por indústrias cerâmicas de cada localidade.

A partir dessa seleção, as argilas “*in natura*” foram caracterizadas quanto as suas composições mineralógicas por difração de raios X (DRX), com o objetivo de certificar os seus minerais presentes. Para realização do ensaio, as amostras foram cominuidas em almofariz a fim de obter pós com granulometria de 150 µm, e então foram submetidos à análise das fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX).

Após essa seleção, foi feita uma mistura entre o fundente descolorante (Fx) e as argilas selecionadas, sempre nas mesmas proporções: 45% em peso de fundente sintético e 55% em peso de argila. A Tabela 1 mostra a combinação das formulações com seus respectivos códigos.

Tabela 1 – Formulações entre o fundente descolorante e as argilas selecionadas (% em massa).

Formulações	Fundente Descolorante	Santa Gertrudes	Santa Maria Alta	Terenos	Rio Verde de Mato Grosso	Sergipe
SG		100				
FxSG	45	55				
MA			100			
FxMA	45		55			
TE				100		
FxTE	45			55		
RV					100	
FxRV	45				55	
SE						100
FxSE	45					55

A fim de garantir maior homogeneidade e intimidade de mistura, essas composições passaram pela moagem a úmido, em jarro e bolas de alumina e em moinho rotacional do tipo “periquito”, com adição de 55% em peso de água e 0,9% em peso de silicato de sódio (defloculante) sobre a composição total. As suspensões obtidas por este processo seguiram para secagem em estufa elétrica a 110°C.

As formulações secas e as argilas “*in natura*” foram desagregadas e cominuidas até passagem completa do pó em peneira de abertura de 300 µm. O pó obtido foi umidificado, com aproximadamente 15% em peso de água até atingir o estado plástico.

Com a massa plástica, foram preparados os corpos de prova conformados a mão em molde metálico (formato de cone).

Esses corpos de prova foram submetidos a secagem em estufa elétrica a 110°C por 24 horas. As amostras secas foram submetidas a queima a temperatura de 1100°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min, patamar de 5 minutos na temperatura final e resfriamento natural. Essa curva de queima teve por objetivo garantir o tempo necessário para que todas as possíveis reações entre o fundente e as argilas acontecessem.

Dos corpos de prova obtidos após a queima, de cada argila com e sem fundente descolorante, foram preparadas amostras para o ensaio de difração de raios X (DRX), realizando moagem em almofariz a fim de obter pós com granulometria de 150 µm.

Após o ensaio de difração de raios X (DRX) foi realizada à análise das fases cristalinas formadas durante o processo de queima.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fases cristalinas presentes na argila de Santa Gertrudes (SG) são: quartzo, ortoclásio, albita, hematita, ilita e calcita. Essas fases representam a composição mineralógica típica dessa formação geológica, que são folhelhos compostos predominantemente pelos argilominerais ilita e montomorilonita, conferindo a plasticidade da massa, e também apresentam elevados teores de álcalis presentes das fases albita e ortoclásio, proporcionando a fusibilidade da massa na etapa da queima. Por esse motivo, essa matéria-prima é amplamente utilizada na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados do tipo BIIb⁽¹²⁾. Uma vez que o fundente sintético atua como agente descolorante nessa argila, a ação do fundente foi amplamente estudada com o objetivo de se buscar a aplicação da formulação para a fabricação de revestimentos cerâmicos de cor de queima clara^(10,11).

Com o mesmo intuito, argilas do estado do Mato Grosso do Sul: Santa Maria Alta (MA), Santa Maria Baixa (MB), Terenos (TE) e Rio Verde de Mato Grosso (RV); e a argila do estado do Sergipe (SE); foram submetidas as mesmas condições de ensaios da argila de Santa Gertrudes (SG) a fim de verificar a atuação do fundente sintético como agente descolorante nessas argilas.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X das argilas “*in natura*” selecionadas. E na Tabela 2 são apresentados os argilominerais e minerais de ferro presentes nas argilas selecionadas para as formulações com o fundente descolorante (Fx) e o resultado obtido após a queima a 1100°C.

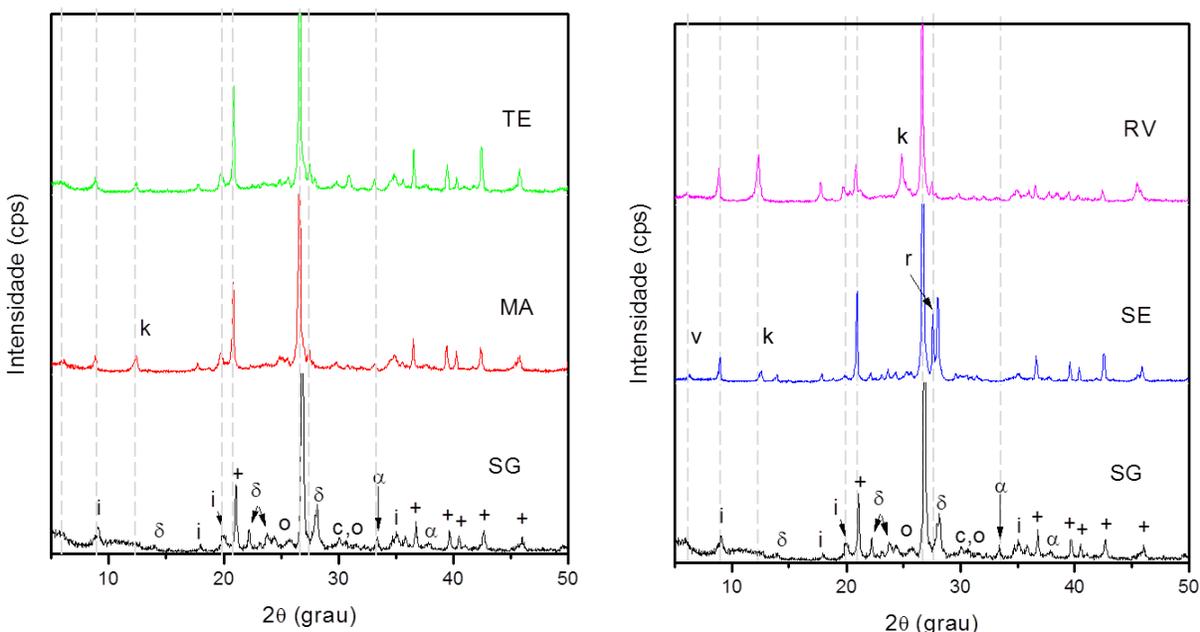


Figura 2 - Difratograma de raios X das argilas “*in natura*” selecionadas: Santa Maria Alta (MA), Terenos (TE), Rio Verde de Mato Grosso (RV), Sergipe (SE), e a argila de Santa Gertrudes (SG) com o objetivo de comparar as fases mineralógicas presentes. **Legenda:** + - quartzo (JCPDS 46-1045); k – caulinita (JCPDS 14-0164); i – Ilita (JCPDS 43-0685); muscovita (JCDS 80-0743); v – vermiculita (JCPDS 16-0613); o – ortoclásio (JCPDS 31-0966); δ – albita (JCPDS 09-0466); c – calcita (JCPDS 05-0586); α – hematita (JCPDS 33-0664); r – rutilo (JCPDS 21-1276).

Tabela 2– Argilominerais e minerais de ferro presentes nas argilas selecionadas.

NOME	ARGILOMINERAL	FONTE DE FERRO	REAGE OU NÃO REAGE COM O FUNDENTE
Santa Gertrudes (SG)	Ilita	Hematita	Sim
Santa Maria Alta (MA)	Caulinita, Ilita, Vermiculita	Hematita	Sim
Terenos (TE)	Ilita, Caulinita e Vermiculita	Hematita	Sim
Sergipe (SE)	Vermiculita, Ilita – Muscovite, Caulinita	Hematita	Sim
Rio Verde de Mato Grosso (RV)	Caulinita, Ilita, Vermiculita	Hematita	Não

Conforme dados apresentados na Figura 2 e Tabela 2, as argilas selecionadas se diferem muito da argila de Santa Gertrudes quanto à formação mineralógica. Todas elas também apresentam o argilomineral de fase cristalina ilita, no entanto, o argilomineral caulinita está presente em todas as argilas selecionadas, e em maior proporção na argila Rio Verde de Mato Grosso (RV).

Também é importante destacar que nas argilas Sergipe (SE) e Rio Verde de Mato Grosso (RV) foi possível identificar o rutilo (TiO_2), que se caracteriza por ser outro componente cromóforo nas matérias primas além da hematita. Ainda no caso dessas argilas, a fase cristalina muscovita se sobrepõem a fase ilita, sendo essa fase com composição química $\text{Al}_{10}\text{FeH}_8\text{K}_4\text{MgNa}_{0.28}\text{O}_{48}\text{Si}_{13}\text{Ti}_{0.08}$ para a argila Sergipe (SE) e $\text{Al}_{2.9}\text{Fe}_{0.04}\text{H}_2\text{K}_{0.86}\text{Mg}_{0.06}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{12}\text{Si}_3$ para a Rio Verde de Mato Grosso (RV).

A Figura 3 mostra a imagem digital dos corpos de prova das formulações entre o fundente descolorante e as argilas selecionadas, antes e após a queima a 1100°C .

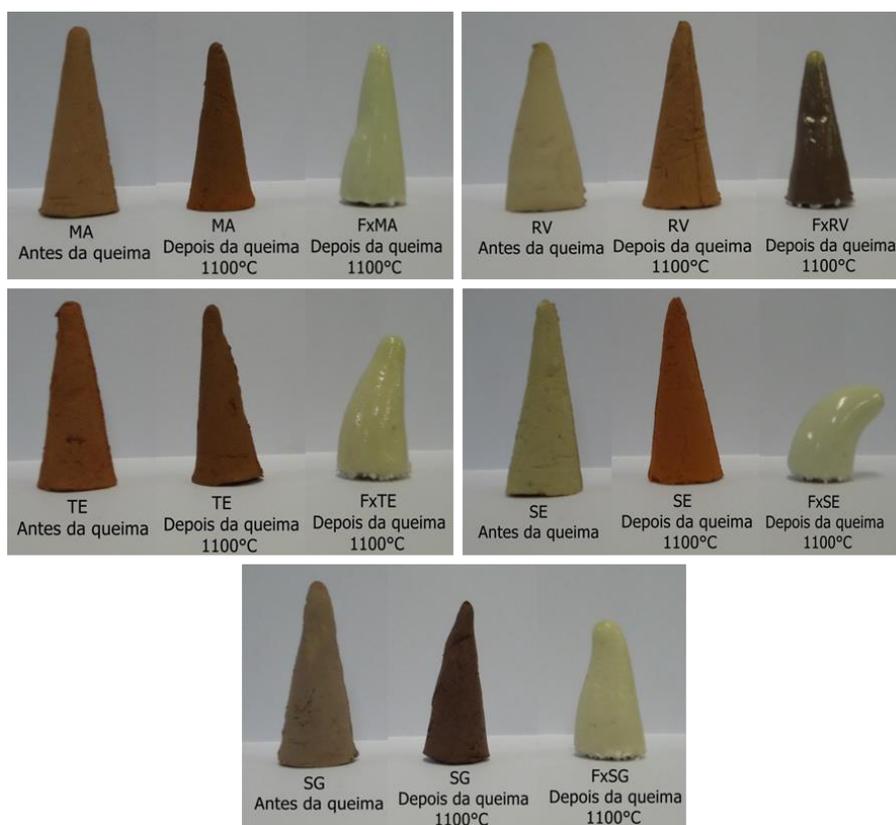


Figura 3 - Corpos de prova das formulações entre o fundente descolorante e as argilas selecionadas, antes e após a queima a 1100°C . Cone com 1,5 cm de diâmetro e 3,5 cm de altura.

De acordo com a pesquisa anteriormente realizada, o íon ferro presente nas composições analisadas vem da composição mineralógica da argila de Santa Gertrudes, e se apresenta apenas na forma de hematita^(10,11).

Após a queima da argila de Santa Gertrudes, a maior parte do ferro ainda se encontra na forma cristalina hematita. Por outro lado, uma parcela dos átomos de ferro tem estados de oxidação Fe^{3+} , e está inserido em uma fase cristalina do tipo espinélio, nos sítios tetraédricos ($IVFe^{3+}$) e octaédricos ($VIFe^{3+}$)^(10,11).

Quando o fundente sintético é adicionado na argila de Santa Gertrudes, parte do elemento ferro identificado nos espectros se encontra presente na forma de hematita. Porém, também são identificados os estados de oxidação Fe^{3+} e Fe^{2+} , ambos constituindo a fase cristalina do tipo diopsídio, sendo que os íons Fe^{2+} ocupam os sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos^(10,11).

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios X das argilas selecionadas após a queima a 1100°C. E a Figura 5 mostra os resultados obtidos das formulações obtidas entre as argilas e o fundente descolorante, após a queima a 1100°C.

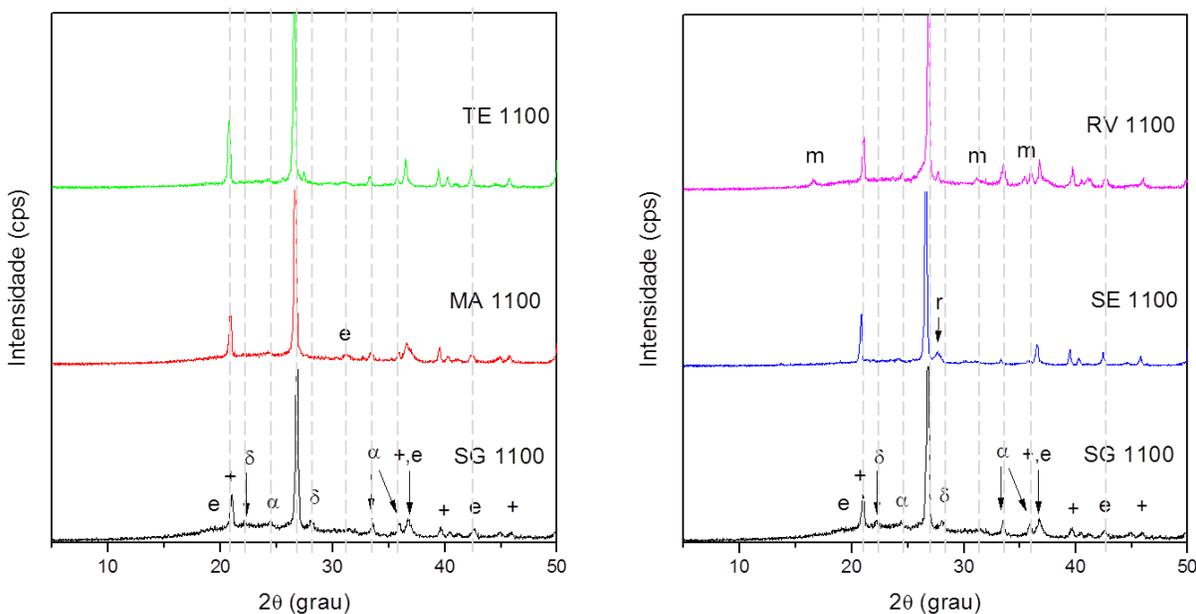


Figura 4 - Difratograma de raios X das argilas após a queima a 1100°C: Santa Maria Alta (MA), Terenos (TE), Rio Verde de Mato Grosso (RV), Sergipe (SE), e a argila de Santa Gertrudes (SG) com o objetivo de comparar as fases mineralógicas presentes. **Legenda:** + - quartzo (JCPDS 46-1045); o – ortoclásio (JCPDS 31-0966); δ – albita (JCPDS 09-0466); α – hematita (JCPDS 33-0664); r – rutilo (JCPDS 21-1276); m - mulita (JCPDS 06-0259); espinélio (JCPDS 21-0540).

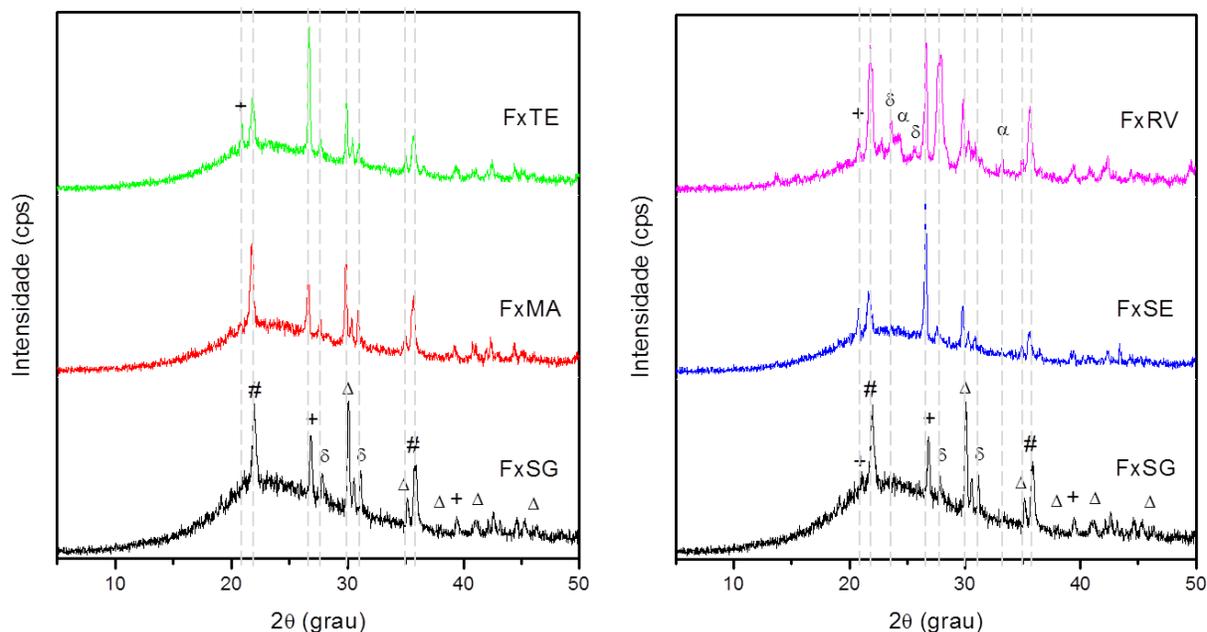


Figura 5 - Difratoograma de raios X das composições entre as argilas selecionadas e o Fundente Descolorante (Fx) após a queima a 1100°C: Santa Maria Alta (FxMA), Terenos (FxTE), Rio Verde de Mato Grosso (FxRV), Sergipe (FxSE), e a argila de Santa Gertrudes (FxSG) com o objetivo de comparar as fases mineralógicas presentes. **Legenda:** + - quartzo (JCPDS 46-1045); δ - albita (JCPDS 09-0466); α - hematita (JCPDS 33-0664); # - cristobalita (JCPDS 39-1425); Δ - diopsídio (JCPDS 80-1863).

Dos resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 pode se observar que argilas Terenos (TE), Santa Maria Alta (MA) e Sergipe (SE), apresentaram as mesmas estruturas cristalinas após a queima a 1100°C. O mesmo comportamento das fases formadas após a queima, também se observou nas formulações contendo essas argilas e o fundente sintético, o que explica o efeito descolorante do fundente na análise visual dos corpos de prova (Figura 3).

Por outro lado, a argila Rio Verde de Mato Grosso (RV), por apresentar elevada quantidade do argilomineral caulinita, após a queima a 1100°C, formou a estrutura espinélio mulita. Na formulação com o fundente descolorante (FxRV), essa amostra apresentou como fase formada a estrutura cristalina hematita e elevada proporção de albita em relação ao diopsídio. Isso pode ser o motivo pela qual a amostra FxRV não apresentou cor de queima clara após a queima.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas argilas que continham como fonte de ferro na forma hematita, considerando os argilominerais contidos em cada uma das argilas. A argila de Santa Gertrudes foi utilizada como modelo no estudo, por ser um sistema de fases cristalinas conhecidas devido à pesquisas anteriores.

Com base no exposto acima, pode-se dizer que a atuação do fundente sintético como agente modificador na cor de queima depende da fase cristalina precursora do elemento ferro (hematita) e também dos argilominerais presente nas argilas. Nos casos em que se observa a fase cristalina hematita como fonte de ferro, a ação do fundente é observada onde a illita é argilomineral predominante na argila.

No entanto, quando o argilomineral caulinita é predominante, o fundente sintético não atua como agente descolorante, como é o caso da argila Rio Verde de Mato Grosso/MS. Nessa amostra, pode ser constatado que apesar de ocorrer a formação das fases cristalinas da família dos clinopiroxênios (diopídio) e albita em maior proporção, após a queima a 1100°C. Além disso, a fase hematita (fonte de ferro) ainda é observada mesmo após a adição do fundente sintético.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Mecânica (DAMEC) – UTFPR – Campus Pato Branco e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ANFACER. **Números do setor**. Disponível em:<www.anfacer.org.br> Acesso em: 07 de set. de 2016.
2. JUNIOR, M.C.; et al. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, **15**(3): p. 7-18, 2010.
3. MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M.C. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, **6**(2): p. 28-39, 2001.
4. BONETTI, A.N.; et al. Desenvolvimento de porcelana quartzosa para isoladores elétricos de alta tensão. **Exacta**, **7**(2): p. 187-194, 2009.

5. CASSANI, P. Da porcelana ao porcelanato. **Cerâmica Informação**, (61): p. 54-55, 2008.
6. MOTTA, J.F.M.; et al. As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, 9(2): p. 33-46, 2004.
7. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Perfil do Feldspato. **Relatório Técnico**, 45, 2009.
8. JUNIOR, M.C.; et al. A Indústria de Coloríficos no Brasil: Situação Atual e Perspectivas Futuras. **Cerâmica Industrial**, 15(1): p. 13-18, 2010.
9. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Perfil de Coloríficos. **Relatório Técnico**, 70, 2009.
10. SANTOS, G. R. **Influência da adição de um fundente sintético no mecanismo de coloração final de revestimentos cerâmicos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. São Carlos-SP. p. 135, 2011.
11. SANTOS, G. R., et al. Composições de vidro soda-cal com massas cerâmicas vermelhas, processo de obtenção de artefatos cerâmicos, artefatos cerâmicos assim obtidos e uso dos mesmos. **INPI. PI1102416-0**. Data do pedido de depósito 10/05/2011.
12. ROVERI, C.D. **Petrologia Aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro – SP) e Produtos Cerâmicos**. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Rio Claro. p. 205, 2010.

ABSTRACT

Previous studies have shown that the addition of a synthetic flux in a clay mineral constituted by illite phase in the presence of iron oxide with the hematite, promotes color change of the firing products, making the reddish color firing into whiteness. This flow is constituted of a vitreous phase of the silicates family obtained by fusion/solidification of oxides and carbonates. Thus, the objective of this work was that of studying the interaction of the iron element in the final color mechanism of the different types of mineral crystal phase of the clays. In order to study the phenomenon, we obtained different compositions between the select clays and the synthetic flow, and characterization using X-ray diffraction (XRD) and visual analysis. The results showed that the action of the synthetic flow as a modifying agent for color depends on the mineral crystal phase of the clays. The color firing modification does not occur in the clays content high levels of kaolinite mineral phase.

Key-words: synthetic flow, whiteness, ceramic materials.