

CAPÍTULO 32

Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento

Mônica Calixto de Andrade¹

João Alves Sampaio²

Adão Benvindo da Luz³

Alberto Buoso⁴

1. INTRODUÇÃO

Um grande número de minerais e rochas faz parte do grupo de insumos minerais usados na indústria cerâmica e compreende os materiais argilosos, os não-argilosos e os especiais. Neste trabalho serão focalizados apenas os dois primeiros, especialmente, aqueles de origem mineral aplicados aos produtos da cerâmica de revestimento, isto é, pisos e azulejos.

A arte cerâmica consiste na conversão das matérias-primas em objetos duráveis, mediante o emprego de processos térmicos. Os produtos cerâmicos diferem de outros materiais (metais, plásticos, produtos de madeira, têxteis, entre outros) pelo seu processo térmico de fabricação e por suas propriedades individuais. A composição mineralógica e, ainda, os arranjos dos elementos no interior das matérias-primas cerâmicas controlam o processo de fabricação e a natureza dos produtos sobrevivendo destes insumos. Por exemplo, a segregação de elementos refratários ou não, em diferentes minerais, desloca a faixa operacional da temperatura de queima.

Ainda que parcialmente, tais circunstâncias respondem pela obtenção de produtos duráveis em temperaturas bem abaixo daquelas nas quais a massa total deforma por fusão. Em contrapartida, misturas cerâmicas com maior conteúdo de minerais refratários requerem temperaturas mais elevadas para atingir a queima ideal. A natureza do produto também é fortemente influenciada pela variação de fase, pelas perdas de hidroxilas e pela fusão seletiva de componentes da mistura durante a queima.

¹Eng^a Química/UF RJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UF RJ, Professora do IPRJ/UF RJ.

²Eng^o de Minas/UF PE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UF RJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

³Eng^o de Minas/UF PE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

⁴Eng^o de Materiais/UFSCAR, M.Sc. em Engenharia de Materiais/UFSCAR.

Há no Brasil uma variedade imensa de jazidas de minerais e rochas que podem, prontamente, ser utilizados na indústria cerâmica. Todavia, o acesso à tecnologia para melhor aproveitamento destes bens minerais está restrito a poucos grupos. De fato, muitas jazidas pequenas são exploradas por pequenas mineradoras, que não têm acesso à tecnologia disponível. Essa situação conduz à prática da exploração dos pequenos jazimentos sem o uso da tecnologia adequada, o que compromete, de forma significativa, a sua vida útil. Além disso, tais procedimentos resultam no fornecimento de uma matéria-prima sem uniformidade nos pré-requisitos exigidos pela indústria cerâmica, ou seja, sem o devido índice de competitividade.

Em termos de propriedades e aplicações, há muitas variedades entre as substâncias minerais cerâmicas. Isso fica claro quando se leva em conta a multiplicidade dos produtos derivados das mesmas. As diferenças importantes desses materiais podem, em princípio, ser resumidas em termos de dois parâmetros: composição e microestrutura. Por composição, entende-se a química e a mineralógica dos componentes que fazem o produto final, incluindo-se aí as impurezas deliberadas e acidentais. Microestrutura diz respeito à estrutura cristalográfica de cada componente ou fase, em especial, o tamanho, a forma e a distribuição de cada fase, incluindo a porosidade ou vacância.

Os corpos cerâmicos são constituídos, essencialmente, de silicatos, aluminossilicatos de Ca, K e Na (argilas, quartzo e feldspato) e carbonatos de Ca e Mg (calcários e dolomitas), matérias-primas abundantes na crosta terrestre. Tradicionalmente se diz que a composição da massa cerâmica é triaxial, ou seja, é formada por argilas, quartzo e feldspato. Estas matérias-primas usadas para formar o biscoito têm características químicas, mineralógicas e comportamento de queima bem diferentes daqueles usados na construção civil. A presença de espécies químicas como nitratos, fosfatos, sulfatos e sulfetos em argilas é indesejável e pode impossibilitar a preparação do suporte cerâmico (Sanchez-Muñoz et al., 2002).

Segundo ainda estes mesmos autores, quando em pequenas quantidades, é desejável a existência de matérias orgânicas nas argilas usadas na preparação do corpo cerâmico. No entanto, quando isso ocorre a certo volume, pode ocasionar a redução do óxido de ferro durante a queima, gerando o que se conhece por “coração negro”, ou seja, a dilatação excessiva nas peças, com a formação de uma porosidade interna que diminui bastante as propriedades mecânicas. Nesse caso, argila com matéria orgânica em abundância limita o uso

da monoqueima (isto é, queima simultânea do suporte cerâmico e do recobrimento), podendo tornar necessária a biqueima. Neste último processo, faz-se primeiro a queima do suporte cerâmico e, em seguida, a queima do recobrimento. Os componentes triaxiais (argila, feldspato e quartzo), no processo de fabricação da cerâmica tradicional, têm a função de promover a plasticidade, a fundência, o controle da plasticidade e atuar de modo refratário.

Finalmente, um produto cerâmico pode ainda ser entendido como um sólido cristalino ou vítreo e, ainda, uma mistura dos dois. É cristalino quando os seus íons ou átomos estão ordenados segundo um arranjo, fila sobre fila, leito sobre leito, segundo longas distâncias, comparadas aos espaços interatômicos. Exemplos de cerâmicas cristalinas incluem muitos óxidos simples, entre outros: carbetos, nitretos, boratos, inclusive seus compostos binários e terciários. Um material vítreo possui os seus íons arranjados com a mesma regularidade. Tecnicamente, o vidro pode ser caracterizado como um líquido extremamente viscoso, metaestável e superesfriado; entretanto, na prática, comporta-se, na maioria dos casos, como um sólido à temperatura ambiente.

2. FORNECIMENTO DOS INSUMOS MINERAIS À INDÚSTRIA CERÂMICA

A indústria cerâmica responde por um consumo significativo de minerais e rochas. Na maioria dos casos, esses bens minerais são utilizados no estado natural; raros são aqueles resultantes de algum processo de concentração.

A fabricação dos produtos cerâmicos exige uniformidade no fornecimento da matéria-prima para a composição das misturas cerâmicas, notadamente aquelas relacionadas às especificações de cada insumo. Sabe-se que a adição de uma determinada matéria-prima à massa cerâmica pode alterar as reações que ocorrem durante a queima, modificando o comportamento da massa resultante deste processo, além das propriedades do produto final.

A homogeneidade na composição mineralógica de uma determinada matéria-prima varia muito e, por essa razão, o fornecedor terá que decidir entre a pureza total de uma única fase e a mistura de numerosas fases, todas em concentrações similares. Na prática, ocorre a coexistência entre vários tipos intermediários entre os dois extremos, já que os constituintes minerais da matéria-prima cerâmica exigem a disposição de múltiplas possibilidades, em harmonia com o mercado consumidor. Na maioria dos casos, quanto mais aleatória é a mistura, menor será o número de clientes potenciais. Dessa forma,

os minerais industriais ditos competitivos, ou melhor, uma mistura elaborada para um uso definido sempre terá, à sua disposição, maior parcela de mercado.

Dessa forma, constata-se a necessidade de assegurar características específicas e uniformes ao produto final, tais como cor, propriedades mecânicas e químicas, até mesmo as facilidades operacionais aos processos de fabricação.

A uniformidade dessas propriedades, na matéria-prima de origem mineral, exige fornecimento de qualificado e com regularidade. Para isso, prescreve-se a demanda de recursos, afora o uso adequado de tecnologia. Tal processo ainda requer a participação efetiva de pessoal técnico especializado, com reconhecido nível de qualificação. Assim, compete ao setor não somente buscar novos mercados, mas garantir a qualidade dos produtos que chegam até ele, zelando por todas as etapas do processo de exploração e beneficiamento da matéria-prima: caracterização da jazida, planejamento e lavra, beneficiamento, metodologia de preparação do produto final e expedição. Por esse caminho, torna-se possível aos fornecedores de matérias-primas:

- (i) agregar valor aos produtos minerais para a indústria cerâmica, certificando-lhes qualidade e uniformidade no fornecimento;
- (ii) obter estímulos na produção de minerais e rochas para o setor cerâmico brasileiro, em harmonia com os significativos avanços tecnológicos;
- (iii) impulsionar o crescimento do setor mineral, disponibilizando insumos competitivos, minerais e rochas, destinados à indústria cerâmica.

O conjunto dessas atividades inclui o universo da modernização do setor mineral, que começa na qualificação do pessoal técnico e no uso de tecnologia moderna. Com essa perspectiva, torna-se mais fácil atender às exigências ambientais, além de viabilizar o aproveitamento de jazidas consideradas antieconômicas, em vista do uso de tecnologias superadas.

3. MATERIAIS ARGILOSOS

Na indústria cerâmica, a nomenclatura das argilas utiliza termos que refletem os seus usos. A argila varia do claro ao escuro e pode, após a queima, apresentar coloração branca ou próxima a essa. Nesse caso, é adequada à fabricação de produtos da cerâmica branca. Adicionalmente, a cor resultante do processo de queima é função das impurezas contida no material; o óxido de ferro é, por exemplo, responsável pela coloração avermelhada.

Argila Plástica - Ball Clay

Uma propriedade comum às argilas é a coesão, atributo que lhes confere plasticidade, ou seja, capacidade de conformação e moldabilidade quando misturada (até 20% em peso) com água (Brown, 1995).

O termo argila plástica (ball clay) é originário da Inglaterra e designa uma argila de origem sedimentar com plasticidade muito elevada. Tais argilas são compostas essencialmente de caulinita, com variadas quantidades de impurezas e matéria orgânica. Há, contudo, dois tipos de caulinita: um com características plásticas e outro não. Os tipos não plásticos são usualmente oriundos de depósitos residuais, onde os argilominerais tendem a ser maiores e com cristalização mais desenvolvida (Brown, 1995). Os tipos plásticos geralmente são caulinitas sedimentares e montmorillonita (em quantidades variadas com outros minerais, responde pela plasticidade de vários tipos de argilas), cuja plasticidade está relacionada, entre outros, aos seguintes fatores:

- (i) baixo índice de cristalização e mais imperfeições estruturais;
- (ii) quantidade mais elevada de água adsorvida;
- (iii) granulometria muito fina com alta área de superfície;
- (iv) distorção no arranjo da estrutura em folhas (desbalanceamento das cargas negativas dos argilominerais, favorecendo a adsorção de cátions), devido às colisões entre partículas durante o transporte para o local de deposição.

Em geral, os principais fatores que tornam as argilas plásticas são:

- (i) granulometria muito fina, abaixo de 1,0 μm ;

- (ii) pequenas quantidades de montmorillonita, que promove as propriedades plásticas das argilas usadas nas massas cerâmicas;
- (iii) existência de matéria orgânica rica em ácido húmico.

A granulometria é o fator determinante na plasticidade das argilas. Assim, aquelas com granulometria muito fina possuem os índices de plasticidade mais elevados. Todavia, são encontradas argilas com elevado índice de plasticidade, mesmo com granulometria mais grossa, desde que a elas esteja associada pequena quantidade de montmorillonita ou de matéria orgânica rica em ácido húmico. A plasticidade muito elevada dessas argilas favorece o seu uso sempre que se exige ao produto final elevada trabalhabilidade, resistência mecânica e resistência à contração. Além disso, a presença destas argilas na massa cerâmica permite o controle das propriedades reológicas da mistura durante a conformação, garantindo a obtenção de produtos cerâmicos resistentes à fratura durante a queima. Outros produtos, como tijolos, louças sanitárias e de barro, bem como isolante elétrico de porcelana, requerem, de forma isolada, argilas plásticas nas suas composições para imputar-lhes propriedades distintas, exigidas ao produto final.

Segundo Campos et al. (1999), a plasticidade das argilas úmidas é resultante das forças de atração entre as partículas lamelares dos argilominerais carregados eletricamente e da ação lubrificante da água existente entre as partículas lamelares. Os mesmos pesquisadores ainda admitem que a plasticidade desenvolve-se quando, na interface argila-água, há água suficiente para cobrir a superfície acessível dos argilominerais com uma película de água rígida (não líquida) e mais um pouco de água líquida (não orientada), a qual age como um meio lubrificante, facilitando o deslocamento das placas umas sobre as outras, quando uma tensão tangencial for aplicada. Essas duas películas de água expressas na forma de percentagens em relação à massa da argila seca, são os índices de Atterberg.

Além da cor clara após a queima, as argilas plásticas aceitam prontamente a aplicação do vidrado, que deve aderir-se ao corpo cerâmico. Por isso, os coeficientes de expansão térmica do vidrado e da massa cerâmica devem ser suficientemente próximos, evitando defeitos, como o gretamento ou deslocamento. Tais características, incomuns a outros minerais cerâmicos, fazem das argilas plásticas uma raridade. Esses, entre outros argumentos, justificam o uso em larga escala deste tipo de argila na produção de cerâmicas de revestimentos, além da sanitária. Outros produtos cerâmicos que empregam

argilas plásticas incluem a cerâmica estrutura: louça de mesa, louças ou artefato de barro, isolante de fibra de vidro, dentre outros.

As argilas plásticas geralmente não permitem beneficiamento ou mesmo refino após a lavra. Assim, o usuário aceita o produto, tal qual foi lavrado, com a maioria dos componentes associados ao sedimento. Tais componentes estão finamente disseminados nas argilas, que dificultam, em muito a remoção dos mesmos por meio de processos economicamente compatíveis com o valor agregado do material. Quanto ao aspecto mineralógico, as argilas plásticas contêm caulinita, minerais micáceos, quartzo, entre outros.

Algumas argilas refratárias têm propriedades que estão incluídas na faixa de propriedades coloidais, geralmente associadas às argilas plásticas. Uma diferença marcante entre as argilas plásticas e as refratárias é que as primeiras contêm matéria orgânica em abundância, na granulometria coloidal. Essas e as já relatadas propriedades das argilas plásticas provavelmente advêm da ocorrência universal de minerais de argilas com características de expansão, como a esmectita. Esses materiais servem também como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , nos esmaltes e em outros produtos cerâmicos, nos quais podem ser empregados.

As argilas plásticas são compostas de partículas muito finas (usualmente menor que $1,0\ \mu m$), que tendem a permanecer em suspensão, promovendo a estabilidade de cobertura para o esmalte. Suas especificações baseiam-se na percentagem em peso das partículas, abaixo de $0,5\ \mu m$. Desse modo, a argila grossa contém entre 0 e 39% abaixo de $0,5\ \mu m$, a argila média de 40 a 49% e a fina acima de 50%.

Empregadas na produção de cerâmica branca (produtos fabricados com base em uma mistura de matérias-primas: argila, caulim, quartzo, fundentes, entre outros), as argilas plásticas, após o processo térmico, resultam num material cerâmico com cor clara, utilizado em sanitários, louças, porcelanas, estearitas e cordieritas. Estes materiais podem receber ou não um acabamento superficial vítreo, que recebem o nome de vidrado. Há, contudo, uma variação no grau de vitrificação da cerâmica branca, desde a louça comum até a porcelana vitrificada. Muitas das cerâmicas são compostas, basicamente, de caulim, argilas plásticas, flint, entre outros. O teor de ferro permitido a esses materiais deve ser menor que 1,0% na forma de Fe_2O_3 .

Bentonita

É uma argila altamente plástica, em cuja composição predomina o tipo montmorillonita. Os tamanhos de partícula, notadamente na faixa coloidal, sem dúvida, respondem por um índice de plasticidade superior ao das argilas plásticas comuns. Frequentemente se consegue o mesmo índice de plasticidade para as argilas plásticas por meio de misturas ponderadas com montmorillonita. São comuns misturas em que apenas um quinto de montmorillonita é o suficiente para atingir o índice de plasticidade desejado. A principal função, da montmorillonita na cerâmica de revestimento, é aumentar a resistência à secagem dos corpos cerâmicos. Seu uso limitado decorre da elevada temperatura de secagem, contração térmica e alto conteúdo de óxido de ferro (3-4%). O elevado conteúdo de álcalis responde pela sua fusão em torno de 1.300°C.

Caulim

É uma argila branca constituída, notadamente, de caulinita. Assim, a composição dos caulins puros, tanto residual como sedimentar, está usualmente próxima à da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuja composição corresponde, em bases teóricas, a 46,5% de SiO_2 ; 39,5% de Al_2O_3 e 14% de H_2O .

A sílica, na forma de quartzo, ocorre em maiores proporções no caulim residual do que nos sedimentares. É comum utilizar o processo de lavagem dos caulins antes da expedição ao mercado consumidor. Tal procedimento fornece um produto com elevada pureza e evita a formação da fase amorfa, deletéria aos produtos cerâmicos. Além disso, a remoção da areia residual assegura maior uniformidade da matéria-prima e aumenta sua plasticidade, o que permite a conformidade da peça cerâmica sem ruptura, isto é, mantém sua forma no final do processo de conformação. Os caulins sedimentares possuem maior plasticidade que os residuais e, em alguns casos, igualam-se à das argilas plásticas.

Os caulins são usados extensivamente na fabricação de cerâmicas brancas, predominantemente, as chamadas porcelanas. Quando usado na preparação do corpo cerâmico, tem a função de aumentar a refratariedade, sobretudo para aumentar a intensidade da cor branca, podendo ainda conferir plasticidade à pasta. A pureza elevada faz os caulins queimarem na cor branca, entretanto, pequenas quantidades de ferro resultam a cor fracamente escura após a queima. Uma composição típica de uma mistura para produção de porcelana possui: 40% de caulim, 30% de feldspato; 29% de flint e 10% de

argila plástica. Uma vez que os caulins são refratários, a adição de feldspato funciona como fluxante.

Dentre as argilas plásticas, o caulim exibe menor plasticidade e resistência. Entretanto, encerra menor quantidade de matéria orgânica, facilitando o controle da operação de queima, porque diminui a emissão de CO₂ e, em conseqüência, a porosidade da peça. Tais características e/ou propriedades fazem do caulim, de origem sedimentar, um substituto natural das argilas plásticas, sempre que a localização das suas jazidas justifiquem o custo dos transportes (Luz e Damasceno, 1993).

Argilito

O argilito é uma rocha compacta, produzida por compressão das argilas com certa quantidade de xisto, argila xistosa. O termo argilito é indefinido ou vago. Alguns petrologistas preferem considerar os argilitos como rochas sedimentares, todavia há, em muitos argilitos, além de compactos, alguma forma de recristalização. Em resumo, os argilitos encerram baixo índice de metamorfismo, típicos de rochas argilosas. Em termos mineralógicos, são rochas compactas de grãos finos e laminados, contendo feldspato, quartzo, argilominerais e clorita $[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg_3(OH)_6]$. As laminações são, sobretudo, compostas de grãos angulares fracamente coloridos, na granulometria dos siltes, mais clorita intersticial, com leitos de detritos mais finos de composição similar. Em alguns casos, a laminação pode ser formada por leitos grosso e fino, alternadamente, com coloração escura. Na Tabela 1, observam-se os resultados de uma análise química típica para vários argilitos. Cada tipo constitui uma média de alguns argilitos de várias partes do mundo (Huang, 1962).

Tabela 1 – Análise química (%) típica de vários argilitos.

Compostos	Tipos de argilitos					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
SiO ₂	60,8	64,9	60,4	61,8	60,0	64,0
Ti O ₂	0,6	0,9	0,8	0,7	1,1	-
Al ₂ O ₃	16,7	17,3	18,5	19,1	20,7	20,2
Fe ₂ O ₃	1,4	2,9	4,1	3,33	3,0	-
FeO	5,8	3,8	6,7	5,4	4,8	7,0
MnO	0,1	-	0,1	0,2	0,1	-
MgO	3,8	3,1	2,7	2,9	2,9	2,2
CaO	0,8	1,1	1,1	1,0	1,2	0,4
Na ₂ O	4,3	2,7	1,3	1,7	2,0	1,5
K ₂ O	2,1	3,3	4,1	3,8	4,0	4,7
P ₂ O ₅	-	-	0,2	0,1	0,2	-
Outros	3,8	-	-	-	-	-

A1 – Média de 3 argilitos do Pré-Cambriano; A2 – Média de 22 argilitos cinzas; A3 – Média de 33 do Pré-Cambriano; A4 – Média de 61 argilitos cinzas; A5 – Média de 50 filitos; A6 – Média de 29 filitos.

4. MATERIAIS NÃO-ARGILOSOS

Feldspatos

Os feldspatos constituem o grupo de minerais mais abundante na crosta terrestre e compreendem os silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio, e, raramente, bário. De todos os grupos minerais, os feldspatos são os de mais ampla distribuição, constituindo cerca de 60% da crosta terrestre. Eles completam a maior parte das rochas aflorantes da crosta, além dos solos e outros sedimentos não consolidados.

A maioria das composições dos feldspatos pode ser expressa em termos do sistema K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (ortoclásio; Or); Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (albita; Ab) e CaO.Al₂O₃.2SiO₂ (anortita; An). Os componentes da série entre KAlSi₃O₈ e NaAlSi₃O₈ são conhecidos como feldspatos alcalinos e os componentes da série entre NaAlSi₃O₈ e CaAl₂Si₂O₈ são os feldspatos plagioclásios.

Os feldspatos plagioclásios, conhecidos como calco-sódicos, formam uma série completa de solução sólida, desde a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) até a anortita também pura ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), conforme dados ilustrados na Figura 1.

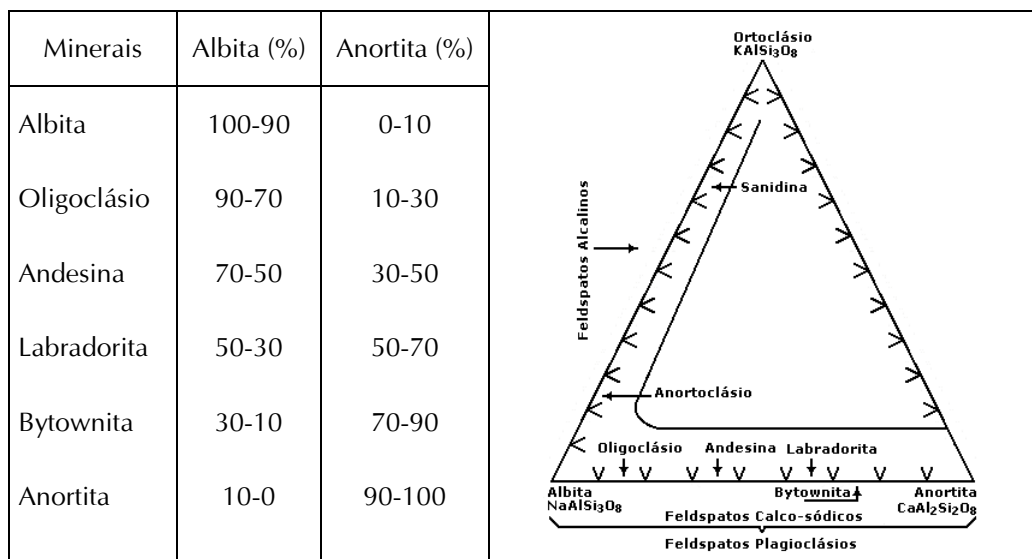


Figura 1 – Os componentes e as suas composições dos feldspatos (Dana e Klein).

Além de participar do sistema de classificação das rochas, os feldspatos também são usados, de forma considerável, na indústria cerâmica. No grupo dos feldspatos, a indústria cerâmica utiliza, preferencialmente, a albita e os feldspatos potássicos (microclínio e ortoclásio). Nas misturas cerâmicas, são usados para obtenção de vidro chinês e esmaltes porcelânicos, principalmente como fundentes. Essas misturas com feldspatos fundem-se em temperaturas abaixo daquelas de cada componente da mistura. Dessa forma, estabelecem-se interações físicas e químicas entre os componentes da mistura. O feldspato também desempenha a função de ligante vítreo das partículas de muitas substâncias cristalinas.

Anortosito

Rocha ígnea composta na sua maior parte de plagioclásio, usualmente labradorita. Os anortositos ocorrem como leitões plutônicos não estratiformes e ainda como intrusões mais estratiformes. São também chamados de plagioclasito ou rocha de plagioclásio. Muitos dos cristais de plagioclásios, seu maior constituinte, encontram-se fragmentados, especialmente nas suas bordas alguns estão reduzidos a discos ovóides com bordas granuladas e outros

mostram-se como lâminas curvadas. Entre esses cristais deformados podem haver veios irregulares de minerais não deformados, posteriormente cristalizados, de quartzo, microclínio, plagioclásio, granada, epidoto, clorita, produzidos após o encerramento do fluxo magmático.

Nefelina Sienito

A nefelina sienito é uma rocha plutônica composta essencialmente de feldspatos alcalinos e nefelina, formando uma mistura eutética. Ainda pode conter um mineral ferromagnésiano alcalino, como um anfibólio ou um piroxênio (angerina ou aegirina-augita). Quando finamente moída, é usada na manufatura de produtos de cerâmica branca, particularmente louças sanitárias e de mesa, pisos e azulejos, bem como produtos de porcelana para usos nos setores elétricos, odontológicos, químicos, dentre outros.

Existem três granulometrias para a nefelina sienito usada na indústria cerâmica: a primeira abaixo de 74 μm , a segunda abaixo de 53 μm , por último, abaixo de 37 μm . A sua baixa temperatura de fusibilidade e elevada capacidade fundente permitem-lhe atuar como um agente vitrificante, mediante a contribuição da fase vítrea que se liga a outro constituinte da matriz. Isso permite baixar tanto o conteúdo do fluxante no corpo cerâmico como a temperatura e tempo de queima, que, por ser longo, resulta na resistência física mais elevada do corpo final.

A nefelina sienito é usada também na formulação de praticamente todos os esmaltes cerâmicos, particularmente por causa da sua capacidade de atuar em ambos os ciclos, o de queima rápida e o convencional. A vantagem da nefelina sienito em relação ao feldspato consiste na sua ação fundente muito superior, além de produzir um fundido de menor viscosidade. Este fato está ligado ao teor de álcalis superior ao do feldspato, o que propicia um menor consumo do produto mineral.

O elevado teor de ferro da nefelina sienito transfere à massa cerâmica uma forte tonalidade, comprometendo a utilização deste bem mineral na manufatura de produtos cerâmicos de cor clara. A remoção do ferro pode consistir numa etapa de beneficiamento físico, na qual, dependendo da forma pela qual o ferro está associado à rocha, pode ser utilizada a separação magnética ou a flotação. É conclusivo que a obtenção de produtos com pureza elevada, por meio desses processos, não constitui uma tarefa fácil. Quando é possível complementá-los com uma operação química de purificação, por exemplo, lixiviação, torna-se viável a obtenção de produtos com pureza elevada.

Talco

O talco pode ser isolado como um mineral puro, segundo a composição de 63,36% de SiO_2 ; 31,89% de MgO e 4,75% de H_2O . Não obstante, menos da metade de todos os talcos comercializados possui não mais que 95% de pureza. A despeito disso, talcos com impurezas mais baixas encontram grande variedade de utilizações e poucos substitutos do mineral em muitas aplicações industriais. Minerais, como clorita, dolomita, mica, magnesita, tremolita, entre outros, são as associações mais comuns dos talcos comercializados.

Esteatita foi, originalmente, um termo mineralógico aplicado ao talco puro. Hoje, trata-se de um produto cerâmico usado como isolante elétrico. Com o aquecimento, o talco se desidrata em temperaturas da ordem de 900°C . Nas temperaturas superiores, inicia sua transformação em enstatita (MgSiO_3), que é a fase principal das esteatitas e inclui as propriedades desejadas aos isolantes.

A indústria cerâmica demanda um produto de talco com, pelo menos, 95% de talco em peso, abaixo de $40\ \mu\text{m}$, preferencialmente, na forma de tremolita, além de não escamado, para evitar a laminação durante o processo de queima da massa cerâmica. A baixa condutividade elétrica do talco é uma propriedade que responde pela sua aplicação, com sucesso, na manufatura de porcelanas, tipo esteatita, usadas como isolante elétrico. Na composição da massa cerâmica para obtenção desses produtos e de outros, freqüentemente, utiliza-se uma proporção em peso de talco entre 80 e 90%, misturado com argilas e fundentes.

Na Europa, emprega-se o talco fundamentalmente como fundente em massas cerâmicas (isto é, não se usa como componente plástico), em concentrações superiores a 5%, nas misturas para produção de grés porcelanato.

Fonólito

Quanto ao aspecto visual, os fonólitos são rochas compactas de coloração verde que produzem sons quando percutidas; daí o nome fonólito. São rochas vulcânicas alcalinas, consistindo, essencialmente, de nefelina e feldspato sanidina, além de eventuais minerais máficos portadores de sódio e/ou potássio. Também ocorrem algumas formas de augita, hornblenda ou biotita, além dos feldspatóides que predominam sobre os silicatos coloridos. Distinguem-se dos fonólitos comuns ou sódicos, as formas subordinadas, fonólito potássico ou leucita.

Os chamados fonólitos sódicos compõem-se de feldspatos alcalinos, notadamente, o ortoclásio sódico ou sanidina. Quando abundantes, formam fenocristais disseminados na pasta vítrea.

Alguns fonólitos estão associados à leucita, noseana, hauyna ou sodalita, ou ainda ocupam o lugar da nefelina (que são fonólitos potássicos ou leucita). A rocha é composta basicamente de sanidina, leucita, aegirina-augita ou aegirita, além de um pouco de nefelina intersticial. Ocasionalmente, pode-se observar uma pequena quantidade de hornblenda e biotita.

Os fonólitos são usados como agentes fundentes nas indústrias cerâmica e de vidro, quando o conteúdo de óxidos coloridos não é decisivo. Devido ao elevado conteúdo de álcalis, os fonólitos oferecem a possibilidade de baixar a temperatura de fusão da massa cerâmica, reduzindo o tempo de queima da mistura nos processos térmicos. Na Tabela 2, encontram-se os resultados de uma análise química típica de um fonólito.

Tabela 2 – Análise química típica de um fonólito.

Compostos	(%)	Compostos	(%)
SiO ₂	54-58	CaCO ₃	1,3 máx
Al ₂ O ₃	20-23	MgO	0,2 máx
Fe ₂ O ₃	2,5 máx	K ₂ O	3,5-6,5
TiO ₂	0,3 máx	Na ₂ O	8,5-11

Calcário para Aplicação nas Indústrias Cerâmicas

A aplicação de calcita e dolomita nas composições das massas cerâmicas pode chegar a 20%. No Brasil, há disponibilidade dessa matéria-prima em larga escala, todavia sua utilização industrial requer controles de granulometria e de impurezas, cujo rigor depende da função do calcário na manufatura do produto final em questão. Há também aplicação das margas (argilas carbonatadas) na indústria cerâmica, como acontece na Espanha e Itália. No Brasil, não há notícias da utilização de margas na indústria cerâmica, mesmo considerando a existência de jazidas e/ou disponibilidade de ambiente geológico para isso.

Ocorre uma diminuição na sua expansão térmica nos produtos cerâmicos, quando a massa cerâmica contém calcita ou dolomita. Isto advém do processo de queima, em que óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas,

decorrentes da perda da água estrutural das argilas, formando fases que são estáveis quando submetidas à ação da temperatura e da umidade. Desse modo, formam-se silicatos e sílico-aluminato de cálcio, produtos das reações entre o CaO ou MgO com a sílica livre. Tal reação, além de provocar uma queda significativa na quantidade de sílica livre, diminui a dilatação nesta região (Marino e Boschi, 1998).

De acordo com Segura, citado por Marino e Boschi (1998), existe uma quantidade ótima para adição do carbonato, 10 a 16%, para a queima monoporosa. Em proporções menores, o carbonato reduz a formação de fases cristalinas durante a queima, isto é, gera quantidades remanescentes de sílica livre, o que propicia maior retração linear (RL) e hidratação da peça. Já a adição de carbonato acima de 16% pode originar excesso de porosidade.

Ainda os mesmos pesquisadores alertam para a importância das reações de decomposições, bem como para as temperaturas e velocidade com que ocorrem. Estes parâmetros, de relevância para os ceramistas, estão relacionados:

- (i) ao índice de cristalinidade e à granulometria da massa cerâmica;
- (ii) à interação com a mistura e demais matérias-primas que compõem a massa cerâmica;
- (iii) ao índice de compactação;
- (iv) à atmosfera do forno e ao ciclo de queima.

Na formulação do grés porcelanato, utiliza-se dolomita em substituição parcial ao feldspato. Além disso, são utilizados o espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e silicatos magnesianos (talco e clorita).

Agalmatolito

O agalmatolito é uma rocha metamórfica formada por alteração hidrotermal da rocha mãe, riolito. Constitui-se essencialmente por dois filossilicatos de alumínio, pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e moscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em associação a minerais como sericita, diásporo, turmalina, quartzo e feldspato. A sua forma de ocorrência geológica é considerada rara, tem pureza mineralógica elevada, ocorre nas formas maciça e lamelar e, após beneficiamento adequado, obtém-se um produto funcional de vasta aplicação em diferentes segmentos industriais (Luz et al., 2001). Também é rica em álcalis, somando cerca de 11% em potássio e sódio, que favorecem seu

uso como fundente na composição das massas cerâmicas. Além dos álcalis, a rocha também é rica em SiO_2 e Al_2O_3 .

A rocha agalmatolito é compacta, macia ao tato e encontrada nas cores branca, amarelada, acinzentada ou esverdeada, muito semelhante ao talco. Também conhecida como pagodita, por ser empregada pelos chineses na fabricação de pequenas esculturas. Nas aplicações cerâmicas, produz a cor branca após a queima e baixa retração linear. Tais características fazem desta rocha um insumo mineral com uso potencial na composição das massas cerâmicas. Essa rocha pode ser utilizada na composição das massas cerâmicas em substituição parcial ao feldspato. No caso das massas de porcelana, o agalmatolito proporciona uma melhora na cor após a queima, além da redução na temperatura de queima.

5. ESPECIFICAÇÕES DE ALGUNS MINERAIS E ROCHAS PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

A elaboração de um conjunto de especificações dos produtos minerais utilizados na indústria cerâmica de revestimento constitui uma tarefa complexa, exigindo, além da criatividade do fornecedor, uma sintonia constante com a indústria. A título de exemplo, dependendo do teor de ferro no feldspato, este pode ser empregado em várias composições de massas cerâmicas e conseqüente obtenção de produtos diferentes.

Assim, as especificações para um mesmo insumo estão relacionadas, notadamente, ao produto final e à composição da massa cerâmica. Com esse binômio, o ceramista procura a forma mais econômica de obtenção do produto final, bem como a qualidade do mesmo. Portanto, para se obter um mesmo produto final, o ceramista dispõe da possibilidade de variar os componentes da mistura e/ou as especificações dos insumos. Ainda neste contexto, ele pode obter o mesmo produto a uma temperatura de queima mais baixa, com significativa economia de energia, desde que sejam implementadas variações na composição dos insumos minerais da massa cerâmica.

Conclui-se que o ceramista dispõe de um amplo grau de liberdade na formulação das massas cerâmicas, o que resulta numa grande variedade de especificações da matéria-prima. Entretanto, necessita da caracterização química dos insumos minerais e da caracterização tecnológica das massas cerâmicas. Assim, nas tabelas a seguir, são apresentadas as características de

vários insumos minerais para a indústria cerâmica, as quais servem como guia ao produtor; entretanto, é preciso ainda caracterizar a massa cerâmica obtida com esses insumos. Finalmente, as composições químicas constituem apenas uma orientação básica aos empresários da área mineral, na preparação e/ou obtenção de produtos minerais para a indústria cerâmica.

Tabela 3 – Análises químicas e propriedades físicas de diversas argilas plásticas.

Análises químicas (%)								
Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R	CaO	MgO	Álc.	TiO ₂	PF
Tennessee BL1	46,9	33,2	2,0	0,3	0,4	0,7	0,7	-
Kentucky BL	46,9	36,6	1,1	0,5	-	1,6	1,6	0,4
English BL	49,0	32,1	2,3	0,4	0,2	3,3	3,3	-
New Jersey BL1	45,6	38,9	1,1	-	0,1	0,2	0,2	1,3
Tennessee BL2	54,0	29,3	1,0	0,4	0,3	0,4	0,4	1,6
BL = Ball Clay; Álc. = Alcalis; R - Fe ₂ O ₃ /FeO								
Propriedades físicas								
Propriedades	Tipos de argilas							
	A	B	C	D				
Cor da argila crua	Cinza	Cinza clara	B.Ac.	Rósea clara				
Plasticidade (%)	40,6	44,7	34,9	34,6				
Retração linear seca	5,6	4,7	4,7	8,8				
Retração total (%) *	18,1	17,9	15,2	14,1				
Absorção (%) *	0,7	2,9	4,0	5,8				
Cor após a queima	B. Ac.	Branco	Branco	Branco				
Ponto de fusão (°C)	1.745	1.745	1.700	1.700				
* Queima em 1.285°C; B. Ac. = Branco acinzentado.								

Tabela 4 – Especificações químicas dos principais insumos minerais utilizados na composição de uma massa cerâmica de grés porcelanato.

Insumos	Análises químicas (%) das matérias-primas utilizadas nas composições das massas para produção do grés porcelanato (Sanchez et al., 2001).									
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
Caulim	13,0	47	38	0,03	0,39	0,10	0,22	0,15	0,81	
Quartzo	0,21	99	0,70	-	0,04	0,05	0,05	-	-	
FS	0,20	72	17	0,08	0,05	0,02	0,10	0,30	9,5	
FP	0,09	66	18	0,04	0,04	0,03	0,02	14,7	0,08	
FS – Feldspato sódico; FP – feldspato potássico										
Análises químicas (%) das matérias-primas utilizadas nas composições das massas para produção do grés convencional e do porcelanato (Sánchez-Munoz et al., 2002)										
M1	5,78	56,54	29,65	1,14	1,57	0,06	0,22	3,70	1,34	
M2	1,00	90,82	5,24	0,09	0,11	0,05	0,02	2,63	0,04	
M3	0,60	67,96	18,12	0,02	0,10	0,30	0,30	8,56	4,03	
M4	0,00	57,42	6,61	0,30	0,71	32,52	0,61	0,41	1,42	
M5	1,84	82,08	11,98	0,03	0,62	0,09	0,27	3,09	0,00	
M6	3,0	73,62	10,15	0,16	0,87	0,17	5,05	6,95	0,03	
M7	1,01	64,06	22,48	0,01	0,44	0,35	0,21	2,13	9,32	
M8	13,70	50,70	31,86	0,24	1,55	0,48	0,67	0,76	0,05	
M1-	Argila plástica				M5-	Mistura de quartzo e ilita				
M2-	Areia resultante do beneficiamento do caulim				M6-	Material fundente e argilas plásticas				
M3-	Feldspato sódico				M7-	Feldspato sódico				
M4-	Material rico em wolastonita				M8-	Mistura de ilita, caulinita e montimorilonita				

Tabela 5 – Especificações químicas dos principais minerais e rochas utilizados na composição de uma massa cerâmica.

Insumos	Especificações Químicas									
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
Análises químicas dos insumos minerais usados nas composições das massas cerâmicas da ELIANE										
Calcita	42,90	0,20	0,50	0,10	0,10	56,00	0,60	< 0,10	0,50	
Dolomita	44,20	3,29	0,10	< 0,01	0,13	31,50	20,80	0,04	< 0,01	
Argilas	5,86	67,11	19,88	0,82	2,36	0,04	0,89	2,89	0,09	
Albita	5,20	59,30	21,80	0,90	0,40	1,00	1,70	0,20	9,20	
Argilito	3,86	68,74	14,27	0,52	2,55	1,28	1,63	4,56	1,45	
Anortosito	4,56	52,34	30,98	0,09	0,86	6,91	0,01	0,74	3,49	
Fonólito	6,04	56,46	21,77	0,35	2,99	1,30	0,51	4,62	8,60	
Feldspato	4,86	64,19	14,66	0,01	0,09	2,67	2,31	8,09	2,77	
Caulim	11,25	49,52	34,48	0,14	1,55	1,66	0,01	0,41	0,93	
Quatzito	3,56	82,50	11,50	0,56	0,74	0,05	0,02	0,07	0,16	
Calcário	39,41	9,90	1,79	0,05	0,60	43,14	4,52	0,44	0,11	
Talco	5,41	64,57	3,12	0,16	1,53	0,20	24,62	0,21	0,01	
Zirconita	0,00	32,78	ZrO ₂ = 67,22							
ELIANE Revestimentos Cerâmicos S/A. MX – máximo; M – mínimo										
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Bittencourt et al., 2002)										
A1	10,79	54,96	29,15	1,58	1,57	0,08	0,19	1,68	0,00	
A2	3,94	82,35	11,74	0,76	0,37	0,06	0,06	0,72	0,00	
A3	4,98	76,23	14,33	0,66	1,70	0,06	0,51	1,53	0,00	
Talco	8,86	5894	8,09	0,29	1,42	3,96	16,33	2,11	0,00	
Filito	2,68	75,40	13,98	0,54	1,29	0,07	1,45	4,59	0,00	
Anortosito	5,27	51,15	32,12	0,14	0,87	7,42	0,16	0,49	2,38	
CC	40,36	7,13	1,15	0,05	0,50	46,66	3,91	0,24	0,00	
A1 – argila ílítico-caulinita de média plasticidade; A2 – argila de baixa plasticidade; A3 – argila de média plasticidade; CC – calcário calcítico.										
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Marino e Boschi, 1998)										
Argila 1	4,55	77,35	14,29	0,82	0,94	0,48	0,21	1,12	0,07	
Aargila 2	12,06	52,28	30,38	2,77	1,00	0,90	0,31	0,25	0,04	
Aragila 3	7,95	66,77	21,51	0,43	1,44	0,63	0,22	1,09	0,06	
Caulim	12,0	48,45	33,48	0,37	2,29	0,35	0,77	1,94	0,09	
Calcita	41,7	1,30	2,28*	-	0,014	54,11	0,95	0,03	0,09	
Biscoito	-	63,40	19,81	0,92	1,54	7,37	5,27	0,98	0,31	
* = Al ₂ O ₃ + TiO ₂ .										
Insumos	Especificações Químicas									
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ref.
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Marino e Boschi, 1998)										
Dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07	(5)
Talco 1	4,90	62,40	3,50= Al ₂ O ₃ + TiO ₂		0,10	0,30	29,25	0,05	0,5	(1)
Talco 2	-	60 M	4 MX		1,5 MX	1,0 MX	30 M	Álcalis = 0,4 MX		(2)
Talco 3	10,76	54,92	1,36	-	0,46	5,76	27,20	-	-	(3)
Feldspato	-	66,10	18,72	-	-	-	-	11,06	3,06	(4)
Dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07	(5)
Fonólito	-	55,71	22,07	0,14	2,18	1,12	0,40	5,75	10,17	(6)
Algamatolito1	4,75	46,1	35,5	0,61	0,81	0,04	0,35	10,6	0,57	(7)
Algamatolito2	-	49,7	38,3	0,54	0,38	0,28	0,43	8,5	0,28	(8)
Referências: (1) Marino e Boschi (2000a); (2) Harben, P. w. (1995); (3) Piniakiewicz et al. (1994); (4) De Almada et al. (2000); (5) Marino e Boschi (2000b); (6) Mussolin et al. (1996); (7) Perez et al. (1999); (8) Luz et al. (2001).										
Valores médios: MX – máximo; M – mínimo.										

Tabela 8 – Características químicas e mineralógicas de minerais para produção de cerâmica do tipo grés (Cerâmica Portobello, 2004).

Análise Química (%)								
Análise Química	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Argila Plástica 2	68,91	18,51	1,15	0,01	0,08	0,6	1,75	1,33
Argila Plástica 3	68,89	18,64	2,26	0	0,05	0,67	1,62	1,08
Filito Grés	70,51	16,6	5,38	0,04	0,04	1,14	1,58	1,33
Fonolito	56,49	22,41	6,01	10,09	0,9	0,07	2,24	0,13
Análise Mineralógica (%)								
Análise Mineralógica	Quartzo	Caulim	Ilita	Montm.	Outros			
Argila Plástica 2	44	35	10	5	6			
Argila Plástica 3	47	29	19	0	0			
Filito Grés	49	5	42	0	4			
Fonolito	Nefelina, Sanidine, Ortoclase, Analcima							

AGRADECIMENTO

À Cerâmica Eliane, pelas informações fornecidas sobre as características químicas e mineralógicas dos minerais cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BITTENCOURT, E. L.; JÚNIOR, J. C. B. e SILVESTRE, M. D. M. (2002). A influência da variação da moagem dos carbonatos e tratamento térmico no material, nas características físicas do produto acabado, *Cerâmica Industrial*, 7 (3). p. 37-41.
- BROWN, G. (1995). Materiais de construção e outras matérias brutas. In: *Os Recursos Físicos da Terra*. Editora da Unicamp, p. 36-63.
- CAMPOS, L. A.; MACEDO, R. S.; KIYOHORA, P. K. e FERREIRA, H. C. (1999). Características de plasticidades de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. *Cerâmica*, Associação Brasileira de Cerâmica, 45 (295), p. 140-145.

- DANA, J. (1976). Manual de Mineralogia, vol. 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, p. 536-564.
- De ALMADA, M. M. e VLCEK, T. F. (2000). Pilhas de homogeneização - uma nova visão para feldspato cerâmico. *Cerâmica Industrial*, 5 (4), julho/agosto, p. 31-34.
- PEREZ, F., M ELCHIADES, F. G., TEIXEIRA, R. A., MATSURA, L., SOTÉRIO, J. e BOSCHI, A. O. (1999). Algamatolito como um novo fundente para a indústria cerâmica. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, p. 44701-44713.
- HARBEN, P. W. (1995). The Industrial Minerals HandyBook II, Metal Bolletin PLC, London, p. 183-186.
- HUANG, W. T. (1962). Petrology, McGraw-Hill Book Company, New York, p. 396-397.
- KLEIN, C. (2002). Mineral Science. John Wiley & Sons, INC. New York., p. 476-490.
- LUZ, A. B., ANDRADE, M. C., GASPAR, O. M., TOMEDI, P. e LARES, C. A. R. (2001). Algamatolito. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (Editores), Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 199-214.
- LUZ, B. A. e DAMASCENO, E. C. (1993). Caulim: um mineral industrial importante. *Série Tecnologia Mineral*, CETEM, vol. 65, 32p.
- MARINHO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (1998). A expansão térmica de materiais cerâmicos, Parte III: Efeitos da adição de calcita, *Cerâmica Industrial*, 3 (4-6), p. 18-23.
- MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (2000a). A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, Parte IV: Efeitos da adição de dolomita, *Cerâmica Industrial*, 5 (1), p. 43-47.
- MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (2000b). A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, Parte V: Efeitos da adição de talco, *Cerâmica Industrial*, 5 (5), p. 47-50.

- MUSSOLIN, S.; DONEDA, C.; VITÓRIO, C. e ALARCON, O. (1996). Caracterização do fonólito utilizado na formulação de pavimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 1 (2), p. 23-29.
- PINIAZKIEWICZ, J.; MCCARTHY, F. e GENCO, N. A. (1994). Talc. In: *Industrial minerals and rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 1049-1069.
- SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEM, J. e CANTAVELLA, V. (2001). Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final, *Cerâmica Industrial*, 6 (5), p. 15-22.
- SANCHEZ-MUÑHOZ, L.; CAVA, S. da S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E. e CARDA, J. B. (2002). Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos, *Cerâmica*, 48 (307), p. 137-145.