Curso de Especialização em Beneficiamento Mineral

Departamento de Engenharia de Minas – Escola de Minas de Ouro Preto
Universidade Federal de Ouro Preto

Fundamentação mineralógica para a produção mineral

- Módulo 1 - Introdução à estrutura da Terra e origem dos elementos
- Módulo 2 – Mineralogia fundamental
- Módulo 3 – Formação de rochas e mineralizações
- Módulo 4 – Reconhecimento prático de minerais e rochas
- Módulo 5 – Mineralogia e geologia de gemas
- Módulo 6 – **Minerais não-metálicos na indústria cerâmica**
- Avaliação – prova escrita

Módulo 06 – Minerais e rochas para a indústria cerâmica

Antonio Liccardo

Cerâmica: origem, antiguidade

- *Keramos* = “coisa queimada” (grego)
- 5000 A.C.: artefatos de argila (*earthenware*), louça de barro (*pottery*)
- 3500 A.C.: torno de oleiro
- 1000 A.C.: porcelana (China)

A produção de cerâmicas no Brasil é tão antiga quanto a sua ocupação, até mesmo anterior à chegada dos colonizadores, com a confecção de peças artesanais pelos povos **pré-cabralianos**. O Museu Paranaense apresenta vários artefatos cerâmicos atribuídos aos **guaranis** em épocas pré-coloniais.

Idade contemporânea

- Séc. 18: porcelana (Alemanha), colagem, extrusão, forno túnel
- Séc. 19: mecanização, microscopia ótica, cones pirométricos
- Séc. 20: raios X, microscopia eletrônica, materiais sintéticos, automatização

Cerâmica: definição tradicional

Minerais de **composição inconstante** e **pureza duvidosa** são expostos a um **tratamento térmico não-mensurável**, que dura o suficiente para permitir que reações desconhecidas ocorram de modo incompleto, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, conhecidos com o nome de materiais cerâmicos.

[Gugel apud Claussen, 1995]

Cerâmica: definição moderna

Materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos por ao menos

- um metal (**M**) e um sólido elementar não-metálico (**SENM**) ou um não-metal (**NM**),
- dois **SENM**, ou
- um **SENM** e um não-metal (**NM**)

[Barsoum, 1997]

Metais e não-metais

- Metais (**M**): Na, Mg, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Al...
- Não-metais (**NM**): N, O, H, halogênios, gases nobres...
- Sólidos elementares não-metálicos (**SENM**): isolantes (B, P, S, C) ou semicondutores (Si, Ge)

Exemplos de combinações

- **M + NM:** MgO, Al_2O_3, $BaTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$...
- **M + SENM:** TiC, ZrB_2...
- **SENM + SENM:** SiC, B_4C
- **SENM + NM:** SiO_2, Si_3N_4

[Barsoum, 1997]

Cerâmica tradicional x avançada

Cerâmica	Matérias-primas	Estrutura	Propriedades	Processamento	Aplicações
Tradicional (silicatos)	naturais, minerais industriais (<98% pureza)	não-uniforme, porosa	mecânica, estética	olaria, colagem, prensagem, extrusão, queima	construção, produtos domésticos
Avançada (alto desempenho, alta tecnologia)	produtos químicos industriais (>98% pureza)	homogênea, menos porosa	elétrica, magnética, nuclear, ótica, mecânica, térmica, química, biológica	prensagem isostática, moldagem por injeção, sinterização, ligação por reação	eletrônica, estrutural, química, refratários

Funções dos produtos cerâmicos

- Térmica
- Elétrica
- Magnética
- Ótica
- Nuclear
- Química
- Biológica
- Mecânica
- Estética

[Barsoum, 1997; Reed, 1995]

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	condutividade	trocadores de calor para pacotes eletrônicos	AlN
Térmicas	isolamento	revestimentos isolantes para fornos de alta temperatura	fibras de SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2
	refratariedade	revestimentos isolantes para fornos de alta temperatura (metais fundidos, escórias)	SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	condutividade	elementos de aquecimento para fornos	SiC, ZrO_2, $MoSi_2$
Elétricas	ferroeletricidade	capacitores	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$
	isolamento	substratos de circuitos eletrônicos	Al_2O_3, AlN

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	magnetos duros	ímãs de ferrite	$(Ba,Sr)O \cdot 6Fe_2O_3$
Magnéticas e super-condutoras	magnetos moles	núcleos de transformadores	$(Zn,M) \cdot 6Fe_2O_3$, com M=Mn,Co, Mg
	supercondutividade	fios e magnetômetros	$YBa_2Cu_3O_7$

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	translucência	materiais para lâmpadas de Na	Al_2O_3, MgO
Óticas	transparência	cabos de fibra ótica	SiO_2
	transparência ao infravermelho	janelas para laser infravermelho	CaF_2, SrF_2, NaCl

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	catálise	suporte de catalisador	$Mg_2Al_4Si_5O_{15}$
Químicas	condutividade sensitiva a gases	sensores de gases	ZnO, ZrO_2, SnO_2, Fe_2O_3
	separação	filtros	SiO_2, Al_2O_3

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	fissão	combustível	UO_3, UC
Nucleares	fissão	moderadores de nêutrons	C, BeO
	fissão, fusão	revestimentos em reatores	C, SiC

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	biocompatibilidade	cimentos	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Biológicas	biocompatibilidade	próteses estruturais	Al_2O_3

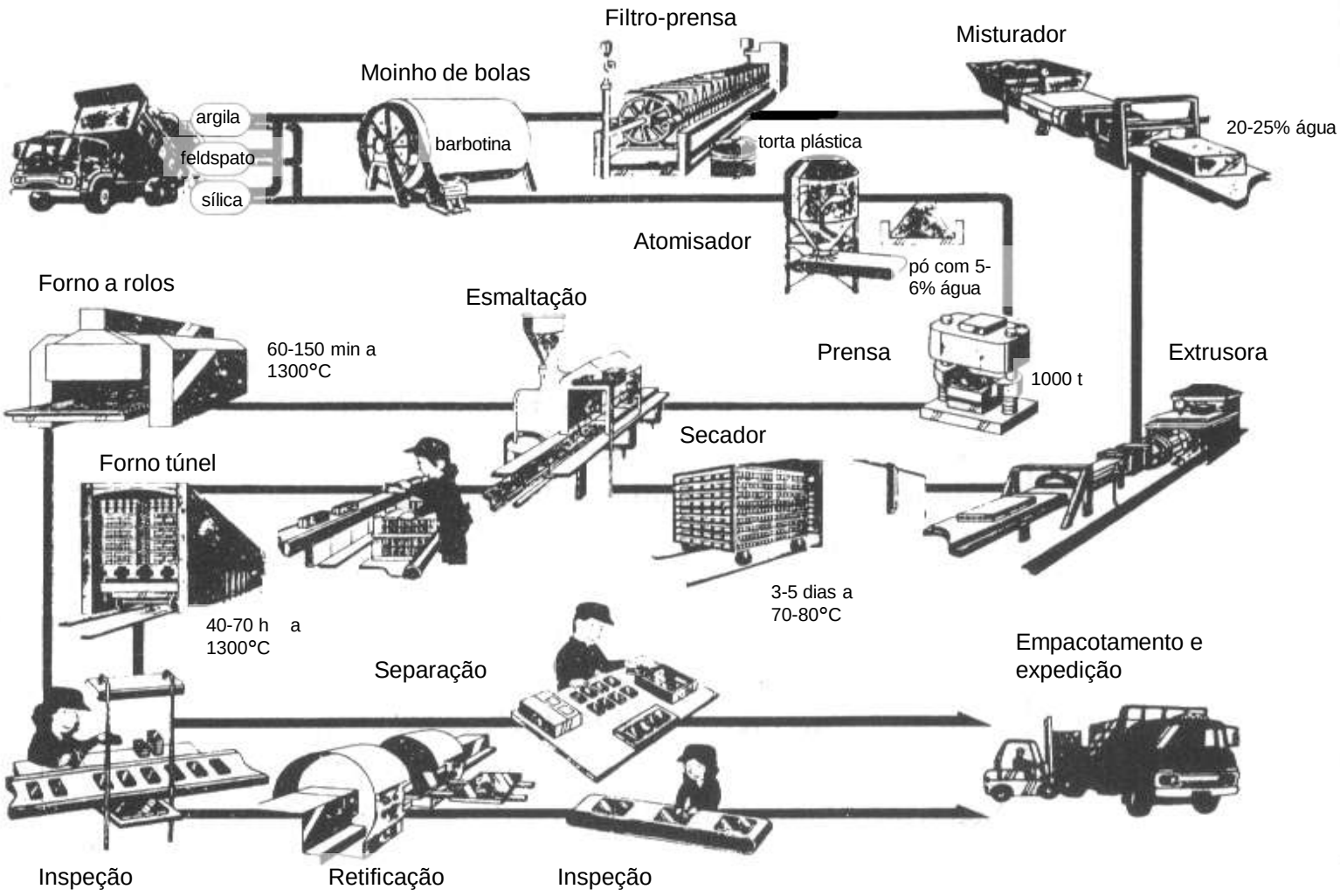
Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	dureza	ferramentas de corte	Al_2O_3, Si_3N_4, ZrO_2, TiC
Mecânicas	refratariedade estrutural	estatores e lâminas de turbina	Al_2O_3, Si_3N_4, MgO, SiC
	resistência a desgaste, abrasão	mancais	Al_2O_3, Si_3N_4, ZrO_2, SiC

Funções	Classes	Aplicações	Exemplos
	cerâmica de mesa	pratos, xícaras, vasos	louça, porcelana
Estéticas	cerâmica de revestimento	pisos, azulejos	grés, porcelanato
	cerâmica sanitária	vasos sanitários, pias	louça, porcelana

Classificação e aplicações da cerâmica

Tipos	**Seqüência de processamento**
Cerâmica	pó $\rightarrow$ forma $\rightarrow$ calor
Vidro	pó $\rightarrow$ calor $\rightarrow$ forma
Argamassa	calor $\rightarrow$ pó $\rightarrow$ forma

Fluxo na indústria cerâmica



MATÉRIAS-PRIMAS PARA INDÚSTRIA CERÂMICA

- Multiplicidade de produtos e especificações
- Especificações
- Facilidade do mineral ou rocha fornecer os elementos adequados

Principais matérias-primas

- Quartzo e materiais afins
- Feldspatos
- Argilas (argilo-minerais)
- Talco, pirofilita e serpentinitos
- Calcários, dolomitos e magnesitos
- Gesso, anidrita e halita
- Zeólitas
- Pozolanas
- Matérias-primas especiais (refratários, fundentes, estruturais, isolantes...)

Quartzo e materiais afins

- Fontes de SiO_2
- Quartzo, tridimita, cristobalita
- Areias e cascalhos, arenito, quartzito, chert, ágata, filões, rochas ígneas ácidas, vidros naturais, diatomito
- Sílicas sintéticas
- Principal aplicação: VIDRO e superfícies vitrificadas
- Participação de sílica em vários outros produtos

Tabela 4-1. Propriedades do quartzo

Propriedade	Valor
Massa específica	2,651
Dureza (Knoop)	820
Ponto de fusão, °C	1 728
Calor específico (0-200°C)	0,203
Coeficiente de dilatação (expansão) $\parallel$ (°C)	$7,5 \times 10^{-6}$
Coeficiente de dilatação (expansão) $\perp$ (°C)	$13,8 \times 10^{-6}$
Índice de refração	1,544
Birrefringência	0,009
Sistema cristalino	Hexagonal
Clivagem	Difícil
Constante dielétrica	4,5

Tabela 4-5. O uso do quartzo na indústria cerâmica

Tipo de uso	Porcentagem do total
Areia de vidro	74
Quartzito (gânister) para tijolo de sílica	22
Massas para cerâmica branca	3
Vidrados para cerâmica branca	0,5
Esmaltes	0,5

	Filão	Areia	Quartzito	Cherte
SiO_2	99,70	99,15	96,71	98,91
TiO_2	traços	0,07	n. d.	0,005
Al_2O_3	0,10	0,20	1,71	0,14
Fe_2O_3	0,01	0,10	0,17	0,14
MgO	0,01	0,02	0,05	0,02
CaO	0,03	0,08	traços	0,04
Na_2O	0,01	0,15	0,34	traços
K_2O	0,01	0,10		traços
P.R.	0,16	0,12	n. d.	0,45
Total	100,03	99,99	98,98	99,705

Por **vidro** entende-se um produto fisicamente homogêneo obtido pelo resfriamento de uma massa inorgânica em fusão, que **enrijece sem cristalizar** através do aumento contínuo da viscosidade.

	Produtos minerais				Produtos químicos	
Mistura vitrificável	SiO_2 (areia)	$CaCO_3$ (calcário)	$CaMg(CO_3)_2$ (dolomita)	$Na_2O.Al_2O_3$ (feldspato)	Na_2CO_3 (barrilha)	Na_2SO_4
100 %	57,46%	10,56%	9,88%	2,96%	16,46%	2,96%

Tipos de vidros

- SODO-CÁLCICO
  - embalagens em geral
  - O vidro plano usos construção civil, automobilística, eletrodomésticos
- BORO–SILICATO
  - utensílios domésticos resistentes a choques térmicos
- AO CHUMBO
  - Confere mais brilho – taças, copos, cálices, ornamentos
- ALUMINOBOROSSILICATO
  - são utilizados em tubos de combustão,fibras de vidro, vidros com alta resistência quimica

Diferenças entre vidro comum e o “cristal”

- O vidro possui ondulações em sua superfície que produz distorções ópticas.
- O cristal não contém ondulações superficiais, - menor % de defeitos não produzindo distorções de imagens devido ao paralelismo de suas faces.
- “Cristais” (Baccarat, Boemia, Murano e outros) possuem características notáveis de brilho e transparência obtidos por acréscimo de óxidos na composição

Feldspatos

- Aluminossilicatos de K, Ca e Na
- Formam solução sólida – sistema ternário
- Cores variam de branco, amarelo a rosa
- Constituem 60% da crosta
- A composição é fator importante
- Feldspatos sódico-potássicos são mais apropriados para a indústria cerâmica
- Rochas ígneas alcalinas

$$(K,Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$$

Principais usos

- Cerâmica branca – K
- Vidros e vidrados – Na

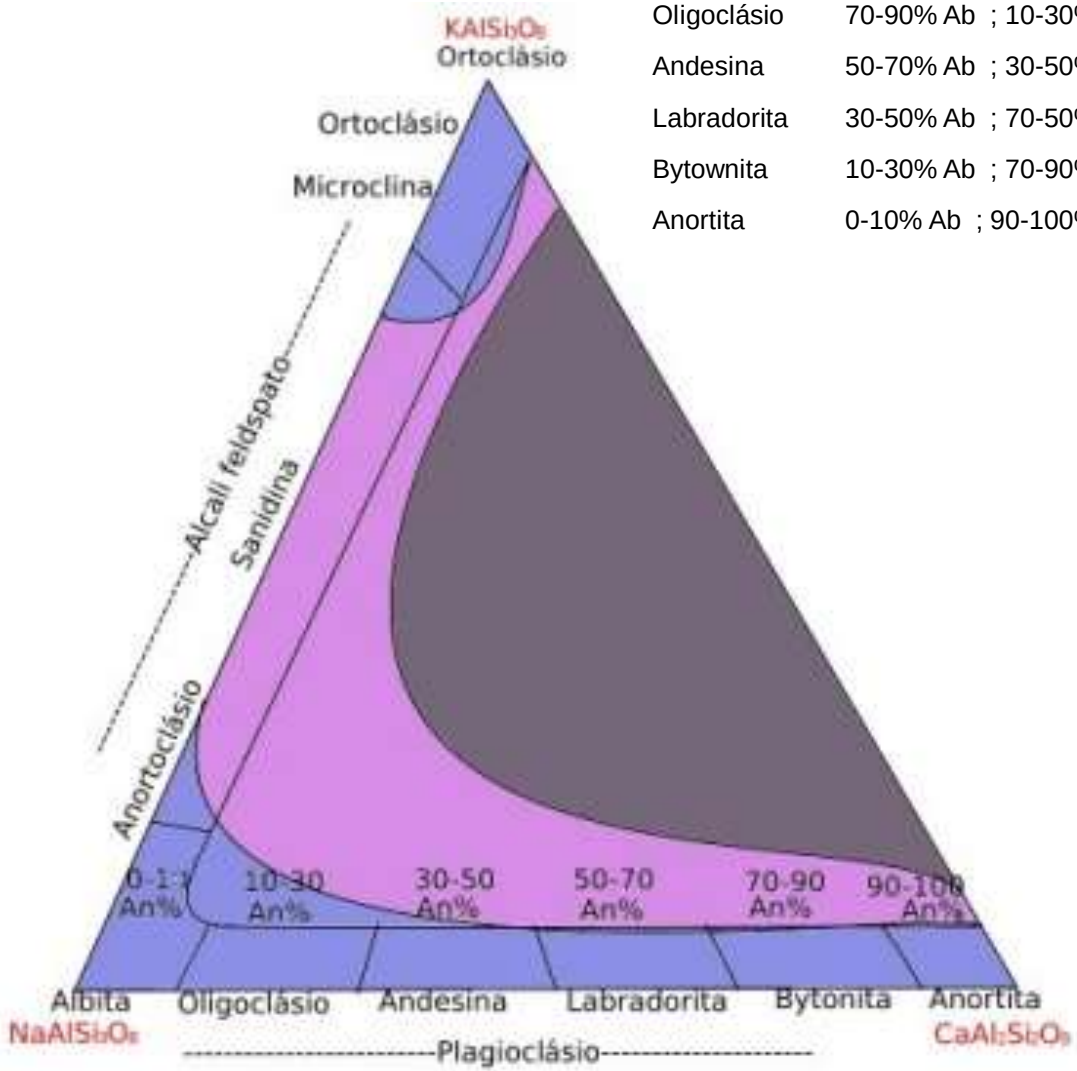
- Feldspatos para massas cerâmicas
- Feldspatos para vidrados e esmaltes
- Feldspato para vidro

Ortoclásio

Anortita

Albita

Nome	Composição (% em moléculas de Albita (Ab) e Anortita (An)
Albita	90-100% Ab ; 0-10% An
Oligoclásio	70-90% Ab ; 10-30% An
Andesina	50-70% Ab ; 30-50% An
Labradorita	30-50% Ab ; 70-50% An
Bytownita	10-30% Ab ; 70-90% An
Anortita	0-10% Ab ; 90-100% An



Principais rochas fontes de feldspato

- Granitos possuem até 60% de feldspato
- Granitos gráficos
- Pegmatitos
- Nefelina-sienitos
- Alaskitos
- Aplitos
- Anortositos
- Arcósios
- Areias feldspáticas

Albitito – Marc Mineração
Castro - PR

Pegmatito Generosa
Mineração Brasil
Sabinópolis - MG

Veio feldspático em rocha ígnea – Incepa
Balsa Nova - PR

Argilas

Argilas são materiais terrosos naturais de baixa granulometria, que adquirem **plasticidade** quando misturados com uma quantidade limitada de água.

São constituídas de partículas cristalinas essencialmente pequenas

ARGILOMINERAIS

Uma argila pode ser composta de 1 ou mais tipos de argilominerais

Composição das argilas

- **Argilominerais propriamente ditos:** materiais geralmente cristalinos, de composição variável, diminuto tamanho de partícula (<0,002 mm) e grãos lamelares ou fibrosos; são de grande importância para as propriedades das argilas.

- **Sílica livre (areia):** geralmente quartzo cristalino com tamanho de partícula superior a 10 milésimos de mm.

- **Carbonatos:** compostos de CaO e MgO, com tamanho de partícula que pode variar de ultrafino a nodular.

- **Feldspatos:** silicatos aluminosos de sódio, potássio e cálcio.

- **Micas:** silicatos complexos, como a mica muscovita e a biotita.
- **Compostos de ferro e titânio**.
- **Sais solúveis**.
- **Matéria orgânica e resíduos carbonáceos**.

Classificação de acordo com a origem

As argilas formadas no mesmo local originalmente ocupado pela rocha-mãe são denominadas **argilas primárias**. Uma das argilas primárias mais conhecidas é o caulim.

Em alguns casos as argilas são formadas, transportadas e depositadas em locais distintos do seu local de origem. Essas argilas são conhecidas como **argilas secundárias** ou, na forma mais popular, como argilas de várzea.

Argilo-minerais

São silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio com pequenas % de álcalis e alcalinos terrosos

- **Argilas cauliníticas**
- **Argilas ilíticas**
- **Argilas montmoriloníticas**

ARGILAS CAULINÍTICAS

O nome desse tipo de argila deriva do seu principal constituinte, a caulinita:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$$

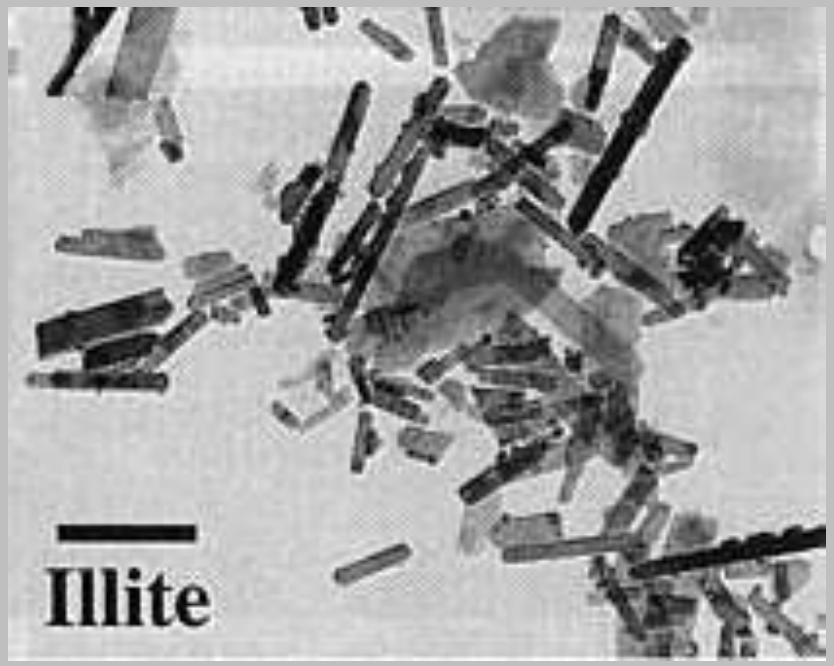
O tamanho de partícula da caulinita, da ordem de 1 milésimo de milímetro, é sensivelmente maior que o dos argilominerais das outras classes.

Conseqüentemente, as argilas cauliníticas apresentam **baixa plasticidade**.

A granulometria mais elevada leva a uma porosidade maior na estrutura do material a seco. Essa porosidade, por outro lado, permite **secagem rápida e fácil**, porém limita a resistência à flexão a seco da argila, que pode variar de 10 a 30 kgf/cm^2.

ARGILAS ILÍTICAS

A ilita é um argilomineral de ocorrência freqüente nas argilas. Os cristais do mineral têm forma lamelar alongada e bordas irregulares, com tamanho de partícula que varia entre 0,1 e 2 milésimos de milímetro.



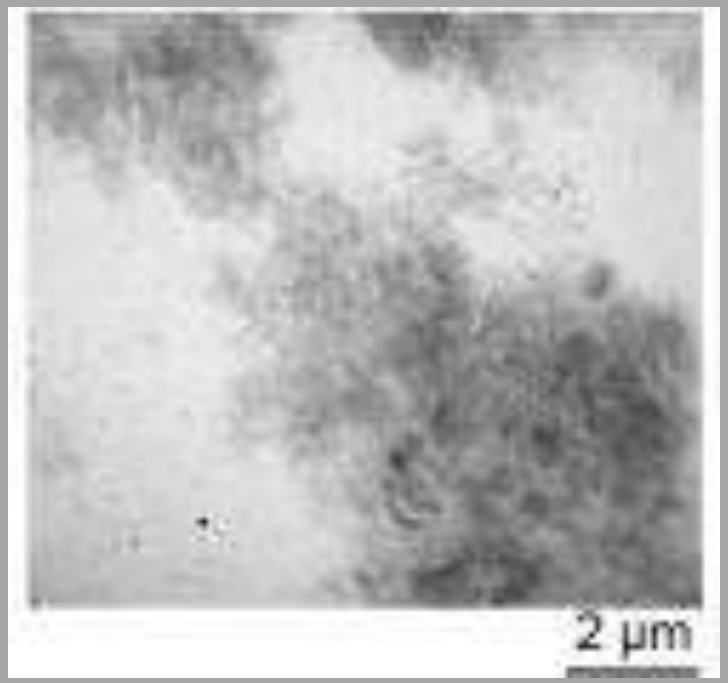
$$K_x(Al,Mg)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O,\ x<1$$

As argilas ilíticas apresentam **plasticidade média a elevada**, quando comparada à argilas cauliníticas.

Elas **secam com relativa facilidade** e apresentam resistência à flexão a seco que varia entre 40 e 60 kgf/cm^2.

ARGILAS MONTMORILONÍTICAS

A montmorilonita é um argilomineral formado em climas secos, a partir de rochas básicas (como feldspatos) ou por alteração de cinzas vulcânicas e rochas magmáticas ricas em Ca e Mg.



$$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$$

A composição real dos minerais desse grupo difere da teórica devido a substituições e trocas de cátions (Si por Al; Al por Mg, Fe ou Li). Uma das principais características do argilomineral é o tamanho de partícula (inferior a 0,5 milésimo de milímetro).

As argilas que contém um volume significativo desse mineral **são difíceis de secar**, **exibem forte retração de secagem, elevada plasticidade e elevada resistência mecânica a seco** (> 80 kgf/cm^2).

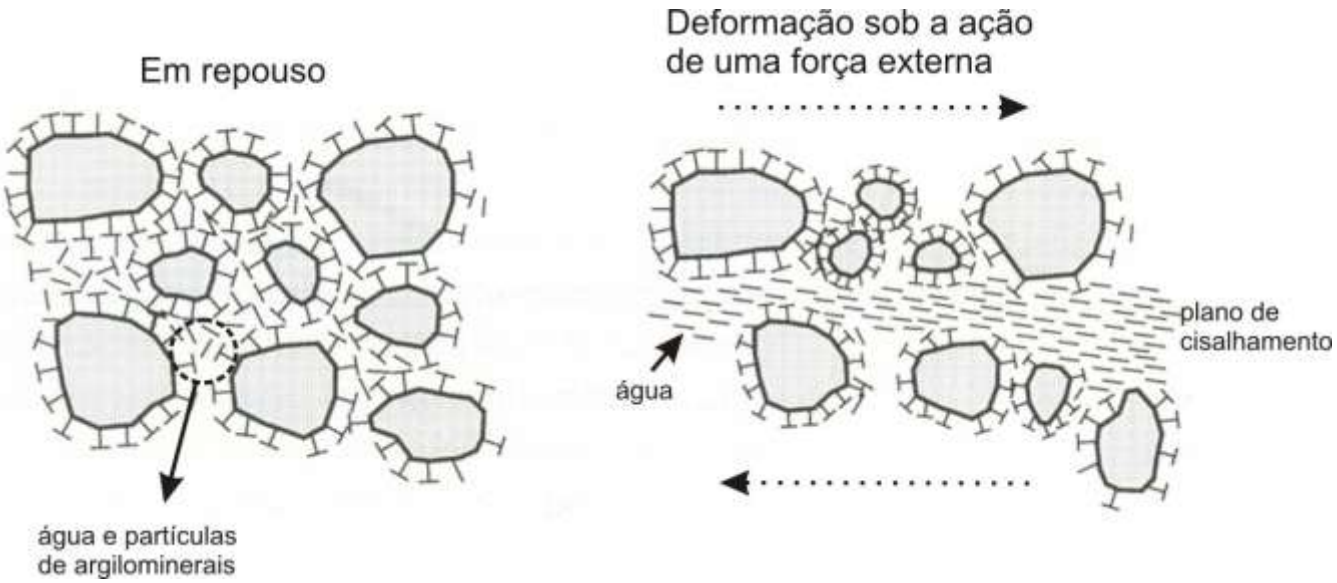
A **plasticidade** das argilas é uma propriedade crítica para a indústria cerâmica, uma vez que determina a possibilidade de processar esses materiais por extrusão e conformação plástica, isto é, a sua **trabalhabilidade**.

Plasticidade pode ser definida como a **capacidade de um material deformar-se sob a ação de uma força externa sem perder a integridade física e reter a deformação após a remoção da força**.

Varia com a composição da argila

Importantes também a fusibilidade e cor de queima

RELAÇÃO ENTRE A PLASTICIDADE E A SECAGEM:



QUANTO MAIOR A PLASTICIDADE:

↑ **VOLUME DE ÁGUA RETIDO**

↑ **RETRAÇÃO DE SECAGEM**

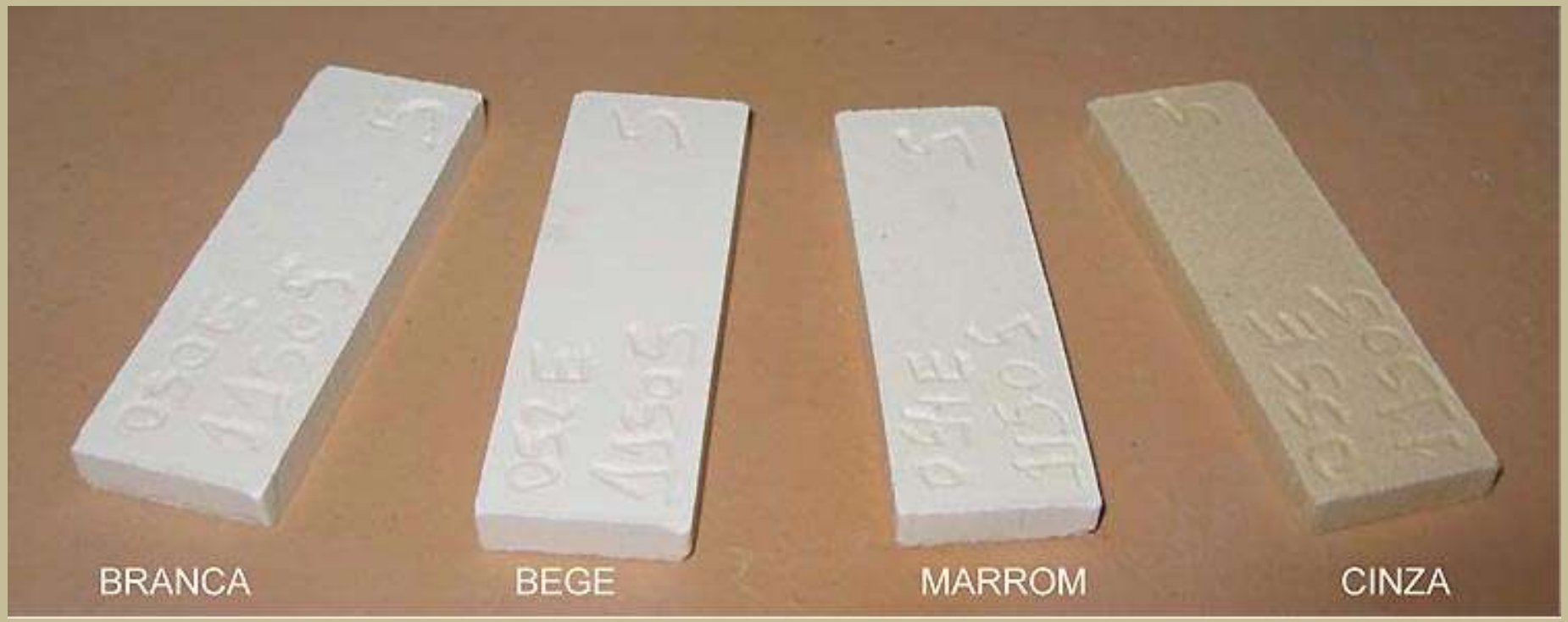
↑ **CONSUMO ENERGÉTICO**

NATUREZA DA ARGILA
CAULINÍTICA
ILÍTICA
MONTMORILONÍTICA
MAIOR PLASTICIDADE
MAIOR FUSIBILIDADE
ALVURA APÓS QUEIMA AUMENTA

SENSIBILIDADE À TRINCA

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

- Distribuição granulométrica
- Avaliação da plasticidade
- Avaliação da umidade de extrusão
- Determinação da retração de secagem e de queima
- Reabsorção de água após secagem
- Absorção de água após queima
- Perda ao fogo
- Porosidade e densidade aparentes
- **Cor de queima**



Testes de cor de queima

TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANÇADAS

- ATD/ATG (análise termo-diferencial e termo-gravimétrica
- DRX (caracterização mineralógica)
- Dilatometria (expansão e contração)
- Análise química (resultado em óxidos)

Argila de várzea, rio Iguaçu, Araucária.

Ocorrência de caulim em Tijucas do Sul – PR – Mineração Tabatinga

Argilito que fornece material para cerâmica vermelha – Guamiranga - PR

Argila sedimentar. Lavra cerâmica Eliane, Siqueira Campos.

Lavra de solo de alteração de granitos, São José dos pinhais

Pilhas de argila. Cerâmica Santa Olinda, Siqueira Campos.

Pilha de argilas, para a composição da massa. Inajá.

Tijolos em secagem pré-cozimento - Nova Londrina.

Caulim

- A mais **nobre** das argilas - alvura
- É a argila que queima na cor branca e é muito refratária – mulita
- Baixa porosidade e plasticidade
- Pode ser **primário ou sedimentar**
- Produto de alteração do feldspato
- Exploração a céu aberto
- Para cimento branco, porcelanato, faiança, louça sanitária, azulejos...

Ball clay

- Argila sedimentar especial muito plástica
- Grande poder ligante
- Menos refratário que o caulim
- Caulinita+haloisita+quartzo

- **Gênese Primária**
- **Rochas feldspáticas**
- **Granitos**
- **Pegmatitos**
- **Solfataras**

Calcita, dolomita e magnesita

- Rochas carbonatadas
- Calcários e mármores
- Carbonatitos
- Caliças

Calcita - MT

Magnesita – Brumado, BA

Calcário calcítico – Ourolândia, BA

Dolomita – BA

- Calcita e rochas calcíticas
- $CaCO_3$
- Fabricação de cal e cimento
- Moído em cerâmicas
- Vidros e vidrados
- Esmaltes
- Estuques
- Cal fundida e cristalizada é refratária

- Dolomita
- $(CaMg)\ CO_3$
- Fonte de cal e magnésio
- Cerâmica branca e vidro
- Mistura de cristais de calcita e magnesita
- Propriedades refratárias

- Magnesita
- $MgCO_3$
- Cristalina e criptocristalina
- Propriedades refratárias
- Ponto de fusão 2800º C
- Tijolos especiais

Talco, pirofilita e serpentinitos

Filossilicatos hidratados resultantes de processos metamórficos e hidrotermais

Pirofilita - MG

Talco, MG

Agalmatolito, MG

- Possuem dureza muito baixa
- Apresentam propriedades refratárias
- **Cerâmicas elétrica** e de baixa expansão térmica (pirofilita)
- Permitem ciclos de queima mais rápidos para louça branca
- Fabricação de isoladores elétricos cerâmicos (talco)
- **Talco limita a expansão térmica dos corpos cerâmicos**
- Melhora a translucidez em louça branca e em azulejos e porcelanato
- Talco em vidros magnesianos
- Serpentinitos podem conter amianto

Gipsita, anidrita e halita

- Gipsita – gesso $CaSO_4 . H_2O$
- Anidrita resulta da desidratação
- Utilizados para fabricação de cimento como retardador na mistura
- Carga de esmaltes e vidrados
- Halita – NaCl
- Sal-gema usado em vidrados
- Domos e diápiros
- Encontram-se associados em ambientes de gênese evaporítica

Halita

Gipsita

Zeólitas

- Família de minerais com mais de 80 espécies
- Aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos
- Naturais e sintéticas
- Gênese hidrotermal, magmática e sedimentar
- Sedimentares são mais interessantes economicamente para cerâmica
- Uso como “peneiras moleculares” - separam moléculas por formas e tamanhos
- Elevada capacidade de troca catiônica (CTC)
- Aplicada na indústria como aglomerante e como agregado leve

Natrolita

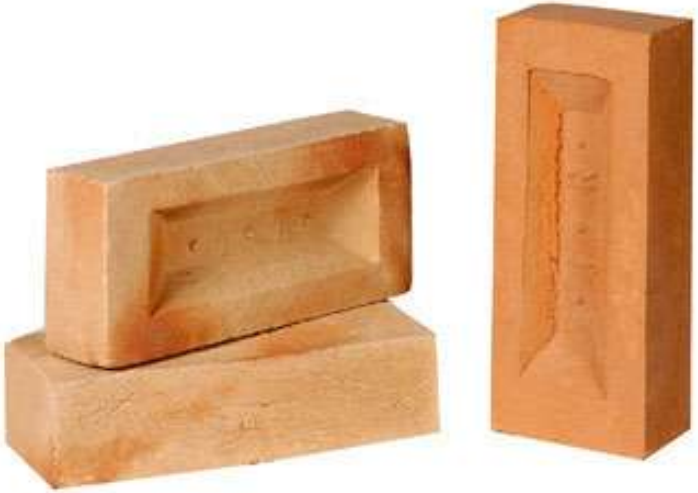
Escolecita

Outras substâncias minerais com aplicação na indústria cerâmica

espodumênio, barita, fluorita, terras raras, sais de sódio e potássio, pozolanas, cromititos, rochas variadas conforme a aplicação...

Indústria cerâmica no Paraná

- O estado produz caracteristicamente MRI
- Caulim, talco, calcário e argilas vermelhas
- Feldspato e quartzo presentes
- Indústria cerâmica expressiva
- Alta tecnologia e competitividade



Cerâmica vermelha – fundamental para o crescimento das cidades.

Cerâmica branca – característica da sociedade pós-industrial

Campo Largo – maior pólo de louça