

# 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 Paraná 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. Imagem Claudia Parellada.



# 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>...
- **M + SENM**: TiC, ZrB<sub>2</sub>...
- **SENM + SENM**: SiC, B<sub>4</sub>C
- **SENM + NM**: SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

[Barsoum, 1997]

# Cerâmica tradicional x avançada

---

<b>Cerâmica</b>	<b>Matérias-primas</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Propriedades</b>	<b>Processamento</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Tradicional (silicatos)</b>	naturais, minerais industriais (<98% pureza)	não-uniforme, porosa	mecânica, estética	olaria, colagem, prensagem, extrusão, queima	construção, produtos domésticos
<b>Avançada (alto desempenho, alta tecnologia)</b>	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]

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Térmicas</b>	condutividade	trocadores de calor para pacotes eletrônicos	AlN
	isolamento	revestimentos isolantes para fornos de alta temperatura	fibras de SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	refratariedade	revestimentos isolantes para fornos de alta temperatura (metais fundidos, escórias)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Elétricas</b>	condutividade	elementos de aquecimento para fornos	SiC, ZrO <sub>2</sub> , MoSi <sub>2</sub>
	ferroeletricidade	capacitores	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	isolamento	substratos de circuitos eletrônicos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN

---

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
----------------	----------------	-------------------	-----------------

---

	magnetos duros	ímãs de ferrite	$(\text{Ba,Sr})\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
--	----------------	-----------------	--

<b>Magnéticas e super-condutoras</b>	magnetos moles	núcleos de transformadores	$(\text{Zn,M})\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com $\text{M}=\text{Mn,Co, Mg}$
	supercondutividade	fios e magnetômetros	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

---

---

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
----------------	----------------	-------------------	-----------------

---

	translucência	materiais para lâmpadas de Na	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$
--	---------------	-------------------------------	--

<b>Óticas</b>	transparência	cabos de fibra ótica	$\text{SiO}_2$
	transparência ao infravermelho	janelas para laser infravermelho	$\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{NaCl}$

---

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

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

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
	biocompatibilidade	cimentos	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Biológicas</b>	biocompatibilidade	próteses estruturais	$\text{Al}_2\text{O}_3$

<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
	dureza	ferramentas de corte	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{ZrO}_2$ , TiC
<b>Mecânicas</b>	refratariedade estrutural	estatores e lâminas de turbina	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , MgO, SiC
	resistência a desgaste, abrasão	mancais	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{ZrO}_2$ , SiC

---

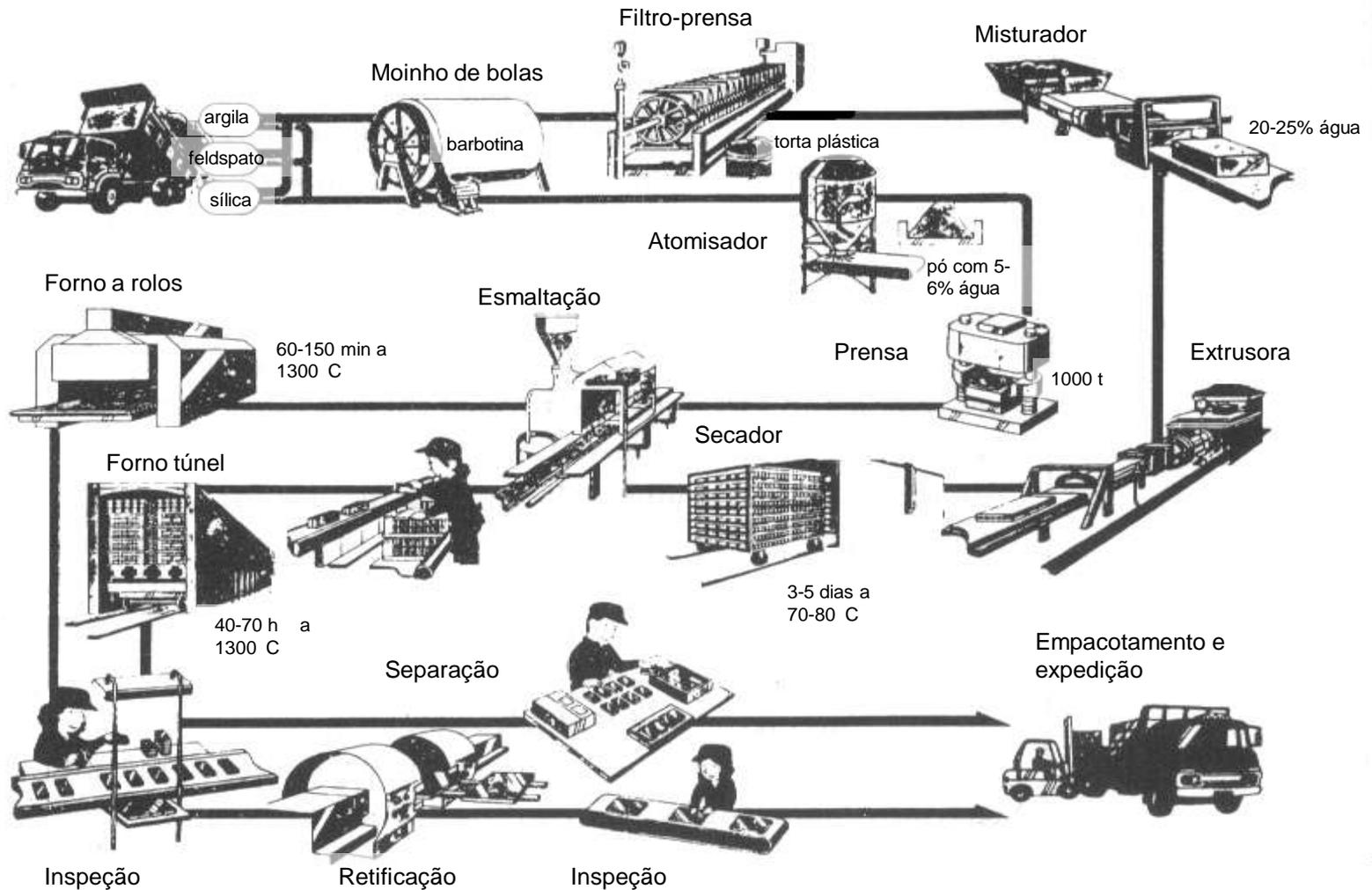
<b>Funções</b>	<b>Classes</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>
	cerâmica de mesa	pratos, xícaras, vasos	louça, porcelana
<b>Estéticas</b>	cerâmica de revestimento	pisos, azulejos	grés, porcelanato
	cerâmica sanitária	vasos sanitários, pias	louça, porcelana

---

# Classificação e aplicações da cerâmica

<b>Tipos</b>	<b>Seqüência de processamento</b>
Cerâmica	pó → forma → calor
Vidro	pó → calor → forma
Argamassa	calor → pó → 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  $\text{SiO}_2$
- 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 <sub>2</sub>	99,70	99,15	96,71	98,91
TiO <sub>2</sub>	traços	0,07	n. d.	0,005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,20	1,71	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,01	0,15	0,34	traços
K <sub>2</sub> O	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 <sub>2</sub> (areia)	CaCO <sub>3</sub> (calcário)	CaMg <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) (dolomita)	Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (feldspato)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (barrilha)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
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 química

## 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



# Principais usos

- Cerâmica branca – K
- Vidros e vidrados – Na
- Feldspatos para massas cerâmicas
- Feldspatos para vidrados e esmaltes
- Feldspato para vidro



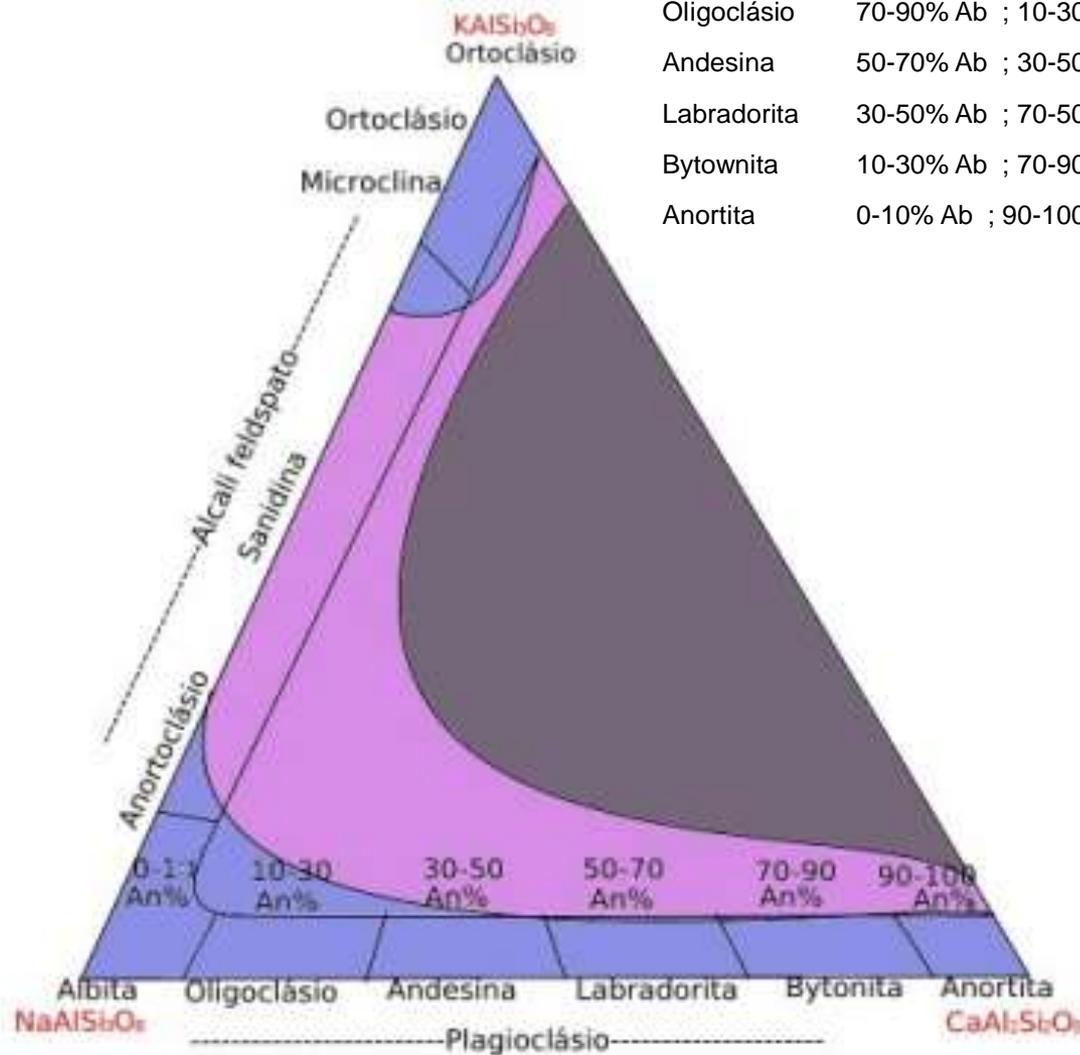
Ortoclásio



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



ANTONIO LICCARDO 2005



ANTONIO LICCARDO 2006

Pegmatito Generosa  
Mineração Brasil  
Sabinópolis - MG

photo by Antonio Liccardo



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 caulínicas**
- **Argilas ilíticas**
- **Argilas montmoriloníticas**

# ARGILAS CAULÍNÍTIICAS

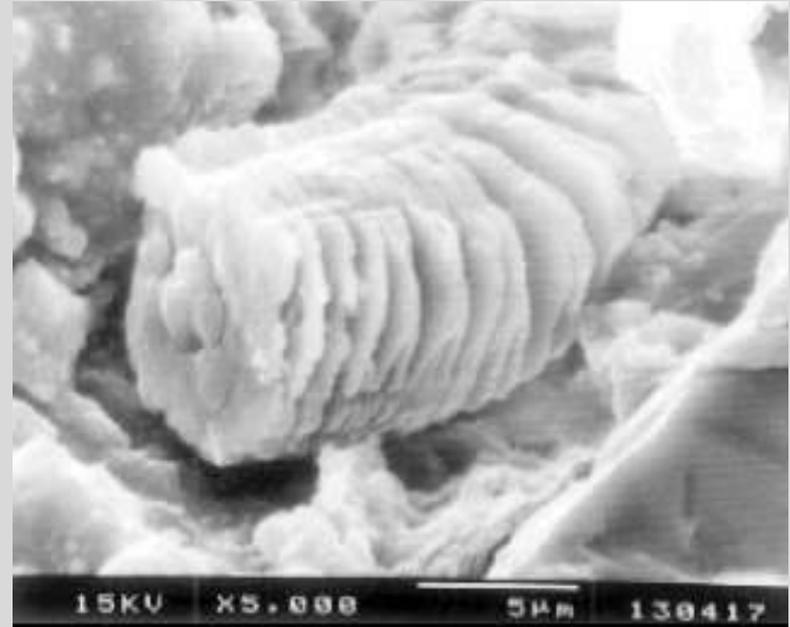
O nome desse tipo de argila deriva do seu principal constituinte, a caulinita:



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 caulíníticas 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<sup>2</sup>.



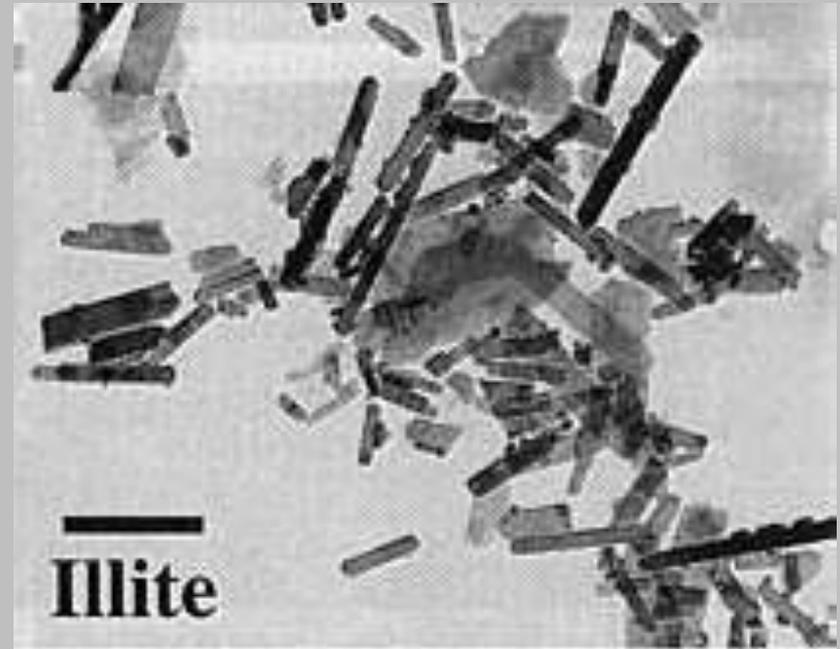
# ARGILAS ILÍTICAS

A illita 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.



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<sup>2</sup>.



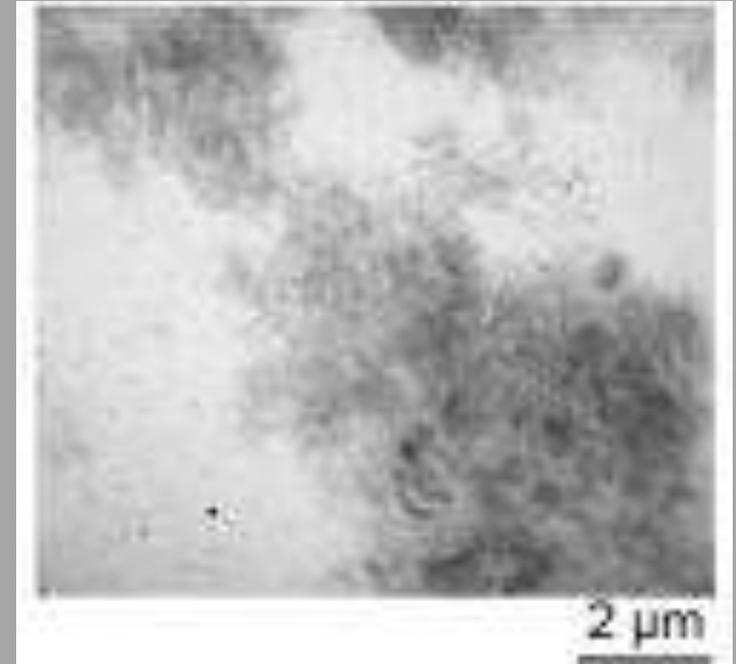
# ARGILAS MONTMORILONÍTIICAS

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.



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<sup>2</sup>).



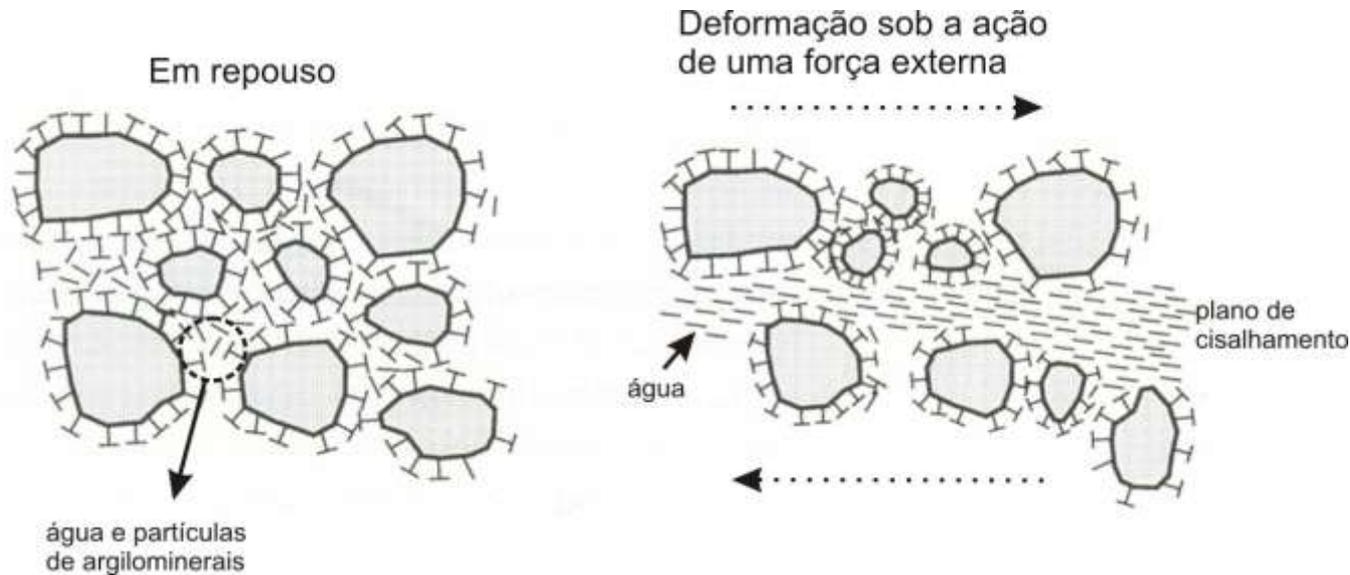
A **plasticidade** das argilas é uma propriedade crítica para a indústria cerâmica, uma vez que determina a possibilidade de processar esses materiais por extrusão e conformação plástica, isto é, a sua **trabalhabilidade**.

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**.

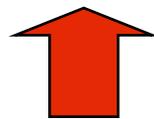
Varia com a composição da argila

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**





## Testes de cor de queima

# 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

# 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.

12 8 2005

# 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 mármore
- Carbonatitos
- Calças



Calcita - MT



Magnesita – Brumado, BA



Calcário calcítico – Ourolândia, BA



Dolomita – BA

- **Calcita e rochas calcíticas**

- $\text{CaCO}_3$
- Fabricação de cal e cimento
- Moído em cerâmicas
- Vidros e vidrados
- Esmaltes
- Estuques
- Cal fundida e cristalizada é refratária

- **Magnesita**

- $\text{MgCO}_3$
- Cristalina e criptocristalina
- Propriedades refratárias
- Ponto de fusão  $2800^\circ \text{C}$
- Tijolos especiais

- **Dolomita**

- $(\text{CaMg}) \text{CO}_3$
- Fonte de cal e magnésio
- Cerâmica branca e vidro
- Mistura de cristais de calcita e magnesita
- Propriedades refratárias

# Talco, pirofilita e serpentinitos

Filossilicatos hidratados resultantes de processos metamórficos e hidrotermais

Talco, MG



Pirofilita - 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
- Serpentinóis podem conter amianto

# Gipsita, anidrita e halita

- Gipsita – gesso  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Anidrita resulta da desidratação
- Utilizados para fabricação de cimento como retardador na mistura
- Carga de esmaltes e vidrados
- Halita –  $\text{NaCl}$
- 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
- Aluminossilicatos 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**

