

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Marcelo Tramontin Souza

**CARACTERIZAÇÃO DE AREIAS DE QUARTZO DO ESTADO
DE MATO GROSSO DO SUL PARA APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

Souza, Marcelo Tramontin

Caracterização de Areias de Quartzo do Estado de Mato Grosso do Sul para Aplicações Industriais / Marcelo Tramontin Souza; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira - Florianópolis, SC, 2014.

128 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Caracterização de areias de quartzo. 3. Aplicações industriais. I. Pedro Novaes de Oliveira, Antonio . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Marcelo Tramontin Souza

**CARACTERIZAÇÃO DE AREIAS DE QUARTZO DO ESTADO
DE MATO GROSSO DO SUL PARA APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 03 de outubro de 2014.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Programa

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Orientador – UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Agenor De Noni Jr, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Oscar Rubem Klegues Montedo, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

*Dedicado a minha querida mãe,
Mariléia Tramontin, pelo seu apoio e
compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

...Ao professor Amir Antônio Martins de Oliveira Jr. pelo apoio e receptividade nos meus primeiros meses em Florianópolis, sempre à disposição.

...Ao professor e orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira pela oportunidade de trabalho junto ao Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER).

...Aos amigos e colegas de laboratório que contribuíram de forma direta e indireta para consolidação deste trabalho.

...Aos meus familiares que apoiaram para com a concretização deste desafio.

...À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

...Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos financeiros para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa por meio de projeto aprovado (Processo N° 550283/2011-0) no âmbito do Edital MCT/CT-Mineral/CNPq N° 44/2010 - Chamada 2: Tecnologias de Sistemas Produtivos Locais do Setor Mineral.

...Às empresas do APL de Cerâmica para Construção Civil de Mato Grosso do Sul, em particular ao seu representante, Sr. Luiz Cláudio Sabedotti Fornari.

...Aos membros da equipe do projeto, em particular, ao Prof. Dachamir Hotza, Dr. Fabiano Raupp Pereira e Eng° Ricardo Alexandre dos Santos.

O primeiro pecado da humanidade foi a fé; a primeira virtude foi a dúvida.

Carl Sagan (1934-1996)

RESUMO

O termo areia industrial compreende areias com elevado conteúdo de quartzo e com uma variedade de aplicações, cada uma com especificações físicas e químicas bem definidas. A mesorregião Centro-Norte do estado de Mato Grosso do Sul oferece um grande potencial para o uso eficiente e sustentável de areia de quartzo. Levando-se em conta o grande montante de areia presente e, atualmente utilizado, basicamente para fins de baixo valor agregado. Sendo assim, 100 pontos de perfuração foram definidos, tal que as amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de fluorescência de raios X, microscopia óptica, distribuição de tamanho de partícula e espectrofotometria. Os resultados principais mostraram que as amostras de areias apresentaram teores relativamente elevados de sílica (SiO_2) e baixos de hematita (Fe_2O_3), isto é, 70% contêm mais que 90% de SiO_2 e 63% contêm menos que 1% de Fe_2O_3 . As areias ainda apresentaram alumina (Al_2O_3) em sua composição química, sendo que 91% das amostras contêm menos que 8% de Al_2O_3 , indicando uma pequena presença de material argiloso. Análises cristalográficas indicaram picos característicos de quartzo e, para algumas amostras, picos de caulinita e hematita. Análises de tamanho de partícula mostraram que 90% das amostras apresentaram tamanho médio entre 200 e 500 μm . A partir dos resultados das caracterizações, foram propostas aplicações industriais compatíveis com as características apresentadas pelas areias, que incluíram os setores vidreiro e de revestimentos cerâmicos. Assim e com a finalidade de se verificar ainda o potencial deste mineral, vidros, fritas e vidrados cerâmicos foram desenvolvidos, em nível laboratorial, e caracterizados quanto as suas propriedades físicas, químicas, estruturais, térmicas e ópticas, e comparados com produtos comerciais. Os principais resultados mostraram um vidro com sua estrutura amorfa característica e, elevada transparência, com transmitância entre 80 e 90% na faixa de comprimento de onda da luz visível. As fritas, mate e transparente, revelaram-se fundentes quando utilizadas isoladamente em vidrados cerâmicos de mesma natureza, porém adequadas quando em conjunto com fritas de caráter refratário. Os vidrados mate e transparente produzidos, a partir das fritas, apresentaram adequado efeito estético e características típicas de vidrados comerciais.

Palavras-chave: areias de quartzo, aplicações industriais, vidros, fritas, vidrados.

ABSTRACT

The term industrial sand comprises sand with a high content of quartz and variety of applications, each one with well-defined physical and chemical specifications. The North-Central region state of Mato Grosso do Sul offers great potential for the efficient and sustainable use of quartz sand. Taking into account the large amount of sand present and currently used primarily for the purpose of low added value. Thus, 100 drilling points were defined such that the samples obtained were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, optical microscopy, particle size distribution and by spectrophotometry. The main results showed sands samples with relatively high contents of silica (SiO_2) and low contents of hematite (Fe_2O_3), i.e., 70% contain more than 90% SiO_2 and 63% contain less than 1% Fe_2O_3 . The sands also showed alumina (Al_2O_3) in its chemical composition, which 91% of the samples containing less than 8% of Al_2O_3 , indicating a small content of clay minerals. Crystallographic analysis indicated characteristic peaks of quartz and, for some samples, peaks of kaolinite and hematite. Particle size analysis showed that 90% of the samples showed an average size between 200 and 500 μm . From characterization results, it was proposed some industrial applications compatible with the characteristics presented by the sands, such as glasses and ceramic glazes for ceramic tiles. Thus aiming to verify the potential of this mineral glasses and ceramic frits were produced in laboratory scale and characterized according to their physical, chemical, structural, thermal and optical properties and results compared to those of commercial products. The mainly results showed a glass, with characteristic of amorphous structure and, high transparency with a transmittance from 80 to 90% in the wavelength range of visible light. The frits, matt and transparent ones, are fluxes when used alone in ceramic glazes of the same nature, but appropriate when paired with frits of the refractory character. Matte and transparent glazes, produced from frits, showed adequate aesthetic aspect and typical characteristics of commercial glazes.

Keywords: quartz sand, industrial applications, glasses, frits, glazes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa ferroviário do estado de Mato Grosso do Sul.	5
Figura 2. Mapa rodoviário do estado de Mato Grosso do Sul.	5
Figura 3. Curva esquemática relacionando o volume específico e a temperatura para cristalização e formação de vidros.	15
Figura 4. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura de alguns vidros comuns (vidro sódico-cálcico, borossilicato, de sílica com 96% de SiO ₂ e sílica fundida de alta pureza).	18
Figura 5. Curva dilatométrica típica de um vidro em função da temperatura apresentando o coeficiente de expansão térmica linear (α).	23
Figura 6. Intensidade e faixa de comprimento de onda do espectro solar.	25
Figura 7. Típico espectro de transmissão de luz em função do comprimento de onda de um vidro sódico-cálcico (espessura de 3 mm).	25
Figura 8. Curvas tensão e dilatação térmica de um vidrado e um suporte cerâmico (típicos) mostrando a temperatura de acoplamento (T_{ac}) e a diferença de contração (ΔC).	33
Figura 9. Fluxograma da sequência experimental adotada neste trabalho.	37
Figura 10. Mapa da localização das formações geológicas e dos municípios na região norte do estado de Mato Grosso do Sul.	40
Figura 11. Localização e distribuição geográfica das amostras de areias coletadas no estado de Mato Grosso do Sul.	49
Figura 12. Teor de sílica (SiO ₂) das amostras de areia agrupadas por cidade.	50
Figura 13. Teor de alumina (Al ₂ O ₃) das amostras de areia agrupadas por cidade.	51
Figura 14. Teor de hematita (Fe ₂ O ₃) nas amostras de areia agrupadas pela formação geológica.	52
Figura 15. Teor de hematita (Fe ₂ O ₃) nas amostras de areia agrupadas por município.	52
Figura 16. Difratogramas de raios X de algumas amostras de areia de diferentes localidades. Amostra 1 – Rio Verde de Mato Grosso do Sul; Amostra 24 – Coxim; Amostra 42 – Sonora; Amostra 47 – Pedro Gomes; Amostra 84 – Alcinópolis; Amostra 89 – Costa Rica; Amostra 62 – Rio Negro. Onde: Q: Quartzo, C: Caulinita, H: Hematita.	54
Figura 17. Diagrama triaxial SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ mostrando as regiões com a composição favorável para produção de vidros (colorido e transparente) e moldes de fundição para indústria metalúrgica.	55
Figura 18. Tamanho médio de partícula das areias de quartzo agrupadas pela sua formação geológica.	56
Figura 19. Tamanho médio de partícula das areias de quartzo agrupadas por município.	57
Figura 20. Distribuição de tamanho de partícula, obtida por meio de peneiras laboratoriais, das 15 amostras localizadas na localidade de Rio Verde de Mato Grosso do Sul.	58

Figura 21. Micrografias (MO) de algumas amostras de areia distribuídas nas diferentes formações geológicas (1 – O3s1rv; 20 – Q1pc; 42 – O3s1rv; 47 – Q1pc; 62 – O3s1rv; 75 – K2c; 84 – K2sa; 89 – K2sa; 94 – O3S1rv). Aumento: 50 x.....	59
Figura 22. Diagrama triaxial das 100 amostras de areia de quartzo agrupadas .	60
Figura 23. Coordenadas de cromaticidade a*b* de vinte amostras de areia distribuídas nos nove municípios e cinco formações geológicas.	61
Figura 24. Quantidade de Fe ₂ O ₃ de amostras de areia de diferentes municípios.	62
Figura 25. Difração de raios X do vidro produzido em laboratório.	65
Figura 26. Distribuição de tamanho de partícula da amostra de areia número 1, utilizada para produção do vidro em laboratório, no estado bruto (em natura).	66
Figura 27. Fotografia mostrando o defeito conhecido como "Primary Batch Stone", resultante de partículas não fundidas de areia, indicadas pelas setas, no vidro produzido laboratorialmente dentro de um cadinho de platina.	66
Figura 28. Distribuição de tamanho de partícula da amostra de areia número 1 após moagem de 10 min em moinho laboratorial.	67
Figura 29. Fotografia mostrando o vidro (espessura de 6 mm) produzido em laboratório (sobre tabela periódica) a partir da amostra de areia de quartzo selecionada.	67
Figura 30. Transmitância em função do comprimento de onda, do vidro (com 6 mm de espessura) produzido em laboratório.	68
Figura 31. Curva dilatométrica do vidro em função da temperatura obtida em dilatômetro de contato.	69
Figura 32. Dilatometria óptica apresentando a retração linear em função da temperatura do vidro laboratorial.	70
Figura 33. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro laboratorial segundo equação de Vogel-Fulcher-Tamman.	71
Figura 34. Fotografias mostrando a frita mate (a) e a frita transparente brilhante (b) produzidas laboratorialmente.	73
Figura 35. Difrátogramas de raios X das fritas mate e transparente.	75
Figura 36. Fotografias mostrando placas cerâmicas (10 x 10 cm) com engobe, do tipo grés porcelanato, com o vidrado mate (a) e o vidrado transparente brilhante (b), produzidos em laboratório.	75
Figura 37. Dilatometria óptica das fritas mate e transparente.	77
Figura 38. Dilatometria óptica dos vidrados mate e transparente.	77
Figura 39. Curva de dilatação térmica (dilatômetro de contato) do vidrado mate e do suporte.	79
Figura 40. Curva de expansão térmica (dilatômetro de contato) do vidrado transparente e suporte.	79
Figura 41. Microscopia (MEV) de vidrado mate, produzido laboratorialmente, aplicado sobre um revestimento cerâmico comercial com engobe e, queimado a 1160 °C.	80
Figura 42. Distribuição de frequência em relação ao diâmetro dos poros no vidrado mate.	81

Figura 43. Micrografia (MEV) de vidro transparente, aplicado sobre um revestimento cerâmico com engobe e queimado a 1100 °C.82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Densidade de alguns vidros à temperatura ambiente.....	19
Tabela 2. Alguns dos fatores (ρ_i), segundo Appen, para o cálculo de densidade de um vidro.	20
Tabela 3. Alguns fatores (k_i) para o cálculo de condutividade térmica de vidros.	21
Tabela 4. Fatores dilatométricos (α_i) de diferentes óxidos para o cálculo do coeficiente de expansão térmica linear.	24
Tabela 5. Localidades relacionadas à coleta de amostras no estado do Mato Grosso do Sul.....	39
Tabela 6. Proporções em massa das matérias-primas utilizadas para produção do vidro, em escala laboratorial.	42
Tabela 7. Composição química calculada, a partir das matérias-primas utilizadas, para produção do vidro.	43
Tabela 8. Formulação das matérias-primas utilizadas para produção laboratorial de 100 gramas do vidro.....	43
Tabela 9. Nova composição química calculada para produção do vidro em laboratório.....	43
Tabela 10. Formulação das matérias-primas utilizadas para produção das fritas transparente e mate.	44
Tabela 11. Composição química calculada, a partir das matérias-primas utilizadas, para produção das fritas mate e transparente.	45
Tabela 12. Formulação das matérias-primas utilizadas na preparação dos vidrados.	46
Tabela 13. Composição química da areia selecionada, de vidros comerciais transparentes (garrafa e janela) e de vidro de laboratório produzido.	63
Tabela 14. Composição química calculada e mensurada do vidro produzido em laboratório.....	64
Tabela 15. Resumo das propriedades do vidro obtido em laboratório.	72
Tabela 16. Composições químicas das fritas mate de cálcio e transparente.	74
Tabela 17. Composições químicas dos vidrados mate e transparente.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CET: Coeficiente de Expansão Térmica
DRX: Difração de Raios X
DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória
DTP: Distribuição de Tamanho de Partícula
FRX: Fluorescência de Raios X
K2c: Formação Geológica Grupo Caiuá Indiviso
K2sa: Formação Geológica Santo Anastácio
MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura
MO: Microscopia Óptica
NP3y4t: Formação Geológica Suíte São Vicente.
O3S1rv: Formação Geológica Grupo Rio Ivaí
Q1pc: Formação Geológica da Bacia do Pantanal
TG: Termogravimetria
VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos

LISTA DE SÍMBOLOS

- ΔC = diferença de contração (%)
 ΔL = variação linear do comprimento (m)
 ΔT = variação da temperatura (°C)
 a_i = concentração dos óxidos em base molar (%)
 c_i = concentração dos óxidos em base mássica (%)
 k = condutividade térmica (W/m.K)
 k_i = fator para o cálculo da condutividade térmica (W/m.K)
 L_o = comprimento inicial (m)
 M_i = massa molecular (g/mol)
 T_a = temperatura de amolecimento (°C)
 T_{ac} = temperatura de acoplamento (°C)
 T_g = temperatura de transição vítrea (°C)
 α = coeficiente de expansão térmica linear (°C⁻¹)
 α_i = fator para o cálculo de expansão térmica (°C⁻¹)
 β = coeficiente de expansão térmica superficial (°C⁻¹)
 γ = coeficiente de expansão térmica volumétrico (°C⁻¹)
 η = viscosidade (Pa.s)
 ρ = massa específica (g/cm³)
 ρ_i = fator para o cálculo da massa específica (cm³/mol)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 O ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL	3
2.1.1 Geografia e relevo.....	3
2.1.2 Economia.....	3
2.1.3 Energia	4
2.1.4 Transporte	4
2.2 AREIA.....	6
2.3 AREIA INDUSTRIAL.....	6
2.3.1 Aplicações industriais	6
2.3.2 Especificações físicas e químicas	7
2.3.3 Panorama da produção de areia industrial no Brasil	8
2.3.4 Lavra e processamento da areia de quartzo	8
2.4 VIDRO	9
2.4.1 Composição.....	10
2.4.2 Tipos de vidros.....	12
2.4.3 Panorama nacional da produção de vidros.....	14
2.4.4 Propriedades dos vidros.....	14
2.4.5 Especificações das areias de quartzo para fabricação do vidro	26
2.5 FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS	27
2.5.1 Fritas cerâmicas.....	27
2.5.1.1 Vantagens da fabricação de fritas cerâmicas	27
2.5.1.2 Areia de quartzo em fritas cerâmicas	28
2.5.2 Vidrados cerâmicos	29
2.5.2.1 Matérias-primas para vidrados cerâmicos	29
2.5.2.2 Propriedades dos vidrados.....	30
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 LOCALIZAÇÕES DAS AREIAS	38
3.2 EXTRAÇÃO DAS AREIAS	41
3.3 PRODUTOS PROPOSTOS	41
3.3.1. Vidros	41
3.3.2 Fritas e vidrados cerâmicos	44
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	46
3.4.1 Análise química e estrutural.....	46
3.4.2 Propriedades físicas e morfológicas	47
3.4.3 Propriedades térmicas	47

3.4.4 Análise microestrutural	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AREIAS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL	49
4.1.1 Análise química e estrutural	50
4.1.2 Propriedades físicas e morfológicas.....	56
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO.....	63
4.2.1 Análise química e estrutural	63
4.2.2 Propriedades físicas e morfológicas.....	64
4.2.3 Propriedades térmicas	69
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS	73
4.3.1 Análise química e estrutural	73
4.3.2 Propriedades térmicas	76
4.3.3 Análise microestrutural	80
5 CONCLUSÕES	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE A - Coordenadas geográficas, formação geológica e localidades dos pontos de extração das amostras de areia no estado de Mato Grosso do Sul	92
APÊNDICE B – Composição química das 100 amostras de areia de quartzo de Mato Grosso do Sul	95
APÊNDICE C – Distribuição de tamanho de partícula das amostras de areia, agrupadas pela localidade onde foram extraídas	99

1. INTRODUÇÃO

A areia de quartzo ou areia industrial é uma matéria natural, coesiva e não plástica, proveniente da desagregação de rochas, com granulometria variando entre 60 e 2000 μm e com alto teor de sílica (normalmente maior que 90%), na forma de quartzo. Quanto maior o teor de SiO_2 presente na composição das areias, maior será sua pureza e, portanto, maior seu valor agregado. Além disso, é um dos minerais que possui maior diversificação em seu uso, devido à ocorrência comum e às suas propriedades, como dureza, estabilidade química e resistência a altas temperaturas. As areias podem ser usadas na fabricação de vários tipos de produtos na indústria cerâmica como telhas, tijolos, vidros, revestimentos, isoladores elétricos, louças, sanitários, cimento e refratários; assim como na indústria do papel, de borracha e de metais (moldes de areia) (FERREIRA e DAITX, 2003; LUZ e LINS, 2008; MASON e THOMPSON, 2010).

O estado do Mato Grosso do Sul, referência nacional em diversos setores industriais de base e de bens de consumo, atualmente, possui um segmento cerâmico pouco expressivo. Orientando-se pelos estados vizinhos que possuem uma indústria cerâmica consolidada, existe uma necessidade pela busca de exploração e inovação em recursos minerais. Atualmente, o estado apresenta jazidas de areia exploradas para fins relacionados à construção civil e possui um estudo pouco aprofundado sobre as características da areia extraída. Portanto, um estudo detalhado das características e da viabilidade da utilização de areias de quartzo em outros setores industriais, visando à exploração eficiente desse mineral, pode ser uma alternativa importante para a região.

Considerando essas informações iniciais, este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. A primeira incluiu o estudo e o mapeamento de depósitos de areia, localizados na mesorregião Centro-Norte do estado de Mato Grosso do Sul, e a extração de amostras em locais previamente determinados, através de um plano de amostragem, para caracterização química, mineralógica e física das mesmas. Baseado em estudos geológicos referentes às características dessas areias, espera-se uma alta concentração de quartzo em sua composição (CPRM, 2010).

Em uma segunda etapa, foram definidas algumas aplicações industriais compatíveis com as propriedades das areias caracterizadas. Assim, alguns materiais tipicamente fabricados com composição a base de sílica (vidros e fritas cerâmicas), foram produzidos, em escala laboratorial, e caracterizados, sendo suas propriedades comparadas a de produtos comerciais.

Este trabalho está diretamente relacionado a um projeto aprovado (Processo Nº 550283/2011-0) no âmbito do Edital MCT/CT-Mineral/CNPq Nº 44/2010 - Chamada 2: Tecnologias de Sistemas Produtivos Locais do Setor Mineral, intitulado “Desenvolvimento de Tecnologia de Processamento e Uso Sustentável de Areias Industriais do estado de Mato Grosso do Sul”.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação de mestrado está relacionado com o estudo de depósitos de areia de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul e a sua caracterização, visando indicar e verificar aplicações apropriadas para o desenvolvimento de produtos com alta demanda deste mineral.

1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Mapear os pontos de interesse, baseado no mapa geológico do estado de Mato Grosso do Sul, para extração de amostras de areias.
- b) Caracterizar e avaliar as propriedades das amostras de areias coletadas de maneira a obter informações que permitam indicar usos apropriados para este mineral.
- c) Preparar e produzir materiais em laboratório, compatíveis com as características apresentadas pelas areias e caracterizá-los do ponto de vista de suas propriedades típicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As próximas seções descrevem aspectos geográficos e econômicos do estado de Mato Grosso do Sul, onde estão localizados os depósitos de areia estudados neste trabalho, bem como conceitos e características importantes sobre areias industriais típicas a nível nacional. Subsequentemente, são apresentados conceitos básicos sobre os materiais produzidos laboratorialmente, a partir das areias, e uma introdução às propriedades desses materiais.

2.1 O ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL

2.1.1 Geografia e relevo

O estado de Mato Grosso do Sul localiza-se na região centro-oeste brasileira. Limita-se com cinco estados: Mato Grosso (norte), Goiás e Minas Gerais (nordeste), São Paulo (leste) e Paraná (sudoeste); e dois países sul-americanos: Paraguai e Bolívia. Ocupa uma área de 357.125 km² (IBGE, 2010) com uma população de 2.587.269 habitantes. A capital e cidade mais populosa é Campo Grande. O estado está dividido em quatro mesorregiões, sendo elas: Mesorregião do Centro-Norte, Mesorregião do Leste, Mesorregião do Sudoeste e Mesorregião dos Pantanaís Sul-Mato-Grossenses (GOVERNO DE MS, 2013).

A estrutura geológica do estado é formada por três unidades geotectônicas: a plataforma amazônica, o cinturão metamórfico Paraguai-Araguaia e a bacia sedimentar do Paraná. Não ocorrem grandes altitudes nas duas principais formações montanhosas, as serras da Bodoquena e de Maracaju, que formam os divisores de águas das bacias do Paraguai e do Paraná. As altitudes médias do estado ficam entre 200 e 600 metros (GOVERNO DE MS, 2013).

Em meio à planície do Pantanal ocorrem alguns maciços isolados, como o de Urucum, com 1.160 metros de altitude, próximo à cidade de Corumbá (GOVERNO DE MS, 2013).

2.1.2 Economia

Sua economia está baseada na agricultura (algodão, arroz, cana-de-açúcar, feijão, mandioca, milho, soja e trigo), pecuária (bovinos, suínos, equinos, ovinos e galináceos), extração mineral (ferro, manganês

e calcário), indústria alimentícia, turismo, comércio, e prestação de serviços. (GOVERNO DE MS, 2013; PLATAFORMA DATAVIVA, 2012).

2.1.3 Energia

A maior parte da energia consumida no estado é produzida pela hidrelétrica de Jupiá, instalada no rio Paraná, no estado de São Paulo. As indústrias do estado de Mato Grosso do Sul são responsáveis por 20% desse consumo (GOVERNO DE MS, 2013; PLATAFORMA DATAVIVA, 2012).

2.1.4 Transporte

O estado de Mato Grosso do Sul é servido, atualmente, por duas linhas ferroviárias (Figura 1), que são as linhas Ferronorte e Malha Oeste. A linha Ferronorte, importante para o escoamento da produção agrícola no norte do estado, corta Mato Grosso do Sul até o porto de Santos, em São Paulo, passando por Santa Fé do Sul (divida SP-MS). A linha Malha Oeste corta o estado desde a divisa com São Paulo, em Três Lagoas, até Santa Cruz, na Bolívia, passando por Corumbá. A mesma linha serve as cidades de Campo Grande, Aquidauana e Corumbá, com um ramal em direção a Ponta Porã. Ainda está em fase de projeto a construção da extensão da linha Ferroeste, que ligará o estado do Paraná ao porto de Murtinho e ao município de Três Lagoas. (PLATAFORMA DATAVIVA, 2012).

O principal eixo rodoviário é o que liga Campo Grande a Porto Quinze de Novembro, no rio Paraná, Figura 2. O sistema viário contribui em boa medida para o escoamento da produção agropecuária. A navegação fluvial, que já teve importância decisiva, vem perdendo a preeminência. O principal porto é o de Corumbá, ao qual se seguem os de Ladário, Porto Esperança e Porto Murtinho, todos no rio Paraguai (PLATAFORMA DATAVIVA, 2012).

2.2 AREIA

A areia é um mineral originado da desagregação de diversos tipos de rochas. A composição da areia é variável, mas o constituinte mais comum das areias em ambientes continentais é a sílica (dióxido de silício, ou SiO_2), geralmente sob a forma de quartzo. Quartzo, na forma de areia e arenito, é um dos minerais industriais mais comuns. É o constituinte principal de granitos, arenitos e quartzitos e, pode ser encontrado em quase todos os tipos de rochas, de todas as idades geológicas (ZDUNCZYK e LINKOUS, 1994).

Partículas de quartzo possuem arredondamento e esfericidade variados, geralmente com grande resistência física e estabilidade química. Pode ainda conter, além de dióxido de silício, outros óxidos e silicatos em diversas proporções. Em função dessa variedade na composição e forma, tem aplicações também variadas (URQUHART, 1959; ZDUNCZYK e LINKOUS, 1994).

2.3 AREIA INDUSTRIAL

Os termos areia industrial, areia de quartzo, areia quartzosa ou mesmo areia de sílica são atribuídos geralmente às areias que apresentam alto teor de sílica (SiO_2), comumente na forma de quartzo.

2.3.1 Aplicações industriais

Areia industrial é um minério extremamente importante em vários segmentos industriais, como na fabricação de vidros e na indústria de fundição (seus principais usos), na indústria de revestimentos cerâmicos, na fabricação de refratários e de cimento, na indústria química, na fabricação de ácidos e de fertilizantes; no faturamento hidráulico para recuperação secundária de petróleo e gás, como carga e extensores em tintas e plástico, e também em aplicações não industriais como horticultura e locais de lazer (DAVIS e TEPORDEI, 1985).

O destino das areias industriais, para um determinado segmento industrial, é estabelecido pelas suas características, tais como forma, distribuição do tamanho de partículas, composição química e mineralógica, conforme o tipo de aplicação (AZEVEDO e RUIZ, 1990).

2.3.2 Especificações físicas e químicas

As principais especificações químicas, para os diferentes usos industriais da areia referem-se aos teores de: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , MgO , CaO , TiO_2 e ZrO_2 , Cr_2O_3 , Na_2O e K_2O . Quanto maior o teor de SiO_2 presente na composição das areias, maior será sua pureza e, portanto, maior seu valor agregado. Óxidos como Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO são refratários e, na fabricação de vidros, por exemplo, podem resultar em partículas não fundidas, enquanto os óxidos como Fe_2O_3 , TiO_2 e Cr_2O_3 atuam como agentes cromóforos, ou seja, promovem coloração (FERREIRA e DAITX, 2000).

Outra propriedade importante das areias é sua distribuição de tamanho de partícula (DTP), sendo um dos principais fatores que determinam a aplicação da areia industrial. Dependendo do tamanho das partículas e grau de pureza, as areias têm empregos específicos. A norma NBR 6502/93 estabelece três classificações quanto ao tamanho das partículas: areia fina (partículas com tamanhos entre 60 e 200 μm), areia média (partículas entre 200 e 600 μm) e areia grossa (entre 600 e 2000 μm) (NBR 6502/93, 1995).

Areias médias e finas (tamanho de partícula menor que 600 μm), com baixo teor de ferro (<0,1%) e alto teor de sílica (>90%), são bastante usadas como matéria-prima para fabricação de vidros e vidrados cerâmicos (utilizados no recobrimento de peças cerâmicas em diversos ramos). Já as areias médias e finas e com maior teor de óxido de ferro, podem ser utilizadas no setor metalúrgico como molde de fundição e também na fabricação de argamassas. As areias mais grosseiras e com maior teor de impurezas, são utilizadas na construção civil, na produção de concretos, onde a composição química não é tão importante. Areias muito finas podem ser utilizadas como abrasivos, apesar de que atualmente o emprego de areias de quartzo como abrasivos está proibida pela ANVISA devido aos problemas relacionados à silicose, decorrentes da inalação de partículas muito finas de sílica, causando lesões nodulares (FERREIRA e DAITX, 2000).

As areias para construção (destino principal das areias em estudo) são analisadas e utilizadas tendo em vista as suas propriedades físicas, enquanto as areias industriais são valorizadas por suas propriedades físicas e químicas, apresentando maior valor agregado (com preço de três a cinco vezes maior que o da areia de construção), e, portanto, podem ser transportadas a distâncias maiores (LUZ e LINZ, 2008).

2.3.3 Panorama da produção de areia industrial no Brasil

No Brasil, cerca de 60-65% da areia industrial produzida é destinada à fabricação de vidro (incluindo cerca de 5% destinados a produção de vidro-cerâmicos), 30% para a fundição e outros usos com 5% do consumo (DNPM, 2006).

O estado de São Paulo é o maior produtor com 78%, seguido por Santa Catarina com 16% e os demais estados produtores com menos de 2%. As principais reservas estão localizadas principalmente nos estados de São Paulo e Minas Gerais. A mineração Jundu S/A é atualmente a maior produtora do país, fornecendo principalmente matéria-prima para as indústrias vidreira, fundição, cerâmica e química. A região Sudeste, além de maior produtora é a maior consumidora, principalmente na Grande São Paulo devido ao seu complexo industrial. Os municípios de Descalvado, Analândia, São Simão, São Pedro e Rio Claro respondem por cerca de 90% da produção no estado de São Paulo (MME, 2010).

2.3.4 Lavra e processamento da areia de quartzo

As areias de quartzo são lavradas por diferentes métodos, dependendo do tipo de depósito. No caso dos depósitos não consolidados e cobertos por uma pequena lâmina de água, a lavra é conduzida com o auxílio de dragas flutuantes. A draga usa uma tubulação de sucção para escavar a areia, que é bombeada através de uma tubulação para uma pilha, em terra, ou diretamente para uma unidade de processamento. No caso da areia ser resultante do processamento de um quartzito ou arenito, a lavra é feita a céu aberto com o auxílio de trator de esteira ou explosivos para aquelas lentes mais compactas (LUZ e LINZ, 2008; MME, 2010).

Antes de iniciar a lavra, a vegetação é retirada com uma pequena camada de solo (0,2 a 1 m) usando pá carregadeira e, a seguir, esse material é disposto em local adequado. É comum às mineradoras com lavra a céu aberto, dispor as areias extraídas em bancadas com altura de 10 m e taludes de 45-80°. Quando as areias são provenientes das bancadas inferiores, onde está intensamente lixiviada, destina-se à produção de areias para as indústrias de vidro, cerâmica e química. As areias da bancada superior, onde não ocorreu lixiviação, é destinada à produção de areias industriais para fundição. Da frente de lavra, as areias são transportadas para as unidades específicas de beneficiamento, onde são processadas, separadamente (LUZ e LINZ, 2008; MME, 2010).

O processamento é variável em complexidade, em dependência das especificações requeridas. O processamento típico consiste de: lavagem, classificação, atrição e peneiramento. A lavagem e a classificação visam remover a fração síltico-argilosa, prejudicial ao processo de produção de vidros especiais ou moldes de fundição. Essa fração argilosa pode alcançar teores de 20% da areia processada. Esta argila, removida da areia durante o processo de produção de areia industrial, é disposta em lagoas de sedimentação que compõem o processo de tratamento e recirculação da água industrial. Estas lagoas, após assoreamento total e adensamento da argila decantada, podem ser recobertas com solo e revegetadas ou, no futuro, possivelmente, lavradas para a recuperação da argila beneficiada, cujo potencial de uso já foi comprovado, mas ainda sem viabilidade econômica. A areia, tal qual extraída, também contém uma fração grossa, da ordem de 10%, que se constituirá em agregados para construção civil e areias para filtragens (LUZ e LINZ, 2008; MME, 2010).

A atrição é feita para limpar a superfície das partículas. A separação por tamanho em peneiras remove as frações grosseiras e finas, para a obtenção de um material com a distribuição de tamanho de partícula desejada. É prática mundial a mistura de diferentes areias, de qualidade superior e inferior, para aumentar o aproveitamento das reservas (LUZ e LINZ, 2008).

Para a produção de areias especiais, um processamento mais elaborado pode ser necessário para remoção de impurezas (minerais pesados como silicato de zircônio, ilmenita, magnetita, cromita, entre outros). Sendo assim, a purificação por flotação ou por gravidade pode então ser empregada (LUZ e LINZ, 2008).

Levando em consideração a alta demanda de areia industrial para fabricação do vidro e vidrados cerâmicos, além da indústria metalúrgica e/ou siderúrgica, e a compatibilidade das areias em estudo para essas aplicações, como será mostrado na seção referente aos resultados deste trabalho, apresenta-se a seguir alguns fundamentos básicos, mas importantes, relacionados aos materiais propostos para este estudo.

2.4 VIDRO

Existem, na literatura, algumas definições para o vidro. No entanto, a definição mais aceita descreve o vidro como sendo “um material não cristalino (amorfo) que apresenta temperatura de transição vítrea (T_g)” (VARSHNEYA, 1994).

Devido as suas qualidades como transparência, baixa condutividade térmica e elétrica, elevada resistência a ataque químico, dureza, impermeabilidade e recursos abundantes, o vidro tem diversas utilidades (NAVARRO, 2003).

2.4.1 Composição

Há muitos tipos de vidros, com diferentes propriedades. A maioria dos vidros comerciais usados no nosso cotidiano é produzida com três ingredientes principais, areia de quartzo, cal e barrilha, que respondem por 90% das matérias-primas que alimentam os fornos de fabricação de vidro e, em menor proporção, o feldspato. O vidro normalmente contém 70-74% de SiO_2 , sendo esta sílica provida principalmente pela areia industrial e, de modo crescente, por vidro reciclado. Os outros componentes, como CaO , MgO (na forma de dolomita) e Al_2O_3 (como minerais feldspáticos), são adicionados para conferir estabilidade e durabilidade ao vidro. Apesar das diversas formulações e tipos de vidros que apareceram nas últimas três décadas, os ingredientes principais (areia, cal e soda) que constituem 90% da formulação, são os mesmos que há 2000 mil anos atrás (SHREVE e BRINK, 1977; BGS, 2004).

As matérias-primas utilizadas na produção de vidros podem ser classificadas pela função que exercem durante o processamento, dividindo-se em (SHELBY, 2005):

- I. **Formadores de retículo:** o componente principal de qualquer vidro é sempre o formador de vidro, comumente chamado também de formador de retículo. Os principais formadores de retículo em vidros comerciais são a sílica (SiO_2), óxido de boro (B_2O_3) e o óxido de fósforo (P_2O_5). Outros componentes também podem atuar como formadores em certas circunstâncias, incluindo o Ge_2O , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 . Com a exceção do Ge_2O , estes óxidos não formam vidros sozinhos, mas servem como formadores de vidro quando misturados com outros óxidos. Embora o número de composições de vidro seja efetivamente ilimitado, a maioria dos vidros comerciais é baseada na sílica como formador de vidro, na qual forma, sozinha, um excelente vidro, com uma ampla variedade de aplicações.

- II. **Modificadores de retículo:** devido à alta temperatura de fusão da sílica ($>1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) a produção de vidros comuns requer a adição de agentes modificadores para reduzir a temperatura de processamento dentro de limites práticos ($< 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os agentes modificadores mais comuns são os óxidos alcalinos, especialmente Na_2O e o PbO ; este último tem sido limitado a sua utilização devido a sua toxicidade. A maior parte dos vidros comerciais contém óxido de sódio sob a forma de soda, incluindo os vidros utilizados como embalagens e de janelas. Óxido de potássio também é usado extensivamente em vidros comerciais, enquanto óxido de lítio é usado apenas para alguns tipos de vidros. Óxidos de rubídio (Rb_2O) e de céσιο (Cs_2O) são frequentemente usados em estudos laboratoriais, porém raramente utilizados em produtos comerciais devido ao alto custo.
- III. **Intermediários ou estabilizantes:** a adição de óxidos modificadores resulta em uma redução dos custos de fabricação (pelo abaixamento da temperatura de fusão) do vidro. Por outro lado, adições de grandes teores de óxidos alcalinos resultam na degradação de outras importantes propriedades dos vidros, especialmente a durabilidade química, limitando o seu tempo de utilização. A degradação nas propriedades é geralmente combatida pela adição de óxidos intermediários, que incluem os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) e óxidos metálicos de transição (especialmente o Al_2O_3). Os óxidos intermediários são modificadores de retículo fracos, e, portanto, são adicionados em menores teores que os modificadores de retículo. Dependendo dos teores e dos óxidos adicionados, caso da alumina e do silicato de zircônio, pode haver de fato uma contribuição destes para com a formação dos vidros, o que se traduz em uma estabilização estrutural que dificulta a cristalização.
- IV. **Corantes:** são usados para conferir e/ou controlar a cor dos produtos de vidros presentes, geralmente, em pequenas quantidades. Óxidos de ferro, que são impurezas comuns nas areias usadas para produção comercial de vidros de silicatos, atuam como um corante não intencional.

- V. **Afinantes:** são adicionados ao vidro para promover a remoção de bolhas durante a fusão. Agentes afinantes incluem óxidos de arsênico e antimônio, nitratos de potássio e sódio, NaCl, fluoretos tais como CaF_2 , NaF e Na_3AlF_6 e ainda sulfatos. São introduzidos em pequenas quantidades (<1% em massa). No entanto, são essenciais em muitos vidros comerciais, já que seria demasiadamente caro a produção de vidros sem a introdução de agentes afinantes para eliminação das bolhas às temperaturas atuais de fabricação (~1550 °C).

Convém salientar que, dependendo do tipo de produto, pode-se ainda utilizar como matérias-primas as sucatas de vidro (10-50%) e resíduos sólidos industriais, tais como escórias de aciaria e cinzas volantes de usinas termoelétricas.

2.4.2 Tipos de vidros

Dada a grande diversidade dos tipos de vidros, muitas vezes com composições e características muito específicas, apresentam-se, a seguir, os principais tipos de vidros e suas características comuns, classificados pela sua composição química (NAVARRO, 2003).

a) Vidros sódico-cálcicos: Este tipo de vidro compreende, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. Pertencem à categoria dos vidros sódico-cálcicos a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas (vidros planos), bulbos e tubos de lâmpadas. Esses vidros contêm cerca de 15% de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 13-16% de óxidos alcalino-terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$), 0-2% de Al_2O_3 e cerca de 70% de SiO_2 . Os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos diminuem a temperatura de fusão do vidro, reagindo com a sílica e reduzindo a viscosidade do vidro fundido. Esses óxidos são incorporados nas composições dos vidros sob a forma de carbonatos. A adição dos carbonatos alcalinos diminui a resistência química do vidro. Com altas concentrações de álcalis, o vidro será solúvel em água, formando a base da indústria de silicatos solúveis muito utilizados em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras. Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo-se a facilidade de fusão (1400-1550 °C), óxidos estabilizantes são incluídos na composição do vidro. O óxido estabilizante mais utilizado é o de cálcio (CaO), muitas vezes junto com óxido de magnésio (MgO) e alumina.

b) Vidros de sílica pura: Esses vidros são obtidos pelo aquecimento da areia de sílica até uma temperatura acima do ponto de fusão da sílica (tipicamente a 2000 °C). Por causa da rede tridimensional da sílica cristalina, o processo de fusão é muito lento. O vidro resultante é tão viscoso que qualquer bolha de gás formada durante o processo de fusão não é capaz de se libertar do fundido. A sílica vítrea tem um coeficiente de expansão térmica linear muito baixo ($\sim 5,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ao contrário dos vidros sódico-cálcicos ($\sim 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e assim uma excelente resistência a choques térmicos. Devido à extrema pureza obtida no processo de sua produção e a elevada temperatura tecnológica de fusão, a sílica vítrea é um material de alto custo de produção. A sílica vítrea é utilizada em aplicações especiais tais como na manufatura de janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos, lentes para microscópios de aquecimento, espias de fornos e reatores ou ainda para produção de fibras ópticas.

c) Vidros com chumbo: Vidros alcalinos ao chumbo têm uma ampla faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura) e, desta maneira, têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte. O chumbo também confere ao vidro um maior índice de refração, incrementando seu brilho. O vidro ao chumbo é o vidro nobre aplicado em copos e taças finas. Esse tipo de vidro também é conhecido como cristal, um termo errôneo, pois o vidro não é um material cristalino, é amorfo. Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fundente e, ao contrário dos óxidos alcalinos, não abaixar a sua resistividade elétrica, os vidros ao chumbo são usados largamente na indústria eletroeletrônica. Uma aplicação importante desse tipo de vidro é o seu uso na manufatura de funil de tubo de televisão, devido às características elétricas e a sua propriedade de absorção dos raios X. Vidros ao chumbo são também utilizados para a produção de componentes óticos, devido aos seus altos índices de refração.

d) Vidros borossilicatos: Possuem um coeficiente de expansão térmica linear relativamente baixo ($\sim 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e, portanto, uma boa resistência ao choque térmico, sendo empregados para utensílios domésticos que podem ser levados ao forno. É o caso dos produtos Pyrex e Marinex. Devido a menor quantidade de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmico, os vidros borossilicatos são também muito resistentes ao ataque químico e por isso são utilizados em equipamentos e vidrarias de laboratório. Por apresentarem maiores

teores de sílica e de alumina, em confronto com os vidros sódico-cálcicos, estes vidros são fundidos a temperaturas maiores (1550-1600 °C) sendo, portanto, mais caros.

e) Vidros alumínio-boro-silicatos: Quando se adiciona alumina (Al_2O_3) em uma formulação de vidro silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas. Assim, os vidros alumino-boro-silicatos podem ser aquecidos a temperaturas superiores, sem deformação, comparativamente a vidros sodo-cálcicos e vidros boro-silicatos. Algumas aplicações para os vidros alumino-silicatos são em tubos de combustão e fibras de reforço.

2.4.3 Panorama nacional da produção de vidros

A produção da indústria de vidros no Brasil em 2009 foi de 2,4 milhões de toneladas para uma capacidade instalada de 3,4 milhões de toneladas. O setor faturou nesse ano R\$ 4,5 bilhões e foi responsável pela geração de 12 mil empregos diretos. Os vidros planos e de embalagem representam quase 90% de toda a produção, sendo o restante representado pelos vidros domésticos (louças, copos, vasos, etc.) e vidros técnicos (bulbos de lâmpadas, telhas, blocos, tubos de imagem, etc.). (PRADO e BRESSIANI, 2013).

O consumo per capita de vidro no Brasil é baixo, 12,1 kg/habitante contra uma média mundial de 19 kg/habitante. Dentre os segmentos do setor projeta-se um crescimento expressivo na produção de vidros planos em função do aumento da demanda nas indústrias automotivas e da construção civil. (PRADO e BRESSIANI, 2013).

2.4.4 Propriedades dos vidros

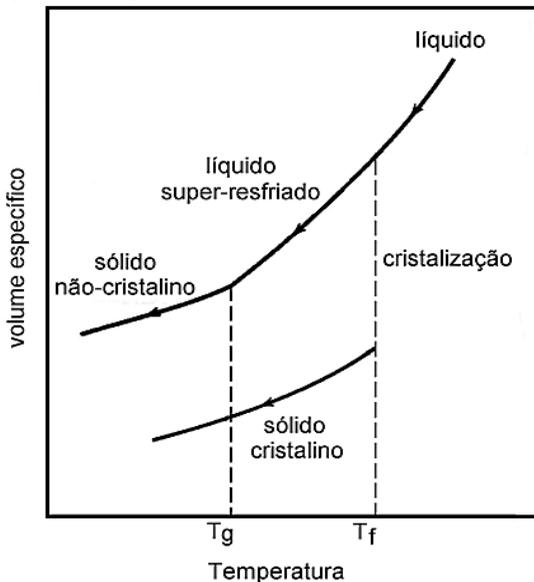
As propriedades dos vidros, assim como de outros materiais, dependem, em maior ou menor grau, de suas características estruturais, microestruturais (defeitos internos) e acabamento superficial (rugosidade). A estrutura por sua vez, está condicionada principalmente pela composição química, e em menor escala também pela história térmica. A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. Com relação à história térmica, a velocidade com a qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de

transformação, ou seja, o tempo que o vidro teve para dissipar o calor determina o seu grau de relaxação estrutural que influi sobre suas propriedades finais. (VOLFF, 1998).

As principais propriedades dos vidros, influenciadas principalmente pela composição química e história térmica, bem como as expressões lineares utilizadas para avaliação dessas propriedades, são apresentadas a seguir:

a) Temperatura de transição vítrea e de “fusão” dos vidros: os materiais vítreos não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Mediante o resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso, não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como nos materiais cristalinos. No caso dos materiais cristalinos há uma diminuição descontínua no volume quando se atinge a temperatura de fusão, T_f , como mostra a Figura 3.

Figura 3. Curva esquemática relacionando o volume específico e a temperatura para cristalização e formação de vidros.



Fonte: NAVARRO, 2003.

No caso dos materiais vítreos, o volume diminui continuamente em função de uma redução da viscosidade, com uma pequena inclinação da curva conhecida como temperatura de transição vítrea, T_g , ou temperatura fictícia. Abaixo da T_g o material é considerado um vidro e acima um líquido super-resfriado (VARSHNEYA, 1994).

A ausência de qualquer cristalização significativa no intervalo de resfriamento é importante para a formação do vidro. Entre a temperatura de fusão e a temperatura ambiente, a viscosidade dos vidros aumenta de 15 a 20 ordens de grandeza (CALLISTER, 2008).

b) Viscosidade: como o vidro é conformado em altas temperaturas, é importante considerar o seu comportamento visco-elástico em função da temperatura. Os pontos de fusão, trabalho, amolecimento, recozimento e tensão representam temperaturas que correspondem a valores específicos de viscosidade. O conhecimento destes pontos, para cada composição, é importante na fabricação e no processamento deste material (CALLISTER, 2008).

Segundo Navarro (2003), define-se por viscosidade de fluido a medida da resistência interna ou fricção ao fluxo quando submetida a uma tensão. Esta propriedade é medida por um coeficiente que depende do atrito interno em consequência da coesão das partículas de seus componentes. A viscosidade em vidros varia muito com a composição e a temperatura máxima de fusão da massa vítrea, a qual é determinada como sendo o ponto em que o vidro atinge uma fluidez tal que permita a eliminação de bolhas e homogeneização química necessária para o produto.

Sobre a escala de viscosidade identificam-se vários pontos específicos que são importantes na fabricação e no processamento dos vidros (LAKATOS et al., 1972; NAVARRO, 2003; CALLISTER, 2008):

I) Ponto de fusão (vidro considerado líquido), corresponde à temperatura na qual a viscosidade é ≤ 10 Pa.s;

II) Ponto de trabalho (vidro facilmente deformável), corresponde à temperatura na qual a viscosidade atinge 10^3 Pa.s;

III) Ponto de amolecimento (temperatura máxima em que uma peça de vidro pode ser manuseada sem alterações dimensionais significativas), temperatura na qual a viscosidade atinge $10^{6,6}$ Pa.s;

IV) Ponto de recozimento (onde as tensões residuais são removidas), temperatura na qual a viscosidade atinge 10^{12} Pa.s,

V) Ponto de tensão (a temperatura da transição vítrea é superior à temperatura do ponto de tensão), temperatura na qual a viscosidade atinge $10^{13,5}$ Pa.s.

A maioria das operações de conformação dos vidros é produzida dentro da faixa de operação ou trabalho, entre as temperaturas de trabalho e de amolecimento (NAVARRO, 2003; CHOUDHARY e POTTER, 2005). A viscosidade (η) de um vidro também pode ser calculada, para qualquer temperatura, pela equação 1 de Vogel-Fulcher-Tammann (VOGEL, 1921; FULCHER, 1925; TAMMANN e ROSENTHAL, 1926):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

onde as constantes A, B e T_0 são calculadas a partir dos valores de T_1 (temperatura de transição vítrea), T_2 (temperatura de amolecimento) e T_3 (temperatura de meia esfera) através das equações 2, 3 e 4:

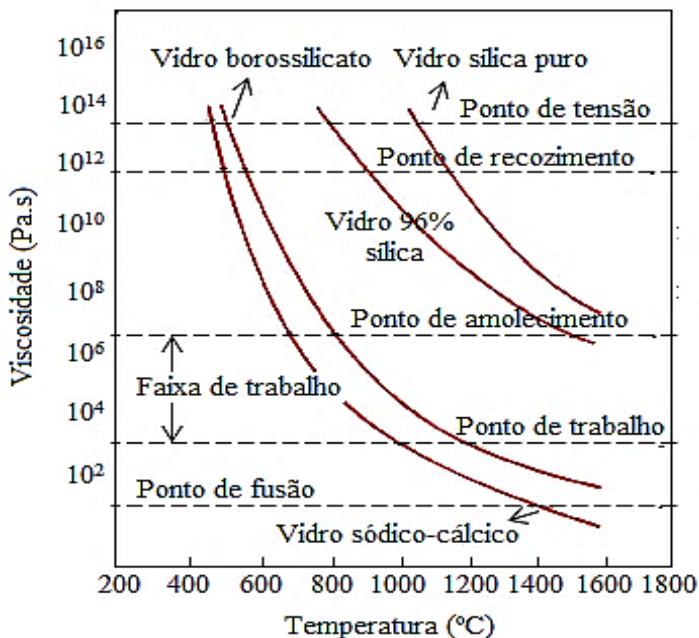
$$T_0 = \frac{13T_1 - 4,55T_3 + (10,25T_2 - 13T_1) \times \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \times \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (2)$$

$$A = \frac{10,25T_2 - 13T_1 + 2,75T_0}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

$$B = (T_1 - T_0) \times (13 - A) \quad (4)$$

A Figura 4 mostra um gráfico relacionando o logaritmo da viscosidade em função da temperatura para alguns tipos de vidros. Sobre a escala de viscosidade estão identificados os pontos específicos que são importantes na fabricação e processamento dos vidros. A temperatura relacionada a estes pontos característicos depende da composição química dos vidros. A maioria das operações de conformação de vidros é conduzida entre os pontos de trabalho e amolecimento (NAVARRO, 2003).

Figura 4. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura de alguns vidros comuns (vidro sódico-cálcico, borossilicato, de sílica com 96% de SiO_2 e sílica fundida de alta pureza).



Fonte: NAVARRO, 2003.

c) Densidade: a densidade dos vidros, levando em consideração a grande diversidade dos tipos de vidros, é variável. Vidros planos e vidros de embalagem possuem densidade de $2,5 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. No entanto, alguns vidros conhecidos comercialmente como “vidro cristal” (devido sua elevada transparência), possuem óxido de chumbo em sua composição, elevando a densidade dos vidros para até cerca de $6,0 \text{ g/cm}^3$, dependendo do teor de óxido de chumbo (densidade de $9,53 \text{ g/cm}^3$).

A Tabela 1 mostra alguns valores de densidade à temperatura ambiente de alguns tipos de vidros, classificados pela sua composição (SHELBY, 2005; FLUEGEL et al., 2008).

Tabela 1. Densidade de alguns vidros à temperatura ambiente.

<i>Tipo de vidro</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>
B_2O_3	1,87
$Na_2O.2B_2O_3$	2,37
SiO_2	2,20
<i>Borossilicato</i>	2,25
<i>Silicato sódico-cálcico</i>	2,47
<i>Vidro cristal (24%<i>m</i> PbO)</i>	2,90
<i>Vidro cristal (30%<i>m</i> PbO)</i>	3,00
$PbO.SiO_2$	6,00

A densidade de um vidro pode ser calculada em função da composição, através de expressões em que intervêm fatores empíricos. Os fatores de Appen são muito utilizados, não somente para densidade, mas também são usados para outras propriedades. Porém, algumas expressões usadas têm uma validade limitada a certos tipos de vidros e certos intervalos de composição. A massa específica calculada a partir dos fatores de Appen é obtida a partir da equação 5 (APPEN, 1970):

$$\rho = \frac{\sum M_i a_i}{\sum \rho_i a_i} \quad (5)$$

onde M_i representa a massa molecular de cada óxido constituinte e a_i representa o percentual molar dos mesmos. No denominador têm-se ρ_i , que representa os fatores empíricos de cada óxido constituinte. Os valores de ρ_i podem ser visualizados na Tabela 2.

Apesar da densidade não ser considerada uma propriedade fundamental dos vidros, com variação sensível às alterações da composição química do vidro, fornece indicações importantes relacionadas à homogeneização do fundido, garantindo a qualidade do vidro final (MATSINHE, 2012).

Tabela 2. Alguns dos fatores (ρ_i), segundo Appen, para o cálculo de densidade de um vidro.

<i>Óxidos</i>	<i>Fatores ρ_i (cm³/mol)</i>
<i>SiO₂</i>	26,1-27,25 ⁽¹⁾
<i>TiO₂</i>	20,5
<i>Al₂O₃</i>	40,4
<i>B₂O₃</i>	18,5-34,0*
<i>MgO</i>	12,5
<i>CaO</i>	14,4
<i>SrO</i>	18
<i>BaO</i>	22
<i>ZnO</i>	14,5
<i>Li₂O</i>	11
<i>Na₂O</i>	20,2
<i>PbO</i>	20,0-23,6*
<i>K₂O</i>	34,1

⁽¹⁾ Para percentagens molares de SiO₂ entre 68 e 100% usa-se: $\rho_i\text{SiO}_2 = 23,75 + 0,035a_i\text{SiO}_2$, e para percentagens molares inferiores ou iguais a 67%, admite-se $\rho_i\text{SiO}_2 = 26,1$.

* FERNANDES, 1999.

d) Condutividade térmica: esta propriedade quantifica a habilidade dos materiais em conduzir energia térmica, sendo uma característica específica de cada material, e depende, basicamente, da pureza e temperatura na qual o mesmo se encontra. Em geral, a condução de energia térmica nos materiais aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Um modelo extensivo para o cálculo da condutividade térmica de vidros à temperatura ambiente foi publicado por CHOUDHARY (2005). De acordo com esse autor, a condutividade térmica (W/m.K) pode ser obtida por meio da equação 6:

$$k = \Sigma(k_i \times c_i) \quad (6)$$

onde k_i é um fator empírico para cada óxido constituinte do vidro e c_i são as concentrações dos óxidos em percentagem mássica. O erro relacionado, em relação ao experimental, é indicado como sendo cerca

de 10%. A Tabela 3 apresenta os fatores k_i para o cálculo da condutividade térmica.

Tabela 3. Alguns fatores (k_i) para o cálculo de condutividade térmica de vidros.

<i>Óxidos constituintes de vidros</i>	<i>Fatores k_i (W/m.K)</i>
<i>SiO₂</i>	<i>0,0133</i>
<i>TiO₂</i>	<i>-0,0327</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>0,0139</i>
<i>MgO</i>	<i>0,0137</i>
<i>CaO</i>	<i>0,0123</i>
<i>SrO</i>	<i>0,0084</i>
<i>BaO</i>	<i>0,0024</i>
<i>MnO</i>	<i>-0,0223</i>
<i>ZnO</i>	<i>0,0078</i>
<i>Li₂O</i>	<i>-0,0088</i>
<i>Na₂O</i>	<i>-0,0047</i>
<i>K₂O</i>	<i>0,0027</i>
<i>B₂O₃</i>	<i>0,0082</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>0,0085</i>

A condutividade térmica (k) de um vidro típico sódico-cálcico é bem próxima de 1 W/m.K.

e) Expansão térmica: os vidros, quando submetidos à ação do calor, assim como os outros materiais de modo geral, se expandem (dilatam). Esse fenômeno físico é a consequência do aumento da energia interna do material, implicando no aumento das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento interatômico. A dilatação térmica, portanto, é a tendência da matéria mudar de volume, em resposta a uma mudança de temperatura, por meio da transferência de calor e tem influência na resistência ao choque térmico dos vidros. Essa propriedade é variável para diferentes materiais, sendo definido por um fator denominado coeficiente de expansão térmica (CET). Esse coeficiente pode se referir ao volume (coeficiente de expansão volumétrico, γ) à superfície (coeficiente de expansão superficial, β) ou a uma só dimensão (coeficiente de expansão linear, α) (VARSHNEYA, 1994).

A expansão térmica linear é expressa por um coeficiente que mede o alongamento expresso em unidades de comprimento para uma variação de 1°C. Os materiais que se expandem em todas as direções são conhecidos como materiais isotrópicos, que é o caso do vidro. Portanto, o conhecimento do coeficiente de expansão térmica linear já oferece uma indicação dos coeficientes dilatométricos volumétrico e superficial. O coeficiente de expansão térmica linear (α) é obtido pela equação 7 (SHELBY, 2005):

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \times \frac{1}{\Delta T} \quad (7)$$

onde ΔL é a variação linear do comprimento, L_0 é o comprimento inicial e ΔT corresponde à variação de temperatura. O resultado é expresso com unidade °C⁻¹. A relação entre α e os demais coeficientes dilatométricos β e γ pode ser expresso pelas equações 8 e 9 (VARSHNEYA, 1994):

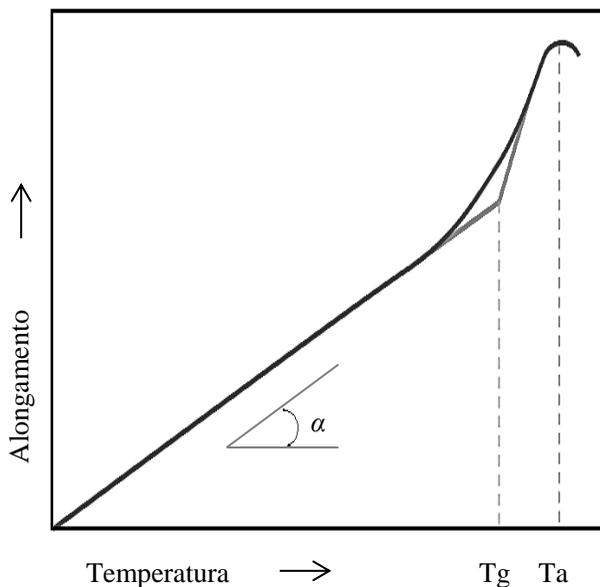
$$\beta = 3\alpha \quad (8)$$

$$\gamma = 2\alpha \quad (9)$$

O valor de α pode ser obtido experimentalmente a partir de uma curva relacionando o alongamento ou variação dimensional com a temperatura (Figura 5), através do declive da tangente da curva no ponto ou intervalo de interesse. Quando se refere a um valor médio devem-se indicar os limites de temperatura em que foi calculado geralmente dado para um intervalo de temperatura entre 25 e 325°C. O α do vidro comum (sílica-sódio-cálcio) é de 9×10^{-6} °C⁻¹. Vidros borossilicatos apresentam α médio de 3×10^{-6} °C⁻¹ (VARSHNEYA, 1994; SHELBY, 2005).

Dados de expansão térmica para vidros comerciais são geralmente obtidos para intervalos de temperatura entre 0 e 300 °C, 20 e 300 °C ou 25 a 300 °C. O coeficiente de expansão térmica pode ser fortemente influenciado pela temperatura, portanto, o conhecimento do intervalo de temperatura utilizado para definir uma média do coeficiente de expansão térmica é essencial para a comparação de dados (SHELBY, 2005).

Figura 5. Curva dilatométrica típica de um vidro em função da temperatura apresentando o coeficiente de expansão térmica linear (α).



A expansão térmica de um vidro, para certos intervalos de temperatura, é considerada uma grandeza aditiva; portanto, também pode ser obtida através de equações. Geralmente admite-se que o coeficiente de expansão térmica linear (α) de um vidro pode ser calculado através da equação 10, segundo Appen (1970) e Winkelmann & Schott (1894):

$$\alpha = \Sigma \left(\frac{a_i \times \alpha_i}{100} \right) \quad (10)$$

onde a_i é o percentual molar de cada óxido constituinte do vidro e α_i os fatores dilatométricos. A Tabela 4 apresenta alguns fatores dilatométricos de diferentes óxidos para o cálculo da expansão térmica linear.

Tabela 4. Fatores dilatométricos (α_i) de diferentes óxidos para o cálculo do coeficiente de expansão térmica linear.

Óxidos	Fatores α_i ($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)		Óxidos	Fatores α_i ($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
	Winkelmann & Schott	Appen		Winkelmann & Schott	Appen
	20-150°C	20-400°C		20-150°C	20-400°C
SiO ₂	26,7	5-38 ⁽¹⁾	PbO	130,0	130-190*
TiO ₂	136,7	30-15*	MnO	73,3	105
ZrO ₂	–	-60	Fe ₂ O ₃	133,3	55
SnO ₂	66,7	-45	CoO	146,7	50
Al ₂ O ₃	166,7	-30	NiO	–	50
B ₂ O ₃	3,3	0-50*	CuO	73,3	30
Sb ₂ O ₅	120	75	Li ₂ O	66,7	270
As ₂ O ₅	66,7	–	Na ₂ O	333,3	395
BeO	–	45	K ₂ O	283,3	465
MgO	3,3	60	F ₂ Ca	–	180
CaO	166,7	130	SiFeNa ₂	–	340
SrO	–	160	AlFeNa ₃	–	480
BaO	100,0	200	Cr ₂ O ₃	170,0	–
ZnO	60,0	50	P ₂ O ₅	66,7	140

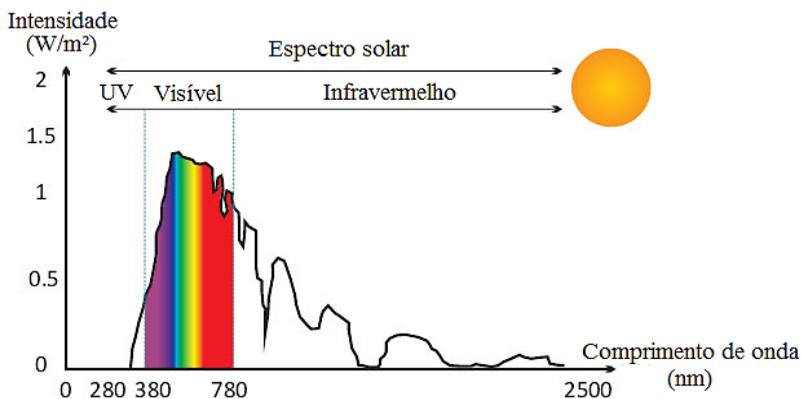
⁽¹⁾ Para percentagens molares (a_i) de SiO₂ \leq 67, usa-se $\alpha_{i\text{SiO}_2} = 38$; para percentagens molares de SiO₂ $>$ 67, usa-se $\alpha_{i\text{SiO}_2} = 38 - (a_{i\text{SiO}_2} - 67)$.

* NAVARRO, 2003.

f) Transmittância: a transmittância refere-se à percentagem de radiação que pode passar através do vidro e, pode ser analisada por diferentes tipos de luz ou energia, por exemplo, a transmittância visível e a transmissão de energia solar total. Aproximadamente metade do espectro solar é invisível aos olhos humanos, chegando ao planeta como radiação ultravioleta (cerca de 3%) e, predominantemente, como infravermelho (cerca de 50%). O olho humano é sensível à luz com comprimentos de onda entre 380 e 780 nm, com um pico de sensibilidade a 555 nm, e menor sensibilidade nas extremidades do espectro (vermelho e azul), como apresentado na Figura 6 (SANTOS e RORIZ, 2007).

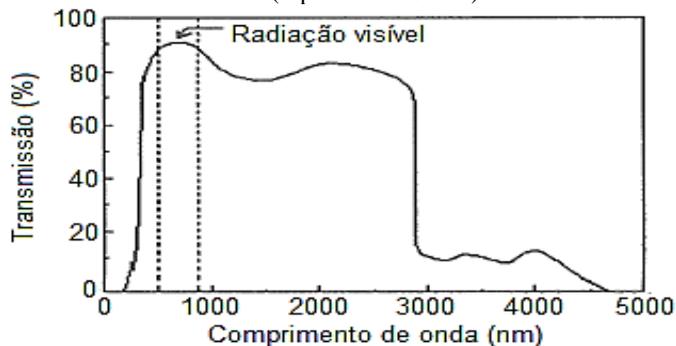
Assim, a transmitância de energia solar total descreve como o vidro responde a uma parte muito mais ampla do espectro e pode ser mais útil na caracterização da quantidade de energia solar transmitida através de vidros especiais, que visam, por exemplo, à absorção principalmente do infravermelho (principal responsável pelo aquecimento de ambientes internos), resultando em economia de refrigeração (SANTOS e RORIZ, 2007).

Figura 6. Intensidade e faixa de comprimento de onda do espectro solar.



A Figura 7 apresenta um típico espectro de transmissão de luz em função do comprimento de onda de um vidro sódico-cálcico.

Figura 7. Típico espectro de transmissão de luz em função do comprimento de onda de um vidro sódico-cálcico (espessura de 3 mm).



Fonte: Ashare, 1993.

Vidros comuns (tipo sódico-cálcico) tendem a transmitir todo o espectro solar, incluindo ultravioleta, visível e infravermelho. Na faixa de comprimento de onda da luz visível (380-780 nm) a transmitância situa-se entre 80 e 90%. A transmitância tende a diminuir com o aumento da espessura do vidro (LEVITSKII, 2003).

g) Cor: é obtida pela adição de metais de transição à mistura que será fundida. O óxido de ferro, misturado ao vidro, produz a cor verde em baixos percentuais (~0,4%) e a cor marrom (~1%); o óxido de cobre produz tons avermelhados (rubí); óxido de manganês produz tons amarelados (âmbar); óxido de cobalto produz o azul, entre outros (WANG et al., 1982). Muitas vezes, a areia contém alguns desses óxidos, assim, para se produzir um vidro incolor, é necessário diminuir a quantidade de óxidos cromóforos na mistura, o que requer, muitas vezes, um beneficiamento da areia.

2.4.5 Especificações das areias de quartzo para fabricação do vidro

A função da areia de quartzo é fornecer sílica (SiO_2) ao vidro. A sílica é o principal óxido usado na formulação do vidro. Os fabricantes estabelecem as especificações requeridas da areia de quartzo, para cada tipo de vidro. Algumas especificações são muito restritas e impõem limites de impurezas para a areia de quartzo. Por exemplo, o teor de óxido de ferro é bastante crítico na fabricação de um vidro incolor ou cristal, com teores menores que 0,1%. O ferro está presente em muitas matérias-primas usadas na formulação do vidro e se requer um controle dessa impureza, de forma a obter uma cor consistente no produto final. Outras impurezas, como ilmenita, cianita, leucóxênio e zirconita, que são minerais refratários, não fundem ou fundem parcialmente, resultando em partículas cristalinas na massa vítrea (ZDUNCZYK e LINKOUS, 1994).

No caso dos vidros planos, tipos float, são fixados limites do tamanho de partícula entre 100 e 300 μm para fusão em cadinho. Em fornos industriais esse limite pode ser aumentado para valores próximos de 1000 μm . Um tamanho de partícula excessivamente grande pode não se fundir completamente, originando defeitos. Por outro lado, partículas muito finas resultam em um pó muito reativo e uma rápida fusão das partículas prejudicando a homogeneização devido ao aumento da viscosidade da mistura e um maior tempo de refino. Os grãos angulares da areia favorecem o processo de produção do vidro, pois a fusão inicia-se nas pontas e arestas das partículas (MENDONÇA et al., 2006).

Para fusão de areia industrial em forno tipo cadinho, partículas maiores que 425 μm tendem a causar defeitos superfícies pela fusão incompleta. Esses defeitos são chamados de “Primary Batch Stone”, os quais são partículas primárias da composição de partículas de quartzo parcialmente fundidas sendo, portanto, aconselhável utilizar tamanhos de partículas inferiores a 300 μm para fusão em fornos tipo cadinho ou 500 μm para fusão em fornos contínuos de soleira utilizados para produção de vidro tipo float (MENDONÇA et al., 2006).

Como a areia é o principal insumo na manufatura do vidro, a localização da jazida de areia, na maioria dos casos, influencia na escolha do local da fábrica (SHREVE et al., 1977). Nas minas em que o mineral é destinado prioritariamente a este fim, geralmente, a partir das frentes de lavra, as areias são transportadas para as unidades de beneficiamento que se situam ao lado das minas, onde são processadas, separadamente (NAVA, 1997).

2.5 FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS

2.5.1 Fritas cerâmicas

As fritas cerâmicas são, basicamente, materiais de natureza vítrea, preparadas por fusão, em temperaturas elevadas (em torno de 1500°C), a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina. Durante o processo de fabricação, formam uma massa fundida que, ao final do processo, são resfriadas instantaneamente em ar ou água, originando a frita propriamente dita. Este processo permite que, matérias-primas anteriormente cristalinas adquiram natureza vítrea, reduzindo a temperatura de fusão/maturação dos vidrados cerâmicos (PRACIDELLI, 2008).

2.5.1.1 Vantagens da fabricação de fritas cerâmicas

Há muitas vantagens no uso de fritas, comparando com vidrados que não utilizam as fritas, denominadas “vidrados crus”. As razões mais importantes são (PRACIDELLI, 2008):

- I. As matérias-primas que são transformadas em fritas fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima inferiores às matérias-primas cruas, conferindo uma superfície mais lisa e brilhante ao vidrado.

- II. Redução dos custos de armazenagem de matérias-primas e, principalmente relacionado à queima, pela redução da temperatura de queima do vidrado, possibilitando o emprego de quantidades maiores de SiO_2 e Al_2O_3 (óxidos refratários) obtendo vidrados com maior resistência química e mecânica.
- III. Possuem constituição mais homogênea, reduzindo a tendência à sedimentação e/ou segregação que apresentam as suspensões de matérias-primas utilizadas para obter vidrados, as quais contêm materiais de tamanhos de partículas e densidades diferentes.
- IV. São menos tóxicas, principalmente no que diz respeito à presença de chumbo;
- V. Diminuem o aparecimento de defeitos originários das matérias-primas cruas, principalmente relacionada às impurezas;
- VI. O processamento das fritas torna as matérias-primas insolúveis.

As fritas cerâmicas constituem-se atualmente como as principais matérias-primas dos vidrados. Para alguns tipos de vidrados, as fritas podem representar cerca de 90% do peso de um vidrado. Somente no Brasil, no setor de revestimentos cerâmicos, estima-se que o consumo de fritas seja superior a 200 mil ton./ano (MELCHIADES et al., 2009).

2.5.1.2 Areia de quartzo em fritas cerâmicas

Na indústria cerâmica, a areia de quartzo moída é um componente essencial e pode ser usado em formulações de massas cerâmicas, fritas e vidrados de vários tipos de materiais cerâmicos, tais como: louças de mesa, louças sanitária, cerâmicas de pisos e de revestimentos, refratários, cerâmicas elétricas, e cadinhos de porcelana. O elevado uso da sílica na indústria cerâmica é atribuído à sua alta dureza, alta temperatura de fusão, baixo custo e a capacidade de formar vidros por si só ou em combinação (mais usual por questões técnicas e econômicas) com outros óxidos fundentes e estabilizantes (FERREIRA e DAITX, 2000).

A areia de quartzo tem como função fornecer SiO_2 à massa cerâmica. Sua função é produzir a fase essencialmente vítrea, além de reduzir a plasticidade, a deformação e o tempo de secagem e aumentar a resistência mecânica após a queima (FERREIRA e DAITX, 2000).

2.5.2 Vidrados cerâmicos

O vidrado, também chamado de esmalte, é uma camada fina (aproximadamente entre 75 e 500 μm) formada por uma mistura de matérias-primas depositada sobre um substrato cerâmico, que após queima adquire aspecto vítreo e confere propriedades estéticas e mecânicas ao produto (CASASOLA et al., 2011).

Os vidrados, diferentes dos sólidos cristalinos, carecem de um ponto de fusão determinado. Nos vidrados tem-se intervalo de amolecimento, ou seja, o aumento da temperatura promove o enfraquecimento e rompimento progressivo das ligações químicas (PRACIDELLI, 2008).

2.5.2.1 Matérias-primas para vidrados cerâmicos

A formulação de um vidrado exige uma seleção adequada de matérias-primas, baseada em suas características funcionais, devendo atender os seguintes parâmetros: distribuição de tamanho de partícula, composição química e mineralógica, presença de impurezas, fusibilidade, solubilidade em água, toxicidade, comportamento reológico, disponibilidade e preço, cor de queima, dilatação térmica e área específica (reatividade) (SÁNCHEZ, 1997).

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas empregadas para formular um vidrado, devem atender algumas das seguintes funções: regular a fundência, opacificar, gerar brilho, matificar, melhorar a reologia, melhorar a resistência química e/ou mecânica, entre outras. Algumas das matérias-primas cumprem simultaneamente várias destas funções, dependendo da proporção em que se encontram relativamente ao resto da composição (SÁNCHEZ, 1997).

As matérias-primas fundentes mais importantes utilizadas na formulação dos vidrados são as fritas, que conferem ao vidrado a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes.

É possível produzir diferentes efeitos na superfície de vidrados cerâmicos, tais como: brilhante, opaco, translúcido, transparente, mate e, ainda, uma mistura desses efeitos. Por exemplo, o efeito mate produzido na superfície de alguns vidrados cerâmicos tem sua origem na rugosidade desta superfície, não observada a olho nu, mas suficiente para promover múltiplas reflexões da luz incidente e, com isso, perda de brilho. Em outras palavras, toda superfície mate é rugosa em maior ou menor medida, sendo tanto mais mate quanto maior sua rugosidade e

vice-versa. As matérias-primas normalmente utilizadas para matificação são: a alumina (Al_2O_3), que gera o efeito pela dissolução incompleta durante a queima do vidro, e matérias-primas com CaO e/ou ZnO , originando as fases wolastonita ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), anortita ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), gelenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e wilemita ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$). Todas elas conferem opacificação ao vidro, por se tratar de fases cristalinas dispersas no interior de uma fase vítrea (SÁNCHEZ, 1997).

Para a correta aplicação dos vidrados, é necessário que as suspensões aquosas com as matérias-primas, apresentem características reológicas adequadas e constantes com o tempo. Desta forma, deve-se assegurar que não sejam produzidos defeitos durante a etapa de aplicação, os quais poderiam se apresentar no produto final. Sendo assim, são empregados alguns aditivos de natureza orgânica ou inorgânica (como carboximetilcelulose-CMC, tripolifosfato de sódio-TPF e bentonita) e algumas matérias-primas normalmente argilosas (SÁNCHEZ, 1997).

O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água da barbotina. Além do caulim, são empregadas, com a mesma finalidade, diferentes tipos de argilas brancas ou bentonitas. As argilas são pouco utilizadas na formulação de vidrados, devido ao conteúdo de óxido de ferro que podem eventualmente apresentar, podendo ocorrer perda de alvura do vidro final. No entanto, são empregadas na formulação de engobes em quantidades consideráveis como materiais plásticos que, além de reduzir a sedimentação, conferem à suspensão propriedades reológicas adequadas para aplicação. As argilas mais indicadas para serem utilizadas com esta finalidade são aquelas que apresentam uma menor proporção de óxido de ferro, menor tamanho médio de partícula e maior facilidade de dispersão (SÁNCHEZ, 1997).

2.5.2.2 Propriedades dos vidrados

As propriedades desejáveis em um vidro são: impermeabilidade, resistência química, térmica e mecânica, além das propriedades estéticas, como brilho, opacidade, transparência, cor e textura. Essas propriedades são basicamente condicionadas por três fatores: composição química do vidro, condições de aplicação e condições de queima (temperatura de maturação, ciclo e atmosfera do forno) (PRACIDELLI, 2008).

O controle desses fatores define algumas características de processamento importantes para evitar o aparecimento de defeitos relacionados com a viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos, tensão superficial adequada e expansão térmica. O descumprimento desses parâmetros de processamento resulta na produção de produtos de qualidade inferior (PRACIDELLI, 2008).

a) Viscosidade: É uma propriedade importante dos vidrados cerâmicos, pois determina a qualidade da superfície da peça. Assim que uma pequena quantidade de fase líquida é formada, a viscosidade exerce uma forte influência em todos os processos subsequentes a altas ou baixas temperaturas. É ela que controla o êxito de diversos processos realizados a temperaturas diferentes e determina a extensão em que o vidrado pode fluir sobre a peça para formar uma camada uniforme sem que haja escorrimento ao longo das superfícies inclinadas (PRACIDELLI, 2008).

A viscosidade influencia na reatividade do vidrado com o suporte e na eliminação de bolhas gasosas oclusas no vidrado e no suporte durante a queima, além de controlar a camada de vidrado e influenciar na cristalização do mesmo. Durante a formação do vidrado a partir de seus componentes, a viscosidade determina também a facilidade de escapamento de bolhas de gás desprendidas durante as reações de queima. Assim, o intervalo de queima de um vidrado está relacionado com a magnitude de variação da viscosidade com a temperatura. É essa variação que influencia diretamente a trabalhabilidade, elaboração e redução de tensões nos vidrados (PRACIDELLI, 2008).

A viscosidade depende principalmente da temperatura de queima e da composição química do vidrado. Em relação à temperatura, quanto maior, menor a viscosidade do vidrado; quanto à composição química, alguns óxidos, tais como: BaO, PbO e B₂O₃ e os óxidos alcalinos (Na₂O, K₂O e Li₂O), reduzem a viscosidade, já outros óxidos, como CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ e ZrO₂, aumentam a viscosidade do vidrado fundido (PRACIDELLI, 2008).

b) Expansão térmica: é análoga à expansão térmica dos vidros (citado no item 2.4.4-e), podendo ser obtida experimentalmente ou pela equação 10. Os valores experimentais e os calculados por Appen são próximos para vidrados transparentes (homogêneos), entretanto, para vidrados não transparentes (heterogêneos), as diferenças entre os valores calculados e os experimentais são consideráveis. Vidrados

(heterogêneos) podem conter, simultaneamente, fritas, opacificantes, quartzo, feldspatos, coríndon, entre outros, que podem diferir consideravelmente dos fatores de Appen. Portanto, a determinação da curva de expansão térmica desses vidrados deve ser obtida experimentalmente.

A expansão de um produto cerâmico queimado depende consideravelmente da natureza e porcentagem das fases cristalinas e vítreas formadas durante o processo de queima. Consequentemente, a expansão térmica do produto queimado será função da composição e da temperatura de queima, ainda que possa ser alterado pela porosidade. Esta propriedade é importante para garantir o acoplamento ao substrato sem que haja o aparecimento de defeito, como a gretagem. Como os vidrados são mais resistentes a esforços de compressão do que de tração, o coeficiente de expansão térmica linear (α) de um vidrado deve ser menor do que o do suporte. Assim, após o resfriamento, o vidrado estará sujeito a um esforço de compressão (AMORÓS et al., 1997).

Tanto para vidrados homogêneos como heterogêneos, além do coeficiente de expansão térmica linear, quando se deseja determinar o acoplamento entre o vidrado e o suporte, é necessário conhecer a temperatura de acoplamento efetivo (T_{ac}) e assim outras temperaturas características da curva dilatométrica, como a temperatura de amolecimento (T_a) e a temperatura de transição vítrea (T_g) (AMORÓS et al., 1997).

A T_{ac} é fundamental, durante o resfriamento, para definir as tensões a que o vidrado será submetido, sendo definida como a temperatura na qual o vidrado está isento de tensões. Abaixo da T_{ac} , o vidrado deixa de comportar-se como um material viscoso para converter-se em um sólido, tão rápido que não é capaz de absorver qualquer esforço a que seja submetido. Assim, inicia-se o aparecimento de tensões de compressão ou tração.

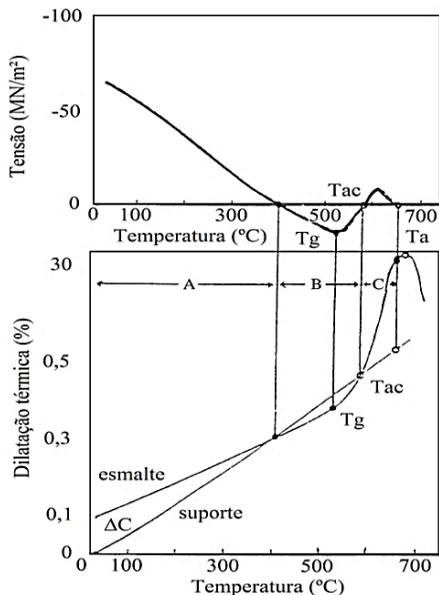
Embora a T_{ac} do vidrado deva estar situada no intervalo de temperaturas compreendido entre sua temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_a), a localização da T_{ac} é difícil de prever a priori. Utilizando métodos óticos e o método de Steger para determinar a evolução das tensões vidrado-suporte com a temperatura, pode-se concluir que a aproximação mais correta a considerar é a equação 11 (AMORÓS et al., 1997):

$$T_{ac} = \frac{T_g + T_a}{2} \quad (11)$$

onde T_g é a temperatura de transição vítrea do vidrado e T_a é a temperatura de amolecimento dilatométrico. Deste modo, T_a pode ser facilmente estimado a partir da curva de expansão térmica do vidrado.

A partir da T_{ac} , se o vidrado e o suporte sofrerem contrações diferentes, serão originadas tensões entre os dois materiais e poderá ocorrer o empenamento e gretagem da peça queimada. Para determinar a diferença de contração entre os materiais, é preciso sobrepor as curvas de dilatação térmica do vidrado e do suporte, fazendo ambas coincidirem em T_{ac} . A diferença de contração entre esses materiais (ΔC) é dada pela diferença entre as duas curvas à temperatura ambiente. Na Figura 8 estão representadas as curvas de tensão e dilatação térmica representativas de um vidrado e um suporte cerâmico com a diferença de contração (ΔC) e a temperatura de acoplamento (T_{ac}) (AMORÓS et al., 1997).

Figura 8. Curvas tensão e dilatação térmica de um vidrado e um suporte cerâmico (típicos) mostrando a temperatura de acoplamento (T_{ac}) e a diferença de contração (ΔC).



Neste caso, ΔC é igual a 0,1%. O vidrado contrai menos que o suporte, e a tensão a que o vidrado está submetido é de compressão (AMORÓS et al., 1997).

c) Tensão superficial: É a força exercida na superfície dos líquidos por unidade de comprimento, essa tensão ocorre devido à atração que sofrem as moléculas superficiais por parte do restante das moléculas. O controle da tensão superficial em vidrados é importante para obtenção de superfícies lisas, isentas de defeitos. Quando a tensão superficial é baixa, a molhabilidade do vidro é melhorada, aumentando seu poder de cobertura e facilitando o nivelamento dos poros formados devido à desgaseificação (PRACIDELLI, 2008).

A tensão superficial depende da atmosfera e temperatura do forno (diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a atmosfera redutora) e da composição química. Em relação à composição química, alguns óxidos tem influência direta na variação da tensão superficial de um vidro, sendo classificados como (PRACIDELLI, 2008):

- I. Tensoativos: que aumentam a tensão superficial do vidro fundido, como o SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e o Al_2O_3 .
- II. Intermediários: que diminuem extraordinariamente a tensão superficial, como os óxidos alcalinos (K_2O , Na_2O , Li_2O) e alcalinos terrosos (MgO , CaO , BaO), PbO e o B_2O_3 .
- III. Não tensoativos: diminuem a tensão superficial, como o V_2O_5 e o Cr_2O_3 .

d) Fusibilidade dos vidrados: A fusibilidade dos vidrados está relacionada à maior densificação pelo preenchimento dos contornos de grão e poros e, portanto, o vidro deve formar o máximo possível de fase líquida na temperatura na qual a peça será queimada (PRACIDELLI, 2008).

e) Defeitos comuns: a tensão superficial e a viscosidade do vidro na temperatura de maturação são as propriedades que mais influenciam a ocorrência deste defeito. Durante o processo de queima, a viscosidade elevada do vidro pode dificultar a liberação de gases provenientes do suporte, aprisionando-os e gerando a presença de bolhas no vidro. Algumas causas frequentes que influenciam na origem das bolhas são (EPPLER, 2001):

- I. A expulsão de vapor de água e ar do suporte pode ser absorvida pela camada de vidro durante o processo de esmaltação;

- II. A presença de certos gases produzidos na decomposição das matérias-primas do suporte e do vidro;
- III. A presença de vapor de água na atmosfera do forno pode ser absorvida ou adsorvida pelas partículas de vidro;
- IV. Contaminação do vidro com impurezas voláteis;
- V. Temperatura de queima excessiva para o vidro podendo potencializar a interação entre a massa e o vidro, assim como a volatilização de alguns componentes como chumbo, potássio, sódio e boro;
- VI. Ciclos de queima demasiadamente rápidos;
- VII. Utilização de fritas com alto desprendimento de gases na queima; decomposição de ligantes orgânicos presentes no vidro e serigrafias;
- VIII. Presença de aditivos e a sua granulometria, como quartzo, alumina e silicato de zircônio, que podem aumentar significativamente a presença de bolhas nos vidros, pelo impedimento da ascensão das bolhas.

Qualquer que seja a origem das bolhas, sua liberação está de alguma forma relacionada à viscosidade e tensão superficial do vidro. Quando a viscosidade é muito elevada, as bolhas encontram muita dificuldade em movimentarem-se pelo vidro, e quando atingem a superfície tendem a se romper e, se, a tensão superficial for elevada, o vidro terá dificuldade em fechar o poro formado (EPPLER, 2001).

Quando um vidro possui contração superior ao suporte, ocasionando tensões de tração superficiais, pode ocorrer o gretamento do vidro, que aparece como um conjunto típico de microtrincas no vidro, que se estende da superfície externa até a interface do vidro com o corpo. Este defeito é causado por uma diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do vidro e do corpo. As ações que podem aumentar a resistência ao gretamento incluem (EPPLER, 2001):

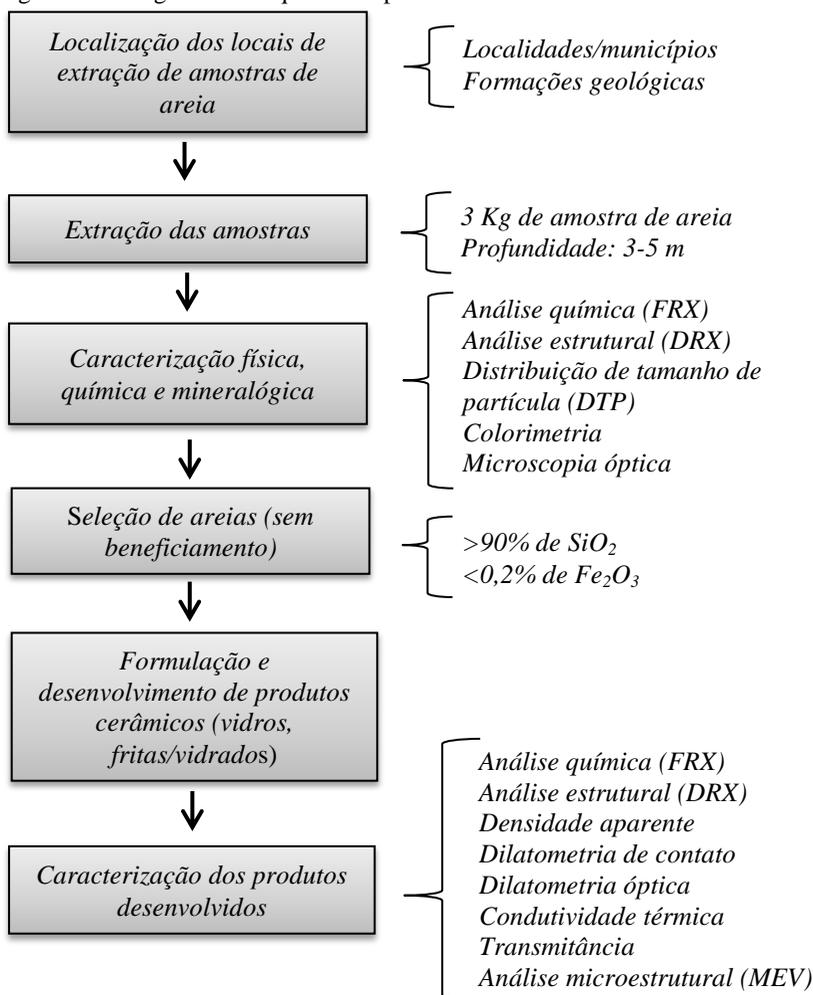
- I. Reduzir o coeficiente de expansão térmica do vidro até que ele seja menor que o do corpo;
- II. Reduzir a espessura da camada aplicada – camadas finas podem às vezes evitar o desenvolvimento de tensões suficientemente elevadas para induzir o gretamento;
- III. Aumentar o coeficiente de expansão térmica do suporte até que o mesmo exceda o coeficiente do vidro;
- IV. Moer o quartzo ou areia do corpo o mais fino possível para reduzir a incidência de sílica livre no corpo queimado.

Ainda podem haver pintas superficiais, que se constituem de partículas não reagidas no vidro. Embora existam muitas causas para seu surgimento, a causa mais frequente é a contaminação por materiais estranhos, os quais frequentemente contém ferro. Existem várias fontes destes contaminantes (EPPLER, 2001).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta sessão reporta o procedimento experimental adotado neste trabalho (Figura 9), que inclui em uma primeira etapa, um estudo prévio sobre os perfis dos depósitos de areia e da indústria local, seguido de um mapeamento das áreas de interesse, com base no mapa geológico do estado de Mato Grosso do Sul e conhecimento popular.

Figura 9. Fluxograma da sequência experimental adotada neste trabalho.



Na sequência, foi realizada uma visita nas localidades selecionadas para retirada de amostras (realizada por meio do SENAI de Rio Verde de Mato Grosso do Sul, mediante contratação de serviços) de areias de quartzo, para posteriores caracterizações, segundo as suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas.

Em uma segunda etapa, e, a partir dos resultados das caracterizações das amostras das areias extraídas, foram definidas algumas aplicações industriais das areias em estudo e produzidos alguns materiais cerâmicos compatíveis com as características das areias. Esses materiais também foram caracterizados e comparados com produtos comerciais. A descrição das etapas experimentais é apresentada nas próximas seções.

3.1 LOCALIZAÇÕES DAS AREIAS

Baseando-se no mapa geológico do estado de Mato Grosso do Sul (CPRM, 2014), foram definidas as cinco regiões geológicas para a extração de amostras de areias de quartzo em função das características de formação do solo. As formações geológicas relacionadas às siglas utilizadas e que nomeiam as regiões mais indicadas foram: Q1pc (Bacia do Pantanal), K2c (Grupo Caiuá Indiviso), K2sa (Formação Santo Anastácio), O3S1rv (Grupo Rio Ivaí) e NP3y4t (Suíte São Vicente).

As siglas relacionadas às regiões no mapa geológico do estado de MS indicam características geológicas relacionadas às propriedades físicas e químicas das areias. Essas formações são originárias de arenitos muito antigos, de depósitos sedimentares fluviais, aluviais e eólicos, e apresentam principalmente areia, silte e minerais argilosos em menor proporção, indicando, portanto, forte presença de quartzo (CRPM, 2014).

Em uma etapa posterior, foi definido um total de 100 amostras distribuídas nas cinco formações geológicas citadas, localizadas em nove municípios: Rio Verde de Mato Grosso do Sul, Coxim, Silvolândia, Sonora, Pedro Gomes, Alcinópolis, Costa Rica, Rio Negro e Corguinho, conforme Tabela 5. Para localização exata dos pontos, incluindo latitude e longitude, foi utilizado um GPS (MAP® 78s marca Garmin).

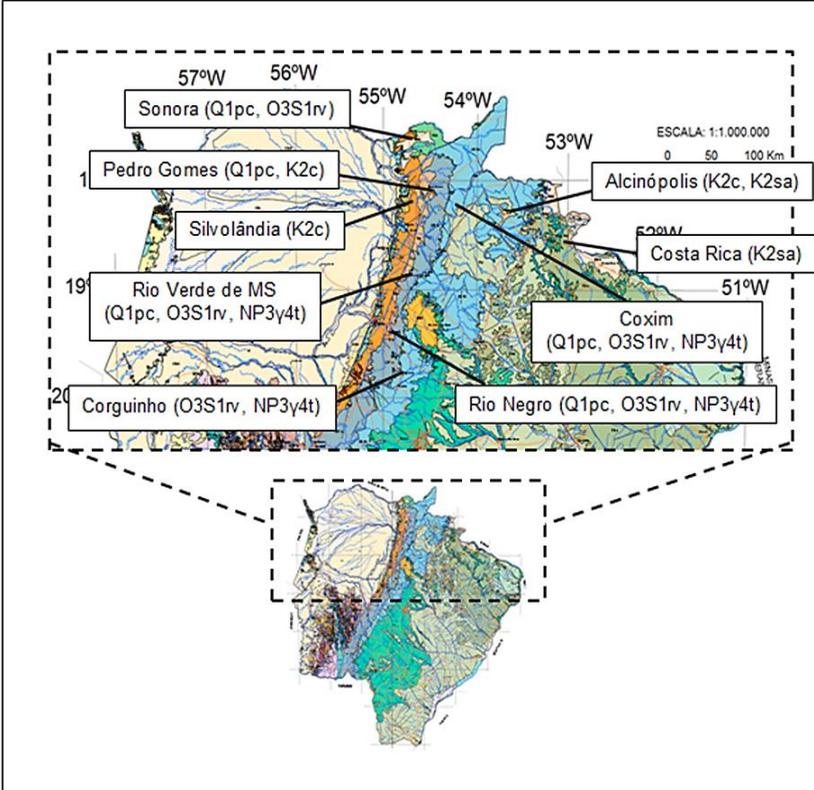
A amostragem realizada no estado de Mato Grosso do Sul abrange uma área aproximada de 70.000 km², localizados basicamente na Mesorregião do Centro-Norte de Mato Grosso do Sul, com exceção do município de Costa Rica, localizado na Mesorregião Leste de Mato Grosso do Sul.

Tabela 5. Localidades relacionadas à coleta de amostras no estado do Mato Grosso do Sul.

<i>Região</i>	<i>Formação geológica</i>	<i>Município referência</i>	<i>Nº amostras</i>
1	<i>Q1pc</i>	<i>Sonora</i>	5
2	<i>Q1pc</i>	<i>Pedro Gomes</i>	5
3	<i>Q1pc</i>	<i>Coxim</i>	5
4	<i>Q1pc</i>	<i>Rio Verde de Mato Grosso</i>	5
5	<i>Q1pc</i>	<i>Rio Negro</i>	5
6	<i>K2c</i>	<i>Coxim</i>	5
7	<i>K2c</i>	<i>Silvolândia</i>	5
8	<i>K2c</i>	<i>Pedro Gomes</i>	5
9	<i>K2c</i>	<i>Alcinópolis - Norte</i>	5
10	<i>k2sa</i>	<i>Alcinópolis</i>	5
11	<i>k2sa</i>	<i>Costa Rica</i>	5
12	<i>O3s1rv</i>	<i>Sonora</i>	5
13	<i>O3s1rv</i>	<i>Coxim</i>	5
14	<i>O3s1rv</i>	<i>Rio Verde de Mato Grosso</i>	5
15	<i>O3s1rv</i>	<i>Rio Negro</i>	5
16	<i>O3s1rv</i>	<i>Corguinho</i>	5
17	<i>NP3y4t</i>	<i>Corguinho</i>	5
18	<i>NP3y4t</i>	<i>Rio Verde de Mato Grosso</i>	5
19	<i>NP3y4t</i>	<i>Coxim</i>	5
20	<i>NP3y4t</i>	<i>Rio Negro</i>	5

A Figura 10 mostra o mapa referente às formações geológicas e a localização dos respectivos municípios onde os pontos de extração foram definidos.

Figura 10. Mapa da localização das formações geológicas e dos municípios na região norte do estado de Mato Grosso do Sul.



Fonte: Modificado de CPRM, 2014.

A partir da localização exata dos pontos de extração das amostras de areia no estado de Mato Grosso do Sul, incluindo latitude e longitude, obtidos com GPS, também foi elaborado um mapa cartográfico dos pontos de extração em software ArcGIS (GIS – Geographic Information System). As coordenadas dos 100 pontos de extração das amostras, assim como a formação geológica e localidade de cada ponto, são apresentadas no Apêndice A.

3.2 EXTRAÇÃO DAS AREIAS

Para a extração das amostras de areias foram utilizados instrumentos de escavação tais como pá, picareta, trado tipo caneco manual para areia de até duas polegadas de diâmetro e quatro hastes de um metro cada, alabanca, cavocate e enxada.

Em cada ponto de extração, utilizando enxada e pá, foi realizada uma limpeza superficial de aproximadamente 0,3 m para retirada do material de capa (horizonte O). Com o cavocate foi feita a abertura inicial do solo com uma profundidade de 1,5 m. Em seguida foi utilizado um trado tipo caneco para perfuração e coleta das amostras a uma profundidade de 3 a 4 m, sendo retirado aproximadamente 3 kg de amostra de areia em cada ponto de extração. Para a perfuração em locais mais rígidos, como na formação geológica O3S1rv, foi utilizada a picareta e a alabanca.

3.3 PRODUTOS PROPOSTOS

A viabilidade de aplicação industrial das amostras de areias foi demonstrada/verificada utilizando-se amostras de areias de quartzo, representativa das localidades de Rio Verde de Mato Grosso do Sul, Coxim e Pedro Gomes, com as formações geológicas O3S1rv e K2c, para produção de um vidro tipo sódico-cálcico (muito utilizado na fabricação de vidros planos e de vasilhames) e fritas cerâmicas (do tipo mate e transparente), as quais são as principais matérias-primas (fritas em geral) para fabricação de vidrados cerâmicos, também produzidos.

As amostras foram selecionadas com base em suas características físicas e químicas, ou seja, baixo teor de óxido de Fe_2O_3 (~0,1%) e alto teor de SiO_2 (>90%) para obtenção de produtos transparentes, cujo processo de fabricação é mais crítico. As próximas seções apresentam as formulações e os procedimentos para produção dos vidros, fritas e vidrados cerâmicos em laboratório.

3.3.1. Vidros

Para formulação dos vidros em laboratório, vidros comerciais foram fragmentados, moídos e submetidos à análise química por fluorescência de raios X e adotados como composições de referência.

Para a produção de vidro em laboratório, a areia selecionada (formação geológica O3S1rv – Rio Verde de Mato Grosso do Sul), foi moída (a seco) em moinho gira jarros (Servitech, modelo CT-242) de

porcelana com bolas de alumina durante 10 min para redução do tamanho de partícula. Posteriormente, a areia com as demais matérias-primas, que inclui os carbonatos de sódio e cálcio com elevada pureza (maior que 99%), foram misturadas, no mesmo moinho, durante 15 min (a seco) e fundidas em cadinho de platina (100 mL) em um forno elevador de laboratório (Jung, modelo CPM45) a 1550 °C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após fusão, o fundido foi vazado em um molde de aço preaquecido a 400 °C.

Após moldagem do vidro, o mesmo foi submetido a um tratamento térmico a 510 °C durante 15 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para o alívio de tensões, originadas no resfriamento. O tempo de recozimento ($t_{recoz.}$ em min) foi calculado de acordo com a equação 12 (FERNANDES, 1999).

$$t_{recoz.} = 28\Delta e - 3 \quad (12)$$

sendo Δe a maior espessura da amostra de vidro em centímetros.

As Tabelas 6 e 7 apresentam as proporções das matérias-primas utilizadas para produção do vidro em laboratório e a composição calculada dos óxidos constituintes, respectivamente, a partir das matérias-primas utilizadas. Para o cálculo da composição do vidro, foi utilizada a composição química da areia 1, cujo critério de seleção será demonstrado nos resultados.

Após testes iniciais com o vidro produzido (que será apresentado posteriormente na seção 4.1.2), na qual o mesmo apresentou viscosidade elevada o suficiente para dificultar o envase em molde metálico, o mesmo foi reformulado.

Tabela 6. Proporções em massa das matérias-primas utilizadas para produção do vidro, em escala laboratorial.

<i>Matéria-prima</i>	<i>Massa (%)</i>
<i>Areia 1 - Rio Verde de MS</i>	<i>61,3</i>
<i>Carbonato de sódio</i>	<i>24,4</i>
<i>Carbonato de cálcio</i>	<i>14,3</i>

Tabela 7. Composição química calculada, a partir das matérias-primas utilizadas, para produção do vidro.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição calculada (% em massa)</i>
<i>SiO₂</i>	70,59
<i>Al₂O₃</i>	2,55
<i>Fe₂O₃</i>	0,09
<i>CaO</i>	9,56
<i>K₂O</i>	0,04
<i>Na₂O</i>	17,04
<i>TiO₂</i>	0,13

As Tabelas 8 e 9 apresentam a nova formulação com as matérias-primas utilizadas e a nova composição calculada, respectivamente.

Tabela 8. Formulação das matérias-primas utilizadas para produção laboratorial de 100 gramas do vidro.

<i>Matérias-Primas</i>	<i>Composição (%)</i>
<i>Areia 1 - Rio Verde de MS</i>	58,3
<i>Carbonato de sódio</i>	31,7
<i>Carbonato de cálcio</i>	10,0

Tabela 9. Nova composição química calculada para produção do vidro em laboratório.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição mássica (%)</i>
<i>SiO₂</i>	68,04
<i>Al₂O₃</i>	2,46
<i>Fe₂O₃</i>	0,09
<i>CaO</i>	6,79
<i>K₂O</i>	0,04
<i>Na₂O</i>	22,45
<i>TiO₂</i>	0,13

3.3.2 Fritas e vidrados cerâmicos

Foram produzidas fritas mate e transparente brilhante, com base em composições de fritas comerciais disponíveis na literatura (PEREIRA, 2010). A Tabela 10 apresenta a formulação das fritas transparente e mate, cuja composição química calculada é apresentada na Tabela 11. As matérias-primas utilizadas possuem pureza acima de 99%.

Tabela 10. Formulação das matérias-primas utilizadas para produção das fritas transparente e mate.

<i>Matérias-primas</i>	<i>Composição (% em massa)</i>	
	<i>Frita Transparente</i>	<i>Frita Mate</i>
<i>Areia 24 - Coxim</i>	64,0	-
<i>Areia 51 - Pedro Gomes</i>	-	44,8
<i>Carbonato de sódio</i>	9,1	4,8
<i>Carbonato de cálcio</i>	2,5	27,2
<i>Ácido bórico</i>	12,3	0,8
<i>Carbonato de magnésio</i>	0,6	4,0
<i>Carbonato de potássio</i>	3,3	1,5
<i>Carbonato de bário</i>	4,1	15,2
<i>Zinco</i>	4,1	0,8
<i>Alumina</i>	-	0,8

As areias 24 (formação O3S1rv, localidade de Coxim) e 51 (formação K2c, localidade de Pedro Gomes) foram selecionadas, para produção das fritas, em função de suas propriedades físicas e químicas, apresentadas no decorrer do trabalho. Essas fritas foram testadas em formulações de vidrados para revestimentos cerâmicos, onde os tipos de vidrados selecionados foram os vidrados mate e transparente brilhante.

Para a produção das fritas, foi utilizado o mesmo procedimento adotado para fabricação de vidro (item 3.3.1), porém, após a fusão, o líquido foi vertido em água, promovendo o choque térmico no material para obtenção do material fritado.

Tabela 11. Composição química calculada, a partir das matérias-primas utilizadas, para produção das fritas mate e transparente.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição (% em massa)</i>	
	<i>Frita Transparente</i>	<i>Frita Mate</i>
<i>SiO₂</i>	71,89	53,11
<i>Al₂O₃</i>	4,60	3,41
<i>Fe₂O₃</i>	0,08	0,06
<i>CaO</i>	1,75	19,04
<i>K₂O</i>	2,76	1,24
<i>MgO</i>	0,38	2,38
<i>Na₂O</i>	6,43	2,75
<i>TiO₂</i>	0,26	0,25
<i>B₂O₃</i>	8,47	0,62
<i>BaO</i>	3,89	14,76
<i>ZnO</i>	0,30	1,10
<i>ZrO₂</i>	-	1,10

Para produção dos vidrados cerâmicos, matérias-primas cruas (cristalinas) foram adicionadas para conferir melhores propriedades reológicas para aplicação (pseudoplasticidade e fluidez adequada) e maior intervalo de maturação durante a queima (intervalo em que a máxima retração linear permanece invariável com a temperatura). Assim, as fritas obtidas foram moídas com as demais matérias-primas e água (36% em massa) em moinho gira jarro (Servitech, modelo CT-242) com jarro de porcelana e bolas de alumina, entre 15 e 30 minutos, até atingir resíduo de moagem (% retido) em peneira com abertura de 45 µm (ABNT #325) de 5,0 a 6,0% para o vidro transparente e 2,5 a 3,0% para o vidro mate, como condição ideal (OLIVEIRA e LABRINCHA, 2002).

As matérias-primas utilizadas na preparação dos vidrados estão apresentadas na Tabela 12.

A densidade da suspensão (obtida em picnômetro graduado de 100 mL) foi ajustada entre 1,4 e 1,5 g/cm³ e aplicada com uma pistola laboratorial de média pressão sobre peças comerciais de revestimento cerâmico do tipo porcelanato com engobe comercial já previamente aplicado.

Tabela 12. Formulação das matérias-primas utilizadas na preparação dos vidrados.

<i>Matérias-primas</i>	<i>Composição (% em massa)</i>	
	<i>Vidrado mate</i>	<i>Vidrado transparente brilhante</i>
<i>Frita mate</i>	65	-
<i>Frita transparente</i>	-	95
<i>Caulim</i>	15	5
<i>Quartzo</i>	10	-
<i>Dolomita</i>	7	-
<i>Feldspato</i>	3	-

As peças foram queimadas à temperatura de 1160 °C e 1100 °C para os vidrados mate e transparente brilhante, respectivamente. As temperaturas de queima foram definidas baseadas em testes iniciais, na qual os vidrados foram queimados a diferentes temperaturas (1050 °C, 1100 °C, 1140 °C, 1160 °C, 1180 °C e 1200 °C), com taxa de 10 °C/min e patamar de 7 min, sendo que, o vidrado mate perde o aspecto e textura mate característico a temperaturas acima de 1160 °C, com a presença de furos, e, a temperaturas muito menores, apresentou textura muito áspera. Já o vidrado transparente não desenvolve brilho a temperaturas menores que 1100 °C e tende a formar furos a temperaturas superiores.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Nas próximas seções estão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização das areias e dos produtos propostos: vidros, fritas e vidrados cerâmicos.

3.4.1 Análise química e estrutural

As composições químicas das areias (100 amostras) e do vidro foram obtidas por fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Bruker, modelo S2 Ranger, com tubo de paládio e potência de 50 W. Para análise das composições químicas das fritas e vidrados cerâmicos, visando à detecção do elemento boro, utilizou-se um equipamento Shimadzu modelo EDX-700.

Para investigar as reflexões associadas às fases cristalinas de algumas amostras de areia (1, 24, 42, 47, 62, 84, 89), de diferentes

localidades e formações geológicas, com composições químicas variadas, foram realizadas análises por difração de raios X (DRX) em um equipamento Philips, modelo X'pert, radiação $\text{CuK}\alpha$, ângulo de varredura 2θ (3 - 80°) com passo de 0,02°. No mesmo equipamento foram realizadas difratometrias do vidro e das fritas transparente e mate, produzidas em laboratório.

3.4.2 Propriedades físicas e morfológicas

Primeiramente, foram determinadas (nas 100 amostras de areia) as distribuições de tamanho de partícula (DTP) por meio de peneiras circulares de laboratório acopladas a um agitador de peneiras (equipamento Produtest modelo T). As amostras de areias (100 g) foram secas e peneiradas em um ciclo de 15 min de agitação com potência máxima (reostato), segundo NBR 7217. Para análise do tamanho das partículas de areia (em contraste com as análises de distribuição de tamanho de partículas) e morfologia das areias, as amostras 1, 20, 42, 47, 62, 75, 84, 89 e 94 (também distribuídas nas diferentes formações geológicas e localidades) foram observadas em microscópio óptico (OPTON, IS130).

Na sequência, visando avaliar as diferentes colorações apresentadas pelas areias, foram selecionadas vinte amostras distribuídas nas cinco formações geológicas e nove localidades e, realizadas espectrofotometrias em um espectrofotômetro portátil X-Rite, modelo SP62V.

Em um segundo momento, o vidro obtido a partir das areias em estudo, foi avaliado (fisicamente) quanto a sua transparência e densidade. Para aferir a transparência ou transmitância do vidro, foi utilizado um espectrômetro portátil de transmissão de luz (Ocean Optics, modelo USB4000). A densidade foi determinada aplicando-se o princípio de Arquimedes, em água a 22 °C, utilizando-se uma balança analítica apropriada para a realização desta medida (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001 g), e também por Appen (equação 5).

3.4.3 Propriedades térmicas

Para avaliar a expansão térmica do vidro (recozido) e dos vidrados cerâmicos mate e transparente, foram utilizadas pequenas amostras na forma de bastões (com dimensões nominais de 4 mm x 4 mm x 15 mm), cortados em máquina de corte com disco de diamante (Isomet 1000). O ensaio foi realizado em um dilatômetro de contato

Netzsch, DIL 402 C, em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Assim, determinaram-se as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_a).

As temperaturas de esfera e meia esfera, para o vidro, fritas e vidrados cerâmicos, foram obtidas em um dilatômetro óptico (Expert System Solutions, Misura ODHT). Para realização do ensaio, pequenas amostras de cada material (5-10 g) foram fragmentadas em almofariz de ágata até atingir um tamanho de partícula menor que 70 μm e, subsequentemente moldadas (3 mm de altura e 2 mm de diâmetro) em molde metálico. O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A partir dos resultados dos ensaios dilatométricos (dilatômetro de contato e óptico) do vidro, foi possível obter a curva logarítmica característica da viscosidade (η) em função da temperatura a partir das equações de Vogel-Fulcher-Tammann (equações 1, 2, 3 e 4).

Complementarmente, foi medida a condutividade térmica do vidro (utilizando corpos-de-prova circulares com 20 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), à temperatura ambiente, em um equipamento C-Therm, TCI-Thermal Conductivity Analyzer (faixa de medição: 0-100 W/m.K). A mesma propriedade também foi calculada pela equação de Choudhary e Potter (equação 6).

3.4.4 Análise microestrutural

A interface entre os vidrados, engobes e substratos cerâmicos foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (ZEISS EVO MA10). Para realização da análise, as peças cerâmicas foram seccionadas transversalmente para obtenção de corpos de prova, que foram posteriormente embutidos em resina de cura a frio, lixados, polidos com pasta de alumina de 0,3 μm , lavados, secos e atacados com ácido fluorídrico (concentração de 2,0%) por 25 s. Após nova lavagem e secagem, todos os corpos de prova foram recobertos com um fino filme de ouro e, então, levados ao MEV.

A partir das imagens obtidas em MEV e, utilizando o software ImageJ, também foi possível analisar a porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros dos vidrados.

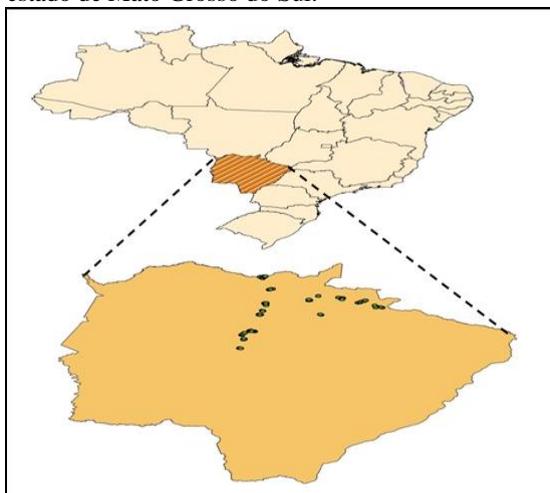
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando uma melhor organização do trabalho, os resultados são apresentados em duas partes: a primeira parte mostrando e discutindo os resultados das caracterizações das areias de Mato Grosso do Sul e a segunda parte mostrando os resultados das caracterizações dos materiais propostos e produzidos laboratorialmente, a partir das areias. É importante ressaltar que o objetivo principal deste trabalho são os resultados de caracterização das areias, sendo complementado pelas caracterizações dos produtos desenvolvidos em laboratório.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AREIAS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL

A Figura 11 apresenta a localização dos pontos de extração das amostras de areia de quartzo distribuídos pela mesorregião Centro-Norte do estado de Mato Grosso do Sul.

Figura 11. Localização e distribuição geográfica das amostras de areias coletadas no estado de Mato Grosso do Sul.



Considerando-se a grande quantidade de amostras analisadas, os resultados das caracterizações física e química das areias foram agrupados em diagramas de caixa, relacionando as propriedades com as formações geológicas e municípios onde foram coletadas. O agrupamento das amostras quanto ao município de referência,

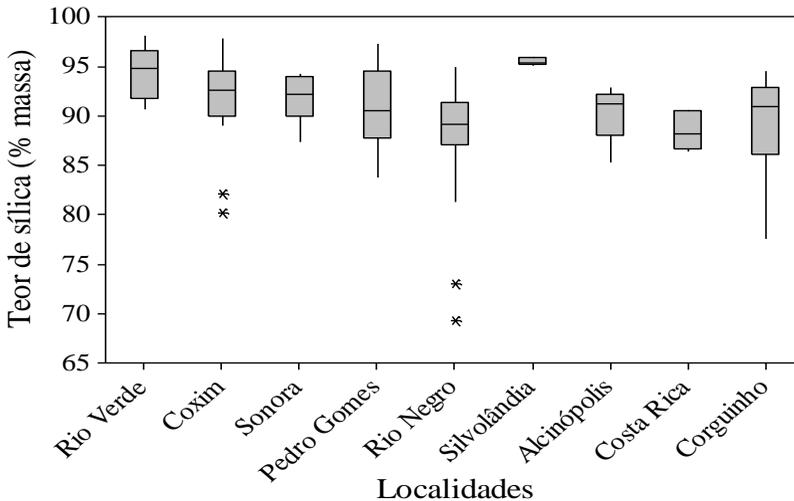
considerando também a existência de areias com a mesma formação geológica em diferentes municípios, permitiu avaliar as características das areias por local específico de coleta, sem perder a referência característica da sua formação geológica.

As caixas nos gráficos, apresentados nas próximas seções, dividem o intervalo de distribuição desde o primeiro até o terceiro quartil, representando os 50% centrais dos valores da distribuição do tamanho de partículas. Já as linhas dos limites verticais das caixas representam os valores máximos e mínimos do tamanho de partículas, assim como a linha central representa a mediana. Os asteriscos representam os valores atípicos (“outliers”), ou seja, são os valores distantes da média do conjunto de amostras.

4.1.1 Análise química e estrutural

Quanto maior o teor de sílica (SiO_2) presente na composição das areias, maior será sua pureza e, portanto, maior seu valor agregado. As areias de Mato Grosso do Sul têm alta concentração de SiO_2 , com 70% das amostras apresentando teores de sílica maior que 90%, e 92% das amostras com teores de sílica maior que 85%, como mostrado na Figura 12, agrupadas por município de referência. As análises químicas das 100 amostras são apresentadas no Apêndice B.

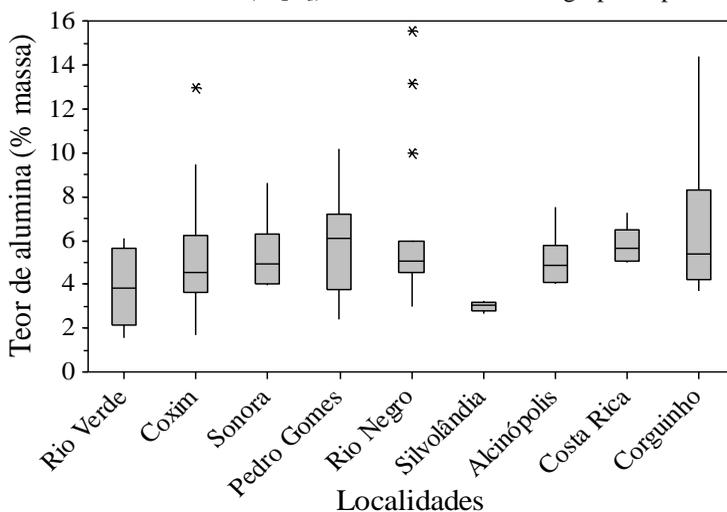
Figura 12. Teor de sílica (SiO_2) das amostras de areia agrupadas por cidade.



Todas as areias estudadas foram classificadas como areias de quartzo, ou areias industriais, destacando-se as localidades de Rio Verde de Mato Grosso do Sul e Silvolândia, as quais possuem areias com os maiores teores de SiO_2 .

As amostras com menor teor de SiO_2 , em contrapartida, são caracterizadas por possuírem (tendência) maiores teores de alumina (Al_2O_3), como mostrado na Figura 13, indicando, portanto, maior presença de material argiloso, que possui tamanho médio de partícula pequeno ($<2 \mu\text{m}$).

Figura 13. Teor de alumina (Al_2O_3) das amostras de areia agrupadas por cidade.



Materiais argilosos são formados predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3 , e podem ou não conter hematita (Fe_2O_3). O Al_2O_3 é óxido refratário (ponto de fusão: $\sim 2054 \text{ }^\circ\text{C}$) e, portanto, pode originar partículas não fundidas durante o processo de fabricação de vidros. No entanto, os materiais argilosos são facilmente eliminados em processos de beneficiamento por lavagem e peneiramento. As amostras de areia apresentam, basicamente, entre 2 e 8% de Al_2O_3 (para 90% das amostras).

As areias das localidades de Rio Verde e Silvolândia apresentaram as menores concentrações de Al_2O_3 , com médias de 3,8 e 3,0%, respectivamente, indicando uma pequena quantidade de minerais argilosos e, indiretamente também, baixos teores de Fe_2O_3 .

As Figuras 14 e 15 mostram o teor hematita (Fe_2O_3) nas composições das amostras de areia, agrupadas pelas suas formações geológicas e pelos municípios de referência, respectivamente.

Figura 14. Teor de hematita (Fe_2O_3) nas amostras de areia agrupadas pela formação geológica.

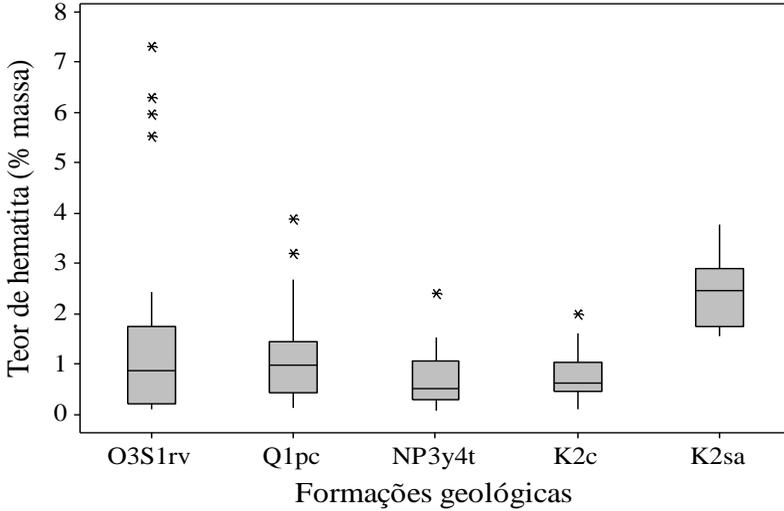
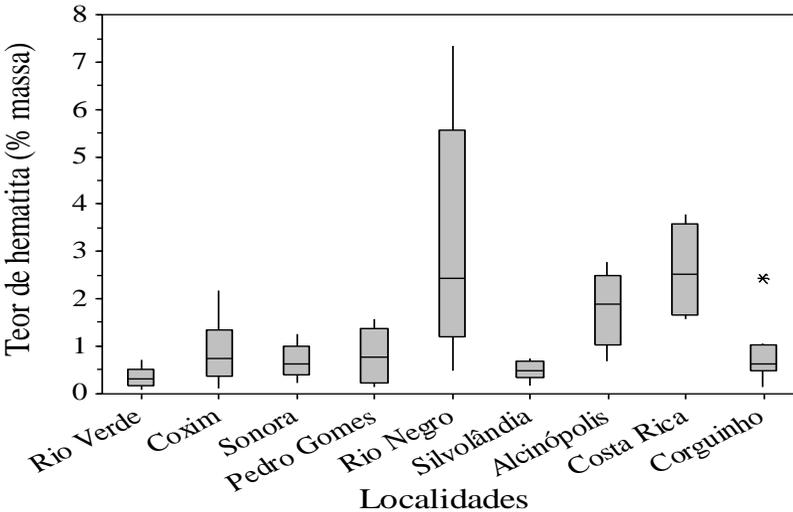


Figura 15. Teor de hematita (Fe_2O_3) nas amostras de areia agrupadas por município.



As areias da formação K2sa (Figura 14), parcialmente laterizada, apresentaram maiores concentrações de Fe_2O_3 (média de 2,4%), assim como as areias dos municípios de Alcinópolis e de Costa Rica (Figura 15), que são as localidades onde se encontram as areias com formação K2sa.

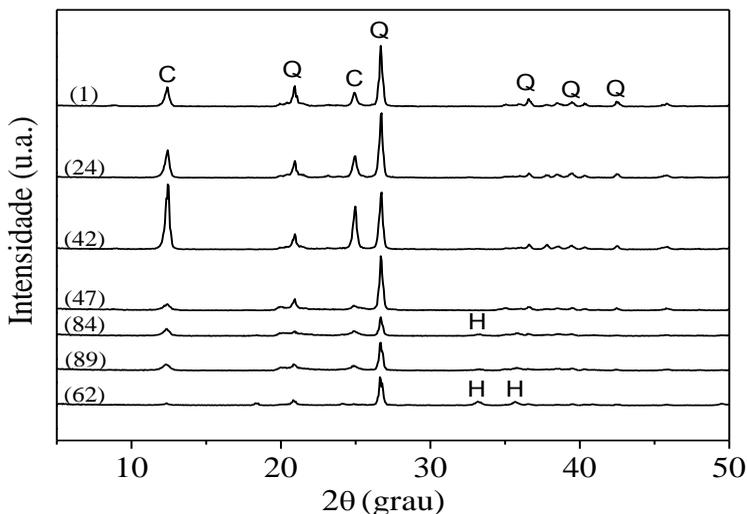
As areias da localidade de Rio Negro, cujas formações geológicas presentes são Q1pc, O3S1rv e NP3γ4t, apresentaram teores ainda maiores (média de 3% de Fe_2O_3), com variações de 1,1 a 5,5% para os 50% centrais. Estes teores elevados de Fe_2O_3 , apesar da formação K2sa não estar presente, podem ser explicados considerando-se que todos os outliers das formações Q1pc, O3S1rv e NP3γ4t (7 amostras) fazem parte de um conjunto total de 15 amostras retiradas desta localidade (Rio Negro), com destaque para as 4 amostras (outliers) presentes na formação O3S1rv com teores de Fe_2O_3 entre 5,5 e 7,3%.

Do total de amostras analisadas, 63% apresentaram teor de hematita (Fe_2O_3) menor ou igual a 1% e 84% teor de Fe_2O_3 menor ou igual a 2% (em massa). Em muitos produtos cerâmicos a presença de óxido de ferro é baixíssima, principalmente quando se deseja transparência, como no caso de materiais vítreos transparentes, que apresentam teores abaixo de 0,1% em sua composição. As formações com maior presença de minerais ferruginosos apresentam uma coloração marrom avermelhada.

O SiO_2 presente nas amostras de areia está principalmente na forma de quartzo e, em algumas amostras, na forma de alumino-silicatos (material argiloso), em pequenas quantidades, como a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A Figura 16 mostra os difratogramas de algumas amostras de areia de diferentes localidades, que, de modo geral, confirmam, através dos respectivos picos característicos, a presença de quartzo, de caulinita, bem como de hematita (Fe_2O_3), com baixa intensidade, com destaque para a amostra 62 de Rio Negro, com 7,3% de óxido de ferro.

Assim, de modo geral, as análises químicas e estruturais mostram o grande potencial das areias, pela elevada presença de SiO_2 . As areias também apresentam considerável quantidade de material argiloso, caracterizado pela presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , os quais devem ser eliminados durante o beneficiamento, nas mineradoras. Sundararajan et al. (2009) mostrou que o processo de peneiramento e lavagem, seguido da atrição e separação magnética, é bastante efetivo na retirada das impurezas, principalmente o Fe_2O_3 .

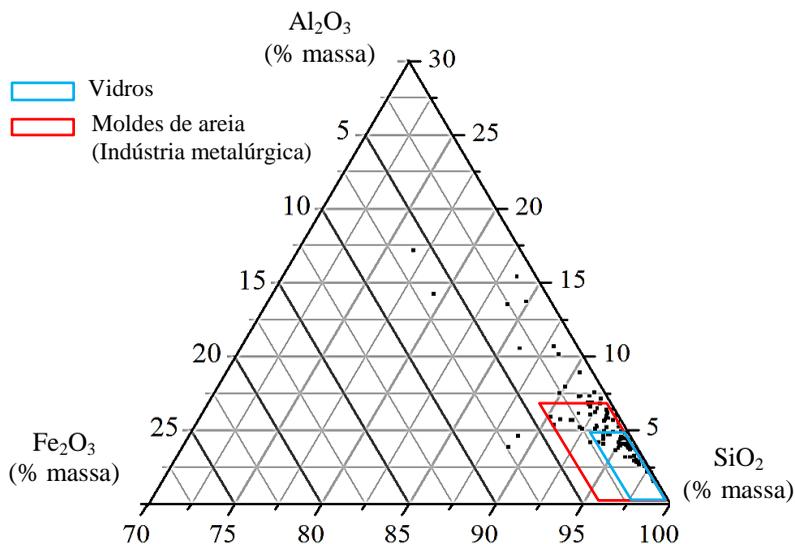
Figura 16. Difratogramas de raios X de algumas amostras de areia de diferentes localidades. Amostra 1 – Rio Verde de Mato Grosso do Sul; Amostra 24 – Coxim; Amostra 42 – Sonora; Amostra 47 – Pedro Gomes; Amostra 84 – Alcínópolis; Amostra 89 – Costa Rica; Amostra 62 – Rio Negro. Onde: Q: Quartzo, C: Caulinita, H: Hematita.



A Figura 17 mostra um diagrama triaxial ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresentando as regiões, cuja composição química das areias, é favorável a produção de vidros (em geral) e moldes de fundição, principais aplicações das areias de quartzo a nível nacional.

Areias destinadas a produção de vidros, possuem composição variável, podendo, em alguns casos, admitir teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 superiores, até 2 e 5%, respectivamente, como no caso de vidros coloridos (verde, marrom e preto). A alumina (Al_2O_3), que já foi considerada uma impureza na produção de vidros, é atualmente adicionada intencionalmente para melhorar algumas propriedades, tais como durabilidade química, redução da expansão térmica e evita a cristalização (devitrificação) do vidro. Apesar da melhoria das propriedades citadas, a alumina em excesso aumenta a viscosidade do vidro, dificultando o processamento (fusão, conformação) e diminui a transparência. Para vidros transparentes, o teor de alumina fica em torno de 0,7-1%, enquanto vidros coloridos (como o âmbar) podem alcançar 5% de Al_2O_3 (MCLAWS, 1971).

Figura 17. Diagrama triaxial $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostrando as regiões com a composição favorável para produção de vidros (colorido e transparente) e moldes de fundição para indústria metalúrgica.



Em relação às areias para moldes de fundição, existem, basicamente, dois tipos de areia: a areia verde (também conhecida como areia de moldagem, cuja coloração varia do cinza ao preto), na qual se utiliza argila como material ligante e, a areia ligada quimicamente, na qual se utiliza um ligante polimérico. Areias verdes consistem, basicamente, de 85-95% de sílica e 0-12% de argila (0-7% de Al_2O_3 para a caulinita), entre outros aditivos (US DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, 2004).

O óxido de ferro, também antigamente considerado uma impureza em moldes de fundição, é atualmente utilizado, em pequenas quantidades, como um aditivo para reduzir os efeitos deletérios ocasionados pela expansão das areias de quartzo durante operação. Níveis típicos de óxido de ferro podem variar de 1 a 4%, dependendo do tipo de aplicação (MONROE, 1988, BAKER e WERLING, 2003).

Segundo Naro (1999), a adição de pequenos montantes (0,25-3%) de óxido de ferro ainda contribui efetivamente na eliminação da porosidade dos produtos metálicos obtidos a partir dos moldes de areia.

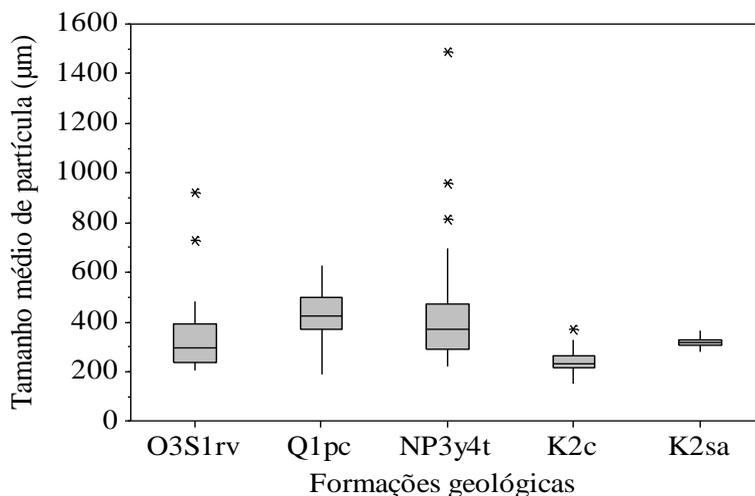
Nota-se que as areias, ainda no estado bruto, já se apresentam, em maioria, nas proximidades e/ou inseridas dentro das regiões de interesse, e, portanto, facilmente passíveis de beneficiamento, como mostra a literatura (SUNDARARAJAN et al., 2009).

4.1.2 Propriedades físicas e morfológicas

A Figura 18 apresenta o tamanho médio de partículas das areias de quartzo de acordo com as suas formações geológicas. A formação Q1pc (que abrange os municípios de Rio Verde de Mato Grosso do Sul, Coxim, Sonora, Rio Negro e Corguinho) apresentou maior tamanho médio de partícula, caracterizado, provavelmente, pela recente formação geológica em relação às demais, apresentando, portanto, menor tempo de ação das intempéries.

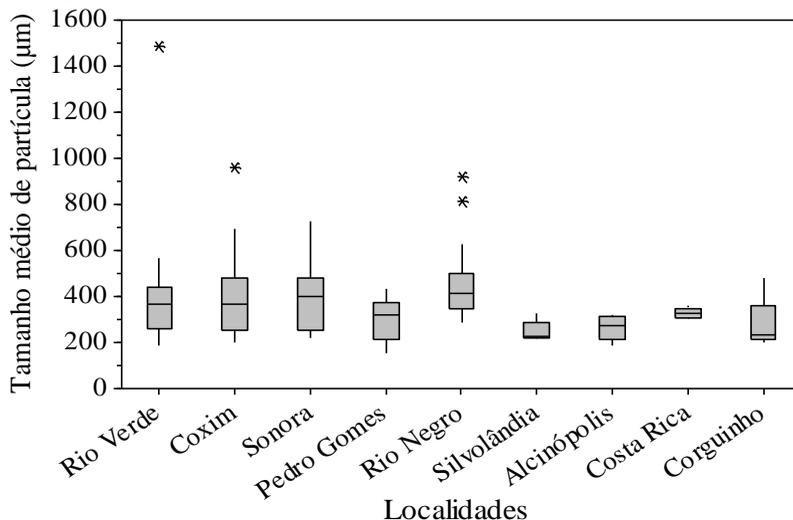
A formação Q1pc é constituída, principalmente, por depósitos coluvionares também parcialmente laterizados, como a formação K2sa, marcado pela presença de Fe_2O_3 em sua composição (média de 1,1%). As formações K2c e K2sa apresentaram maior homogeneidade na distribuição de tamanhos, como evidenciado pelas caixas com os 50% dos valores centrais.

Figura 18. Tamanho médio de partícula das areias de quartzo agrupadas pela sua formação geológica.



A Figura 19 mostra os tamanhos médios de partícula das areias agrupados pelos municípios de referência.

Figura 19. Tamanho médio de partícula das areias de quartzo agrupadas por município.

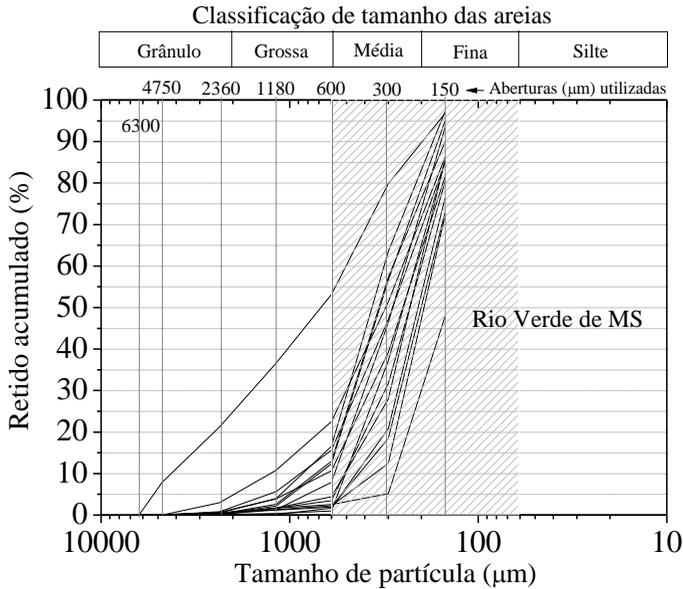


Observa-se que a maior parte dos tamanhos médios de partículas das areias encontra-se basicamente na faixa de 200 a 500 μm .

As cidades de Sonora e Coxim apresentaram maior variação para o tamanho médio de partículas (de 260 a 490 μm para os 50% dos valores centrais), com valores de distribuição de tamanho de partícula simétrico para Coxim e positivamente assimétrico para Sonora (mais próximo do limite superior).

A Figura 20 apresenta a distribuição de tamanho de partícula das 15 amostras localizadas na localidade de Rio Verde de Mato Grosso do Sul, cuja localização encontra-se basicamente no centro da mesorregião Centro-Norte de Mato Grosso do Sul. As análises de tamanho de partículas das demais localidades (8) são apresentadas no Apêndice C. Observa-se que das 15 amostras analisadas, 14 (93%) possuem mais de 70% das partículas de areia passante em peneira com abertura de 600 μm .

Figura 20. Distribuição de tamanho de partícula, obtida por meio de peneiras laboratoriais, das 15 amostras localizadas na localidade de Rio Verde de Mato Grosso do Sul.

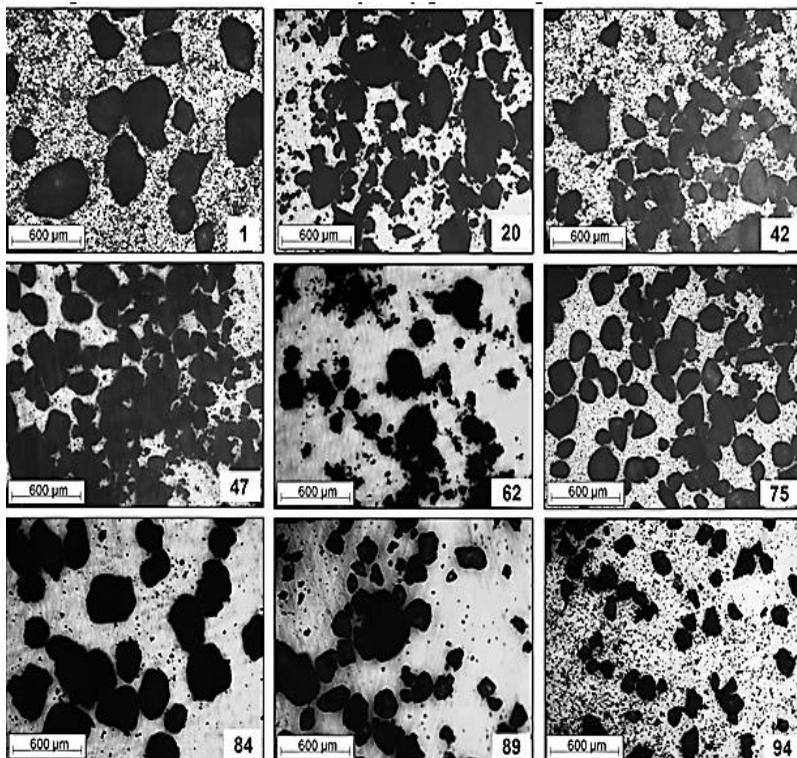


A Figura 21 mostra imagens de porções de areia de diferentes localidades analisadas em microscópio óptico. Nota-se, a partir da análise das micrografias, a forma arredondada das arestas das partículas comum em areias muito antigas, conforme mapa geológico, devido à erosão provocada por intempéries.

Observa-se, ainda, que a maior parte das partículas apresentam tamanhos menores que $600 \mu\text{m}$ (lembrando que a NBR 6502/93 estabelece que as areias grossas possuem TMP, em sua maioria, entre 600 e $2000 \mu\text{m}$), sendo que, das 100 amostras analisadas, 94 apresentam entre a 80 a 100% da distribuição de tamanho de partículas menores que $600 \mu\text{m}$ (estabelecido por ensaio de distribuição de tamanho de partícula em peneiras laboratoriais).

Portanto, a partir da norma NBR 6502/93 e dos resultados obtidos, podem-se classificar as areias em estudo, basicamente, como areias médio-finas.

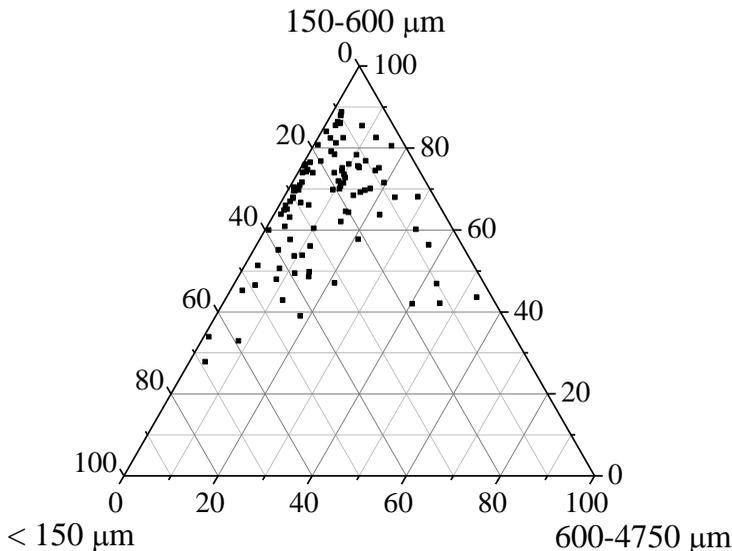
Figura 21. Micrografias (MO) de algumas amostras de areia distribuídas nas diferentes formações geológicas (1 – O3s1rv; 20 – Q1pc; 42 – O3s1rv; 47 – Q1pc; 62 – O3s1rv; 75 – K2c; 84 – K2sa; 89 – K2sa; 94 – O3S1rv). Aumento: 50 x.



A manufatura de vidros, portanto, requer uma faixa de tamanho de partículas específica para assegurar a mesma consistência do fundido. Partículas muito grandes irão se fundir mais lentamente em relação às partículas menores e ainda podem resultar em partículas não fundidas (“Primary Batch Stone”) no produto final, enquanto partículas muito pequenas (argilas) tem maior tendência em transportar partículas refratárias e óxido de ferro. Uma especificação típica de areia para utilização na produção de vidros, basicamente, requer 92% das partículas entre 500 e 125 µm, com até 3% entre 500 e 710 µm. Recomenda-se evitar partículas superiores a 710 µm e menores que 63 µm (GWP Consultants, 2010).

A Figura 22 apresenta um diagrama triaxial com a distribuição de tamanho de partícula, das 100 amostras de areias, agrupados por faixas de tamanho de tamanho de partícula, que inclui partículas menores que 150 μm , entre 150 e 600 μm e partículas entre 600 e 4750 μm . A maioria das amostras (88%) apresenta 80% das partículas de areia inferiores a 600 μm , ou seja, apenas 12% das amostras possuem mais de 20% de sua distribuição de tamanho de partícula dentro da faixa 600-2360 μm .

Figura 22. Diagrama triaxial das 100 amostras de areia de quartzo agrupadas por faixas de distribuição de tamanho de partículas (% massa).



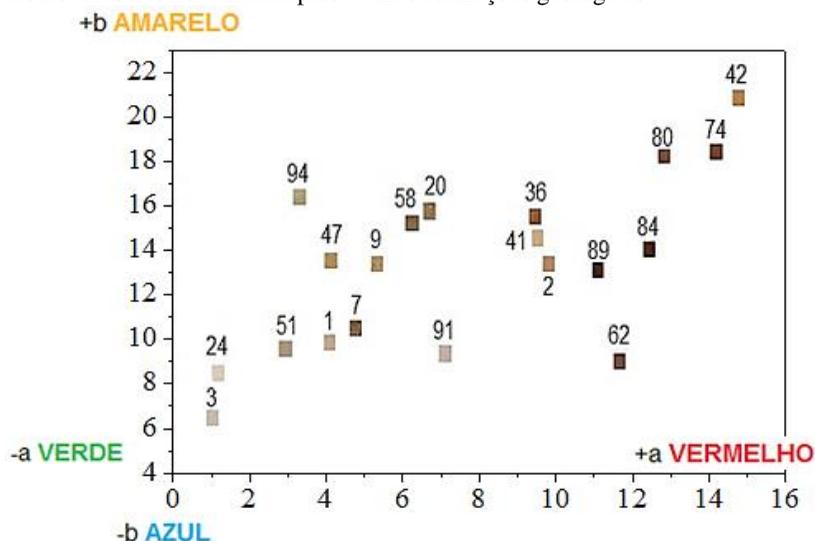
Observa-se que as partículas inferiores a 150 μm representam, na maioria das amostras (77%), entre 10 e 40%, portanto, o processo de lavagem e peneiramento, comum á prática de mineração e beneficiamento, deve ser empregado para retirada da porção inferior a 63 μm , como recomenda a literatura (GWP Consultants, 2010).

Em relação aos moldes de fundição para indústria metalúrgica, as especificações de tamanho de partícula são próximas das areias destinadas a produção de vidros. Areias típicas possuem cerca de 90% da distribuição de tamanho de partícula entre 150 e 600 μm . Areias finas (60-200 μm) também podem ser adicionadas quando um acabamento mais fino, nas peças metálicas, for necessário. No entanto, é necessário um controle em relação à quantidade de material fino devido ao baixo

escoamento e menor empacotamento das partículas. Já partículas mais grosseiras ($>600\ \mu\text{m}$) proporcionam uma superfície mais áspera na peça produzida, e o metal ainda pode penetrar no molde de areia. Na prática, é comum utilizar partículas grosseiras no interior do molde de areia (não superior a $700\ \mu\text{m}$), pelo menor custo, e partículas finas nas faces dos moldes, para melhor acabamento (GWP Consultants, 2010).

A Figura 23 mostra os resultados da análise de espectrofotometria de algumas amostras das diferentes localidades.

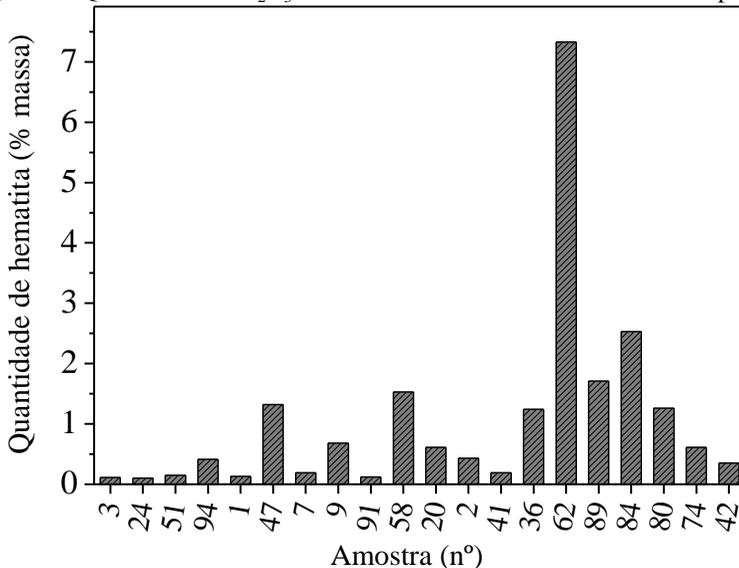
Figura 23. Coordenadas de cromaticidade a^*b^* de vinte amostras de areia distribuídas nos nove municípios e cinco formações geológicas.



As amostras mais próximas da origem são as mais claras. À medida que os pontos deslocam-se para a coordenada cromática +a, tendem a cores marrom-avermelhadas, mesclando com o amarelo da coordenada cromática +b.

A Figura 24 mostra os teores de hematita (Fe_2O_3) das amostras analisadas por colorimetria (amostras indicadas na Figura 23).

Observa-se a influência do Fe_2O_3 em consequência da coloração das amostras, principalmente nas mais escuras, como a 62, 84 e 89, referente às localidades de Rio Negro, Costa Rica e Alcinópolis, também em destaque na Figura 19.

Figura 24. Quantidade de Fe_2O_3 de amostras de areia de diferentes municípios.

As análises de distribuição de tamanho de partícula das areias, de modo geral, mostraram que as mesmas são adequadas para fabricação de vidros, na qual os fornos industriais admitem tamanhos de partícula de até cerca de 700 μm , e, ainda, fritas e vidrados cerâmicos. Além destas, as areias também se mostraram adequadas para utilização em moldes de fundição para a indústria metalúrgica, onde a areia utilizada para a moldagem deve apresentar partículas uniformes, normalmente entre 150 e 500 μm de diâmetro (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000). Essas são as principais aplicações da areia industrial em nível nacional. No entanto, outras aplicações menos convencionais podem ser analisadas.

Os resultados de caracterização das areias, principalmente a composição química e distribuição granulométrica, mostraram, portanto, a potencialidade destas areias para produção de materiais vítreos (como vidros e fritas para vidrados cerâmicos) e para utilização em moldes de fundição voltados a indústria metalúrgica. Como complementação do estudo dos depósitos de areias de Mato Grosso do Sul, os resultados da caracterização dos materiais desenvolvidos (vidros, fritas e vidrados cerâmicos) a partir das mesmas areias, estão subdivididos a seguir. É importante ressaltar que as areias selecionadas para produção dos materiais propostos neste trabalho não foram beneficiadas. O

processamento das areias, comum às mineradoras, foi apresentado no item 2.3.4, não fazendo parte dos objetivos deste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO

As próximas subseções apresentam os resultados das caracterizações química e estrutural, física e morfológica e microestrutural do vidro.

4.2.1 Análise química e estrutural

A Tabela 13 mostra a composição química da areia selecionada para a produção do vidro em laboratório (amostra 1) e dos vidros comerciais utilizados como referência de composição. A amostra 1, de Rio Verde de Mato Grosso do Sul, com a formação geológica O3S1rv, foi selecionada devido às características apresentadas, tais como composição química (baixo teor de hematita, da ordem de 0,1%) e distribuição de tamanho de partícula (tamanho médio de partícula de 245 μm).

Tabela 13. Composição química da areia selecionada, de vidros comerciais transparentes (garrafa e janela) e de vidro de laboratório produzido.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição química (% massa)</i>		
	<i>Areia selecionada (Amostra 1)</i>	<i>Vidro comercial de garrafa (referência)</i>	<i>Vidro comercial de janela (referência)</i>
<i>SiO₂</i>	<i>96,13</i>	<i>71,18</i>	<i>68,27</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>3,48</i>	<i>2,17</i>	<i>2,04</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>0,13</i>	<i>0,1</i>	<i>0,13</i>
<i>CaO</i>	<i>-</i>	<i>9,64</i>	<i>10,9</i>
<i>K₂O</i>	<i>0,06</i>	<i>0,02</i>	<i>0,85</i>
<i>MgO</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>1,91</i>
<i>Na₂O</i>	<i>-</i>	<i>16,82</i>	<i>15,86</i>
<i>P₂O₅</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>	<i>-</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0,18</i>	<i>0,04</i>	<i>0,04</i>

Para confirmar a composição química do vidro, foi realizada uma análise química (fluorescência de raios X), cujo resultado é apresentado na Tabela 14 junto com a composição química calculada (já apresentada anteriormente na Tabela 7).

Nota-se que a composição dos óxidos constituintes ficou bem próxima da composição calculada e, que o conteúdo de Na_2O é maior (~5%) em relação às composições de referência (Tabela 13). Esse teor adicional de Na_2O foi adotado para ajuste de viscosidade e facilidade de escoamento em molde, como citado anteriormente na seção 3.3.1.

Tabela 14. Composição química calculada e mensurada do vidro produzido em laboratório.

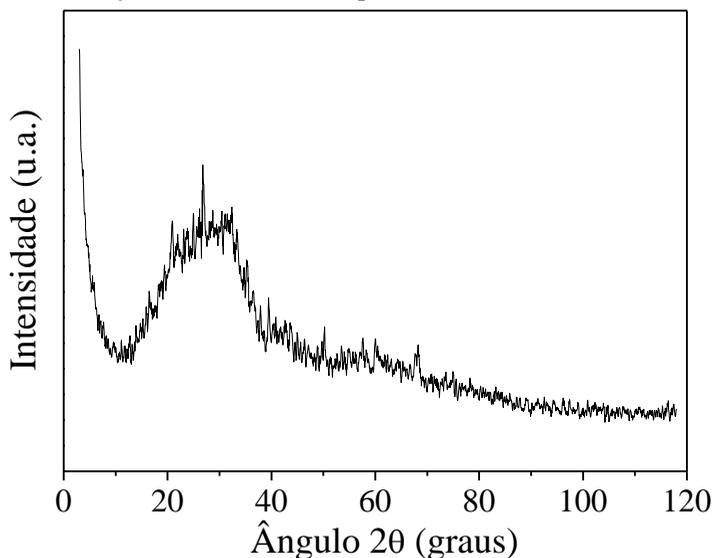
<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição do vidro produzido (%)</i>	<i>Composição calculada (%)</i>
<i>SiO₂</i>	<i>67,08</i>	<i>67,71</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>2,94</i>	<i>2,45</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>0,10</i>	<i>0,09</i>
<i>CaO</i>	<i>6,43</i>	<i>6,75</i>
<i>K₂O</i>	<i>0,28</i>	<i>0,04</i>
<i>MgO</i>	<i>0,34</i>	-
<i>Na₂O</i>	<i>22,43</i>	<i>22,34</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0,10</i>	<i>0,13</i>
<i>BaO</i>	<i>0,30</i>	-

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios X do vidro produzido. Observa-se que o mesmo apresentou características estruturais típicas de materiais amorfos.

4.2.2 Propriedades físicas e morfológicas

A distribuição de tamanho de partícula da amostra de areia 1 pode ser visualizada na Figura 26. Segundo Mendonça (2006), partículas maiores que 425 μm tendem a causar defeitos superficiais pela fusão incompleta da mistura, conhecido como “Primary Batch Stone”, como citado no item 2.4.6.

Figura 25. Difração de raios X do vidro produzido em laboratório.



O mesmo autor ainda recomenda a utilização de partículas inferiores a 300 μm . Observa-se pela Figura que 19% das partículas da amostra de areia 1 ficaram retidas na peneira com abertura de 300 μm e ainda, 2% na peneira com abertura de 600 μm , indicando, portanto, grande possibilidade do aparecimento do defeito citado.

Para a primeira fusão, optou-se pela utilização da areia na sua forma natural, ou seja, sem separação granulométrica ou moagem, para avaliar o vidro obtido. A Figura 27 mostra uma porção do vidro produzido retida no fundo do cadinho de platina, em consequência da sua elevada viscosidade, com partículas não fundidas de areia.

Com base nos testes iniciais, optou-se por moer a areia separadamente, durante 10 min em moinho gira-jarros de porcelana, para redução do tamanho de partícula (inferior a 300 μm). Na prática (mineradoras), é comum a separação granulométrica das areias ou redução do tamanho de partícula por atrição (item 2.3.4).

A Figura 28 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula para a areia 1 após a moagem por 10 minutos em moinho laboratorial. Pode-se observar que 98% das partículas de areia resultaram em partículas com tamanhos menores que 300 μm .

Figura 26. Distribuição de tamanho de partícula da amostra de areia número 1, utilizada para produção do vidro em laboratório, no estado bruto (em natura).

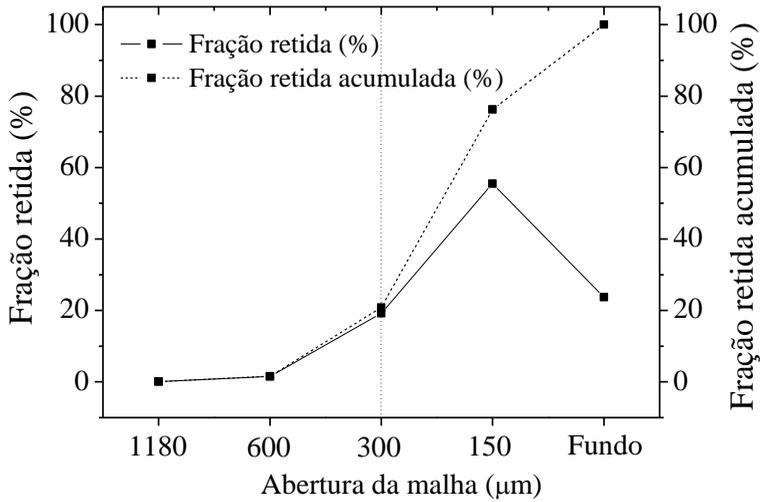
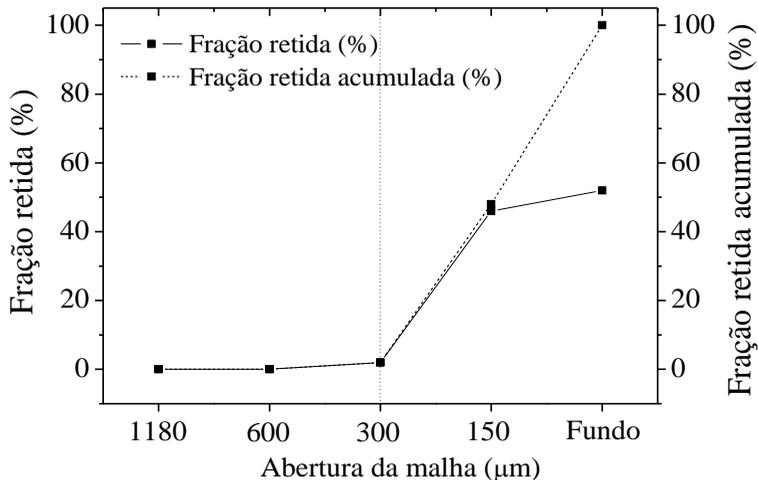


Figura 27. Fotografia mostrando o defeito conhecido como "Primary Batch Stone", resultante de partículas não fundidas de areia, indicadas pelas setas, no vidro produzido laboratorialmente dentro de um cadinho de platina.

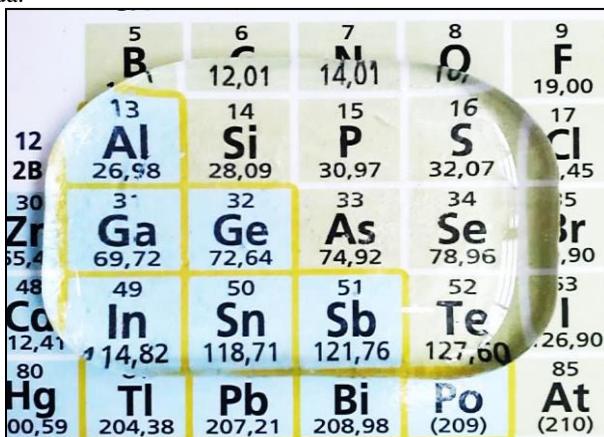


Figura 28. Distribuição de tamanho de partícula da amostra de areia número 1 após moagem de 10 min em moinho laboratorial.



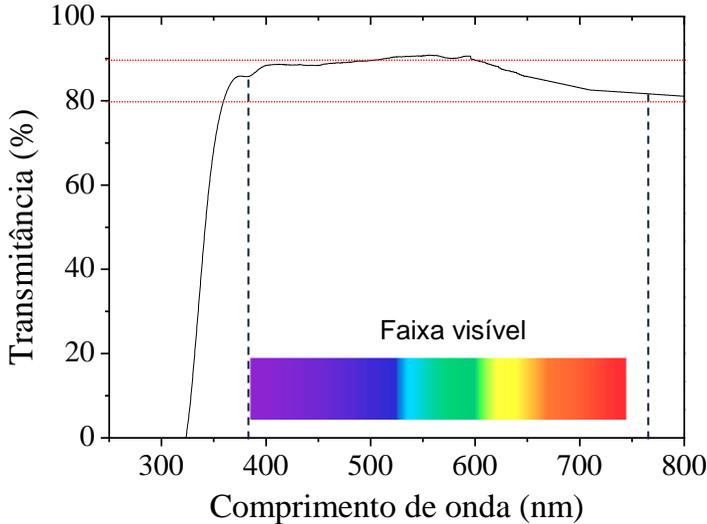
A Figura 29 mostra uma fotografia referente ao vidro (reformulado) produzido. A viscosidade mostrou-se adequada para o vazamento em molde metálico. É possível observar a elevada transparência obtida com a composição formulada.

Figura 29. Fotografia mostrando o vidro (espessura de 6 mm) produzido em laboratório (sobre tabela periódica) a partir da amostra da areia de quartzo selecionada.



A Figura 30 apresenta a curva de transmitância do vidro produzido em função do comprimento de onda da luz.

Figura 30. Transmitância em função do comprimento de onda, do vidro (com 6 mm de espessura) produzido em laboratório.



A transmissão de luz de um vidro é diretamente influenciada pela estrutura do mesmo, pois a luz que incide sobre o vidro tende a refratar ao se deparar com imperfeições, como partículas não fundidas e bolhas (poros), tornando-o opaco. Nota-se, na Figura 30, que a transmissão de radiação eletromagnética pelo vidro produzido alcançou entre 80 e 90% na faixa de comprimento de onda da luz visível (380-760 nm), característico de vidros sódico-cálcicos transparentes (como mostrado anteriormente na Figura 7), cuja estrutura é homogênea e isenta de defeitos (ASHRAE, 1993).

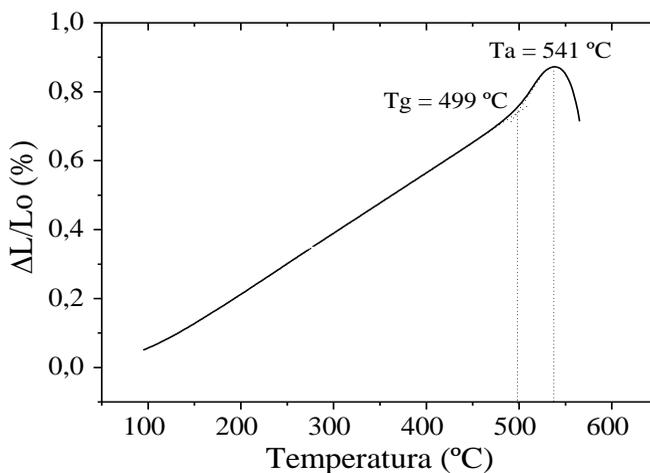
A presença de bolhas em vidros, comum ao processo de fabricação quando a eliminação dos carbonatos durante a fusão não é controlada, resulta em vidros com densidades menores. A densidade (massa específica) do vidro produzido em laboratório foi de 2,55 g/cm³ (obtida pela princípio de Arquimedes) e 2,52 g/cm³ (Appen – equação 5). O mesmo vidro comercial adotado como referência apresentou densidade de 2,49 g/cm³ (Arquimedes) e 2,51 g/cm³ (Appen), isto é, valores, em prática, muito próximos.

4.2.3 Propriedades térmicas

A Figura 31 mostra uma curva relacionando a expansão (variação dimensional) em função da temperatura do vidro produzido evidenciando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_a).

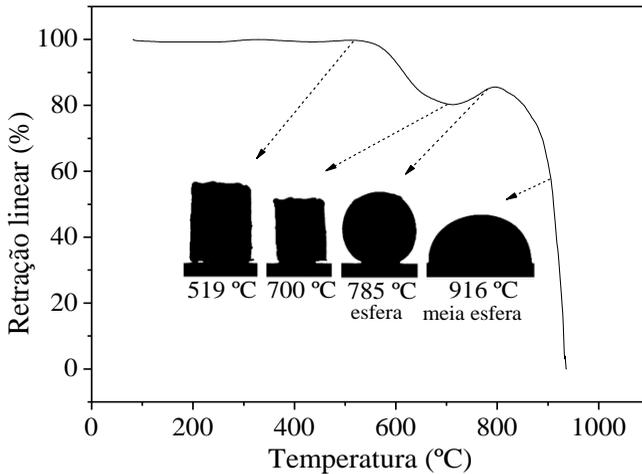
A transição vítrea ocorreu a 499 °C e a temperatura de amolecimento a 541 °C. O coeficiente de expansão térmica linear (α) calculado de acordo com Appen foi de $12,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-400°C), um pouco acima do α de vidros comerciais ($\sim 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) devido ao maior teor de Na_2O adotado (citado anteriormente). As temperaturas típicas (T_g , T_a) resultantes e o coeficiente de expansão térmica linear calculado ainda estão em bom acordo com a literatura (BANSAL, 1986) para sistemas ternários, análogos, a base de sódio, cálcio e sílica.

Figura 31. Curva dilatométrica do vidro em função da temperatura obtida em dilatômetro de contato.



A Figura 32 mostra a retração linear do vidro em função da temperatura. Observa-se o início do amolecimento do vidro à cerca de 540 °C, seguido de uma retração de 20% até cerca de 700 °C. A partir desta temperatura, ocorre uma maior formação de fase líquida, ocasionando uma dilatação térmica do vidro, até a formação de gota ou esfera à temperatura de 785 °C. A temperatura de meia esfera foi atingida a 916 °C e a fusão completa ocorreu a 924 °C.

Figura 32. Dilatometria óptica apresentando a retração linear em função da temperatura do vidro laboratorial.

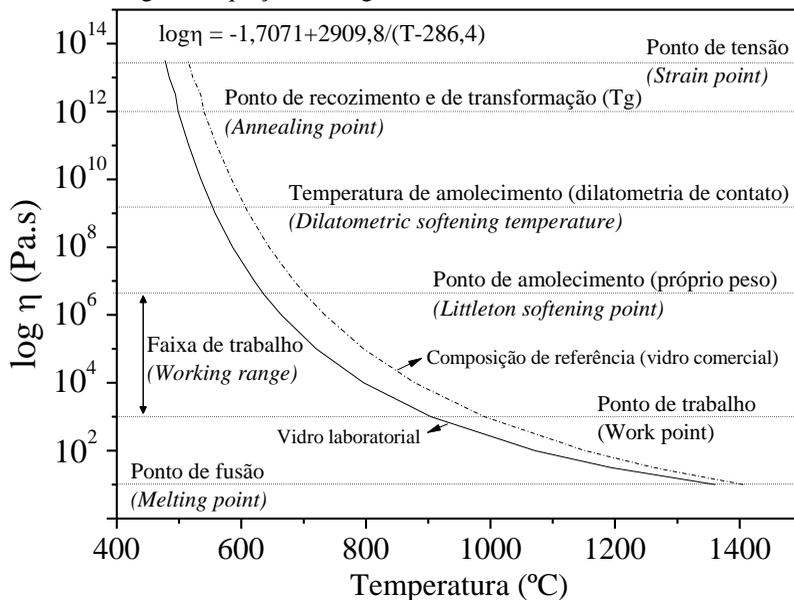


A crescente formação de fase líquida com o aumento da temperatura reduz a viscosidade do vidro cada vez mais, até a fusão completa. Alguns valores de viscosidade foram definidos como referência devido a sua importância em diferentes aspectos, tanto comerciais como também no processamento laboratorial de vidros fundidos, como citado no item 2.4.4-b.

A Figura 33 apresenta uma curva relacionando o logaritmo da viscosidade em função da temperatura, obtida pela equação de Vogel-Fulcher-Tamman (equações 1, 2, 3 e 4). A mesma Figura apresenta referências de viscosidade, rotineiramente utilizadas por tecnólogos do vidro, para o vidro produzido em laboratório e para o vidro referência (comercial). A fusão de vidros típicos sódico-cálcicos, por exemplo, em condições normais, geralmente ocorre a uma viscosidade menor ou igual a 10 Pa.s. Esta temperatura não é verdadeiramente um ponto de fusão, no sentido clássico (termo utilizado para distinguir entre os verdadeiros pontos de fusão dos materiais cristalinos), mas simplesmente uma temperatura de processamento com uma viscosidade característica.

Para a conformação de vidros (dependendo do processo) é necessário um controle preciso da viscosidade. De fato, o vidro fundido é normalmente processado a uma viscosidade da ordem de 10^4 Pa.s, dentro da faixa de trabalho.

Figura 33. Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro laboratorial segundo equação de Vogel-Fulcher-Tamman.



Uma vez conformada, a peça deverá apresentar certa estabilidade dimensional até que a viscosidade alcance um valor suficientemente elevado para evitar a deformação sob o seu próprio peso, o que cessa a uma viscosidade de $10^{6,6}$ Pa.s, que é denominado ponto de amolecimento. A faixa de trabalho (que vai desde o ponto de trabalho até o ponto de amolecimento) se estende de 630 até 900 °C, sendo, portanto, uma ampla faixa de trabalho, o que caracteriza o vidro laboratorial produzido como vidro longo (“long glass”), similar aos vidros sódico-cálcicos comerciais. Nota-se ainda que a viscosidade (para uma temperatura qualquer) do vidro produzido em laboratório ficou um pouco menor, em relação ao vidro comercial (referência), devido ao teor adicional de 5% de Na_2O .

Depois que um vidro é formado, as tensões internas que resultam do resfriamento são geralmente eliminadas no recozimento. O ponto de recozimento ($\log \eta = 10^{12}$ Pa.s) está relacionado com a temperatura de transição vítrea (T_g), na qual, comumente se estabelece a temperatura de recozimento como sendo 5-10 °C acima da T_g , como adequada, para alívio das tensões. O tempo de recozimento do vidro, calculado por

meio da equação 12, para uma espessura de 6 mm, foi de 13,8 min, sendo utilizado 15 min por garantia, conforme citado no item 3.3.1.

O tempo de recozimento de um vidro é influenciado pela condutividade térmica do mesmo, ou seja, quanto menor a condutividade térmica, menor será o fluxo de calor atravessando o vidro, resultando em um maior tempo necessário para o vidro atingir a temperatura de recozimento de forma homogênea. Vidros sódico-cálcicos comerciais apresentam condutividade térmica baixa, da ordem de 1 W/m.K (CHOUDHARY e POTTER, 2005). A condutividade térmica experimental do vidro, medida à temperatura ambiente, foi de 1,17 W/m.K. A mesma propriedade também foi calculada por meio da equação 6 (modelo proposto por Choudhary e Potter), resultando em 0,92 W/m.K ($\pm 10\%$). Observa-se pelos fatores ki (Tabela 3) que a introdução de Na_2O tende a diminuir a condutividade térmica dos vidros.

A Tabela 15 apresenta o resumo das propriedades aferidas no vidro produzido em laboratório a partir da areia selecionada.

Tabela 15. Resumo das propriedades do vidro obtido em laboratório.

<i>Propriedades</i>	<i>Valores</i>
<i>Transmitância (380-760 nm) (%)</i>	80-90
<i>Densidade (g/cm³)</i>	2,55
<i>Temperatura de transição vítrea (°C)</i>	499
<i>Temperatura de amolecimento (°C)</i>	541
<i>Temperatura de meia esfera (°C)</i>	916
<i>Faixa de trabalho (°C)</i>	630-900
<i>Tempo de recozimento calculado (min)</i>	13,8
<i>Temperatura de recozimento (°C)</i>	510
<i>Condutividade térmica (W/m.K)</i>	1,17

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS

Com o intuito de avaliar o comportamento das fritas obtidas em laboratório, as mesmas foram testadas isoladamente em vidrados. Vidrados cerâmicos, em geral, apresentam em sua composição uma variedade de fritas e matérias-primas cristalinas com características específicas que contribuem, em conjunto, para que se obtenham todas as propriedades físicas, químicas e térmicas desejáveis.

As próximas seções apresentam os resultados das caracterizações químicas e estruturais, térmicas e microestrutural das fritas e dos vidrados cerâmicos produzidos neste trabalho.

4.3.1 Análise química e estrutural

A Figura 34 mostra as fritas cerâmicas mate e transparente brilhante, produzidas laboratorialmente. Visualmente apresentam, aparentemente (como matérias-primas), coloração e brilho similares. No entanto, quando utilizadas para compor um vidro e queimadas produzem tonalidades e efeitos totalmente diferentes.

A Tabela 16 mostra as composições químicas obtidas por fluorescência de raios X e calculadas (conforme Tabela 11), das fritas mate e transparente, respectivamente. Os valores, como podem ser verificados na Tabela 16, ficaram próximos dos valores das composições calculadas.

Figura 34. Fotografias mostrando a frita mate (a) e a frita transparente brilhante (b) produzidas laboratorialmente.

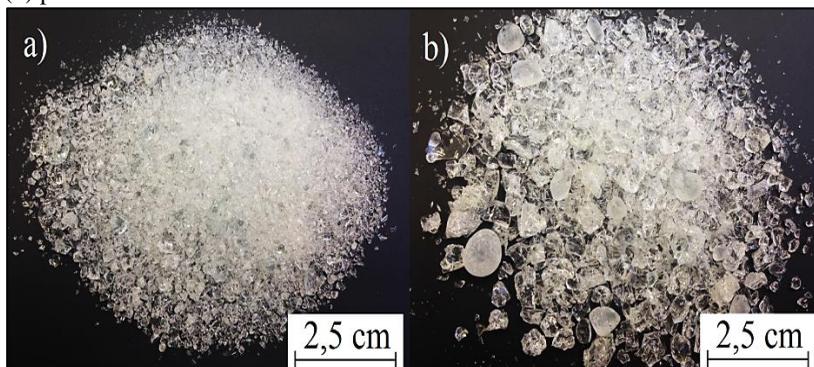


Tabela 16. Composições químicas das fritas mate de cálcio e transparente.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição obtida por FRX (% massa)</i>		<i>Composição calculada (% massa)</i>	
	<i>Frita Mate</i>	<i>Frita Transparente</i>	<i>Frita Mate</i>	<i>Frita Transparente</i>
<i>SiO₂</i>	53,67	72,68	53,11	71,89
<i>CaO</i>	18,11	1,71	19,04	1,75
<i>BaO</i>	16,99	4,73	14,76	3,89
<i>Na₂O</i>	3,27	5,98	2,75	6,43
<i>Al₂O₃</i>	2,78	3,64	3,41	4,60
<i>MgO</i>	2,09	0,35	2,38	0,38
<i>K₂O</i>	1,27	2,64	1,24	2,76
<i>ZnO</i>	0,92	0,36	1,10	0,30
<i>B₂O₃</i>	0,55	7,50	0,62	8,47
<i>TiO₂</i>	0,14	0,21	0,25	0,26
<i>SrO</i>	0,11	0,10	-	-
<i>ZrO₂</i>	0,10	0,10	1,10	-
<i>Fe₂O₃</i>	0,06	0,06	0,06	0,08

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X referentes às fritas mate e transparente. Observa-se a predominância da estrutura amorfa das fritas, dada à ausência de picos cristalinos.

Nota-se, ainda, um perfil difratométrico caracterizado por um halo centrado em torno de 20-35°, característico da formação de materiais vítreos, para ambas as fritas.

A Figura 36 mostra os vidrados aplicados sobre um substrato argiloso (grés porcelanato). Nota-se o efeito matizado para o vidrado mate e o brilho característico de um vidrado transparente brilhante.

A Tabela 17 apresenta as composições químicas dos vidrados mate e transparente brilhante. Nota-se um aumento na concentração de Al₂O₃ em relação às fritas puras (Tabela 16), como resultado da introdução das matérias-primas cruas (principalmente caulim e feldspato), conferindo estabilidade durante a queima, que será discutido posteriormente.

Figura 35. Difratogramas de raios X das fritas mate e transparente.

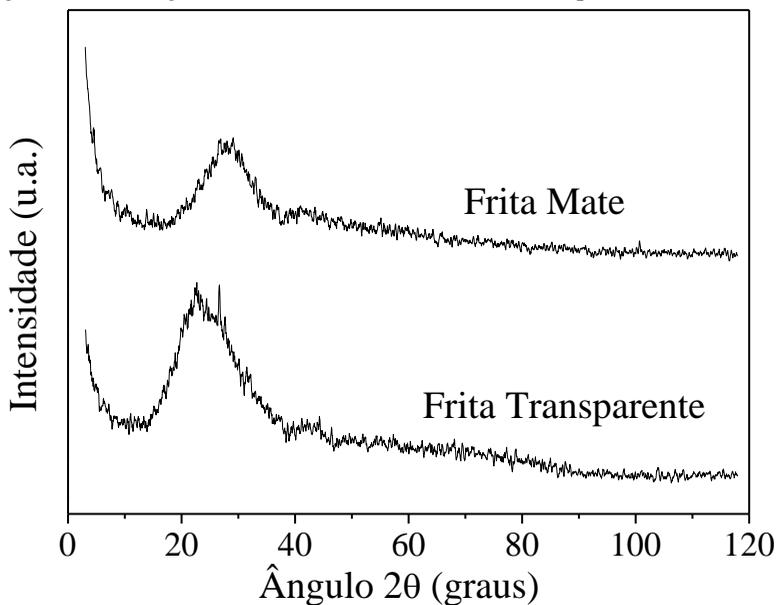


Figura 36. Fotografias mostrando placas cerâmicas (10 x 10 cm) com engobe, do tipo grés porcelanato, com o vidrado mate (a) e o vidrado transparente brilhante (b), produzidos em laboratório.

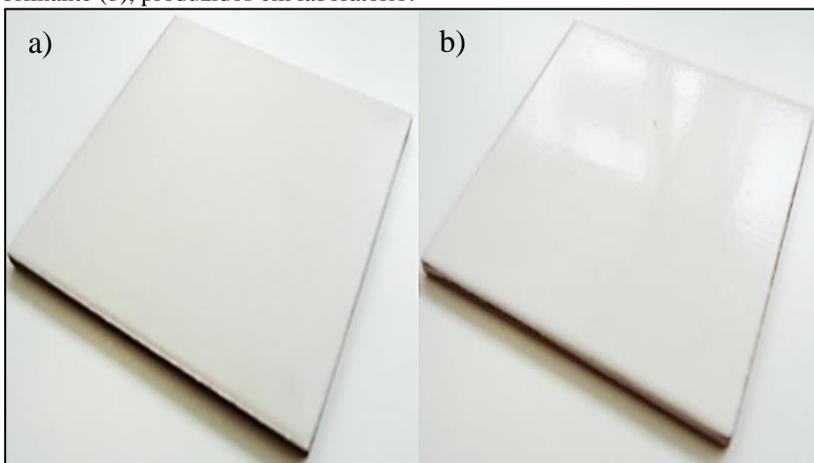


Tabela 17. Composições químicas dos vidrados mate e transparente.

<i>Óxidos constituintes</i>	<i>Composição mássica (%)</i>	
	<i>Vidrado mate</i>	<i>Vidrado transparente</i>
<i>SiO₂</i>	57,47	72,17
<i>CaO</i>	14,58	1,83
<i>BaO</i>	10,91	4,60
<i>Na₂O</i>	2,37	5,68
<i>Al₂O₃</i>	8,92	5,64
<i>MgO</i>	3,09	0,39
<i>K₂O</i>	1,11	2,50
<i>ZnO</i>	0,66	0,33
<i>B₂O₃</i>	0,53	6,52
<i>TiO₂</i>	0,12	0,20
<i>Fe₂O₃</i>	0,25	0,14

4.3.2 Propriedades térmicas

A Figura 37 apresenta a dilatométrica óptica das fritas mate e transparente. Ambas as fritas possuem baixa temperatura de amolecimento (ambas com início a cerca de 700 °C), decorrente da considerável presença de óxidos alcalinos terrosos (CaO, BaO) na frita mate e, óxidos alcalinos (Na₂O, K₂O) e B₂O₃ na frita transparente (Tabela 16).

A Figura 38 mostra as curvas de dilatométrica óptica dos vidrados mate e transparente brilhante (produzidos a partir das fritas), respectivamente, produzidos laboratorialmente.

A partir de 850 °C o vidro mate começa a retrair pela maior formação de fase líquida e dissolução da fase sólida, dando início à sinterização do vidro, governado basicamente pelo mecanismo de sinterização por fase líquida, atingindo sua máxima retração (~10%) à 890 °C, onde permanece estável em um intervalo de 200 °C, até 1090 °C.

Em relação ao vidro transparente, nota-se que a partir de 630 °C o material começa a retrair, até cerca de 770 °C (retração de 19%), indicando uma forte densificação do material. Após essa temperatura o

vidrado permanece estável até cerca de 800 °C. Esse pequeno intervalo de estabilidade de 30 °C é proporcionado pela presença de caulim (teor de 5%).

Figura 37. Dilatometria óptica das fritas mate e transparente.

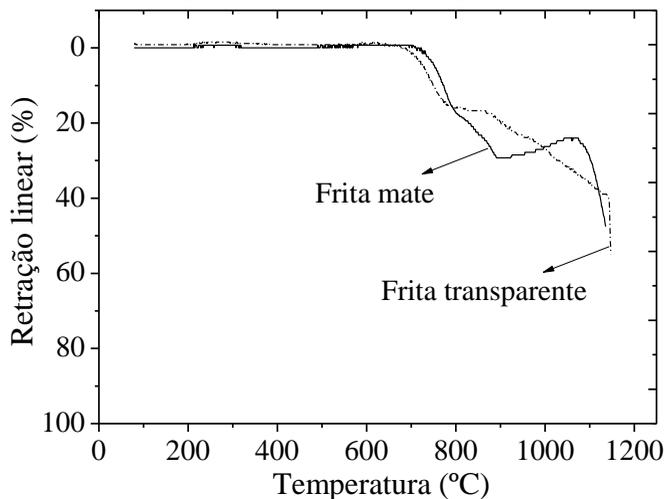
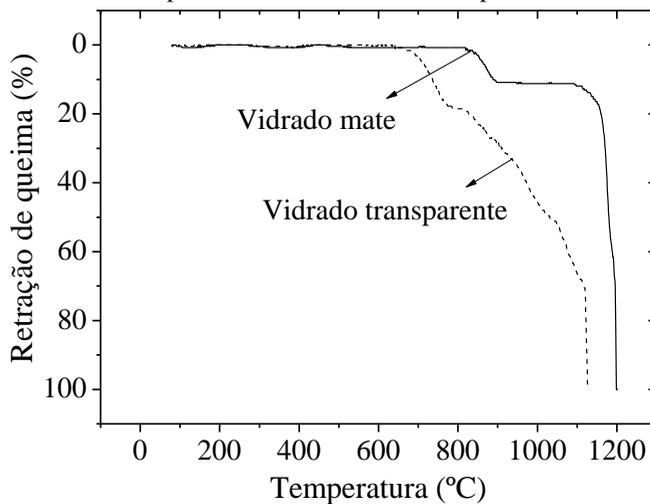


Figura 38. Dilatometria óptica dos vidrados mate e transparente.



Esse vidrado provou ser bastante fundente, indicado para recobrimento de produtos cerâmicos com menor temperatura de

sinterização e ciclos de queima rápidos (25-35 min) (LEONELLI e MANFREDINI, 1996). Sua elevada fundência dá-se principalmente pela presença de B_2O_3 (teor de 8,5%), cuja temperatura de fusão (puro) é de apenas 450 °C, e Na_2O (teor de 6,4%), que diminui a temperatura de fusão da mistura pela reação com o SiO_2 .

Observa-se ainda que o vidro transparente, governado basicamente pelo comportamento da frita transparente (predominante na formulação com 95% da carga de matérias-primas), apresenta um amolecimento progressivo, característico dos vidros, cuja temperatura de fusão não é definida, enquanto o vidro mate, com 35% de matérias-primas cruas, apresenta uma ampla faixa de estabilidade térmica dimensional (de 890 °C a 1090 °C). Vidrados com grandes intervalos de temperatura durante a máxima retração (estáveis) são desejáveis, pois são menos suscetíveis ao aparecimento de defeitos no material ocasionados pelas oscilações do processo.

A Figura 39 mostra a curva de dilatação térmica do vidro mate e do suporte. Observa-se que o primeiro segmento da curva dilatométrica do suporte é linear, mantendo-se assim até aproximadamente 570°C. A partir desta temperatura, observa-se uma mudança abrupta do coeficiente angular, devido à transformação da fase α para a fase β , durante o aquecimento, que o quartzo sofre a 573°C.

A temperatura de acoplamento (T_{ac}), que é definida pelo comportamento do vidro no resfriamento (obtida pela equação 11), ocorre a 747 °C.

O ensaio não permitiu analisar o ΔC à 25 °C devido às limitações do equipamento. No entanto, é comum na prática, analisar o ΔC à 325 °C (levando em consideração o fato de não ocorrer nenhuma transformação abaixo desta temperatura). Nota-se que o ΔC ficou positivo (0,1%), o que significa que o vidro ficou sujeito a esforços de tração, conforme ilustrado na Figura 8, podendo originar trincas de gretagem e empenamento da peça.

Observa-se pela Figura 36 que as trincas e o empenamento não ocorreram devido ao lento resfriamento após a queima em forno laboratorial, garantindo melhor acoplamento, e ao engobe, que possui α intermediário e diminui as forças de tração no vidro.

Vidrados mate têm essa característica (elevado coeficiente de dilatação térmica) devido aos óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) e alcalinos terrosos (CaO , BaO). Estes últimos são indispensáveis para proporcionar o aspecto mate (rústico) a peça, mas são fundentes energéticos a temperaturas superiores a 1000 °C, formando silicatos de cálcio e bário,

com baixa temperatura de fusão e maior coeficiente de expansão térmica (KERSTAN, 2011).

A Figura 40 mostra a curva de expansão térmica do vidro transparente. Observa-se que o ΔC também ficou positivo (0,1%), indicando tendência a gretagem.

Figura 39. Curva de dilatação térmica (dilatômetro de contato) do vidro mate e do suporte.

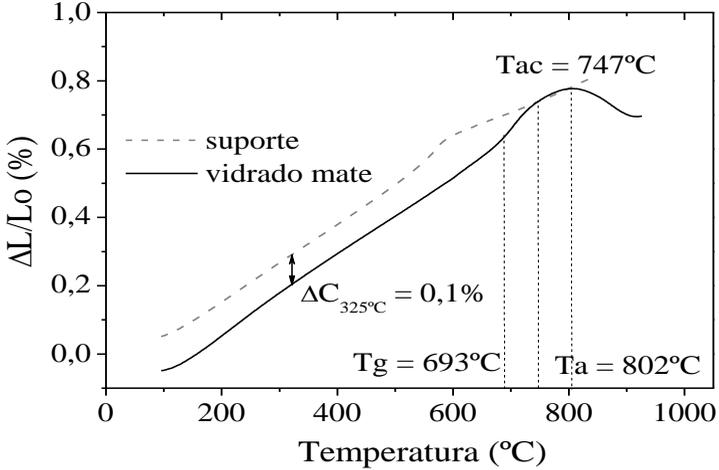
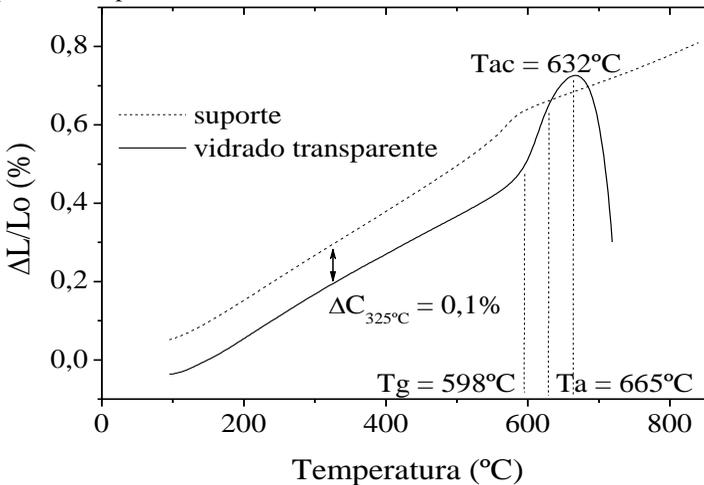


Figura 40. Curva de expansão térmica (dilatômetro de contato) do vidro transparente e suporte.

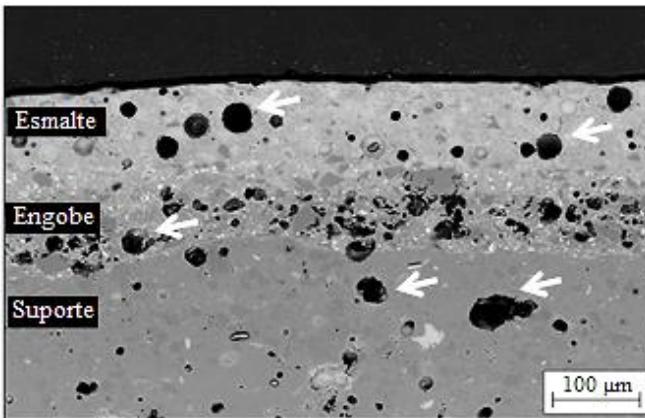


4.3.3 Análise microestrutural

Durante o processo de queima, as elevadas viscosidade e tensão superficial de um vidrado podem dificultar a liberação de gases provenientes do suporte e engobe ou ainda pela troca gasosa com a atmosfera do forno, aprisionando-os e originando assim poros no vidrado. A Figura 41 mostra uma micrografia (seção transversal) do vidrado mate, produzido a partir da frita mate, sobre um substrato cerâmico comercial queimado a 1160 °C.

Nota-se que o vidrado e o engobe apresentaram alguns poros fechados, indicados pelas setas brancas, resultantes do aprisionamento de oclusões gasosas. Tratando-se de um vidrado mate, com teor de 35% de componentes não fritos, inclusive com a presença de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) na formulação (Tabela 12), a liberação de gases (CO_2) promoveu a formação de poros internos.

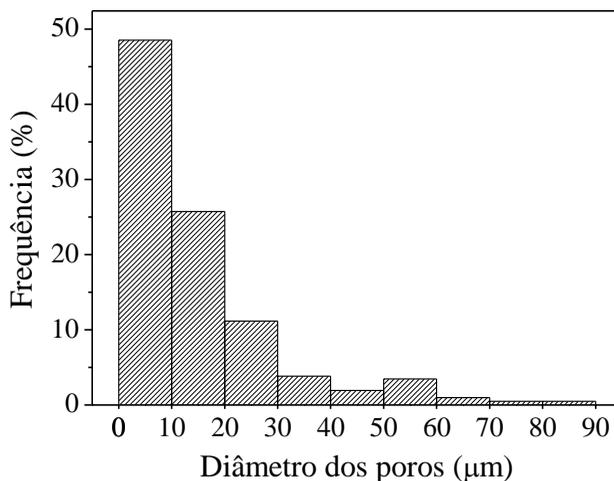
Figura 41. Microscopia (MEV) de vidrado mate, produzido laboratorialmente, aplicado sobre um revestimento cerâmico com engobe e, queimado a 1160 °C.



A Figura 42 apresenta a distribuição de frequência em relação ao diâmetro de poros presente no vidrado mate, analisadas a partir de imagens obtidas em MEV através do software ImageJ.

Observa-se que os poros apresentam diâmetro, em sua maioria, inferior a 20 µm (74%), e, 48% dos poros com diâmetro de até 10 µm. A porosidade aparente no vidrado, obtida pela análise de imagem, alcançou 19% ($\pm 4\%$).

Figura 42. Distribuição de frequência em relação ao diâmetro dos poros no vidro mate.



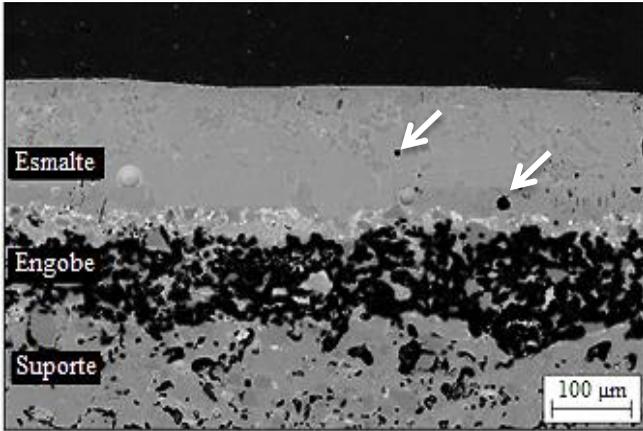
O aprisionamento das oclusões gasosas pode ser resultado de uma viscosidade demasiadamente alta, dificultando a movimentação dos gases para a superfície ou ainda, considerando-se a baixa temperatura de início da sinterização do vidro mate (Figura 38) e, que a liberação dos gases pode continuar a temperaturas acima de 900 °C, a sinterização ou selamento do vidro cerâmico provavelmente dificultou a saída dos gases.

A Figura 43 mostra uma micrografia (seção transversal) do vidro transparente brilhante, produzido a partir da frita transparente.

Observa-se a alta densificação do vidro transparente em relação ao engobe e ao substrato e alguns pequenos poros remanescentes, indicados pelas setas brancas, que representam cerca de 1% ($\pm 0,2\%$) pela análise de imagem da mesma Figura.

A facilidade da liberação desses gases, originadores de poros, portanto, está diretamente relacionada com a tensão superficial e viscosidade do vidro, ou seja, menor tensão superficial e viscosidade facilitam a retirada dos gases. Os óxidos B_2O_3 e Na_2O presentes na composição (Tabela 11) são os principais responsáveis pela redução da viscosidade e tensão superficial do vidro transparente.

Figura 43. Micrografia (MEV) de vidroado transparente, aplicado sobre um revestimento cerâmico com engobe e queimado a 1100 °C.



De modo geral, para redução da presença de gases na estrutura de um vidroado e aumento da temperatura de sinterização (selamento), podem ser introduzidos alguns óxidos, tais como o ZnO. É importante ressaltar que muitos produtos comerciais apresentam vidrados com porosidades similares e alguns casos ainda maiores, sendo característico de produtos cujo suporte e/ou vidroado apresentam matérias-primas cruas contendo carbonatos em sua composição.

5 CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos neste trabalho, depósitos de areias da mesorregião Centro-Norte do estado de Mato Grosso do Sul foram estudados e caracterizados quanto as suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Para isso, foi coletado para as análises um montante de 100 amostras de areia, distribuídas em cinco formações geológicas diferentes: Q1pc (Bacia do Pantanal), K2c (Grupo Caiuá Indiviso), K2sa (Formação Santo Anastácio), O3S1rv (Grupo Rio Ivaí) e NP3y4t (Suíte São Vicente), e nove municípios: Rio Verde de Mato Grosso do Sul, Coxim, Silvolândia, Sonora, Pedro Gomes, Alcinópolis, Costa Rica, Rio Negro e Corguinho, abrangendo uma área de aproximadamente 70.000 km².

A partir das análises granulométricas, as areais foram classificadas como areias médio-finas, segundo NBR 6502/95, com tamanho médio de partícula entre 200 e 500 µm. Com teores elevados de SiO₂ (92% das amostras com teor \geq 85% de SiO₂) em sua composição, também foram classificadas, quimicamente, como areias de quartzo, denominadas areias industriais. As areias ainda apresentaram no estado de fornecimento (in natura), coloração variada, desde o branco até cores escuras avermelhadas, indicando a presença de Fe₂O₃. A localidade de Rio Verde de Mato Grosso do Sul se destacou apresentando as areias com os menores teores de óxido de ferro.

A partir dos resultados das análises físicas e químicas, pode-se concluir que as areias de quartzo apresentam potencial para a fabricação de vidros, fritas e vidrados cerâmicos e para moldes utilizados na fundição (conformação) de peças metálicas. A aplicabilidade das areias de quartzo ainda foi comprovada pela produção de um vidro, tipo sódico-cálcico, e fritas cerâmicas, do tipo mate e transparente brilhante, e, posteriormente, testadas na formulação de vidrados cerâmicos. Os resultados obtidos em laboratório mostraram materiais vítreos compatíveis com materiais comerciais, através de um vidro de elevada transparência (80-90% na faixa de comprimento de onda correspondente a luz visível) e vidrados cerâmicos com os efeitos estéticos, mate e transparente brilhante, característicos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Quantificar o montante de areia disponível com a delimitação geográfica da área onde as mesmas se encontram de forma precisa.
- b) Diagnosticar os impactos ambientais referentes à mineração das areias de quartzo e as medidas mitigadoras que os minimizem.
- c) Estudar a efetividade das etapas de beneficiamento, que inclui lavagem e peneiramento, atrição, magnetização e flotação, das areias de quartzo na retirada das impurezas.
- d) Estudar outras aplicações industriais para as areias.

REFERÊNCIAS

AMORÓS, J.L., BLASCO, A., CARCELLER, J.V., SANZ, V. **Acordo Vidrado Suporte (II) Dilatação Térmica de Suportes e Vidrados Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, vol.2, p.8-16. 1997.

AMORÓS, J.L., **Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas. Parte II**. Cerâmica Industrial, vol. 2, p.32-40, 1997.

APPEN, A.A. **Chemistry of Glass**. Khimiya Stekla. Leningrad, 1970.

ASHRAE - American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. **Handbook - Fundamentals (SI)**. Atlanta: 1993.

AZEVEDO, P.B.M.; RUIZ, M.S. **Mercado Produtor Mineral do Estado de São Paulo**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, p.49-59. 1990.

BANSAL, N.P.; DOREMUS, R.H. **Handbook of Glass Properties**. New York, Academic Press, INC., p. 146, 1986.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY - BGS. **Mineral Planning Factsheet. Silica Sand**, p.9. 2004. Disponível em: <www.mineralsUK.com>

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 7 ed., 2008.

CASASOLA, R., RINCÓN, J.M., ROMERO, M. **Glass–Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review**. Journal of Materials Science, vol. 47, p. 553–582. 2011.

CHOUDHARY, M.K., POTTER, R.M. **Heat Transfer in Glass-Forming Melts**. Cap. 9 in: Properties of Glass-Formation Melts, ed. D.L. Pye, A. Montenaro, I. Joseph, CRC Press, Boca Raton, Florida. 2005.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Geodiversidade do Estado de Mato Grosso do Sul**. Programa Geologia do Brasil – Levantamento da Geodiversidade. 2010. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/Geodiversidade_MS.pdf

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapa Geológico do Estado de Mato Grosso do Sul**. 2014. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa_mato_grosso_sul.pdf

DAL BÓ, M., MELCHIADES, F.G., BOSCHI, A.O., HOTZA, D. **Efeito das Propriedades dos Vidrados e Engobes sobre a Curvatura de Revestimentos Cerâmicos**. Cerâmica, vol. 58 p.118-125. 2012.

DAVIS, L.L.; TEPORDEI, V.V. **Sand and Gravel**. In: **Mineral Facts and Problems**. Bureau of Mines, 675, 15p. 1985.

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: DNPM, 2006.

EPPLER, R. **Análise de Defeitos Comuns em Vidrados Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, vol. 6, n.4, p.25-28, 2001.

FERNANDES, M.H.F.V. **Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro**. Universidade Aberta. Lisboa-Portugal, 1999.

FERRREIRA, G.C.; DAITX, E.C. **Características e Especificações da Areia Industrial**. UNESP. São Paulo. Geociências, vol.19, n.2, p.235-242. 2000.

FERRREIRA, G.C.; DAITX, E.C. **A Mineração de Areia Industrial na Região Sul do Brasil**. REM. R. Esc. Minas, Ouro Preto, v.56, n.1, p.59-65, 2003.

FLUEGEL, A.; EARL, D.A.; VARSHNEYA, A.K.; SEWARD, T.P. **Density and Thermal Expansion Calculation of Silicate Glass Melts from 1000°C to 1400°C**. Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, vol. 49, n. 5, p 245-257. 2008.

FLUEGEL, A., VARSHNEYA, A.K., SEWARD, T.P., EARL, A.D. **Viscosity of Commercial Glasses in the Softening Range**. American Ceramic Society, vol. 141, p. 379-386. 2012.

FULCHER, G.S. **Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses.** Journal of the American Ceramic Society, vol. 8, p. 339–355, 1925.

GWP Consultants LLP. **A study os Silica Sand Quality and End Uses in Surrey and Kent.** 2010. Disponível em: https://www.surreycc.gov.uk/_data/assets/pdf_file/0011/171848/Silica-Sand-Study,-Surrey-and-Kent-Interim-Report.pdf

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Área Territorial Oficial - Consulta por Unidade da Federação.** 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/principal.shtm>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Estimativas da População Residente no Brasil e Unidades da Federação com Data de Referência em 1º de Julho de 2013.** Acesso em 28-04-2014. Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2013/populacoes_estimativas_BR_UF_TCU_31_10_2013.pdf

KERSTAN, M., MULLER, M., RUSSEL, C. **Binary, Ternary and Quaternary Silicates of CaO, BaO and ZnO in High Thermal Expansion Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD).** Materials Research Bulletin, vol. 46, p. 2456–2463, 2011.

LAKATOS, T., JOHANSSON, L.G., SIMMINGSKOLD, B., **Viscosity Temperature Relations in the Glass System SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-CaO-MgO in the Composition Range of Technical Glasses.** Glass Technology, vol. 13, n. 3, p. 88-95, 1972.

LEONELLI, C., MANFREDINI, T. **Vidrados Vitro-Cerâmicos para Queima Rápida.** Cerâmica Industrial, vol. 1, p. 31-24, 1996.

LEVITSKII, I.A. **The Effect of Iron Oxides on the Properties and Structure of Glazed Glasses.** Glass and Ceramic, vol. 60, n. 3-4, 2003.

LUZ, A.B; LINS, F.F. **Areia Industrial.** Centro de Tecnologia Mineral-CETEM. Rio de Janeiro. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, cap. 5, p.103-123. 2008.

MASON, E.; THOMPSON, S.K. **A Brief Overview of Crystalline Silica**. Journal of Chemical Health & Safety. 2010.

MATSINHE, J.V. **Formulação de Materiais Vítreos a Partir de Cinza Pesada Resultante da Queima de Carvão Mineral: Efeito de Fundentes**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

MELCHIADES, F.G.; NETO, C.L.; ALVES, H.J; BOSCHI, A.O. **Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos**. Cerâmica Industrial, v.14, n.3, p.23-29. 2009.

MENDONÇA, C.F.A.; ARANTES, V.L.; ORTEGA, F.S.; ALBERS, A.P.F. **Influência da Granulometria da Areia na Fusibilidade do Sistema SiO₂-Na₂O-CaO**. Revista Univap, vol. 13, n. 24, p.364-367, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Areia Industrial**. Relatório Técnico 44. 2010. Disponível em: http://www.mme.gov.br/sgm/menu/plano_de_mineracao_2030/relatorios/a_mineracao_brasileira.html

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Mato Grosso do Sul**. Sistema de Informações Geográficas – SIG. Mapas geológicos estaduais. 2004. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel_mato_grosso.pdf

MONTEDO, O.R.K., ROSA, H.F., NASCIMENTO, G.C., FLORIANO, F.J., BERTAN, F.M., OLIVEIRA, A.P.N. **Técnicas para Avaliação da Sinterabilidade de Materiais Cerâmicos: Um Estudo Comparativo**. Cerâmica Industrial, vol. 12, p. 28-30. 2007.

NARO, R.L. **Porosity Defects in Iron Castings from Mould-Metal Interface Reactions**. ASI, Internacional, Inc. 1999. Disponível em: <http://www.cn-steelpipe.net/stainless-steel-news/IC44D.html>.

NAVA, N. **Geologia das Areias Industriais**. In: **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Rochas e Minerais Industriais, vol. 4, cap. 25, p.325-331. 1997.

NAVARRO, J.M.F. **El Vidrio**. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 3 ed. p.684, 2003.

NBR 6502/93: **Rochas e solos**. Rio de Janeiro. 1995.

NBR 7217. **Agregados – Determinação da Composição Granulométrica**. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 1987.

NEVES, E., POFFO, E.D., FREDEL, M.C., RIELLA, H.G., ALARCON, O.E. **Efeito da Adição de Na₂O na Viscosidade e Devitrificação do Vidro Obtido a partir de Cinzas Volantes e Li₂O**. Química Nova, vol.21, n.4, p. 534-537. 1998.

OLIVEIRA, H.J; LABRINCHA, J.A. **Esmaltes e Engobes para Monoporosa**. Cerâmica Industrial, vol. 7, p. 25-29. 2002.

PEREIRA, O.C. **Desenvolvimento de Pigmento Cerâmico a Partir de Resíduo de Minério de Ferro**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. 2010.

PLATAFORMA DATAVIVA. **Exportações do Mato Grosso do Sul**. 2012. Disponível em:
http://dataviva.info/apps/builder/tree_map/secex/ms/all/all/hs/?depth=hs_6&value_var=val_usd&color_var=color&controls=true&year=2012

PRACIDELLI, S. **Estudo dos Engobes e Vidrados Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, vol.13, n.1, p.8-20. 2008.

PRADO, U.S.; BRESSIANI, J.C. **Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década**. Revista Cerâmica Industrial, vol. 18, p. 7-11, 2013.

REIS, R.M.C.V. **Avaliação de Modelos de Sinterização por Fluxo Viscoso e Determinação da Taxa de Crescimento de Cristais e Fração Cristalizada em Vidros**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. 2012.

SÁNCHEZ, E. **Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Vidrados Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, vol. 2 (34) p.32-40. 1997.

SANTOS, J.C.P., RORIZ, M. **Influência do Ângulo de Incidência na Transmitância de Luz Natural Através de Materiais Transparentes.** Ambiente Construído, vol. 7, n. 4, p. 123-135, 2007.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology.** 2^a ed. Royal Society of Chemistry. 2005.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr., J.A. **Indústrias de Vidro.** Indústria de Processos Químicos. Instituto de Química da UFRJ. 4 ed., Editora Guanabara, p.160-175. 1977.

SUNDARARAJAN, M.; RAMASWAMY, S; RAGHAVAN, P. **Evaluation for the Beneficiability of White Silica Sands from the Overburden of Lignite Mine situated in Rajpardi district of Gujarat, India.** Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, vol. 8, p. 701-713, 2009.

TAMMANN, G.; ROSENTHAL, W. **Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine.** Chemie, vol. 156, p. 245–257, 1926.

URQUHART, L.C. **Civil Engineering Handbook.** McGraw-Hill Book Company, p. 8-2. 1959.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses.** Academic Press, New York, 1994.

VOGEL, H. **Viskosität Von Flüssigkeiten.** Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, vol. 22, p. 645, 1921.

VOLF, M.B. **Mathematical Approach to Glass – Glass Science and Technology,** ed. Elsevier, vol. 9, 1998.

WANG, J., SIUWEN, W., GUAN, Y.Q. **Effect Of Transition Metal Ions Mn³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ On The Color Of Mixed Pr-Nd Glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 52 p. 447-454. 1982.

WINKELMANN, A., SCHOTT, O. **Über Thermische Widerstandskoeffizienten Verschiedener Gläser In Ihrer Abhängigkeit Von Der Chemischen Zusammensetzung.** Annual Review of Physical Chemistry, vol. 51, p.730–46. 1894.

WINKLER, E. S.; BOL'SHAKOV, A.A. **Characterization Of Foundry Sand Waste**. Universidade de Massachusetts. Center for Recycling and Economic Development. Relatório Técnico nº 31, 2000.

ZDUNCZYK, M.J.; LINKOUS, M.A. **Industrial Sand and Sandstone**. **In: Industrial Minerals and Rocks**. Society for Mining, Metallurgical and Exploration, p.897-891. 1994.

APÊNDICE A - Coordenadas geográficas, formação geológica e localidades dos pontos de extração das amostras de areia no estado de Mato Grosso do Sul.

Amostra Nº	Coordenadas geográficas		Formação geológica	Localidades
	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>		
1	18.41.35.7	54.56.52.2	O3S1rv	Rio Verde
2	18.42.02.3	54.55.58.6	O3S1rv	Rio Verde
3	18.42.09.8	54.55.52.5	O3S1rv	Rio Verde
4	18.42.04.8	54.55.39.2	O3S1rv	Rio Verde
5	18.42.01.9	54.55.53.5	O3S1rv	Rio Verde
6	18.49.02.4	54.59.56.7	Q1pc	Rio Verde
7	18.49.19.6	55.00.44.9	Q1pc	Rio Verde
8	18.49.06.4	54.58.16.3	Q1pc	Rio Verde
9	18.48.29.8	54.59.37.8	Q1pc	Rio Verde
10	18.48.38.7	55.01.49.5	Q1pc	Rio Verde
11	18.49.06.8	54.58.12.6	NP3y4t	Rio Verde
12	18.49.07.4	54.58.08.5	NP3y4t	Rio Verde
13	18.49.38.5	54.58.57.3	NP3y4t	Rio Verde
14	18.49.12.0	54.58.30.7	NP3y4t	Rio Verde
15	18.49.26.1	54.58.46.7	NP3y4t	Rio Verde
16	18.27.18.1	54.53.24.9	Q1pc	Coxim
17	18.27.20.7	54.53.29.9	Q1pc	Coxim
18	18.27.51.2	54.54.34.4	Q1pc	Coxim
19	18.27.56.1	54.54.35.6	Q1pc	Coxim
20	18.27.48.3	54.54.21.0	Q1pc	Coxim
21	18.30.39.5	54.53.10.8	O3S1rv	Coxim
22	18.30.41.8	54.53.13.2	O3S1rv	Coxim
23	18.30.47.6	54.53.09.7	O3S1rv	Coxim
24	18.31.09.3	54.52.41.0	O3S1rv	Coxim
25	18.31.37.1	54.52.48.7	O3S1rv	Coxim
26	18.27.15.9	54.53.10.0	NP3y4t	Coxim
27	18.27.10.9	54.53.13.6	NP3y4t	Coxim
28	18.27.22.9	54.52.57.0	NP3y4t	Coxim
29	18.27.27.3	54.52.31.2	NP3y4t	Coxim
30	18.27.24.1	54.52.58.1	NP3y4t	Coxim
31	18.22.39.4	54.12.41.7	K2c	Coxim
32	18.22.25.2	54.12.48.0	K2c	Coxim
33	18.22.12.3	54.12.49.8	K2c	Coxim
34	18.21.55.9	54.12.34.9	K2c	Coxim
35	18.21.45.7	54.12.27.5	K2c	Coxim
36	17.38.38.6	54.55.37.3	Q1pc	Sonora
37	17.41.05.3	54.55.56.3	Q1pc	Sonora

Amostra Nº	Coordenadas geográficas		Formação geológica	Localidades
	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>		
38	17.40.31.6	54.57.12.8	Q1pc	Sonora
39	17.38.17.7	54.57.59.1	Q1pc	Sonora
40	17.38.37.1	54.58.52.7	Q1pc	Sonora
41	17.37.46.0	54.55.09.3	O3S1rv	Sonora
42	17.38.07.9	54.56.38.2	O3S1rv	Sonora
43	17.37.24.1	54.54.54.9	O3S1rv	Sonora
44	17.38.31.3	54.54.22.2	O3S1rv	Sonora
45	17.37.20.6	54.53.32.5	O3S1rv	Sonora
46	18.02.31.6	54.50.07.0	Q1pc	Pedro Gomes
47	18.02.09.6	54.49.17.7	Q1pc	Pedro Gomes
48	18.01.25.1	54.48.18.8	Q1pc	Pedro Gomes
49	18.01.07.2	54.46.49.3	Q1pc	Pedro Gomes
50	18.01.55.4	54.48.44.8	Q1pc	Pedro Gomes
51	18.14.00.8	54.03.29.3	K2c	Pedro Gomes
52	18.14.04.3	54.03.21.1	K2c	Pedro Gomes
53	18.14.00.0	54.03.31.8	K2c	Pedro Gomes
54	18.14.29.7	54.03.35.5	K2c	Pedro Gomes
55	18.14.18.5	54.03.28.2	K2c	Pedro Gomes
56	19.27.06.3	55.16.28.2	Q1pc	Rio Negro
57	19.26.20.4	55.15.57.8	Q1pc	Rio Negro
58	19.25.27.0	55.15.22.9	Q1pc	Rio Negro
59	19.24.52.8	55.15.00.3	Q1pc	Rio Negro
60	19.22.31.5	55.13.27.7	Q1pc	Rio Negro
61	19.20.23.3	55.03.48.4	O3S1rv	Rio Negro
62	19.20.17.8	55.03.59.5	O3S1rv	Rio Negro
63	19.20.12.8	55.04.12.5	O3S1rv	Rio Negro
64	19.20.01.3	55.04.50.6	O3S1rv	Rio Negro
65	19.19.49.9	55.05.27.8	O3S1rv	Rio Negro
66	19.19.12.5	55.08.51.4	NP3y4t	Rio Negro
67	19.19.44.2	55.08.42.8	NP3y4t	Rio Negro
68	19.19.20.7	55.07.55.7	NP3y4t	Rio Negro
69	19.18.37.0	55.07.42.6	NP3y4t	Rio Negro
70	19.19.27.6	55.06.51.9	NP3y4t	Rio Negro
71	18.22.19.1	54.11.27.6	K2c	Silvolândia
72	18.22.12.6	54.11.39.0	K2c	Silvolândia
73	18.22.07.2	54.11.47.1	K2c	Silvolândia
74	18.21.16.4	54.12.20.6	K2c	Silvolândia
75	18.20.55.8	54.12.27.4	K2c	Silvolândia
76	18.17.03.0	53.44.08.8	K2c	Alcinópolis
77	18.18.57.1	53.40.30.1	K2c	Alcinópolis
78	18.17.57.0	53.40.12.0	K2c	Alcinópolis

Amostra N°	Coordenadas geográficas		Formação geológica	Localidades
	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>		
79	18.19.35.3	53.41.30.5	K2c	Alcinópolis
80	18.20.30.3	53.40.44.5	K2c	Alcinópolis
81	18.26.58.6	53.25.46.9	K2sa	Alcinópolis
82	18.26.14.0	53.23.47.2	K2sa	Alcinópolis
83	18.24.44.4	53.22.38.5	K2sa	Alcinópolis
84	18.24.09.3	53.19.55.8	K2sa	Alcinópolis
85	18.22.09.5	53.18.46.4	K2sa	Alcinópolis
86	18.36.02.0	53.02.40.1	K2sa	Costa Rica
87	18.34.51.0	53.04.41.8	K2sa	Costa Rica
88	18.34.55.7	53.08.21.0	K2sa	Costa Rica
89	18.35.42.2	53.09.02.9	K2sa	Costa Rica
90	18.31.49.2	53.09.45.0	K2sa	Costa Rica
91	19.34.07.7	55.14.17.3	O3S1rv	Corguinho
92	19.34.58.4	55.13.56.5	O3S1rv	Corguinho
93	19.34.36.7	55.13.53.5	O3S1rv	Corguinho
94	19.35.32.2	55.14.33.8	O3S1rv	Corguinho
95	19.33.39.7	55.14.00.0	O3S1rv	Corguinho
96	19.51.23.5	55.18.03.7	NP3y4t	Corguinho
97	19.51.24.6	55.17.45.3	NP3y4t	Corguinho
98	19.51.44.2	55.17.31.5	NP3y4t	Corguinho
99	19.51.30.8	55.18.18.6	NP3y4t	Corguinho
100	19.51.39.4	55.17.11.5	NP3y4t	Corguinho

APÊNDICE B – Composição química das 100 amostras de areia de quartzo de Mato Grosso do Sul.

P.F.=Perda ao fogo.

Amostras	Óxidos constituintes (% em massa)								
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P.F.</i>
1	96,25	3,48	0,13	-	0,06	-	-	0,18	0,79
2	92,00	5,61	0,43	-	0,03	-	-	0,21	1,71
3	93,18	4,23	0,11	-	0,03	-	-	0,43	1,08
4	92,63	5,44	0,24	-	0,06	0,01	-	0,13	1,59
5	91,26	5,69	0,65	-	0,08	-	-	0,37	1,93
6	91,76	6,09	0,53	-	0,10	-	-	0,35	2,19
7	96,62	2,56	0,19	-	0,54	-	-	0,09	0,50
8	94,77	2,86	0,39	-	0,03	-	-	0,31	1,58
9	90,62	5,77	0,68	-	0,22	-	-	0,42	2,27
10	91,52	4,24	0,28	-	0,03	-	-	0,28	1,56
11	96,60	2,05	0,07	-	0,05	-	-	0,10	0,96
12	95,16	3,79	0,49	0,06	0,39	-	-	0,14	0,90
13	96,80	2,11	0,07	-	0,06	0,02	-	0,10	0,81
14	96,74	2,16	0,28	-	0,16	0,05	-	0,10	0,48
15	98,13	1,57	0,19	-	0,06	-	-	0,05	0,31
16	80,19	12,98	1,34	0,04	0,65	0,11	-	0,44	4,84
17	92,89	4,84	0,35	-	0,33	-	-	0,27	1,51
18	95,94	2,73	0,12	0,05	0,82	-	-	0,24	0,34
19	88,91	6,69	1,26	-	0,58	-	-	0,24	2,29
20	89,53	6,59	0,61	0,07	0,98	-	-	0,29	1,92
21	89,43	6,00	2,16	-	0,03	-	-	0,33	2,03
22	94,63	3,68	0,44	-	0,03	-	-	0,16	1,03
23	92,33	4,87	1,34	-	0,03	-	-	0,13	1,29
24	92,17	5,90	0,10	0,09	0,05	-	-	0,33	1,67
25	91,22	6,27	0,13	-	0,15	-	-	0,28	1,93
26	93,40	4,05	0,35	0,07	1,24	-	-	0,26	0,57

Amostras	Óxidos constituintes (% em massa)								
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P.F.</i>
27	91,15	4,74	0,81	0,1	1,31	0,04	-	0,23	1,72
28	82,10	9,45	1,22	0,27	3,41	0,01	0,77	0,31	2,44
29	97,86	1,69	0,14	-	0,28	0,10	-	0,06	0,32
30	93,32	3,95	0,51	0,07	1,37	0,02	-	0,20	0,65
31	94,05	3,60	1,34	-	0,03	-	-	0,25	0,40
32	91,99	4,31	1,60	-	0,03	0,04	0,07	0,29	1,65
33	95,33	3,19	0,97	-	0,03	-	0,06	0,18	1,11
34	95,98	2,81	0,54	-	0,03	-	-	0,10	1,00
35	94,15	3,95	0,88	-	0,03	-	-	0,17	1,56
36	89,16	6,43	1,24	-	0,24	0,05	-	0,36	2,51
37	94,24	4,03	0,48	-	0,11	0,02	-	0,27	1,70
38	87,31	8,61	0,72	-	0,09	-	-	0,46	3,70
39	90,18	6,20	0,48	-	0,10	-	-	0,40	2,81
40	91,70	5,10	0,37	-	0,43	-	-	0,42	1,95
41	93,51	4,74	0,19	-	0,03	-	-	0,11	1,40
42	94,18	3,93	0,35	-	0,03	-	-	0,08	1,42
43	90,20	6,06	1,17	-	0,08	-	0,27	0,10	2,09
44	92,58	4,06	0,87	-	0,06	-	-	0,12	2,28
45	93,84	3,95	0,92	-	0,03	-	-	0,11	1,13
46	87,78	7,05	1,54	-	0,38	0,10	-	0,57	2,55
47	83,75	10,17	1,32	0,05	0,49	0,02	-	0,61	3,58
48	89,26	7,16	0,97	-	0,14	-	-	0,53	2,70
49	91,79	5,09	1,04	-	0,10	-	-	0,39	1,87
50	89,01	7,16	1,44	-	0,05	-	-	0,49	2,68
51	94,73	3,66	0,15	-	0,19	0,04	-	0,18	1,01
52	94,17	3,89	0,50	-	0,22	-	-	0,21	1,38
53	87,69	7,23	0,54	-	0,61	0,05	-	0,30	2,68
54	94,35	3,76	0,23	-	0,43	0,06	-	0,15	1,31
55	97,27	2,38	0,11	0,04	0,56	-	-	0,10	0,40

Amostras	Óxidos constituintes (% em massa)								
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P.F.</i>
56	81,22	9,97	3,19	0,07	1,09	0,41	-	0,78	3,26
57	91,43	4,54	1,48	-	0,14	0,10	-	0,59	1,70
58	90,03	5,93	1,53	-	0,29	0,14	-	0,55	2,21
59	87,85	5,24	3,89	-	0,34	0,1	-	0,58	1,97
60	88,76	5,52	2,68	-	0,40	0,18	-	0,84	1,88
61	73,05	13,15	5,98	0,16	2,07	0,37	0,09	0,80	4,29
62	88,03	3,82	7,33	-	0,21	-	0,02	0,25	1,13
63	87,04	4,52	6,30	-	0,13	-	0,36	0,28	1,32
64	91,25	5,50	0,97	-	0,06	-	-	0,38	1,83
65	69,24	15,54	5,54	0,34	4,43	1,07	-	0,86	3,42
66	89,84	4,52	1,18	-	0,76	-	-	0,45	1,44
67	94,93	2,98	0,45	0,04	0,70	-	-	0,32	0,65
68	90,10	5,08	1,53	0,05	0,89	-	-	0,42	1,88
69	89,13	4,94	2,42	0,06	0,82	-	-	0,47	2,10
70	93,56	3,76	1,06	0,05	0,73	-	-	0,37	1,24
71	95,78	3,05	0,15	-	0,03	0,07	-	0,09	0,83
72	94,99	3,22	0,46	-	0,06	-	-	0,09	1,15
73	95,83	2,66	0,47	-	0,03	-	-	0,08	0,91
74	95,36	2,92	0,61	-	0,03	0,01	-	0,15	0,89
75	95,33	3,17	0,73	-	0,11	-	-	0,17	0,96
76	85,24	7,51	1,99	0,07	1,15	0,43	-	0,42	3,18
77	92,02	4,64	1,05	-	0,28	0,04	-	0,18	1,81
78	92,84	4,33	0,66	-	0,52	0,11	0,28	0,11	1,11
79	91,01	5,59	0,85	-	0,36	-	-	0,23	1,94
80	87,17	6,40	1,26	0,06	1,10	0,14	-	0,25	1,84
81	88,21	5,50	2,76	-	0,32	0,12	-	0,71	2,38
82	91,49	4,09	1,98	-	0,12	-	0,17	0,37	1,78
83	91,44	4,10	2,44	-	0,07	0,05	-	0,44	1,45
84	89,71	5,08	2,53	-	0,03	0,02	-	0,51	2,11

Amostras	Óxidos constituintes (% em massa)								
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P.F.</i>
85	92,31	4,02	1,75	-	0,03	-	-	0,35	1,53
86	86,29	7,24	2,50	-	0,03	0,08	0,12	0,48	3,28
87	86,93	5,69	3,78	-	0,03	-	0,4	0,65	2,51
88	90,55	5,16	1,56	-	0,03	0,08	-	0,54	2,09
89	90,47	4,96	1,71	-	0,03	-	0,49	0,35	1,97
90	88,15	5,62	3,34	-	0,03	-	-	0,59	2,26
91	94,52	3,66	0,12	-	0,05	-	-	0,54	1,10
92	78,52	12,67	2,43	0,05	1,03	0,03	-	0,99	4,25
93	77,52	14,35	1,01	0,08	1,18	0,15	-	1,08	4,61
94	88,74	6,85	0,41	-	0,25	-	-	1,27	2,34
95	89,47	6,29	0,92	-	0,21	-	-	0,72	2,32
96	92,44	4,46	0,51	-	0,19	-	-	0,48	1,88
97	93,03	3,98	0,71	-	0,18	-	-	0,40	1,65
98	92,73	4,32	0,46	-	0,18	-	-	0,47	1,79
99	88,53	6,62	1,03	0,03	0,35	-	-	0,51	2,88
100	92,39	4,40	0,52	0,04	0,26	0,05	-	0,42	1,85

APÊNDICE C – Distribuição de tamanho de partícula das amostras de areia, agrupadas pela localidade onde foram extraídas.

