

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

EFEITO DO TEOR DE FERRO NA SÍNTESE DE VITROCERÂMICOS DE BASALTO

LUIZA FELIPPI DE LIMA

CAXIAS DO SUL

2020

Luiza Felippi de Lima

EFEITO DO TEOR DE FERRO NA SÍNTESE DE VITROCERÂMICOS DE BASALTO

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz

Coorientadora: Prof. Dra. Janete E. Zorzi

Caxias do Sul

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

L732e Lima, Luiza Felippi de  
Efeito do teor de ferro na síntese de vitrocerâmicos de basalto /  
Luiza Felippi de Lima. – 2020.  
88 f. : il. ; 30 cm  
  
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.  
Orientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.  
Coorientação: Janete Eunice Zorzi.  
  
1. Basalto. 2. Ferro. 3. Vitrocerâmicos. I. Cruz, Robinson Carlos  
Dudley, orient. II. Zorzi, Janete Eunice, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 666.193

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

**“Efeito do teor de ferro na síntese de vitrocerâmicos de basalto”**

Luiza Felippi de Lima

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 27 de março de 2020.

**Banca Examinadora:**

Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz

Orientador

Universidade de Caxias do Sul

Dra. Janete Eunice Zorzi

Coorientadora

Universidade de Caxias do Sul

Dra. Fernanda Trindade Gonzalez Dias

Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Alexandre Michels

Universidade de Caxias do Sul

Dra. María Cristina Moré Farias

Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer o privilégio que tive ao longo desses dois anos em poder estudar. Infelizmente, nem todas as pessoas tiveram ou terão a mesma oportunidade que eu tive. Para que isso fosse possível, não posso deixar de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa, aos meus pais, Margareth e Denni, e minha tia, Bernardete, pelo apoio financeiro fundamental durante esse período.

Além disso, é um privilégio ter uma família e amigos que além de acreditar em mim, sempre valorizaram o meu esforço e dedicação aos estudos, embora, muitas vezes, tive que responder à pergunta: “Ah, então tu só estuda?”. Sei que deles tive todo o amor, apoio e incentivo para seguir em frente. Sem vocês, nada disso faria sentido.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) pela oportunidade de realização da pesquisa e por disponibilizar toda a estrutura necessária para a execução do trabalho.

Gostaria de agradecer também ao professor Dr. -Ing. Robinson C. Dudley Cruz e à professora Dra. Janete Eunice Zorzi pela orientação e coorientação, respectivamente, e pelo acompanhamento indispensável na realização deste trabalho. Aos professores da Universidade de Aveiro (Portugal), Dra. Ana Segadães e Dr. Pedro Mantas, pelas sugestões e discussões muito valiosas. Ao professor Dr. Cláudio A. Perottoni, pelo auxílio nas questões relacionadas à análise térmica. Aos meus colegas do IMC principalmente à Maira pela assistência nos ensaios de STA e DRX. Ao Daniel Golle, da empresa Netzsch, pelos esclarecimentos sobre questões técnicas dos equipamentos de análise térmica. Com certeza, todos contribuíram de alguma forma para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Meus sinceros agradecimentos aos meus colegas de mestrado, Alessandro e Cristyan, que apesar dos nossos pontos de vista tão diferentes, sempre me ajudaram e me apoiaram e, à Paula, que além do suporte técnico com diversas questões relacionadas à química, me auxiliou pessoalmente e suportou todas as minhas certezas, dúvidas e decepções ao longo do meu mestrado.

E por fim, mas não menos importante, ao Gabriel, por todo o apoio emocional e financeiro, mas, principalmente, por encher os meus dias com tanto amor e me fazer acreditar que tudo vai dar certo.

## RESUMO

Os basaltos, que cobrem cerca de 70% da superfície do planeta Terra, são rochas ígneas originadas a partir do resfriamento e solidificação do magma na superfície terrestre. Quando o magma é resfriado rapidamente, forma um vidro. Quando resfriado lentamente, cristaliza, total ou parcialmente, formando diversos minerais. Os produtos obtidos a partir da fusão de rochas tem um amplo mercado e podem ser considerados os precursores da tecnologia dos vitrocerâmicos. Os materiais vitrocerâmicos são materiais cerâmicos, nos quais as fases cristalinas são formadas por nucleação e cristalização controladas de um vidro base. Esses materiais são promissores pela possibilidade da conversão de matérias-primas naturais, de baixo custo, em produtos com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Os vidros de basalto, quando tratados termicamente, têm a possibilidade de formar materiais vitrocerâmicos se a razão entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  da composição da rocha que o originou for maior do que 0,5. Neste trabalho, um basalto da Formação Serra Geral foi utilizado para produzir materiais vitrocerâmicos mediante alteração da sua composição química, através da extração do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por separação magnética e adição de 5, 10 e 20 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para a produção dos vitrocerâmicos, as composições foram fundidas a 1500 °C durante 1 h. Foi aplicado um patamar de cristalização a 950 °C por 3 h na etapa de resfriamento. A separação magnética possibilitou a redução de 13 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total da amostra. Mediante aplicação da rota de tratamento térmico petrúrgico, foram obtidas estruturas dendríticas na cristalização superficial das amostras. Com o aumento do teor de ferro nas composições, ocorreu o aumento na cristalização das amostras, observado por análise térmica, microscopia óptica e eletrônica. Concluiu-se que todas as amostras apresentaram pelo menos três tipos diferentes de cristalização. Na superfície a cristalização predominante foi dendrítica, no núcleo da amostra a cristalização ocorreu na forma de pequenos pontos distribuídos uniformemente e, na interface da amostra com o cadinho, a cristalização ocorreu de forma heterogênea, influenciada pela composição química do cadinho. Concluiu-se que a variação do teor de ferro altera tanto a quantidade, quanto o tipo de estrutura formada. A amostra com redução no teor de ferro foi a única que apresentou uma camada de vidro residual na superfície, e não apresentou formação de hematita na sua estrutura. As amostras apresentaram relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  favorável à formação de vitrocerâmicos, entretanto foi observado que a determinação desta razão é complexa e os resultados não foram conclusivos. Dessa forma, análises que avaliem a variação da razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ao longo de todo tratamento térmico e, não somente da composição inicial e do vitrocerâmico formado, poderiam revelar qual a sua real influência.

**Palavras-chave:** basalto, vitrocerâmicos, ferro, petrúrgico

## ABSTRACT

Basalts, which cover about 70% of the Earth's surface, are igneous rocks originated from the cooling and solidification of magma on the Earth's surface. When the magma is cooled rapidly, it forms a glass. When cooled slowly, it crystallizes, totally or partially, forming several minerals. Products obtained from the melting of rocks have a wide market and can be considered the precursors of the glass ceramic technology. The glass-ceramic materials are ceramic materials, in which the crystalline phases are formed by controlled nucleation and crystallization of a base glass. These materials are promising due to the possibility of converting low-cost natural raw materials into products with excellent mechanical, thermal and chemical properties. Basalt glasses, when thermally treated, have the possibility of forming glass-ceramic materials if the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ratio of the rock composition that originated it is greater than 0.5. In this work an FSG basalt was used to produce glass-ceramic materials by changing its chemical composition, by removing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , by magnetic separation, and adding 5, 10 and 20% m.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . To produce glass-ceramic the compositions were melted at 1500 °C for 1 h. A plateau of crystallization was applied at 950 °C for 3 h in the cooling step. Magnetic separation made it possible to reduce 13 %m. total  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the sample. Through the application of the petrological thermal treatment route, dendritic structures were obtained in the surface crystallization of the samples. With the increase of the iron content in the compositions there was an increase in the crystallization of the samples, observed by the thermal analysis, OM and SEM. It was concluded that all samples showed at least three different types of crystallization. On the surface, the predominant crystallization was dendritic, in the sample core the crystallization occurred in the form of small dots randomly distributed and, at the interface of the sample with the crucible, crystallization occurred heterogeneously, influenced by the chemical composition of the crucible. It was possible to verify the additive effect of the iron content in the crystallization of the glass-ceramic phases observed both in the amount and in the type of structure formed. The sample with reduced iron content was the only one that had a residual glass layer on the surface and did not show hematite in its structure. The samples showed a  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ratio favorable to the formation of glass-ceramics, however it was observed that the determination of this ratio is complex and the results were not conclusive. Thus, analyzes that evaluate the variation of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ratio throughout the entire heat treatment and not only the initial composition and the formed glass ceramic, could reveal its influence.

**Keywords:** basalt, glass-ceramic, iron, petrological

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações de 1970 a 2019 com os termos “ <i>glass ceramic</i> ” e “ <i>basalt glass ceramic</i> ” e conjunto de países consultados junto à base Scopus.....	13
Figura 2 - Microestruturas obtidas por microscopia óptica de vitrocerâmicos preparados a partir de rocha basáltica pelos processos de cristalização volumétrica, (A), sintercristalização, (B), em comparação com um produto comercial, (C) .....	15
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina (A) e amorfa (B) da sílica (Adaptado de [18]) .....	17
Figura 4 - Volume específico <i>versus</i> temperatura (Adaptado de [22]) .....	18
Figura 5 - Microestrutura de um vitrocerâmico obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição inicial do vidro que formou o vitrocerâmico é de uma mistura de resíduos da hidrometalurgia do zinco com pó de granito [24] .....	19
Figura 6 - Curvas de nucleação (N) e crescimento cristalino (C), nas quais, $T_N$ e $T_G$ representam as temperaturas necessárias para as taxas máximas de nucleação e crescimento cristalino e $T_C$ é a temperatura correspondente ao ponto de intersecção das curvas (Adaptado de [24]) .....	21
Figura 7 – À esquerda, mapa geológico da FSG na Bacia do Paraná, sobreposto com a parte africana da Província Paraná-Etendeka, na Namíbia. À direita, FSG representada em tons alaranjados [10] .....	23
Figura 8 - Diagrama TAS (Adaptado de [11]) .....	24
Figura 9 - Série de reações de Bowen (Adaptado de [42]) .....	25
Figura 10 - Rotas de processamento de vitrocerâmicos: cristalização volumétrica, sintercristalização e petrurgia (Adaptado de [26]) .....	28
Figura 11 - Tratamento térmico para a fabricação de vitrocerâmicos pelos processos A) petrúrgico e B) convencional (adaptado de [7]) .....	29
Figura 12 - Microestrutura obtida pelo processo petrúrgico (A) e convencional (B) de uma composição basáltica [5] .....	30
Figura 13 - Tubulações revestidas com vitrocerâmico de basalto da Empresa Demech Índia [58] .....	31
Figura 14 - Itens em basalto fundido ABRESIST da Empresa Kalenborn [59].....	32
Figura 15 - Cátions formadores e modificadores de rede. (Adaptado de [14]).....	34
Figura 16 - Fluxograma da primeira etapa.....	39
Figura 17 - Fluxograma da segunda etapa.....	40
Figura 18 - Condição para um pico de difração segundo a Lei de Bragg (Adaptado de [82]) ...	43



Figura 19 - Área global e reduzida para o cálculo do IC (Adaptado de [83]).....	44
Figura 20 - Sequência de cortes (1, 2 e 3) para preparação das amostras para MO .....	45
Figura 21 – Difratoograma do basalto (B) utilizado neste trabalho e do basalto da referência [84] .....	46
Figura 22 - Gráfico obtido pela análise térmica para a quantificação do Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> da composição B. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C.....	48
Figura 23 - DSC da composição B.....	49
Figura 24 - DSC para a composição B com 3 ciclos de aquecimento e resfriamento .....	50
Figura 25 – Imagens do processo de separação magnética .....	50
Figura 26 – Microscopia óptica da FM retirada da rocha .....	51
Figura 27 - Difratoograma da FM com as fases identificadas (Fixas: labradorita PDF 83-1417, magnetita PDF 82-1533, hematita PDF 87-1165 e augita PDF 78-1391) .....	52
Figura 28 - Gráficos obtidos pela análise térmica para a quantificação do Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> da composição B-Fe. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul, representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C.....	54
Figura 29 – DSC das composições B-Fe, B5, B10 e B20.....	55
Figura 30 - Ampliação do evento exotérmico a 1040 °C da curva de DSC no resfriamento das composições B-Fe, B5, B10 e B20 .....	56
Figura 31 - Superfície das amostras após o tratamento térmico.....	57
Figura 32 - Comparação entre o modelo teórico textural de esferulitos do trabalho de Monecke, Renno e Herzig, à esquerda, com as estruturas formadas na amostra de B-Fe_V, à direita.....	59
Figura 33 - Avaliação morfológica, por MO (nos modos DIC e BF) e MEV, dos esferulitos presentes na superfície das amostras B-Fe_V, B_V e B20_V.....	60
Figura 34 – Composição química pontual de um esferulito presente na superfície da amostra	

B20_V .....	61
Figura 35 – Mapa da composição química de um esferulito presente na superfície da amostra B20_V .....	62
Figura 36 - Amostra cortada e embutida com indicações nas regiões em que as imagens de MO foram obtidas .....	63
Figura 37 - MO da superfície das amostras, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho à esquerda representa a região de ampliação à direita .....	64
Figura 38 - MO da amostra B-Fe_V, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho na imagem à esquerda representa a região de ampliação à direita .....	65
Figura 39 - MO da região da interface entre as diferentes estruturas cristalinas da amostra B. O retângulo vermelho na imagem à esquerda representa a região de ampliação à direita, na qual a linha em vermelho serve como guia para diferenciar as duas diferentes regiões de cristalização .....	66
Figura 40 - Impressões Vickers nas diferentes regiões da amostra .....	67
Figura 41 – Mapa de composição química, obtido por MEV/EDS da superfície da amostra B_V .....	67
Figura 42 – Interface entre o cadinho e a amostra para a composição B20_V. O retângulo em vermelho na fotografia da amostra embutida indica a região de ampliação da imagem de MO à direita .....	68
Figura 43 - MO da interface das amostras, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho à esquerda representa a região de ampliação à direita .....	69
Figura 44 - Mapa de composição química, obtido por MEV/EDS, da região logo acima da interface para a amostra B20_V .....	70
Figura 45 - Composição química pontual, obtida por MEV/EDS, da região logo acima da interface para a amostra B20_V .....	71
Figura 46 – Difratogramas obtidos para as amostras dos vitrocerâmicos produzidos .....	72
Figura 47 – Difratogramas da hematita e magnetita obtidos experimentalmente (Fixas: hematita PDF 87-1164 e magnetita PDF 82-1533) .....	73
Figura 48 - Difratogramas com identificação das principais fases cristalinas para as amostras B-Fe_V e B20_V identificadas (Fixas: magnetita PDF 82-1533, labradorita PDF 83-1371, diopsídio PDF 75-1092, augita PDF 71-1070 e hematita PDF 87-1164) .....	74
Figura 49 - Representação esquemática da vista em corte da microestrutura dos vitrocerâmicos	

- com três tipos diferentes de cristalização..... 76
- Figura 50 - Análise térmica para quantificação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  dos vitrocerâmicos obtidos das composições B-Fe\_V, B\_V e B20\_V. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul, representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C..... 77
- Figura 51 – Parte do diagrama de equilíbrio de fases do ferro-oxigênio (Adaptado de [100] apud B. Phillips e A. Muan, 1960) ..... 78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação adotada para as composições e a FM removida .....	38
Tabela 2 - Fases cristalinas presentes no basalto [84–86] .....	47
Tabela 3 - Composição química em percentual (%) da amostra B. O número entre parênteses corresponde a incerteza estimada no último dígito .....	47
Tabela 4 – Percentual em massa (%m.) de $Fe_2O_3$ , FeO e razão $Fe_2O_3/FeO$ experimental para a composição B.....	48
Tabela 5 - Composição química em percentual (%) das amostras B, B-Fe e FM. O número entre parênteses corresponde a incerteza estimada no último dígito .....	51
Tabela 6 – Composição química percentual das amostras B-Fe, B5, B10 e B20. O número entre parênteses é a incerteza estimada no último dígito .....	53
Tabela 7 – Percentual em massa (%m.) de $Fe_2O_3$ , FeO e razão $Fe_2O_3/FeO$ experimental para a composição B-Fe e calculado para as composições B5, B10 e B20 .....	54
Tabela 8 – IC (%) das amostras dos vitrocerâmicos obtidas a partir das análises de DRX.....	75
Tabela 9 - Percentual em massa (%m.) de $Fe_2O_3$ , FeO e razão $Fe_2O_3/FeO$ para os vitrocerâmicos .....	77

## SIGLAS, SÍMBOLOS, TERMOS E ABREVIações

a.C.	Antes de Cristo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BF	Campo escuro, do inglês <i>Black Field</i>
DIC	Contraste de interferência diferencial, do inglês <i>Differential Interference Contrast</i>
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EUA	Estados Unidos da América
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
FSG	Formação Serra Geral
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico
<i>i.e.</i>	Isto é
IMC	Instituto de Materiais Cerâmicos
km <sup>2</sup>	Quilômetro quadrado
m	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
mm	Milímetro
MO	Microscopia óptica
rpm	Rotações por minuto
STA	Análise Térmica Simultânea, do inglês <i>Simultaneous Thermal</i>
TAS	<i>Total-Alkalis versus Silica</i>
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
ZAS	Zircônio-Alumina-Sílica
θ	Teta
λ	Lambda
μm	Micrometro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	14
1.2	OBJETIVO GERAL.....	15
1.2.1	Objetivos específicos .....	16
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
2.1	VIDROS.....	17
2.2	VITROCERÂMICOS .....	19
2.3	ROCHA BASÁLTICA.....	22
2.4	VITROCERÂMICOS DE BASALTO .....	26
2.4.1	Métodos de obtenção .....	27
2.4.2	Aplicações.....	31
2.4.3	Importância do ferro .....	33
2.4.4	Aplicação do ferro como modificador de estruturas de vitrocerâmicos .....	35
2.4.5	Separação magnética.....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
3.1	MATERIAIS.....	38
3.2	MÉTODOS .....	38
3.2.1	Preparo e caracterização das composições (Etapa 1) .....	38
3.2.2	Síntese e caracterização dos vitrocerâmicos (Etapa 2) .....	40
3.2.3	Técnicas de caracterização.....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA BASÁLTICA .....	46
4.2	SEPARAÇÃO MAGNÉTICA E CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO MAGNÉTICA.....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES COM EXTRAÇÃO E ADIÇÃO DE FERRO .....	53
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS VITROCERÂMICOS .....	56

4.4.1	Cristalização superficial.....	56
4.4.2	Cristalização volumétrica ( <i>bulk</i> ).....	63
4.4.3	Identificação de fases .....	72
4.4.4	Quantificação do ferro 2+ e 3+ dos vitrocerâmicos.....	76
5	CONCLUSÕES .....	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	81
7	REFERÊNCIAS.....	82

## 1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem estrutural de longo alcance e podem ser definidos como um estado condensado, de não equilíbrio e não cristalino da matéria. Porém, no limite do tempo infinito, o destino dos vidros é cristalizar, ou seja, formar estruturas ordenadas [1]. Entretanto, com uma composição química adequada e ciclos de tratamento térmicos específicos é possível promover a formação de cristais na estrutura amorfa dos vidros, obtendo-se materiais vitrocerâmicos [2].

Os materiais vitrocerâmicos podem ser definidos como materiais cerâmicos, nos quais as fases cristalinas são formadas por nucleação e cristalização controlada de um vidro base. Uma nucleação eficiente permite a formação de cristais de granulação fina, orientados aleatoriamente em uma matriz vítrea [3]. Esses materiais são promissores não somente pelas suas excelentes propriedades mecânicas, mas também pela possibilidade da conversão de matérias-primas comuns e naturais em produtos com propriedades mecânicas, térmicas e químicas superiores às dos vidros que os originaram [4]. Exemplos típicos são composições de silicatos ricas em ferro.

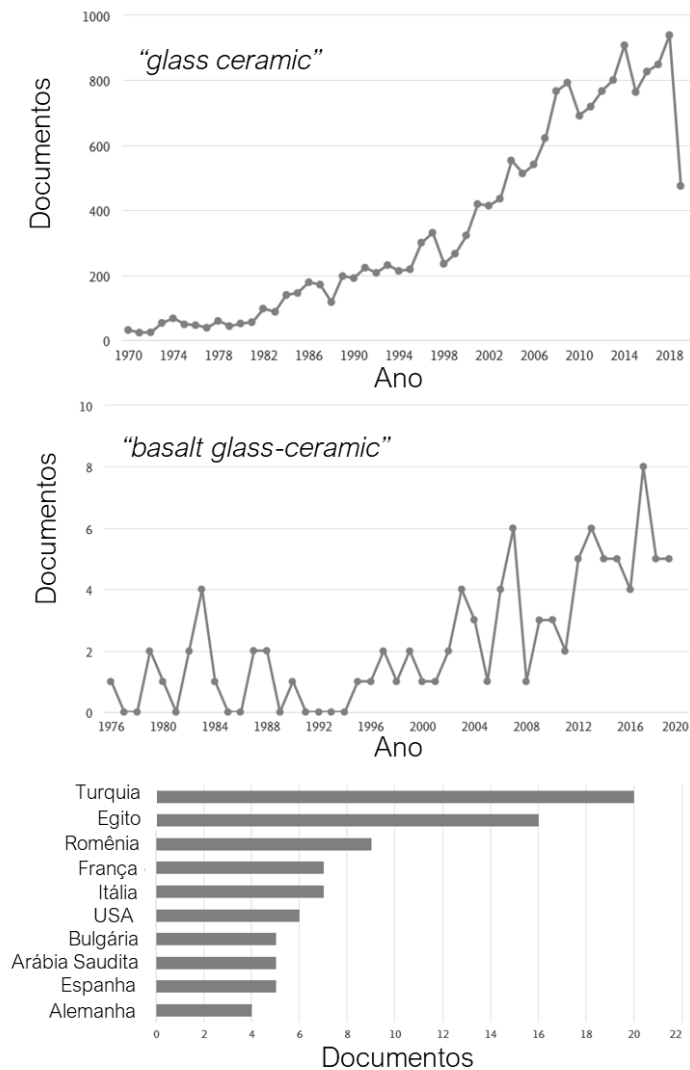
Entre os silicatos de ferro, encontram-se os vitrocerâmicos de rochas basálticas [3]. As rochas basálticas como produto de alto valor agregado são utilizadas para a produção de fibras curtas e longas e para a moldagem de bloco por peturgia. As propriedades finais dos produtos à base de rochas são determinadas principalmente pela composição química das matérias-primas [5]. Produtos obtidos a partir da fusão de rochas tem um amplo mercado e constituem uma excelente alternativa para substituir materiais tradicionais. Podem ser aplicados como revestimento, devido à sua alta resistência ao desgaste por abrasão, além de aplicações na construção civil como pavimentos e pisos [6,7].

Com a finalidade de se obter informações acerca das publicações científicas sobre os materiais vitrocerâmicos, foi realizada uma pesquisa na base Scopus, através da qual foi possível ter uma visão atualizada da produção científica neste campo do conhecimento.

O primeiro gráfico da Figura 1 apresenta os resultados obtidos (documentos publicados *versus* ano) para uma busca genérica com as palavras “*glass ceramic*”. Foram localizados um total de 17.205 publicações para o período de 1970 a 2019. Uma pesquisa mais específica foi realizada com as palavras “*basalt glass-ceramic*”, para que fossem localizados somente os trabalhos realizados sobre vitrocerâmicos de basalto, sendo que apenas 97 publicações foram encontradas para o período de 1970 a 2019 (2º gráfico da Figura 1). Como complemento, no terceiro gráfico, são apresentados os países que mais publicaram sobre o assunto para o período avaliado.



Figura 1 – Número de publicações de 1970 a 2019 com os termos “*glass ceramic*” e “*basalt glass ceramic*” e conjunto de países consultados junto à base Scopus



A partir dos resultados da consulta na base Scopus, ficou evidente que o tema deste trabalho apresenta baixa produção científica e que o Brasil, apesar de conter uma das maiores formações de rochas ígneas do Ocidente, a Formação Serra Geral (FSG), conta somente com um trabalho referenciado na literatura [8] desenvolvido nesta área de pesquisa. A FSG compreende uma área de aproximadamente 1.200.000 km<sup>2</sup> e é constituída essencialmente por basaltos [9,10].

Segundo Holand e Beall [3], vidros produzidos a partir de rochas basálticas, quando tratados termicamente, têm possibilidade de formar materiais vitrocerâmicos se a razão entre os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) de sua composição for maior do que 0,5. A razão entre  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  irá depender das condições de formação da rocha. As duas formas iônicas do ferro, por possuírem diferentes raios iônicos, ocupam diferentes sítios em minerais cristalinos [11]. Dessa forma, o ferro pode exibir interações específicas como cátions formadores ou modificadores de rede

[12,13]. A função estrutural do ferro em relação às propriedades dos vidros de silicato, como a elasticidade ou o comportamento de nucleação e cristalização de fases, é extremamente relevante para diversas aplicações tecnológicas [12]. Entretanto, na indústria do vidro, o ferro é, usualmente, empregado como corante e a sua utilização seja como modificador ou formador de rede é pouco explorada [14,15].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar as microestruturas dos materiais vitrocerâmicos obtidos a partir de uma rocha basáltica da FSG, mediante a alteração da sua composição química e aplicação de tratamento térmico para cristalização no resfriamento.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A Figura 2 apresenta a microestrutura observada por microscopia óptica de vitrocerâmicos obtidos a partir de rochas basálticas. As microestruturas apresentadas nas Figuras 2A e 2B foram formadas a partir de diferentes rotas de processamento, pelos processos de cristalização volumétrica e sinter-cristalização, respectivamente. A matéria-prima utilizada foi uma rocha basáltica da FSG e estes dois vitrocerâmicos foram produzidos no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC/UCS)<sup>1</sup>. Já a Figura 2C apresenta a microestrutura de um produto vitrocerâmico comercial dos Estados Unidos da América (EUA).

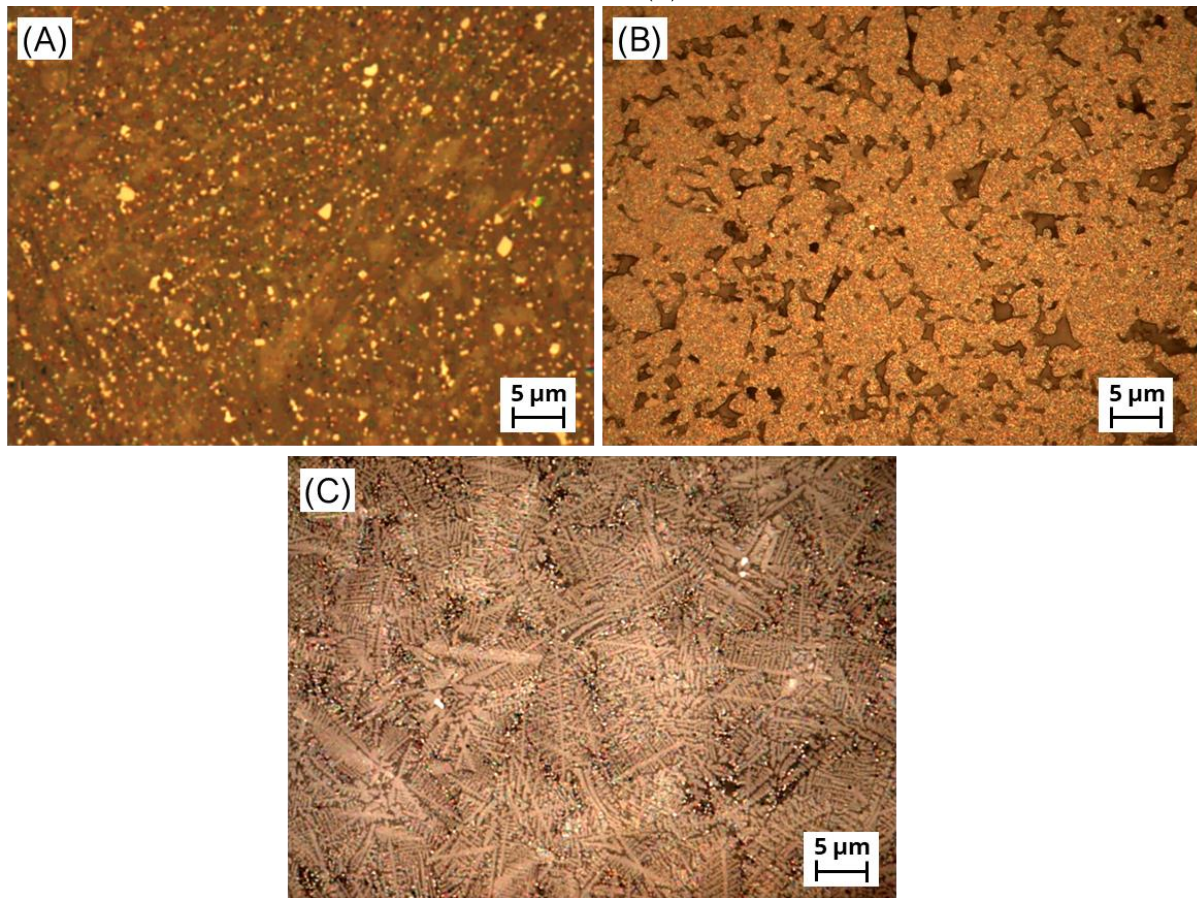
A diferença mais significativa entre as microestruturas apresentadas nas Figuras 2A e 2B está na maior quantidade de poros (parte mais escuras) presentes na 2B, que foi obtida pelo processo de sinter-cristalização (este processo será explicado mais detalhadamente no tópico 2.2). Entretanto, sabe-se que a porosidade aberta observada na estrutura é resultado da prensagem uniaxial ineficaz, a qual não fez uso de aditivos lubrificantes, auxiliares de moldagem, e produziu um corpo a verde pouco denso do pó de vidro base, uma vez que partículas de vidro são naturalmente não deformáveis à temperatura ambiente.

Em relação à cristalização de fases, os dois vitrocerâmicos (A e B) apresentam um comportamento semelhante, com cristais na forma de pequenos pontos uniformemente distribuídos. Os cristais são maiores para o vitrocerâmico da Figura 2A, pois o tempo do tratamento térmico na temperatura de cristalização foi maior, o que favoreceu o crescimento das fases cristalinas.

---

<sup>1</sup> O vitrocerâmico apresentado na Figura 2A foi produzido no trabalho de mestrado do aluno Ângelo Pradella Titton, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGMEC (2019) e o vitrocerâmico apresentado na Figura 2B foi produzido no trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais da aluna Luiza F. Lima (2017).

Figura 2 - Microestruturas obtidas por microscopia óptica de vitrocerâmicos preparados a partir de rocha basáltica pelos processos de cristalização volumétrica, (A), sinter-cristalização, (B), em comparação com um produto comercial, (C)



Por outro lado, a microestrutura apresentada na Figura 2C é formada predominantemente por cristais dendríticos. Esta microestrutura é completamente diferente das anteriores, apesar de também ter sido originada a partir de uma composição basáltica. Tal fato despertou o interesse em compreender melhor os mecanismos de cristalização no basalto da FSG, pois experiências anteriores não haviam formado estruturas semelhantes. Desta forma, duas abordagens foram propostas para avaliar a possibilidade de se obter outras estruturas, como as dendríticas: a primeira relacionada ao tipo de tratamento térmico e, a segunda, em relação à variação da composição química da rocha.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito do teor de ferro na cristalização e na microestrutura de materiais vitrocerâmicos obtidos a partir de uma rocha basáltica da FSG, produzidos por um ciclo tratamento térmico petrúrgico.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a composição original da rocha basáltica em relação à composição química, às fases presentes e ao comportamento térmico.
- Reduzir o teor de ferro da composição química original da rocha, por separação magnética, e caracterizar a fração removida e a nova composição resultante do processo, em relação à composição química e ao comportamento térmico.
- Aumentar o teor de ferro da composição original da rocha, pela adição de 5, 10 e 20 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e caracterizar e as três novas composições em relação à composição química e ao comportamento térmico.
- Produzir vitrocerâmicos a partir das composições preparadas, através de um ciclo de tratamento térmico petrúrgico.
- Avaliar o efeito da variação do teor de ferro da composição química original da rocha na cristalização e na microestrutura dos vitrocerâmicos formados.

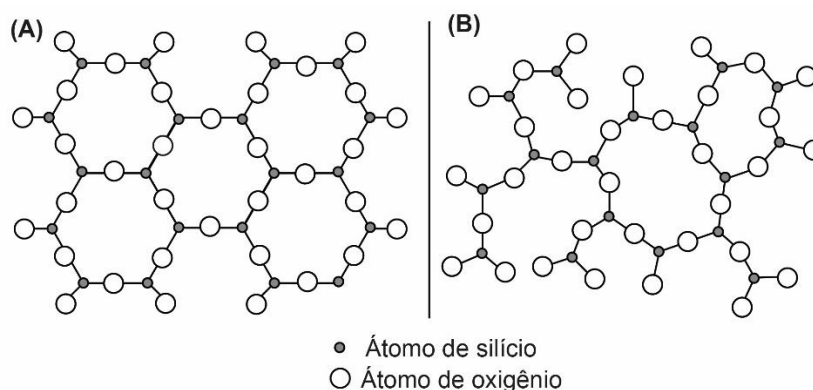
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais vitrocerâmicos são obtidos pela nucleação e cristalização controladas de um vidro base. Em razão da produção de vitrocerâmicos ocorrer partir dos vidros, este capítulo tratará primeiramente dos conceitos básicos sobre os vidros e, em seguida, serão abordados os fenômenos envolvidos para a produção de materiais vitrocerâmicos.

### 2.1 VIDROS

De modo geral, os materiais podem ser classificados, quanto à estrutura em cristalinos ou amorfos, dependendo de como os átomos estão distribuídos. Os materiais cristalinos são estruturas nas quais os átomos estão distribuídos periodicamente no espaço, ou seja, eles apresentam ordem estrutural de longo alcance. Já os materiais amorfos têm os átomos distribuídos aleatoriamente no espaço e apresentam ausência de ordem de longo alcance [16]. Um exemplo típico de material amorfo são os vidros. Em 1932, W. H. Zachariasen [17] propôs um conjunto de regras que são satisfeitas quando um material forma um vidro, baseando-se na consideração de que o arranjo atômico dos vidros deve apresentar uma rede tridimensional com ausência de ordem de longo alcance. A Figura 3A representa uma estrutura cristalina e a 3B uma estrutura amorfa, típica dos vidros.

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina (A) e amorfa (B) da sílica (Adaptado de [18])



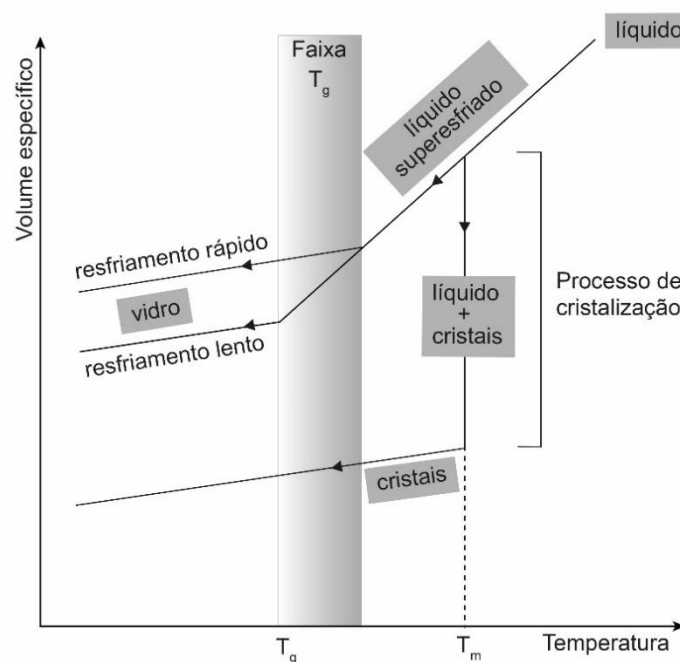
Acredita-se que a descoberta do vidro ocorreu por acidente quando mercadores fenícios desembarcaram na costa da Síria, por volta de 7.000 a.C, e montaram fogões improvisados sobre a areia, utilizando blocos de salitre (nitrato de sódio). Eles observaram que, após algum tempo com fogo aceso, escorria uma substância líquida e brilhante que solidificava rapidamente. Tal fenômeno foi atribuído à combinação entre elementos presentes no salitre e a areia (sílica,  $\text{SiO}_2$ )

que, na presença de temperatura (fogo), reduziria suficientemente o ponto de fusão da sílica, de tal modo que um vidro bruto, de baixa qualidade, poderia ser formado [2,19].

Até o momento, não existe uma definição para vidros que seja unânime entre os cientistas. Uma das definições mais recentes afirma que vidro é um estado condensado, de não equilíbrio e não cristalino da matéria que exhibe fenômenos de relaxação, como a transição vítrea ( $T_g$ ) [1]. A faixa de temperaturas de transição vítrea é uma evidência indireta do arranjo desordenado dos átomos em um sólido amorfo. Na  $T_g$ , ocorre uma mudança na capacidade térmica do material, devido à alterações nas propriedades elásticas, vibracionais e térmicas [20].

A  $T_g$  pode ser melhor entendida através do diagrama de volume específico *versus* temperatura representado na Figura 4. Conforme o diagrama, em altas temperaturas, a estrutura do material se apresenta líquida. À medida que este líquido é resfriado, dois fenômenos podem acontecer no ponto de solidificação, ou seja, na temperatura de fusão,  $T_m$  [21]. Uma possibilidade é a cristalização do líquido, de modo que a estrutura sofre um rearranjo de forma ordenada formando cristais [14]. Outra possibilidade é a de não ocorrer cristalização, de modo que o líquido passa por um estado de equilíbrio metaestável. Assim, a estrutura continua se reorganizando com a diminuição da temperatura, associada a um aumento de viscosidade que, eventualmente, se torna tão expressivo que os átomos não têm mais capacidade de movimentação para formar estruturas ordenadas e ficam fixos em suas posições (esta etapa corresponde à faixa de temperatura na qual ocorre a transição vítrea), e formam uma estrutura amorfa. Na faixa da  $T_g$ , a viscosidade é próxima a  $10^{12}$  Pa.s [2].

Figura 4 - Volume específico *versus* temperatura (Adaptado de [22])

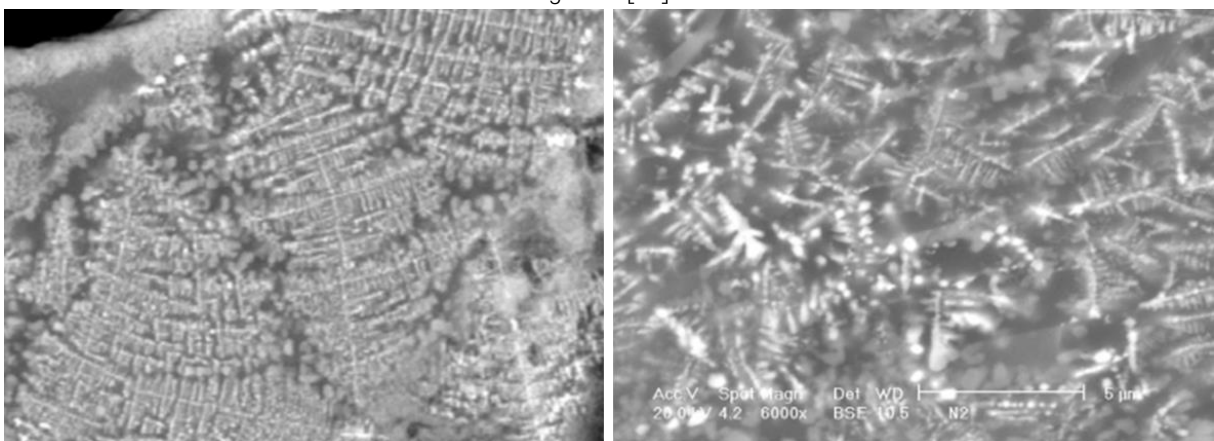


Os vidros são materiais frágeis e suas propriedades mecânicas irão depender de suas características estruturais. O comportamento mecânico dos vidros é, usualmente, determinado por fatores e condições nas quais é utilizado e pelos seus defeitos superficiais [2]. Além disso, os vidros não apresentam deformação plástica e têm uma baixa resistência ao impacto, ou seja, não apresentam boa tenacidade. No entanto, caracterizam-se pela alta resistência à abrasão e excelente inércia química, mesmo em temperaturas elevadas [23]. Outra característica importante dos vidros diz respeito à transparência, que significa a habilidade de transmitir uma imagem com clareza, o que possibilita inúmeras aplicações desses materiais, nas mais diversas áreas [18]. Todas estas características dos vidros estão associadas à sua estrutura amorfa.

## 2.2 VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos são formados por uma combinação entre os dois tipos de estrutura apresentados, amorfa e cristalina, e podem ser definidos como materiais cerâmicos nos quais as fases cristalinas são formadas por nucleação e cristalização controlada de um vidro base. Uma nucleação eficiente permite a formação de cristais de granulação fina, orientados aleatoriamente em uma matriz vítrea [3]. A Figura 5 apresenta uma microestrutura de um material vitrocerâmico no qual as regiões em cinza escuro representam a matriz vítrea e as regiões claras representam os cristais.

Figura 5 - Microestrutura de um vitrocerâmico obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição inicial do vidro que formou o vitrocerâmico é de uma mistura de resíduos da hidrometalurgia do zinco com pó de granito [24]



A microestrutura de um vitrocerâmico é composta, geralmente, por 50 a 95 % em volume de fase cristalina. Quando o vidro é submetido a um tratamento térmico, uma ou mais fases cristalinas podem ser formadas. Tanto a composição das fases formadas quanto a do vidro

residual serão diferentes da composição do vidro original [4,25].

Os princípios básicos para a cristalização controlada de um vidro foram determinados, em 1903, por Tammann, mas somente entre os anos de 1960-1980 as teorias gerais sobre nucleação e crescimento de cristais foram consolidadas. Para a transformação de um vidro em um vitrocerâmico, duas etapas são fundamentais: a nucleação (formação de embriões cristalinos) e o crescimento cristalino, que são processos de natureza térmica e cinética e originam uma estrutura ordenada a partir de um sistema amorfo [26]. O termo cristalização se refere a combinação destes dois processos (nucleação e crescimento cristalino) [2]. Este fenômeno também é descrito na literatura como devitrificação [26–28].

Não é possível a obtenção de um material vitrocerâmico com propriedades especiais sem a cristalização controlada do vidro base e, a nucleação, é uma etapa decisiva para que isso ocorra [2,3,29]. O processo de nucleação pode ocorrer de duas formas: nucleação homogênea e nucleação heterogênea [2,3,22,29,30].

No processo de nucleação homogênea, ocorre a formação aleatória de núcleos, em qualquer ponto do líquido, à medida que este é resfriado [27,30]. Termodinamicamente, com a diminuição da temperatura, a nucleação em um vidro irá ocorrer quando existir um agrupamento ordenado de átomos suficientes para a formação de um embrião cristalino. A formação destes embriões implica em uma redução da energia livre do sistema. Porém, para a sua estabilidade no fundido, os embriões devem ter um tamanho igual ou superior ao valor de raio crítico, que irá depender da energia de cristalização e da tensão superficial na interface cristal-fundido [5,29].

No processo de nucleação heterogênea, ocorre a formação de núcleos a partir de impurezas ou superfícies de interfaces pré-existentes (ar-fundido, paredes do cadinho-fundido), ou seja, estas superfícies servem como catalisadores, agindo de forma a facilitar o processo de nucleação e crescimento cristalino [2,3,27].

A nucleação homogênea é mais rara de acontecer em comparação com a nucleação heterogênea. Na maior parte dos casos, a cristalização nos vidros é nucleada por heterogeneidades superficiais. Entretanto, a produção de vitrocerâmicos requer a formação de cristais não só na superfície, mas no interior do material também. Por este motivo, agentes de nucleação são incorporados em pequenas quantidades nas composições dos vidros, com a finalidade de induzir e/ou acelerar o processo de cristalização, criando descontinuidades na estrutura vítrea [25,31].

Os principais agentes nucleantes são os óxidos, que podem ser de dois tipos, (i) os que atuam pelo mecanismo de mudança de valência ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) e (ii) os que atuam pelo mecanismo de desequilíbrio de cargas ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Outro agente nucleante utilizado são os colóides metálicos (Pt, Ag, Cu) e podem precipitar espécies metálicas por reações redox ou fotossensíveis

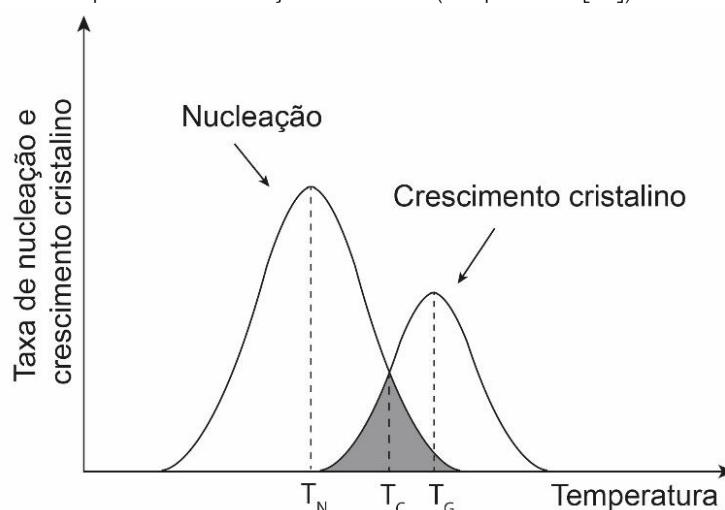


[25–27].

Após a formação de núcleos estáveis no interior do vidro, ocorre a etapa de crescimento dos cristais. O progresso de cristalização, do ponto de vista cinético, é representado por duas curvas distintas: da nucleação (N) e do crescimento cristalino (C) em função da temperatura (Figura 6) [27]. A taxa de crescimento cristalino irá depender tanto da facilidade com que os átomos se movem ao longo da estrutura, quanto da temperatura [7]. Em temperaturas muito baixas, o crescimento não será favorecido, pois os átomos não terão energia suficiente para se deslocarem ao longo da estrutura. Da mesma forma, em temperaturas muito elevadas, o crescimento também será lento, devido à dificuldade do sistema em dissipar o calor liberado pela cristalização. Por este motivo, as curvas de nucleação e crescimento cristalino apresentam um pico no qual a taxa será máxima e o crescimento será favorecido, pois o calor será dissipado mais facilmente nestas temperaturas [28].

Na Figura 6,  $T_N$  e  $T_G$  representam as temperaturas nas quais as taxas de nucleação e crescimento cristalino são máximas, respectivamente. Já a temperatura  $T_C$ , corresponde ao ponto de intersecção das duas curvas. Se  $T_N$  e  $T_G$  são distantes de  $T_C$ , os processos de nucleação e crescimento cristalino devem ocorrer em duas etapas. Caso contrário, se  $T_N$  e  $T_G$  são próximos de  $T_C$ , e as curvas se sobrepõem, os processos de nucleação e crescimento cristalino podem ser realizados em uma única etapa [2,26,27].

Figura 6 - Curvas de nucleação (N) e crescimento cristalino (C), nas quais,  $T_N$  e  $T_G$  representam as temperaturas necessárias para as taxas máximas de nucleação e crescimento cristalino e  $T_C$  é a temperatura correspondente ao ponto de intersecção das curvas (Adaptado de [24])



Desta forma, a composição do material vitrocerâmico deve ser adequada para a formação de um vidro que posteriormente permita a cristalização controlada. Algumas composições formam vidros muito estáveis, o que dificulta o processo de cristalização, enquanto outras

composições cristalizam de maneira muito rápida e sem controle. Uma composição ideal permite a formação de cristais metaestáveis, que se originam a partir do vidro e uma mistura termodinamicamente estável, de cristais governados pelas leis do equilíbrio de fases [32].

Os materiais vitrocerâmicos oferecem uma grande variedade de combinações surpreendentes de propriedades, devido à sua capacidade de combinar as propriedades únicas das cerâmicas (fase cristalina), com as características específicas relacionadas à estrutura amorfa dos vidros. As propriedades do material vitrocerâmico, tais como densidade, dureza, resistência química e ao desgaste, irão depender principalmente das características da(s) fase(s) cristalina(s) uniformemente dispersa(s) na matriz vítrea [33].

Os materiais vitrocerâmicos que apresentam as melhores propriedades geralmente são aqueles que possuem mais de 90 % em volume de fase cristalina na sua estrutura, com tamanho de cristais entre 0,5 e 1  $\mu\text{m}$  [34]. Por se tratar de um material cerâmico, tanto a porosidade residual, quanto o acabamento superficial, terão grande influência sobre as propriedades finais do produto.

Segundo Holand e Beall [3], os vitrocerâmicos podem ser classificados conforme sua composição química em: alcalinos e silicatos alcalinos, alumínio silicatos, flúor silicatos, silicofosfatos, fosfatos e silicatos de ferro. Entre os silicatos de ferro, encontram-se os vitrocerâmicos de rochas basálticas. Produtos obtidos a partir da fusão de rochas têm um amplo mercado e podem ser considerados os precursores da tecnologia dos vitrocerâmicos [6].

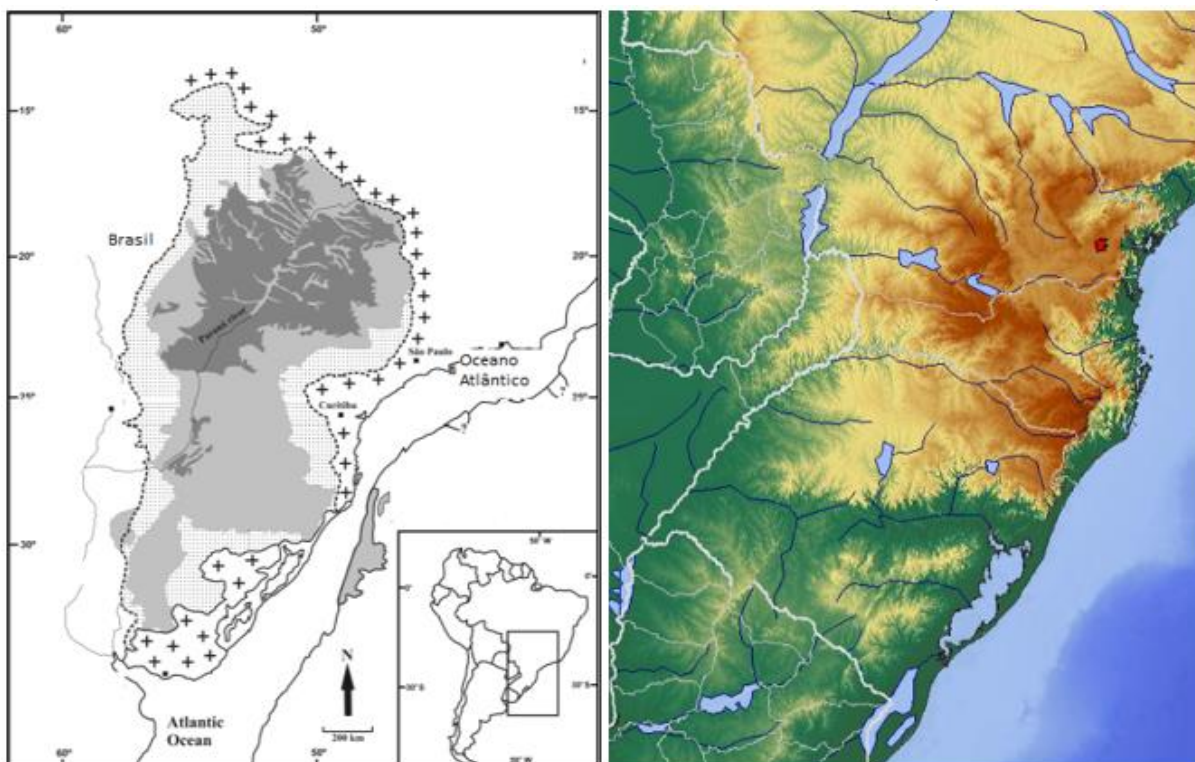
### 2.3 ROCHA BASÁLTICA

A Província Magmática Paraná-Etendeka representa uma das maiores províncias magmáticas do Ocidente. Foi originada por uma atividade vulcânica intensa, na forma de derrames de lava de composição básica, que ocorreu no início do período Cretáceo (entre 110 a 160 milhões de anos). Esta província é dividida em duas partes: uma encontra-se na África, na Namíbia, e a outra na América do Sul, sob o Brasil, parte do Uruguai, Paraguai e Argentina (Figura 7) [9,35]. A região desta província, localizada na América do Sul, é denominada Formação Serra Geral (FSG) e apresenta uma área de, aproximadamente, 1,2 milhões de  $\text{km}^2$  na Bacia do Paraná, sendo considerada a maior área de rochas ígneas continuamente expostas do país [36].

A FSG é constituída essencialmente, em termos petrológicos, por basaltos toleíticos e andesitos basálticos, com pequenas quantidades de riolitos e riodacitos. Sob o aspecto geoquímico, estas rochas se diferenciam pelo conteúdo de  $\text{TiO}_2$ . Na porção norte da bacia, predominam as rochas enriquecidas em  $\text{TiO}_2$ , enquanto no sul prevalecem os tipos de rochas

pobres em  $\text{TiO}_2$  [37]. Esta variação de composição pode estar relacionada com a fonte da matéria-prima para a formação das rochas, ou seja, a composição do magma, além das condições de temperatura,  $p\text{O}_2$ , presença de  $\text{H}_2\text{O}$  durante a formação da rocha [38].

Figura 7 – À esquerda, mapa geológico da FSG na Bacia do Paraná, sobreposto com a parte africana da Província Paraná-Etendeka, na Namíbia. À direita, FSG representada em tons alaranjados [10]

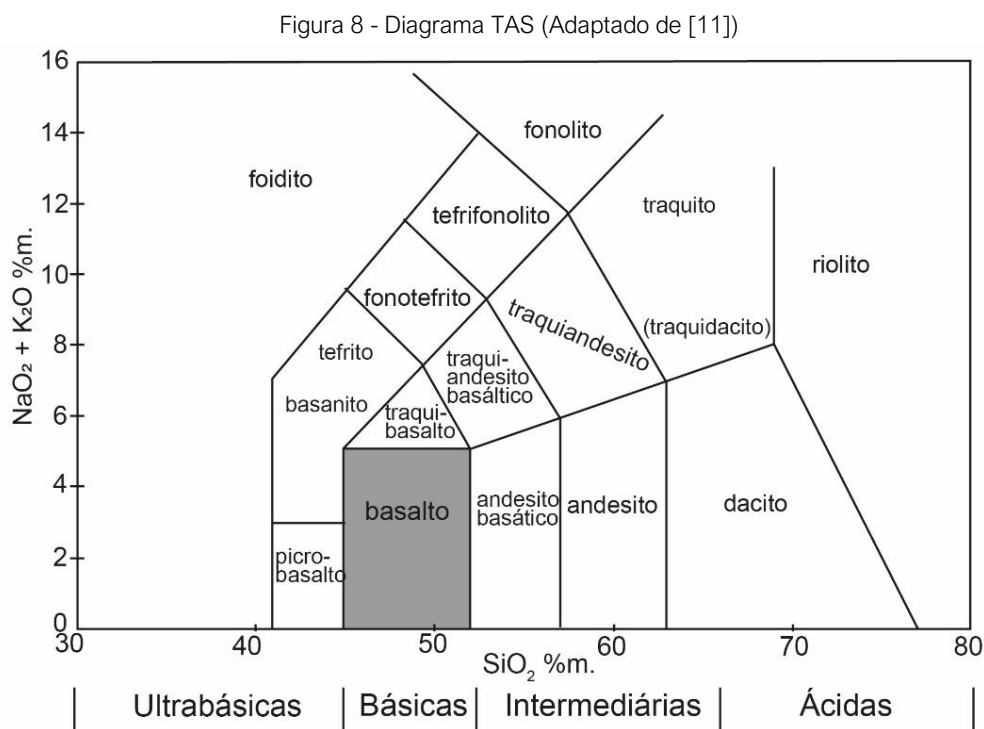


Os basaltos são rochas ígneas ou vulcânicas, formadas a partir do resfriamento e cristalização do magma ou lava vulcânica (magma que flui para a superfície da Terra). O magma consiste em uma mistura de voláteis, silicatos fundidos e óxidos e tem sua composição química predominantemente formada por oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, potássio e sódio. A composição do magma irá determinar o tipo de rocha ígnea que será formada. Quando o magma é resfriado rapidamente, forma um vidro. Quando resfriado lentamente, cristaliza, total ou parcialmente, formando diversos minerais [11,39].

Os basaltos podem ser considerados as rochas mais abundantes do planeta, uma vez que cobrem cerca de 70% da superfície terrestre. Caracterizam-se por serem rochas duras, de coloração escura, granulação fina e com menos de 52% m. de sílica. Devido ao baixo teor de sílica, seu magma possui baixa viscosidade [11,40].

A composição mineralógica do basalto pode ser definida através do diagrama “*total-alkalis versus silica*” (TAS), que relaciona a quantidade em percentual de massa (%m.) de  $\text{SiO}_2$  em função do teor alcalino (soma dos percentuais em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) (Figura 8) [11]. De

acordo com a quantidade de sílica, as rochas ígneas podem ser classificadas como: ultrabásicas ( $\text{SiO}_2 < 45\%$ ), básicas ( $52\% < \text{SiO}_2 < 45\%$ ), intermediárias ( $66\% < \text{SiO}_2 < 52\%$ ) e ácidas ( $\text{SiO}_2 > 66\%$ ). Por se tratar de uma rocha básica, a composição do basalto deve, necessariamente, ter entre 45 a 52% de  $\text{SiO}_2$ , conforme indicado na região em cinza no diagrama TAS da Figura 8.

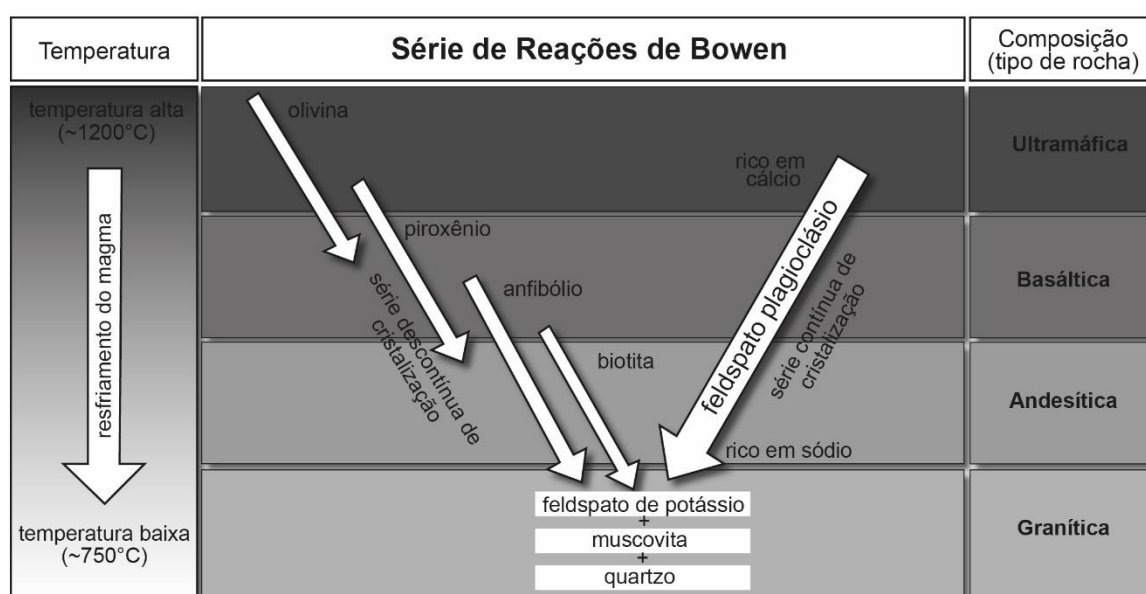


Os minerais mais comuns presentes no basalto incluem olivina, piroxênio e plagioclásio [11,40]. A série de Bowen explica como ocorre a cristalização dos minerais com o resfriamento do magma. Com experimentos de laboratório, Bowen [41] demonstrou quais os minerais solidificam em determinadas temperaturas (Figura 9). Além disso, descobriu que o primeiro mineral a cristalizar com o resfriamento do magma é a olivina. Resfriamentos subsequentes resultam na formação de piroxênio e plagioclásio. Em temperaturas intermediárias, anfibólio e biotita começam a cristalizar. Durante o último estágio de cristalização, após a maior parte do magma já ter solidificado, feldspato potássico e muscovita se formam e, por fim, o quartzo cristaliza a partir do líquido remanescente. A análise de rochas ígneas fornece evidências de que as séries de Bowen para a cristalização se aproximam do processo de cristalização que ocorre na natureza [42].

Bowen também demonstrou que, diferentes minerais cristalizam sistematicamente do magma e a composição do magma muda continuamente durante o processo de cristalização. Isso ocorre pois, à medida que os cristais se formam, eles removem, seletivamente, elementos do magma, que fica deficiente desses elementos. Pelo diagrama é possível observar que existe

uma série descontínua, à esquerda, e uma série contínua, à direita. Na série descontínua, em altas temperaturas, o primeiro mineral a se formar é a olivina, mas a medida que o magma é resfriado, parte da olivina formada irá se transformar em piroxênio, que com mais resfriamento irá se transformar em anfibólio. Na última parte da série descontínua, o anfibólio se transforma em biotita. Porém, se nem todo o líquido cristalizou, ele pode se transformar em feldspato potássico, muscovita e quartzo. Ao mesmo tempo, na série contínua, o primeiro mineral a se formar é o plagioclásio, rico em cálcio. Com a diminuição da temperatura, o cálcio começa a ser substituído por sódio e forma plagioclásio rico em sódio. Composições intermediárias também são formadas, que é o caso da labradorita que possui 50% de Ca e 50% de Na.

Figura 9 - Série de reações de Bowen (Adaptado de [42])



A grande maioria das rochas ígneas se enquadram na classe de compostos químicos denominada silicatos, os quais, basicamente, são formados por íons metálicos, como o Al, Fe e Ti, combinados com átomos de silício e oxigênio. Uma das formas mais comuns de visualizar a composição química de materiais complexos de silicatos é como uma mistura de óxidos. A vantagem de avaliar a composição química das rochas, em termos da porcentagem de óxidos, é que já é introduzida a quantidade correta de oxigênio na análise sem a necessidade de analisá-la diretamente. As técnicas mais utilizadas para a análise de rochas são a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES) e a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) [43].

Os óxidos mais comuns observados na composição de um basalto, bem como a sua quantidade mássica (%m.) são: 48,3 dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), 13,03 óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),

10,91 óxido de cálcio (CaO), 7,72 óxido ferroso (FeO), 6,84 óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 5,46 óxido de magnésio (MgO), 2,59 óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), 2,34 óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), 0,51 óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), 0,26 pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 0,23 óxido de manganês (MnO) [11,39]. A partir da composição química do basalto, é possível observar que o elemento ferro (Fe) aparece em dois estados de valência, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, formando os óxidos FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Devido à alta resistência química e ao desgaste, o basalto é utilizado como matéria-prima para a construção de calçadas, pavimentos e muros e aplicado como revestimentos [44]. No Brasil, o basalto é utilizado, em grande parte, como matéria-prima de baixo custo para a produção de agregados para a construção civil, principalmente, na forma de brita. As britas são fragmentos de rochas que passam pelo processo de trituração e posterior peneiramento e são classificadas para o uso de acordo com a granulometria (tamanhos dos grãos). Cada tipo de brita tem uma função específica na construção civil, que vai desde a fabricação de concreto, pavimentação, construção de edificações, ferrovias, túneis e até barragens [45,46]. Segundo o Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul 2018 - Ano base 2017 [47], a produção mineral de brita e cascalho comercializada no ano de 2017 foi de aproximadamente 17 milhões de toneladas, o que gerou um valor de produção de mais de R\$ 370 milhões.

Apesar do Brasil possuir uma das maiores reservas minerais de basalto do planeta, não há no país oferta de vitrocerâmicos fabricados com esta matéria-prima natural. O domínio desta tecnologia passa pelo desenvolvimento de processos e técnicas para a produção de materiais a partir da fusão, vitrificação e devitrificação controlada de rochas.

## 2.4 VITROCERÂMICOS DE BASALTO

A primeira patente de um material vitrocerâmico, processado a partir de uma rocha basáltica, foi registrada por George H. Beall e Hermann L. Rittler, em 1971 e intitulada “*Process for forming a basaltic glass-ceramic product*” [48]. A invenção se refere à produção de artigos vitrocerâmicos, pela fusão do basalto, sob condições oxidantes, seguido de resfriamento rápido para a obtenção de um vidro que, posteriormente, é tratado termicamente para a formação de cristais homogeneamente dispersos em uma matriz vítrea.

A utilização de matérias-primas naturais para a produção de vitrocerâmicos tem grande importância econômica, tecnológica e científica. Com uma composição química adequada, diferentes tipos de rochas podem ser utilizados para a obtenção de vitrocerâmicos, resultando em variadas microestruturas e uma ampla faixa de propriedades tecnológicas [49].

O controle da temperatura e dos tempos de tratamento térmico são fundamentais para a

obtenção da microestrutura desejada. Quanto maior for a capacidade de cristalização do vidro e menor a velocidade de crescimento dos cristais, mas fina será a microestrutura obtida. Outro fator importante no processamento é o controle da matéria-prima que, pelo fato de ser obtida a partir de rochas, muitas vezes, não apresenta uma boa homogeneidade de composição e mineralogia, refletindo diretamente nas características do produto final [7].

O emprego preferencial das rochas ígneas na produção dos materiais vitrocerâmicos pode ser justificado pela maior facilidade no processamento, devido à melhor constância na composição química e na homogeneidade mineralógica, quando comparadas com as demais rochas. Entre as rochas ígneas, as basálticas são a escolha preferencial por apresentarem menor temperatura de fusão e maior fluidez do material fundido, o que facilita o processo de produção [34].

Os basaltos podem ser fundidos com facilidade em temperaturas próximas a 1500 °C. Se resfriados rapidamente formam vidros. Conforme Holand e Beall [3], ao tratar termicamente estes vidros é possível obter um material vitrocerâmico, se a razão entre os óxidos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  da composição da rocha for maior do que 0,5. O papel dos óxidos de ferro na nucleação dos cristais é atribuído ao agrupamento do  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do vidro que, mediante aquecimento entre 650 e 800 °C, reage com o oxigênio e forma a magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a qual atua como um agente de nucleação para o início da cristalização. A razão dos estados de oxidação do ferro também afeta a formação de fases, a taxa de cristalização e as propriedades finais do vitrocerâmico [6].

Como a maior parte das cerâmicas são óxidos, a pressão parcial de oxigênio,  $p\text{O}_2$ , é uma variável importante no processamento destes materiais, pois a valência do cátion pode mudar conforme a variação da temperatura e da pressão. Se o cátion for polivalente, como é o caso do Fe, então sua valência dependerá da atividade de oxigênio, que diretamente está associada à sua pressão parcial [14].

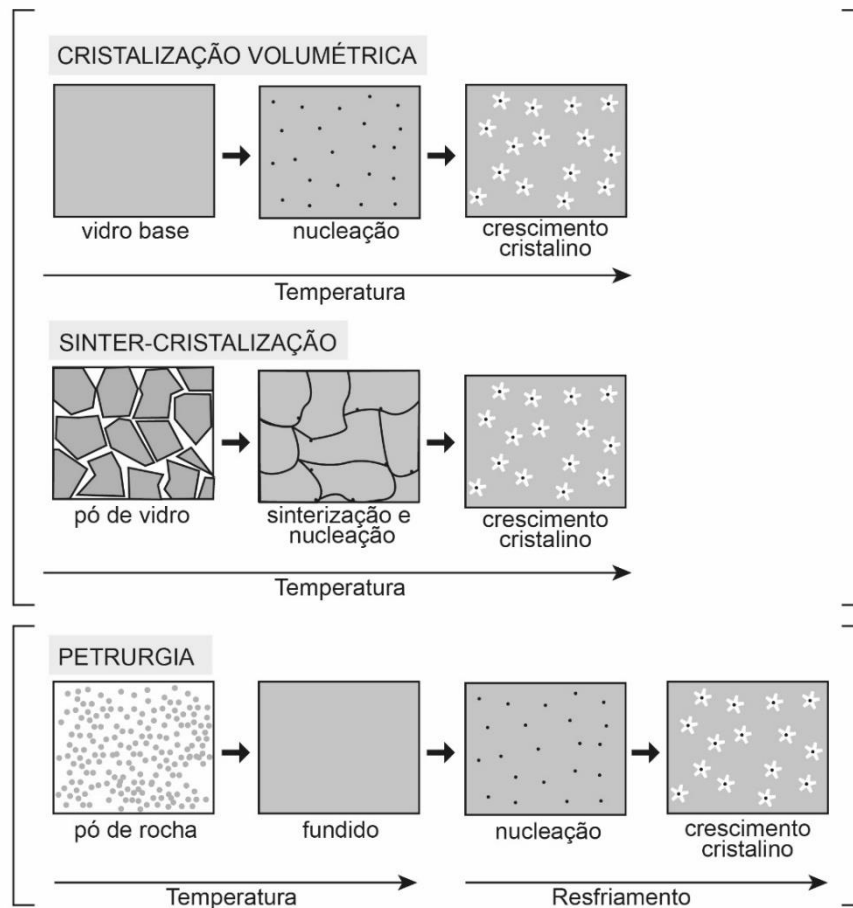
#### 2.4.1 Métodos de obtenção

As principais rotas de processamento para os materiais vitrocerâmicos são a cristalização volumétrica, a sinter-cristalização e a petrugia [3,26]. A Figura 10 apresenta, de forma esquemática, uma comparação entre os três processos. As rotas de processamento de cristalização volumétrica e sinter-cristalização consistem na produção de vitrocerâmicos pelo “método convencional”, no qual primeiramente um vidro é produzido e posteriormente este vidro é tratado termicamente para promover a formação de cristais na estrutura vítrea. Na rota de processamento via petrugia, o material é fundido e o resfriamento controlado permite a

precipitação das fases cristalinas correspondentes [50].

Na rota de processamento por cristalização volumétrica uma mistura apropriada de matérias-primas é fundida e vertida em um molde para produzir um vidro. Posteriormente, este vidro é submetido a um tratamento térmico específico para promover a cristalização pelos processos de nucleação interna e crescimento dos cristais. Neste caso, a nucleação ocorre de forma homogênea a partir do vidro fundido com a formação aleatória de núcleos, em qualquer ponto do líquido [3,5]. Neste tipo de processamento é bastante comum a utilização de agentes nucleantes para induzir e/ou acelerar o processo de cristalização [21].

Figura 10 - Rotas de processamento de vitrocerâmicos: cristalização volumétrica, sinter-cristalização e petrurgia (Adaptado de [26])



Por sua vez, na rota de processamento de sinter-cristalização, o pó de um vidro moído é utilizado como material de partida. O pó é conformado por técnicas convencionais (prensagem, colagem ou injeção) e submetido a um tratamento térmico específico, combinando as etapas de sinterização e crescimento cristalino. Neste caso, a nucleação ocorre de forma heterogênea a partir de sítios (substratos) com baixa energia superficial, sob os quais os cristais crescem [51]. As próprias imperfeições superficiais do pó atuam como sítios de nucleação [3].



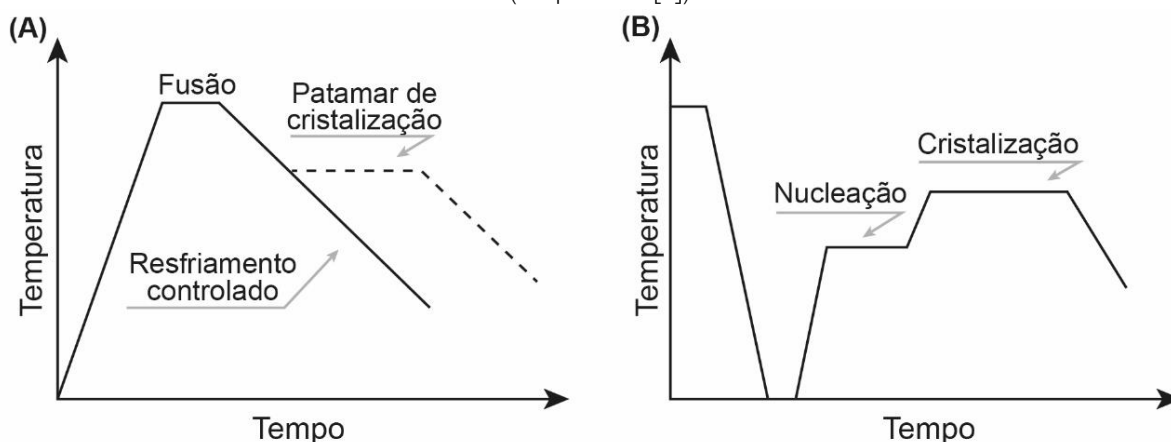
Alternativamente, os vitrocerâmicos podem ser obtidos pelo processo petrúrgico, no qual são aplicados tratamentos térmicos similares ao processo natural de formação dos minerais, isto é, a cristalização do material fundido se dá pelo resfriamento lento e controlado a partir de altas temperaturas até a temperatura ambiente. Este processo é conhecido como cristalização primária ou devitrificação [5,7,52]. Durante o processo de resfriamento lento, podem ocorrer nucleação e crescimento de certas fases cristalinas, de acordo com os diagramas de transformação-temperatura-tempo (TTT) apropriados [53].

Para este método de produção é necessário ter conhecimento sobre a composição química inicial da rocha e do vidro formado, uma vez que ela deve favorecer a formação de fundidos que sejam capazes de cristalizar fases com facilidade de substituição isomórfica. A devitrificação, neste processo, irá depender da capacidade dos átomos da estrutura se organizarem entre si para formar estruturas cristalinas estáveis [7,34].

A via petrúrgica é usualmente aplicada para a fabricação de materiais vitrocerâmicos produzidos a partir de matérias-primas naturais, tais como rochas e minerais, e resíduos industriais, como escórias de alto forno e cinzas volantes. Estes materiais possuem a tendência de formar fundidos com mudanças bruscas de viscosidade, em intervalos de temperaturas muito curtos, e isso determina uma forte tendência à cristalização [7].

A Figura 11 apresenta uma comparação entre os dois diferentes ciclos de tratamento térmico aplicados nos processos de produção de vitrocerâmicos. Em (A) está representado o processo petrúrgico e, em (B), está representado o processo convencional (cristalização volumétrica ou sinter-cristalização).

Figura 11 - Tratamento térmico para a fabricação de vitrocerâmicos pelos processos A) petrúrgico e B) convencional (adaptado de [7])



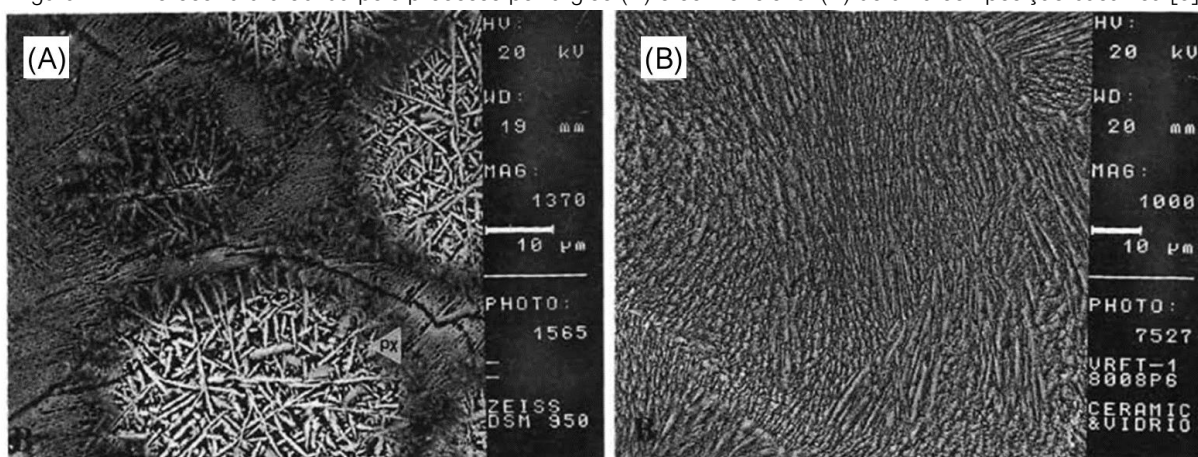
O método petrúrgico é semelhante ao método "*Silceram*", que foi desenvolvido na década de 70 no *Imperial College* em Londres, para a fabricação de baixo custo de vitrocerâmicos obtidos

a partir de escória de alto forno. O método “*Silceram*” envolve patamares durante o resfriamento em temperaturas específicas para cristalização [53]. Um método similar, com patamares de cristalização no resfriamento, já foi aplicado para a produção de vitrocerâmicos com composições basáltica nos estudos de Cocic *et. al* [54] e Matovic, Boskovic e Logar [55].

Tanto o método de processamento petrúrgico quanto o “*Silceram*” são mais econômicos em comparação com o método de processamento convencional de vitrocerâmicos. Este último, conforme visto, envolve o aquecimento do vidro base, em dois estágios de temperaturas para promover a nucleação e crescimento cristalino, fazendo com que o processo tenha um custo energético mais elevado [52,53].

Vicente-Mingarro, Callejas e Rincón [5] apresentaram a microestrutura de um vitrocerâmico obtido pelos processos convencional e petrúrgico para uma composição basáltica. A Figura 12A apresenta a microestrutura formada pelo processo petrúrgico e a 12B pelo processo convencional.

Figura 12 - Microestrutura obtida pelo processo petrúrgico (A) e convencional (B) de uma composição basáltica [5]



Pela via petrúrgica, o ciclo de tratamento térmico iniciou pela fusão da rocha na temperatura de 1450 °C, seguido pelo resfriamento controlado a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 850 °C e, por fim, o resfriamento em ar. A microestrutura formada apresentou cristalização primária do tipo eutética das fases majoritárias, neste caso, piroxênio e plagioclásio. Por outro lado, pela via vitrocerâmica, foi aplicado um ciclo de tratamento térmico para a cristalização secundária do vidro de basalto. Para isso, o vidro foi aquecido até a temperatura de 650 °C durante 2 horas para promover a nucleação das fases, seguido por aquecimento até a temperatura de 800 °C por 16 horas para promover o crescimento cristalino. A microestrutura resultante deste tratamento térmico, apresentou uma cristalização homogênea da fase majoritária de piroxênio.

### 2.4.2 Aplicações

Nas indústrias, os vidros e vitrocerâmicos de basalto têm inúmeras aplicações, principalmente quando são necessárias resistência à abrasão e à corrosão [56]. Devido à possibilidade de se obter materiais com excelentes propriedades, a partir de uma matéria-prima de baixo custo, os vitrocerâmicos de basalto são uma boa alternativa para a substituição de materiais tradicionais amplamente utilizados, tais como os metais. Além disso, pela sua característica de estabilidade química em longo prazo, são ótimos materiais para revestimento de tubos de ferro fundido, utilizados na indústria química para o transporte de fluidos corrosivos [7,34]. Os primeiros vitrocerâmicos produzidos a partir de rochas basálticas eram utilizados para o encapsulamento de diversos resíduos perigosos, devido sua alta resistência química [49,57].

Atualmente, em países asiáticos e europeus, as rochas basálticas têm sido amplamente utilizadas para a produção de diversos produtos, entre eles fibras, tecidos, varões, fios e revestimentos. A empresa Demech [58], localizada em Pune, na Índia, trabalha com produtos à base de basaltos desde 1987. Seus principais produtos são canos revestidos. Segundo eles, o basalto possui excelentes propriedades de inércia química aliada a elevada resistência a corrosão e abrasão. A rota de processamento utilizada pela empresa consiste na extração seletiva da rocha que, posteriormente, é fundida a temperatura de 1500 °C e conformada em moldes ou pelo processo de centrifugação em tubos cilíndricos. Por fim, as peças são submetidas a ciclos de tratamento térmico para promover a cristalização do basalto (Figura 13). As propriedades dos produtos são: densidade relativa de 2,9 a 3,1 g/cm<sup>3</sup>, resistência à compressão mínima de 4500 kg/cm<sup>2</sup>, dureza de 8 na escala Mohs.

Figura 13 - Tubulações revestidas com vitrocerâmico de basalto da Empresa Demech Índia [58]



A empresa Kalenborn [59] produz itens de basalto fundido utilizados em todo o mundo através da marca ABRESIST, oferecendo proteção contra desgaste por fricção em componentes de instalações na indústria do aço e tubulações em usinas termelétricas (Figura 14). Segundo a empresa, os produtos de basalto fundido possuem um baixo coeficiente de atrito e, por este motivo, oferecem excelente proteção contra o desgaste abrasivo. A empresa Eutit [60], localizada na República Tcheca, produz peças em basalto na forma de azulejos, sistemas para esgoto e tubos para revestimento.

Figura 14 - Itens em basalto fundido ABRESIST da Empresa Kalenborn [59]



Alguns estudos têm apresentado a possibilidade da utilização de vitrocerâmicos de basalto como revestimento sobre chapas de aço, com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste, corrosão, oxidação, erosão e calor desses materiais. O basalto em pó é depositado sobre o metal pelo processo de pulverização à plasma e, posteriormente, submetido a um processo de tratamento térmico para cristalização. Os estudos apresentaram resultados satisfatórios e promissores [61–63].

A utilização das rochas basálticas para a produção de fibras também tem despertado grande interesse tecnológico, por apresentarem propriedades bastante interessantes. São fibras inorgânicas com módulo de elasticidade igual ou superior ao da fibra de vidro (95 – 115 GPa) [64], apresentam alta resistência mecânica, resistência em altas temperaturas, excelente estabilidade química e fácil processamento. Além disso, não é um material tóxico, é natural e de baixo custo [65,66].

Entretanto, para a utilização dos vitrocerâmicos de basalto nas aplicações citadas acima,

o controle da microestrutura é fundamental. Segundo a literatura [3,67], o ferro é um elemento químico extremamente importante para a produção dos vitrocerâmicos de basalto, uma vez que é protagonista durante o processo de nucleação e crescimento cristalino.

### 2.4.3 Importância do ferro

O ferro é um metal de transição encontrado no grupo 8 da classificação periódica dos elementos. É o quarto dos elementos mais abundante na crosta terrestre (aproximadamente 5 %m.) [68]. É usualmente encontrado em matérias-primas naturais como rochas e argilas, na forma de um de seus dezesseis óxidos, hidróxidos ou óxidos-hidróxidos, que são combinações do Fe com O, OH ou ambos. Exemplos típicos de óxidos de ferro são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [69].

Conforme mencionado anteriormente [3], os vidros de basalto, quando tratados termicamente, têm a possibilidade de formar materiais vitrocerâmicos se a razão entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  de sua composição for maior do que 0,5. A razão entre  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  irá depender das condições de formação da rocha [11]. As duas formas iônicas do ferro, por possuírem diferentes raios iônicos, ocupam diferentes sítios em minerais cristalinos e agem de maneiras diferentes no fundido [11]. Por exemplo, o sítio octaédrico da olivina comporta íons  $\text{Fe}^{2+}$ , mas não comporta íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Como o fundido de rochas basálticas têm uma composição química complexa, o ferro pode exibir interações específicas como cátions formadores ou modificadores de rede.

De modo geral, os cátions podem ser divididos em três grupos:

I. Formadores de rede: são aqueles cátions que formam poliedros de coordenação no vidro. Caracterizam-se por uma pequena razão iônica e valências altas. São circundados por quatro átomos de oxigênio. Exemplos típicos de formadores de rede são o Si, P, B e Ge.

II. Modificadores de rede: são aqueles cátions que não participam diretamente da rede. Têm um número de coordenação de 6 ou 8 e uma grande razão iônica. A presença dos modificadores desordena e despolimeriza a rede. Exemplos típicos de modificadores são Na, K, Ca e Mg.

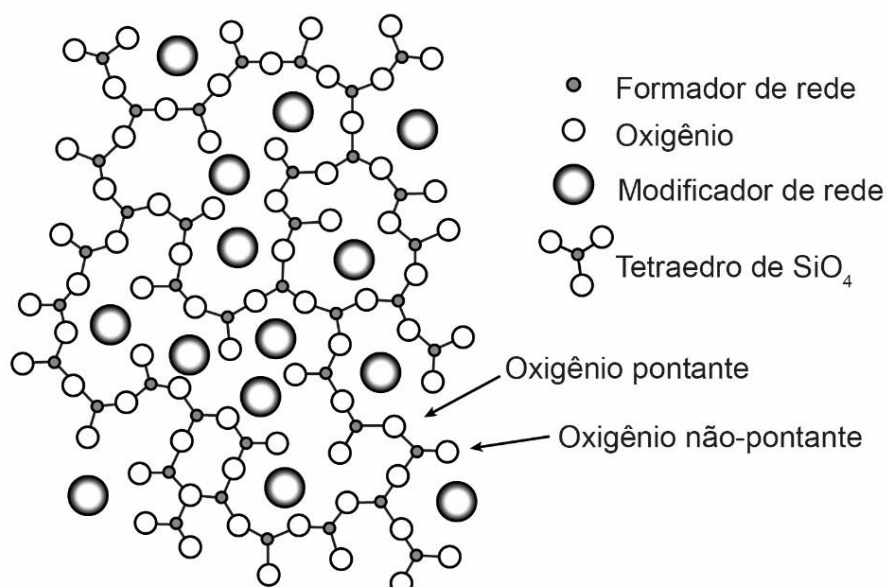
III. Intermediários: podem atuar como modificador ou formador de rede. Com número de coordenação 4 atuam como formadores de rede e com número de coordenação 6 atuam como modificadores. Exemplos de intermediários são o Al, Pb, Zn e Zr [14,70].

Na prática, nos vidros de óxidos, como por exemplo os de soda-cal-silica, os tetraedros de silício estão ligados pelos vértices com o compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício. Os quatro átomos de oxigênio do tetraedro podem ser compartilhados com

outros quatro tetraedros, formando uma rede. Os oxigênios compartilhados são denominados pontantes. Quando um modificador de rede, como o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{CaO}$  (para os vidros soda-cal), é adicionado ao vidro de sílica, um determinado número de ligações Si-O é quebrado rompendo a rede tridimensional dos tetraedros. Os átomos de oxigênio que não são mais compartilhados entre dois tetraedros são denominados não-pontantes. A estrutura de um vidro com a presença de formadores e modificadores de rede está representada esquematicamente na Figura 15 [14,15].

O rompimento da rede tridimensional de um vidro, pela adição de modificadores de rede, implica em uma mudança física na estrutura observada pela redução da temperatura de fusão e da viscosidade do vidro [15].

Figura 15 - Cátions formadores e modificadores de rede. (Adaptado de [14])



Entretanto, na indústria do vidro, a utilização do ferro seja como modificador, formador de rede ou intermediário é pouco explorada. Usualmente o ferro é adicionado ao vidro como corante para promover a obtenção de vidros de cor castanho-amarelado ou amarelo-esverdeado ( $\text{Fe}^{3+}$ ), verde-azulado ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e âmbar-escuro ( $\text{FeS}$ ) [14,15]. Porém, a função estrutural do ferro em relação às propriedades dos vidros de silicato, como a elasticidade ou o comportamento de nucleação e cristalização de fases, é extremamente relevante para diversas aplicações tecnológicas [12].

O papel estrutural do ferro nestes sistemas é complexo devido a variações de posição à posição em relação ao comprimento e coordenação das ligações em uma distribuição usualmente desconhecida. Porém, é geralmente aceito que, em vidros de silicato com  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

maior que 0,5, o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre numa coordenação quádrupla, e atua como formador de rede [12].

Um estudo realizado para vidros de silicato de sódio produzidos a partir de materiais sintéticos puros dopados com 0,05 a 13%*m.* de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sugere que o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  ocupa, predominantemente, sítios octaédricos (número de coordenação 6) e atua como um modificador de rede, enquanto que o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa sítios tetraédricos (número de coordenação 4) e se comporta como um formador de rede [13].

Assim, torna-se evidente a importância de conhecer as quantidades de  $\text{Fe}^{2+}$ , na forma de  $\text{FeO}$ , e  $\text{Fe}^{3+}$ , na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presentes na composição das matérias-primas. No entanto, a maioria das análises químicas expressam apenas a quantidade total do elemento químico na forma do óxido mais comum, que no caso do ferro é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Análises tradicionais por via úmida dos elementos principais quantificam a porcentagem de  $\text{FeO}$ , a qual é determinada em uma solução da rocha adequadamente preparada, e na qual é medida a capacidade de se reduzir um agente oxidante. Sabendo a quantidade de  $\text{FeO}$ , determina-se a quantidade do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  subtraindo-se o valor de  $\text{FeO}$  do valor total de ferro da rocha [11].

Em outro método, desenvolvido por Zorzi *et al.* [71], a análise térmica é utilizada para a quantificação de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O teor de  $\text{Fe}^{2+}$  na forma de  $\text{FeO}$  é determinado a partir do aumento da massa da amostra devido ao processo de oxidação.

#### 2.4.4 Aplicação do ferro como modificador de estruturas de vitrocerâmicos

Diversos trabalhos têm sido feitos no âmbito de esclarecer qual a influência do ferro na cinética de nucleação e cristalização de vidros basalto e, conseqüentemente, na microestrutura dos vitrocerâmicos obtidos [6,57,72,73]. Abaixo, estão listados alguns trabalhos que foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes teores de ferro na composição química de alguns sistemas de vitrocerâmicos. A avaliação foi feita em relação à cinética de nucleação e cristalização e, também, em relação às propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos obtidos.

Levitskii [74] avaliou o efeito de óxidos de ferro nas propriedades e na estrutura de esmaltados. Ferro, na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi adicionado na composição de vidros de aluminoborosilicato ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) com um conteúdo molar de 2,5 a 35,0% (acima de 100%). Segundo o autor, o interesse teórico e prático em vidros de ferro se deve aos seguintes fatores: a presença de íons de ferro em dois estados de oxidação ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e em diferentes estados de coordenação (4 ou 6), a capacidade dos óxidos de ferro em conferir propriedades técnicas valiosas aos vidros e, a possibilidade de usar resíduos industriais e outros



materiais disponíveis para introduzir o óxido de ferro. O estudo mostrou que o tratamento térmico das amostras contendo entre 2,5 - 10,0% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não leva à cristalização. Já um aumento no conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 15% resulta em uma fina película cristalina na superfície da amostra, cuja composição de fases, devido à sua quantidade insignificante, não pôde ser identificada pela análise de difração de raios X (DRX). Com um conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 20 - 35%, ocorre um aumento no volume de cristalização superficial das amostras e a principal fase cristalina identificada foi a magnetita, porém, há também a ocorrência de hematita.

Já no estudo de Baowei *et al.* [75], vitrocerâmicos do sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  foram preparados utilizando rejeito de minério de Baiyunebo (contém principalmente  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  e uma quantidade significativa de óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cinzas volantes como matérias-primas principais. O objetivo do estudo foi investigar o efeito de diferentes teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na cinética de cristalização do vitrocerâmico. Cinco amostras foram preparadas com rejeito e cinzas volantes, onde os teores finais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram de 8,2, 10,8, 13,3, 15,6 e 17,9 %m. Os resultados do estudo confirmaram a presença de magnetita após o tratamento de nucleação. A augita foi a principal fase cristalina formada no vitrocerâmico. O estudo sugere a formação de núcleos de magnetita como pontos de partida da cristalização de augita. Além disso, o estudo verificou uma variação na energia de ativação para cristalização da augita, que pode estar relacionada à viscosidade do vidro e que foi influenciada pelo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionado.

Romero, Rincón e Acosta [76] avaliaram o efeito da quantidade de óxido de ferro na cristalização de um esmalte vitrocerâmico de diopsídio. Para isso, foram utilizadas fritas vitrocerâmicas no sistema  $\text{K}_2\text{O-ZnO-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e resíduo de granito. O percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das misturas variou de zero a 16% m. Medidas de DRX combinadas com MEV e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) mostraram que a distribuição de íons  $\text{Fe}^{3+}$  entre diferentes fases cristalinas, tais como franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), depende do teor de ferro na mistura original. Assim, o esmalte original cristaliza na forma de franklinita ou hematita quando o teor de ferro é superior a 2 e 15%, respectivamente.

Drobot *et al.* [77], avaliaram o efeito do teor de ferro no comportamento de sinterização de composições de basalto. O basalto moído foi dividido por separação magnética em componentes magneticamente enriquecidos e magneticamente deficientes. A diferença no comportamento térmico entre os dois componentes foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TG). O estudo concluiu que a sinterização do material não magnético começou com o amolecimento dos plagioclásios, e com o aumento da temperatura para 1340 °C, ocorreu a fusão completa deste componente. A solidificação do material fundido promoveu a formação da albita. A sinterização do componente magnético também começou com o amolecimento dos plagioclásios, seguido pela fusão da faialita. A



presença de ilmenita e magnetita, no componente magnético, levaram à formação de um fundido, cuja temperatura de solidificação corresponde à região de formação dos piroxênios. Por fim, os autores verificaram que as amostras produzidas pela sinterização do componente não magnético têm maior dureza e resistência ácida e, tais materiais, podem ser usados como revestimentos de proteção contra meios ácidos. Por outro lado, o componente magnético é adequado para a produção de materiais ricos em piroxênios, que é um requisito fundamental para a preparação de matérias-primas de qualidade para petrologia.

Em outro estudo, Drobot *et al.* [78] avaliaram a utilização da separação magnética para modificar a composição química de basaltos. A composição química das frações magneticamente enriquecidas e magneticamente deficientes foram avaliadas por espectroscopia de massas. A técnica de DRX foi utilizada para avaliar as fases cristalinas formadas para as diferentes composições das amostras. Os resultados do estudo comprovaram a eficiência da separação magnética. Foi demonstrado que as amostras obtidas das frações magneticamente enriquecidas e magneticamente deficientes diferem significativamente em suas propriedades físico-químicas, tais como densidade, dureza e resistência a ácidos e álcalis, o que irá determinar a sua utilização para obter vários tipos de produtos a partir do basalto, incluindo fibras minerais, revestimentos antiferrugem e cerâmicas resistentes ao ataque ácido.

#### 2.4.5 Separação magnética

Uma das formas de modificar a composição química e a relação entre os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) do basalto é por meio de separação magnética. Este método consiste na separação de minerais com base na ação de um campo magnético (através de um ímã) sob partículas com diferentes susceptibilidades magnéticas [78].

Conforme abordado no tópico 1.2.2, o basalto contém, na sua composição, ferro nos dois estados de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e diferentes fases cristalinas formadas que contém estes cátions. Dessa forma, o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  está presente nas olivinas, piroxênios, ilmenita, mica e anfibólios, enquanto o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  está presente, em fases como a magnetita e a hematita. Quanto maior o teor de ferro em um mineral, maior será a sua susceptibilidade magnética. Geralmente, minerais que possuem a presença simultânea de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam propriedades ferromagnéticas (forte aumento na indução com a força de um campo magnético aplicado), enquanto que, minerais que possuem apenas a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  tendem a ser paramagnéticos, isto é, apresentam aumento modesto na indução com a força de um campo magnético aplicado [18,78].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, serão apresentados e descritos os materiais, as técnicas de caracterização e os parâmetros adotados para as análises empregadas na parte experimental deste trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS

- Rocha basáltica proveniente da Formação Serra Geral, moída em moinho de discos (Disk Mill-200, Astecma) para a obtenção de um pó com tamanho máximo de partícula de 44  $\mu\text{m}$  (100% passante na peneira de malha 325 mesh).
- Hematita, óxido de ferro II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em pó, com tamanho máximo de partícula de 44  $\mu\text{m}$  (100% passante na peneira de malha 325 mesh) fornecida pela empresa Colorminas.

#### 3.2 MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas. Na Etapa 1, as composições com variações no teor de ferro foram preparadas e caracterizadas. Já na Etapa 2, foram realizadas a síntese e a caracterização dos vitrocerâmicos.

##### 3.2.1 Preparo e caracterização das composições (Etapa 1)

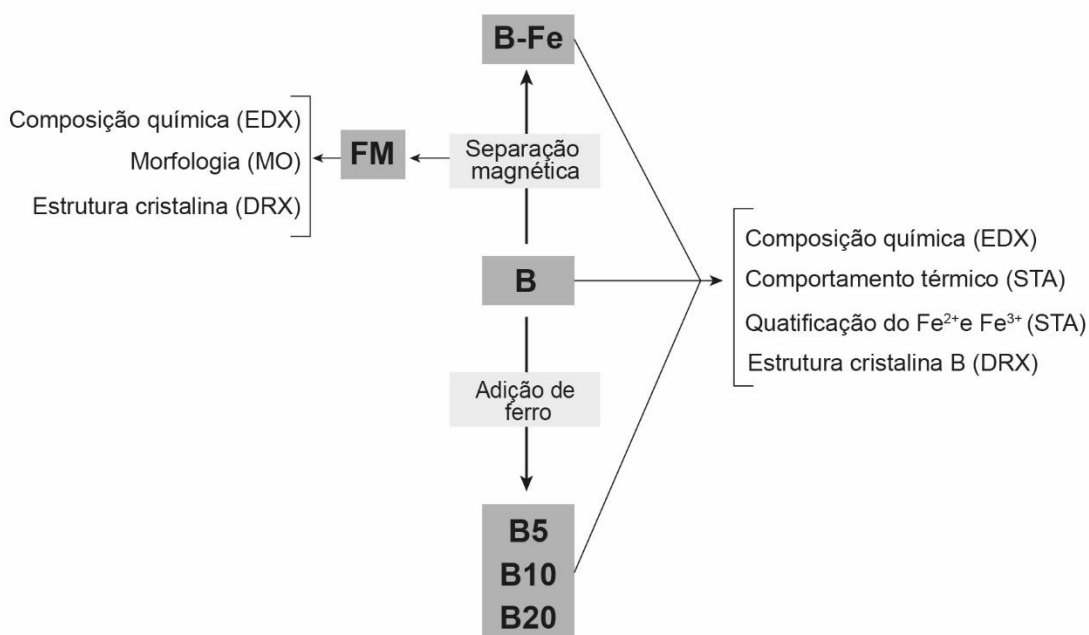
A Tabela 1 apresenta a identificação adotada para as composições.

Tabela 1 - Identificação adotada para as composições e a FM removida

Código	Amostra
B	Basalto
B-Fe	Basalto com extração de ferro
B5	Basalto com adição de 5% <i>m.</i> de óxido de ferro
B10	Basalto com adição de 10% <i>m.</i> de óxido de ferro
B20	Basalto com adição de 20% <i>m.</i> de óxido de ferro
FM	Fração magnética removida

O fluxograma da Figura 16 apresenta os passos realizados na primeira etapa do estudo. O basalto (B) foi caracterizado em relação à composição química (EDX), ao comportamento térmico (STA) e à estrutura (DRX). A partir do basalto, novas composições foram preparadas, a saber: uma com a remoção de ferro (B-Fe) e outras 3 com a adição de diferentes teores de ferro na rocha (B5, B10 e B20). As composições foram caracterizadas da mesma forma que o basalto.

Figura 16 - Fluxograma da primeira etapa



### 3.2.1.1 Separação magnética

A remoção do ferro da composição da rocha foi realizada por meio da separação magnética [78]. Para isso, uma suspensão de pó de rocha em água (200 g de pó para 600 ml de água) foi preparada. Um ímã de neodímio foi imerso nesta suspensão para retirar as partículas magnéticas presentes na rocha. O processo de imersão do ímã e remoção de partículas foi repetido até que o ímã não atraísse mais partículas. A fração magnética (FM) removida pelo ímã, bem como a suspensão aquosa de rocha restante (B-Fe), foram secas em estufa (TE-394/2, Tecnal), a 110°C durante 24 horas. A FM foi caracterizada em relação à composição química (EDX), à morfologia (MO) e à estrutura cristalina (DRX).

### 3.2.1.2 Adição de ferro

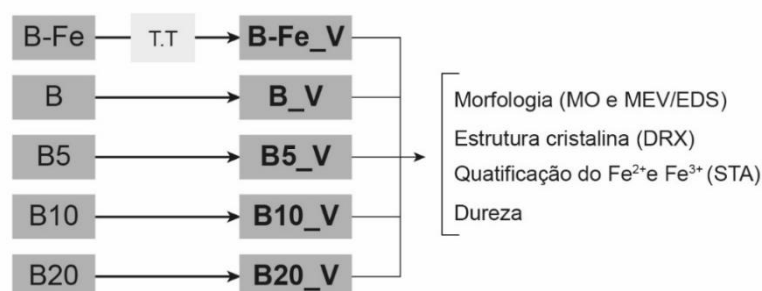
A adição do ferro foi realizada acrescentando-se óxido de ferro III,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hematita, ao pó

de rocha basáltica. Três composições foram preparadas com teores de ferro de 5, 10 e 20% em massa. O cálculo para a adição de ferro foi feito sobre o valor de ferro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ ) presente na composição original da rocha. Para preparar as composições, as matérias-primas foram pesadas em uma balança analítica (AUW220D, Shimadzu) e homogeneizadas em moinho de bolas, com esferas de alumina (moinho para jarros da marca Marconi e jarro da marca NGK) por 30 minutos.

### 3.2.2 Síntese e caracterização dos vitrocerâmicos (Etapa 2)

Na segunda etapa, foi realizada a síntese e caracterização dos vitrocerâmicos. O fluxograma da Figura 17 ilustra o processo realizado. A nomenclatura adotada para os vitrocerâmicos foi a mesma das composições seguidas do caractere “\_V” ao final.

Figura 17 - Fluxograma da segunda etapa



Todas as composições preparadas na etapa 1 foram fundidas em cadinhos de zircônia-alumina-sílica (ZAS). O ciclo de tratamento térmico petrúrgico aplicado para a produção dos vitrocerâmicos seguiu a seguinte ordem:

- Aquecimento da temperatura ambiente até 1500 °C a 10 °C/min.
- Patamar de 1 hora em 1500 °C.
- Resfriamento de 1500 a 950°C a 10 °C/min.
- Patamar de 3 horas em 950 °C.
- Resfriamento de 950 °C até a temperatura ambiente no interior do forno.

As temperaturas foram determinadas após a avaliação do comportamento térmico das amostras por análise térmica. Já os tempos de tratamento térmico, foram utilizados conforme descrito na literatura pelos trabalhos de Matovic, Boskovic e Logar [55] e Cocic *et al.* [54] que utilizaram o basalto como matéria-prima para a produção de vitrocerâmicos a partir da fusão da rocha e posterior cristalização no resfriamento.

Os vitrocerâmicos produzidos foram caracterizados em relação à morfologia, por MO e

MEV/EDS, e à estrutura cristalina, por DRX. Além disso, foi realizada a quantificação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  dos vitrocerâmicos, por análise térmica. Por fim, foram realizadas medidas de dureza.

### 3.2.3 Técnicas de caracterização

#### 3.2.3.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A análise de EDX foi utilizada para determinar tanto a composição química das matérias-primas, como das composições obtidas pela extração e adição de ferro. Na técnica de EDX, um feixe de raios X gerado por uma fonte é direcionado contra a amostra. Quando o feixe interage com os átomos presentes na amostra, estes geram raios X característicos conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem comprimento de onda e energia específicos, característicos de cada elemento. Com isso, uma análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X emitidos. Como a intensidade dos raios X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível, pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento [79].

Para a análise de EDX quantitativa, construiu-se uma curva de calibração a partir de 5 rochas ígneas, com diferentes percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As análises foram realizadas no material em pó (< 44  $\mu\text{m}$ ), previamente seco (110 °C por 2 h), em porta amostra com filme de *mylar*. Foi utilizado um colimador de 5 mm e as análises foram feitas em vácuo. Os ensaios foram realizados em um espectrômetro de raios, modelo X EDX-7000, da Shimadzu, a temperatura ambiente no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC).

#### 3.2.3.2 Análise térmica simultânea (STA)

A técnica de STA foi utilizada para a avaliação das propriedades térmicas do basalto e das composições propostas, com extração e adição de ferro. Uma análise de STA se refere à aplicação simultânea das técnicas de DSC e TG. Na análise de DSC, é possível medir propriedades físicas primárias dos materiais em função da temperatura ou em função do tempo, em uma temperatura constante. Já em uma análise de TG, é medida a variação da massa de uma amostra em função da programação estabelecida de tempo e/ou temperatura [80].

Os ensaios foram realizados em um STA 449 F3 Jupiter, Netzsch. Utilizou-se cadinho de platina no qual, aproximadamente, 50 mg da amostra em pó foram avaliadas na faixa de temperatura entre 25 a 1400 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera

oxidante (ar sintético, 80% de N<sub>2</sub> e 20% de O<sub>2</sub>). A taxa de resfriamento utilizada foi de 20 °C/min até a temperatura de 600°C e posteriormente a amostra resfriou naturalmente no interior do forno.

Para a avaliação da T<sub>g</sub>, um ensaio com 3 ciclos seguidos de aquecimento e resfriamento foi realizado para a composição basáltica. As mesmas condições citadas acima foram utilizadas para este ensaio. Os ensaios foram realizados conforme a norma DIN 51 006 [81], no Laboratório Thomas Netzsch de Análise Térmica I no IMC.

### 3.2.3.3 Quantificação do Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> por STA

O método desenvolvido por Zorzi *et al.* [71] foi utilizado para quantificar o teor de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> das composições utilizadas para a produção dos vitrocerâmicos. Este método consiste em aquecer a amostra a uma temperatura elevada e, a uma temperatura constante, trocar o gás de purga da análise de inerte para oxidante. Assim, o teor de Fe<sup>2+</sup>, na forma de FeO, é determinado a partir do aumento da massa da amostra devido ao processo de oxidação. A Equação (1) apresenta a reação do processo de oxidação do FeO para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



O aumento de massa esperado por mol de FeO é  $\Delta m = M_o/2$ , onde  $M_o$  é a massa molar de oxigênio atômico. O percentual em massa de FeO equivalente, presente na amostra (FeO%*m.*), dado em termos do aumento percentual da massa após a oxidação, é descrito pela Equação (2).

$$\text{FeO}\%m. = \frac{2M_{\text{FeO}}}{M_o} \Delta m\% \quad \text{Equação (2)}$$

Nesta equação,  $\Delta m$  é o aumento percentual de massa observado durante a análise termogravimétrica (TG), mudando o gás de purga do nitrogênio para o ar sintético.  $\Delta m$  é calculado em relação à massa da amostra imediatamente antes da oxidação iniciar. Com o conteúdo de FeO determinado pela análise de TG, após o aumento da massa da amostra devido à oxidação, o conteúdo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser obtido pela Equação (3).

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\%m. = \text{Fe}_2\text{O}_3\%m. (\text{FRX}) - \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{FeO}}} \text{FeO}\%m. \quad \text{Equação (3)}$$

Onde,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ (FRX) é o conteúdo total de ferro da amostra, determinado pela análise de FRX.

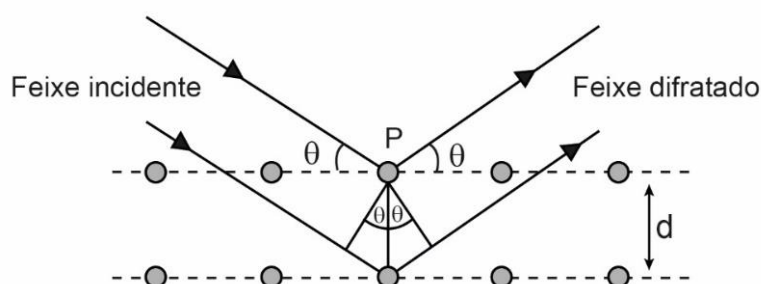
#### 3.2.3.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica DRX foi utilizada para a identificação da presença e tipo das fases cristalinas nas amostras. Na técnica de DRX, raios X são gerados em uma fonte pela aceleração de elétrons, provenientes de um filamento de tungstênio, contra um alvo de cobre. A desaceleração dos elétrons durante a colisão contra o alvo gera a emissão de radiação eletromagnética na faixa dos raios X. Uma vez que os raios X gerados entram em contato com a amostra, os elétrons emitem radiação eletromagnética em um processo conhecido como espalhamento. Estas ondas eletromagnéticas quando espalhadas sofrem interferência construtivas e destrutivas. A condição para que a radiação espalhada por uma amostra cristalina exiba um pico de difração é descrita pela Lei de Bragg (Equação (4)) [82].

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Equação (4)}$$

Na qual  $n$  corresponde a um múltiplo inteiro do nº de onda,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração (Figura 18).

Figura 18 - Condição para um pico de difração segundo a Lei de Bragg (Adaptado de [82])



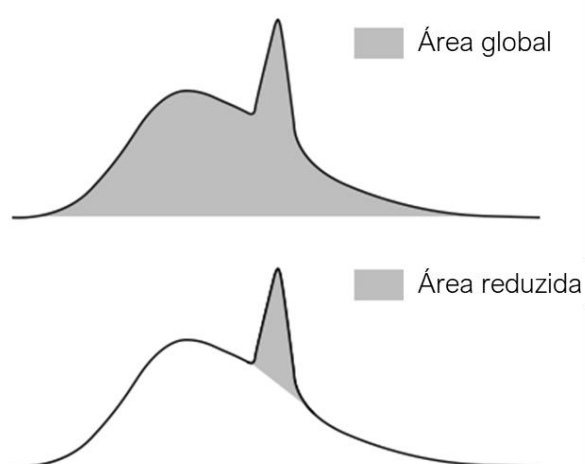
As amostras em pó foram avaliadas em um difratômetro de raios X Bruker D8 Advance. Os parâmetros empregados para a análise foram: radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), a 40 kV e 30 mA, varredura  $10 < 2\theta < 100^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 4 s. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente no IMC. A identificação das fases cristalinas bem como o cálculo do índice de cristalinidade (IC) foram realizados com o auxílio do programa computacional DIFFRAC.EVA versão 4.0, da Bruker. O índice de cristalinidade foi calculado a partir das Equações 5 e 6.

$$\%fase\ amorfa = \frac{\text{área global} - \text{área reduzida}}{\text{área global}} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

$$IC = 100 - \%fase\ amorfa \quad \text{Equação (6)}$$

A Figura 19 ilustra as áreas global e reduzida utilizadas para o cálculo do IC.

Figura 19 - Área global e reduzida para o cálculo do IC (Adaptado de [83])



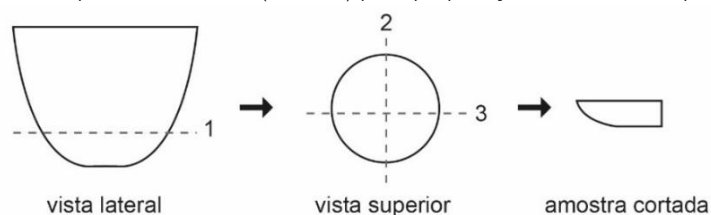
### 3.2.3.5 Microscopia óptica (MO)

A MO foi utilizada para verificar o tipo de microestrutura formada após o tratamento térmico aplicado nas composições propostas. A MO é amplamente utilizada para a avaliação morfológica dos materiais, bem como para avaliar a presença, distribuição e tamanho de defeitos tais como, poros, bolhas ou trincas. Um estereomicroscópio (OPZT, Opticam) foi utilizado para a avaliação da fração magnética (FM) extraída da rocha, a qual foi colocada úmida entre duas lâminas de vidro. O estereomicroscópio também foi utilizado para a avaliação da superfície das amostras após o tratamento térmico.

Também foram obtidas imagens por MO das amostras utilizando um microscópio de luz refletida AxioVision MAT1, da marca Zeiss com capacidade de aumento de 50 a 1500x, com luz polarizada, contraste de interferência diferencial (DIC, Nomarski) e campo escuro (BF). As amostras foram cortadas (Figura 20) em uma cortadeira Techcut 5, Allied High Tech Products, com disco adiantado, Allied 6" x .020" x 0,5", com velocidade de corte de 4000 rpm, avanço de corte de 1,25 mm/min e utilização de um fluido refrigerante.



Figura 20 - Sequência de cortes (1, 2 e 3) para preparação das amostras para MO



As amostras cortadas foram secas em estufa TE-394/2, da Tecnal, a 110 °C durante 24 horas e, posteriormente, embutidas em resina poliéster. Após embutidas, as amostras foram lixadas e polidas em uma politriz Tregamin 20, Struers, com lixas de granulometria 220, 500, 1200 e 4000, seguidas por polimento com partículas de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  em suspensão.

### 3.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A técnica de MEV, associada à técnica de EDS, foram utilizadas para avaliar mais detalhadamente a microestrutura dos vitrocerâmicos produzidos. Pela técnica de EDS é possível determinar quais elementos químicos compõem a amostra. A análise pode ser feita na forma de mapas de composição química ou pontualmente. A técnica de MEV/EDS foi utilizada para avaliação morfológica dos vitrocerâmicos.

As mesmas amostras utilizadas para a MO foram avaliadas por MEV/EDS. Para isso, uma fina camada de carbono foi depositada na superfície para torná-las condutoras (evaporadora Denton Vacuum Desk). As imagens foram obtidas em um MEV com emissão de campo, Mira 3 LM da Tescan (FEG-MEV), do LCMic da UCS, operando a 15 kV, com EDS acoplado. As amostras foram avaliadas no modo de imagem de elétrons secundários (SE). Com a técnica de EDS, foram feitas análises de composição química pontual e mapas de composição química.

### 3.2.3.7 Dureza

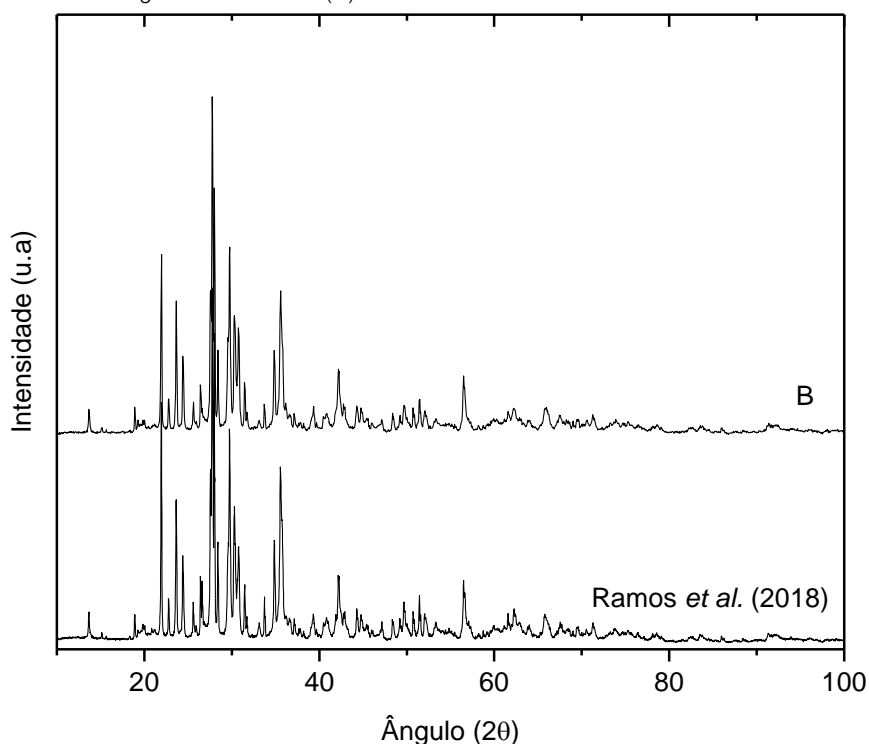
A dureza dos materiais vitrocerâmicos está diretamente relacionada com o tipo e a quantidade de fases cristalinas presentes na estrutura. Desta forma, medidas de dureza foram realizadas para as amostras após o tratamento térmico. Para isso, foi utilizado um microdurômetro Shimadzu HMV-G, com ponteira Vickers. A superfície das amostras foi polida, conforme descrito no tópico 3.2.1.5. A força aplicada foi de 980,7 mN durante 10 segundos. Os valores de dureza correspondem à média de 5 medidas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA BASÁLTICA

Através da análise de DRX, foi possível verificar quais as fases presentes na rocha basáltica. O difratograma de raios X da rocha utilizada neste estudo (B), foi comparado com o difratograma de uma rocha basáltica também proveniente da FSG, identificada por Ramos *et al.* [84]. A Figura 21 apresenta os difratogramas destas duas rochas. É possível verificar a semelhança entre elas, que apresentam picos nas mesmas posições e intensidades. Dessa forma, para o basalto utilizado neste trabalho foram consideradas as fases cristalinas, bem como a quantidade de cada uma delas, como sendo as mesmas do basalto da referência<sup>2</sup>.

Figura 21 – Difratograma do basalto (B) utilizado neste trabalho e do basalto da referência [84]



A Tabela 2 apresenta as fases cristalinas e a quantidade percentual em massa (%m.) de cada uma delas [84], bem como a fórmula química e o tipo de magnetismo que cada fase apresenta. As fases magnéticas presentes no basalto são a hematita e a magnetita que, juntas, totalizam 2,3 %m. da composição. A augita totaliza 31 %m. da composição e é uma fase

---

<sup>2</sup> Para verificar a identificação de fases consultar a bibliografia [84].

paramagnética, isto é, apresenta comportamento magnético no qual um aumento modesto na indução ocorre mediante aplicação de um campo magnético [18].

Tabela 2 - Fases cristalinas presentes no basalto [84–86]

Fase	%m. na rocha	Fórmula Química	Tipo de magnetismo
Labradorita	51	(Ca, Na)(Al, Si) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Não magnético
Augita	31	(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Paramagnético
Hematita	1,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Levemente Magnético
Magnetita	2	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fortemente magnético
Goethita	<1	FeO(OH)	Não magnético
Quartzo	1	SiO <sub>2</sub>	Não magnético
Pigeonita	12	Ca <sub>0,25</sub> (Mg, Fe) <sub>1,75</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Não magnético
Cristobalita	1,3	SiO <sub>2</sub>	Não magnético

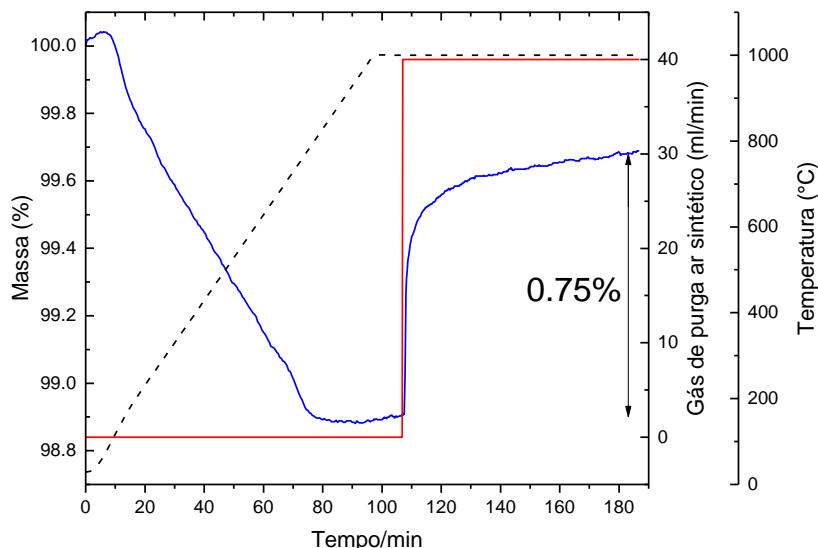
A Tabela 3 apresenta os resultados da composição química obtida por EDX da amostra B. Os elementos não totalizam 100%<sub>m.</sub>, pois foi utilizada uma curva de calibração e somente os elementos selecionados foram detectados. A análise revelou que o percentual de SiO<sub>2</sub> da rocha basáltica da FSG foi de 49,1% e o percentual de ferro, na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi de 15,3 %<sub>m.</sub>

Tabela 3 - Composição química em percentual (%) da amostra B. O número entre parênteses corresponde a incerteza estimada no último dígito

Óxido	B
SiO <sub>2</sub>	49,1 (2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2 (2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3 (1)
CaO	10 (1)
TiO <sub>2</sub>	1,1 (1)
MgO	4,9 (4)
MnO	0,15 (1)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13 (1)
Na <sub>2</sub> O	2,2 (4)
K <sub>2</sub> O	0,7 (1)
Total	96,8

Devido à influência do Fe, na cristalização de fases, nos dois estados de oxidação, a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO da rocha foi obtida pelo método de análise térmica, descrito no tópico 3.2.1.3. A Figura 22 apresenta o resultado da análise térmica para a composição B, no qual foi observado um aumento de massa da amostra de 0,75%.

Figura 22 - Gráfico obtido pela análise térmica para a quantificação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da composição B. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C



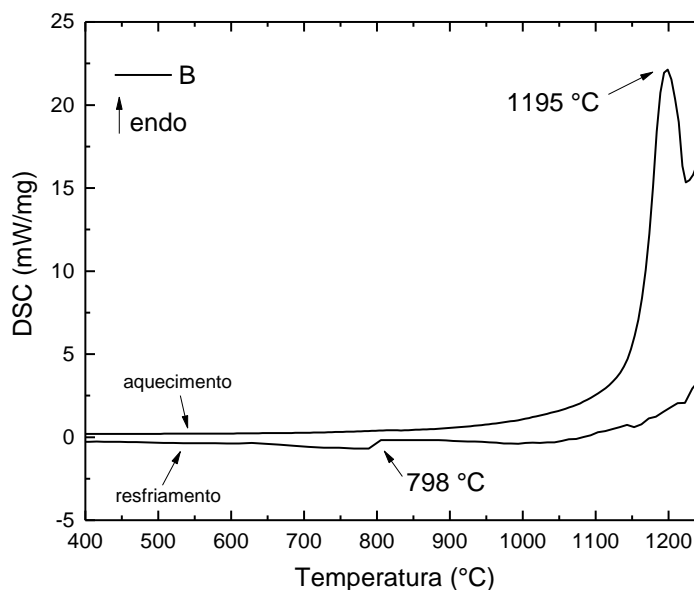
A partir do ganho de massa pela oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  das amostras, foi possível calcular a quantidade de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . A Tabela 4 apresenta os valores de  $\text{Fe}^{3+}$ , na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Fe}^{2+}$ , na forma de  $\text{FeO}$  bem como, o valor da razão entre eles. O valor de 1,17 para a razão entre os óxidos foi muito similar ao valor calculado no trabalho de Zorzi *et al.* [71] para uma rocha basáltica da FSG. Verificou-se também, que a composição original da rocha basáltica possui mais íons  $\text{Fe}^{3+}$  do que íons  $\text{Fe}^{2+}$ , com valores de 7,86 e 6,74 %, respectivamente.

Tabela 4 – Percentual em massa (%m.) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  experimental para a composição B

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$
B	7,86	6,74	1,17

Em relação ao comportamento térmico, a Figura 23 apresenta o resultado da análise de DSC da composição B. A análise evidenciou, na curva de aquecimento, um evento endotérmico, com temperatura de pico de 1195 °C, que foi associado com a fusão das fases cristalinas [87]. Na curva de resfriamento, observou-se um evento na temperatura de 798 °C, caracterizado por uma mudança na linha base. Tal evento pode estar associado à transição vítrea da amostra. Com o resfriamento, nenhum evento térmico foi observado, entretanto, estudos prévios para a mesma rocha basáltica identificaram um pico exotérmico de cristalização, na temperatura próxima aos 1015 °C [88].

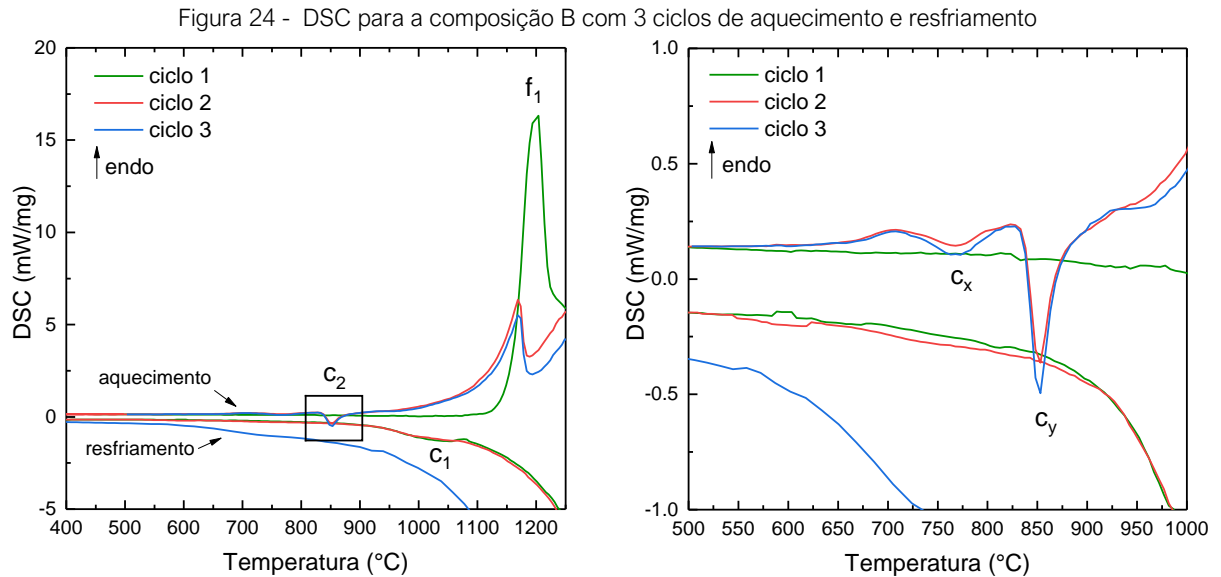
Figura 23 - DSC da composição B



Para verificar detalhadamente o evento observado em 798 °C, uma mesma amostra foi submetida a 3 ciclos de aquecimento e resfriamento no forno do DSC (Figura 24). Os resultados revelaram que no primeiro ciclo de aquecimento, curva verde, a amostra fundiu ( $f_1$ ) na temperatura de 1195 °C e, no resfriamento, foi observado um pequeno pico exotérmico sugerindo que o vidro cristalizou parcialmente ( $c_1$ ) próximo a 1000 °C. Entretanto, parte da amostra permaneceu amorfa e cristalizou com seu reaquecimento ( $c_2$ ), curva vermelha. A ampliação à direita na Figura 23, apresenta os picos exotérmicos de cristalização ( $c_x$  e  $c_y$ ), nas temperaturas de 765 e 850 °C, respectivamente. Estes dois eventos de cristalização foram identificados em trabalhos prévios para amostras de fritas de basalto da FSG [89]. A ocorrência de cristalização com o reaquecimento da amostra evidenciou que, após o resfriamento ocorreu a formação de vidro. Logo, se há fase vítrea na microestrutura do material, por definição, neste ensaio pode-se associar o evento observado a 798 °C à  $T_g$  da amostra no resfriamento. Alguns estudos [8,56,72,90] identificaram a  $T_g$  para vidros de basaltos, quando aquecidos, em temperaturas próximas dos 650°C. Entretanto, não foram localizados na literatura trabalhos que identificaram a temperatura de transição vítrea de vidros de basalto no resfriamento.

Além disso, outros eventos foram observados na curva de resfriamento para os ciclos 1 e 2, entre as temperaturas de 560 e 625 °C. Entretanto, será necessária uma investigação mais detalhada, uma vez que no ciclo 1 este evento é endotérmico e, no ciclo 2, exotérmico e se tratam de fenômenos que ocorrem em temperaturas inferiores aos demais eventos térmicos identificados, relativos à cristalização e à fusão. Uma possível explicação é que estes eventos ocorrem devido à mudança de fases, como é o caso do quartzo, por exemplo. Pode-se supor que, uma fração de quartzo cristalino residual não fundiu, na temperatura de fusão utilizada e, se

converteu de quartzo beta  $\rightarrow$  alfa no resfriamento – a  $T_m$  do quartzo é 1710 °C e a mudança de fase beta  $\rightarrow$  alfa ocorre a 573 °C [91]. Porém, não foi possível confirmar essa suposição.

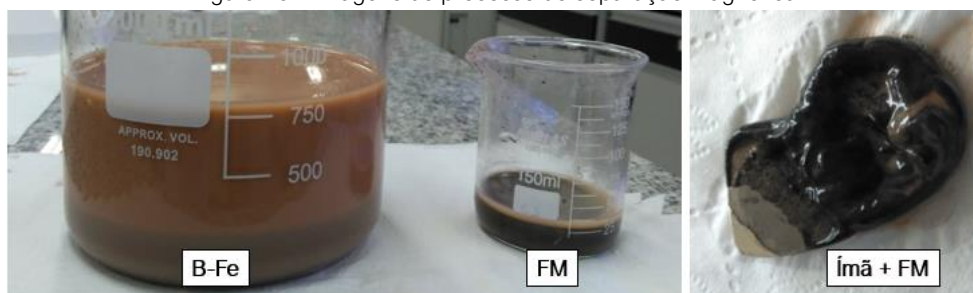


Verificou-se também que, a intensidade dos eventos endotérmicos de fusão foi reduzida para os ciclos 2 e 3. Isso pode ser uma indicação de que uma menor quantidade de fases cristalinas foi formada com o reaquecimento da amostra. Estes resultados reforçam a identificação da  $T_g$  e, também, revelam a capacidade de cristalização do vidro de composição basáltica da FSG, tanto no resfriamento, quanto no aquecimento da amostra.

#### 4.2 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA E CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO MAGNÉTICA

A Figura 25 apresenta as imagens da separação magnética realizada para extrair parcialmente o ferro da rocha basáltica. O béquer maior contém a suspensão basalto e água (B-Fe), da qual a fração magnética (FM) foi retirada e colocada no béquer menor. A imagem à direita apresenta o ímã com a FM ainda aderida na sua superfície.

Figura 25 – Imagens do processo de separação magnética



A Tabela 5 apresenta os resultados da composição química para as composições B, B-Fe e FM.

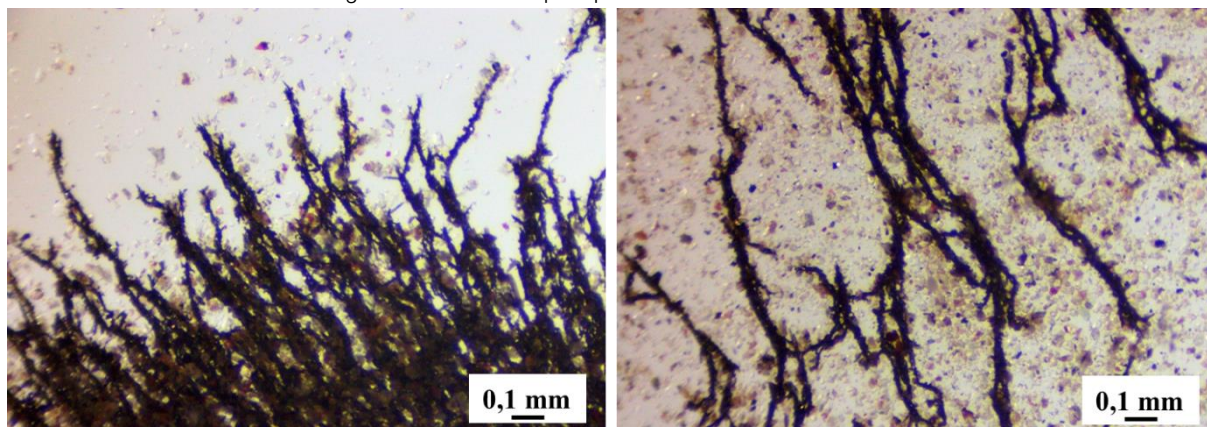
Tabela 5 - Composição química em percentual (%) das amostras B, B-Fe e FM. O número entre parênteses corresponde a incerteza estimada no último dígito

Óxido	B	B-Fe	FM
SiO <sub>2</sub>	49,1 (2)	46,5 (2)	30,9 (2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2 (2)	12,3 (1)	5,4 (1)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3 (1)	13,4 (1)	32,6 (1)
CaO	10 (1)	10,2 (1)	7,6 (1)
TiO <sub>2</sub>	1,1 (1)	0,5 (1)	6,8 (1)
MgO	4,9 (4)	4,9 (3)	4,8 (4)
MnO	0,15 (1)	0,14 (1)	0,3 (1)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13 (1)	0,12 (1)	0,1 (1)
Na <sub>2</sub> O	2,2 (4)	2,0 (1)	2,4 (5)
K <sub>2</sub> O	0,7 (1)	0,64 (1)	0,36 (1)
Total	96,8	90,7	91,26

Com os resultados apresentados na Tabela 5, foi constatado que pela separação magnética, foi possível retirar aproximadamente 2 %m. de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da composição inicial do basalto, o que corresponde a 13 %m. do ferro total. Como consequência deste tipo de separação, outros elementos como o SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> também foram separados. Isso ficou mais evidente no resultado da composição química da FM extraída, a qual apresentou principalmente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, bem como um teor relativamente alto de TiO<sub>2</sub>.

A FM retirada da rocha foi avaliada por microscopia óptica. A amostra úmida foi colocada sobre uma lâmina de vidro e um ímã foi posicionado ao lado da amostra com a intenção de orientar as partículas magnéticas. A Figura 26 apresenta as imagens obtidas.

Figura 26 – Microscopia óptica da FM retirada da rocha

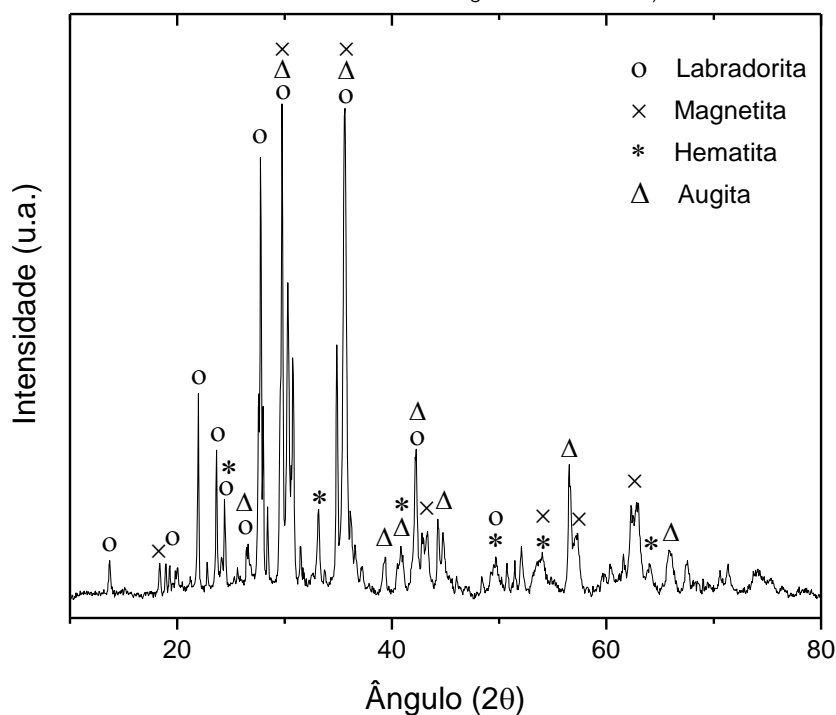


Foi possível verificar que a FM apresentou, basicamente, dois tipos de partículas, umas mais escuras e outras mais claras. As partículas mais escuras se orientaram com a aplicação do campo magnético e possivelmente sejam magnetita. A magnetita é um mineral ferrimagnético e está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. A sua fórmula química é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo dois íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e um íon  $\text{Fe}^{2+}$  [11]. Apresenta-se na forma maciça ou granular, com cristais tipicamente octaédricos e coloração preta, preta acinzentada ou marrom escuro [86].

Já as partículas mais claras, não apresentaram uma orientação tão bem definida como a das partículas mais escuras. Isso sugere que estas partículas possam ser compostas por hematita, que é uma fase cristalina composta por ferro e oxigênio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), levemente magnética e de coloração avermelhada [86]. Além disso, pode-se considerar que a separação magnética não retirou apenas as partículas magnéticas, mas sim uma combinação de várias fases. Para identificar de forma mais clara quais minerais compõem a FM, foi realizada a análise de DRX. A Figura 27 apresenta o difratograma obtido.

As principais fases cristalinas presentes na FM são: labradorita, magnetita, hematita e augita. Dessa forma, verificou-se que a separação magnética foi eficiente para retirar, não somente as partículas magnéticas de magnetita e hematita, mas, também, parte das partículas de augita, as quais apresentam comportamento paramagnético. No entanto, uma fração das partículas de labradorita, que não é um mineral magnético, também foi separada devido ao processo utilizado.

Figura 27 - Difratograma da FM com as fases identificadas (Faixas: labradorita PDF 83-1417, magnetita PDF 82-1533, hematita PDF 87-1165 e augita PDF 78-1391)





Também foi possível observar, no resultado da análise de EDX para a FM, que a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é de, aproximadamente, 33%. Conforme a Tabela 2, as duas fases magnéticas, magnetita e hematita, contém ferro e oxigênio na sua composição química. A augita, por sua vez, pode apresentar ferro na composição, mas apresenta silício e oxigênio também. Além disso, a presença de augita,  $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6)$ , pode justificar a quantidade de 6,8% de  $\text{TiO}_2$  observada na análise de EDX, uma vez que o titânio pode ocorrer como substituição isomórfica nesta fase. Por fim, a labradorita também possui silício e oxigênio na composição, o que pode justificar o valor observado de quase 31% para o  $\text{SiO}_2$  na análise de EDX.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES COM EXTRAÇÃO E ADIÇÃO DE FERRO

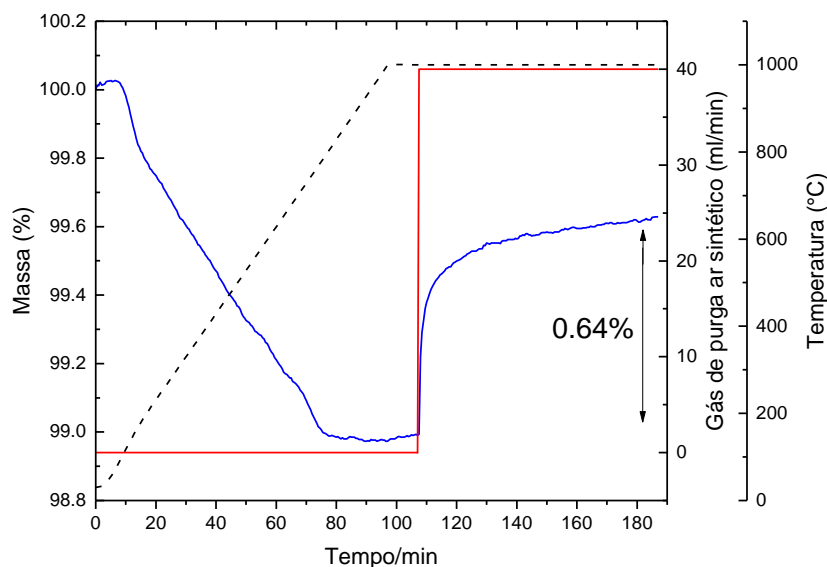
A Tabela 6 apresenta o resultado das análises de EDX para as composições B-Fe, B5, B10 e B20. O ferro nas quantidades de 5, 10 e 20% foi adicionado na composição original da rocha na forma de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A composição química da hematita, também foi obtida pela análise de EDX e apresentou 98% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O teor final de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das composições B-Fe, B5, B10 e B20 foi de 13,4, 16,2, 17,4 e 19 %, respectivamente.

Tabela 6 – Composição química percentual das amostras B-Fe, B5, B10 e B20. O número entre parênteses é a incerteza estimada no último dígito

Óxido	B-Fe	B5	B10	B20
$\text{SiO}_2$	46,5 (2)	46,5 (2)	45,4 (2)	47,4 (2)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,3 (1)	12,5 (2)	12,2 (1)	12,6 (2)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	13,4 (1)	16,2 (1)	17,4 (1)	19,0 (1)
$\text{CaO}$	10,2 (1)	9,5 (1)	9,5 (1)	9,5 (1)
$\text{TiO}_2$	0,5 (1)	1,0 (1)	1,0 (1)	1,1 (1)
$\text{MgO}$	4,9 (3)	4,5 (4)	4,8 (4)	5,0 (4)
$\text{MnO}$	0,14 (1)	0,15 (1)	0,15 (1)	0,15 (1)
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12 (1)	0,1 (1)	0,11 (1)	0,14 (1)
$\text{Na}_2\text{O}$	2,0 (1)	2,5 (4)	2,5 (4)	2,5 (4)
$\text{K}_2\text{O}$	0,64 (1)	0,7 (1)	0,7 (1)	0,70 (1)
<b>Total</b>	90,7	93,7	93,8	98,1

Assim como para a composição da rocha original, B, foi realizada a quantificação do ferro na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$  por análise térmica. A Figura 28 apresenta o gráfico para a composição B-Fe, no qual foi possível observar um aumento de massa da amostra de 0,64%.

Figura 28 - Gráficos obtidos pela análise térmica para a quantificação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da composição B-Fe. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul, representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C



A Tabela 7 apresenta os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$  bem como o valor da razão entre eles. Para as composições B5, B10 e B20, a razão foi obtida pelo cálculo teórico a partir do valor de  $\text{FeO}$  do estudo de Zorzi *et al.* [71], para a mesma composição basáltica da FSG. A hematita apresentou 100% do ferro na forma de  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse valor foi confirmado pela análise térmica.

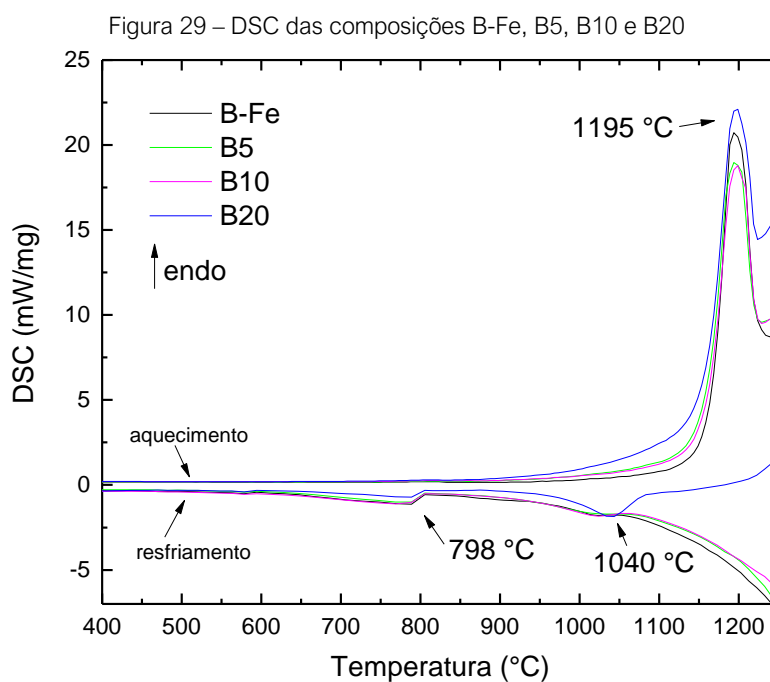
Tabela 7 – Percentual em massa (%m.) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  experimental para a composição B-Fe e calculado para as composições B5, B10 e B20

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$
B-Fe	6,98	5,75	1,21
B5	8,02	6,16	1,30
B10	8,64	6,12	1,41
B20	9,85	6,04	1,63

Os resultados evidenciaram que as composições apresentaram uma tendência em aumentar, quase proporcionalmente, a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com o aumento do teor de ferro. Tal comportamento já era esperado, uma vez que o ferro foi adicionado na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O valor de  $\text{FeO}$  se manteve praticamente constante para as amostras B5, B10 e B20, considerando o erro associado à técnica, de aproximadamente 10%, e o balanço de massa devido à adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para a composição B-Fe, o valor de  $\text{FeO}$  foi ligeiramente menor em função da retirada da FM que contém magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Conseqüentemente, a razão entre os óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$

aumentou com a adição de hematita.

Em relação ao comportamento térmico, a Figura 29 apresenta o resultado da análise de DSC das composições B-Fe, B5, B10 e B20. Foi possível verificar que todas apresentam, na curva de aquecimento, um evento endotérmico, com temperatura de pico de 1195 °C. Este evento foi relacionado com a fusão das fases cristalinas [87].

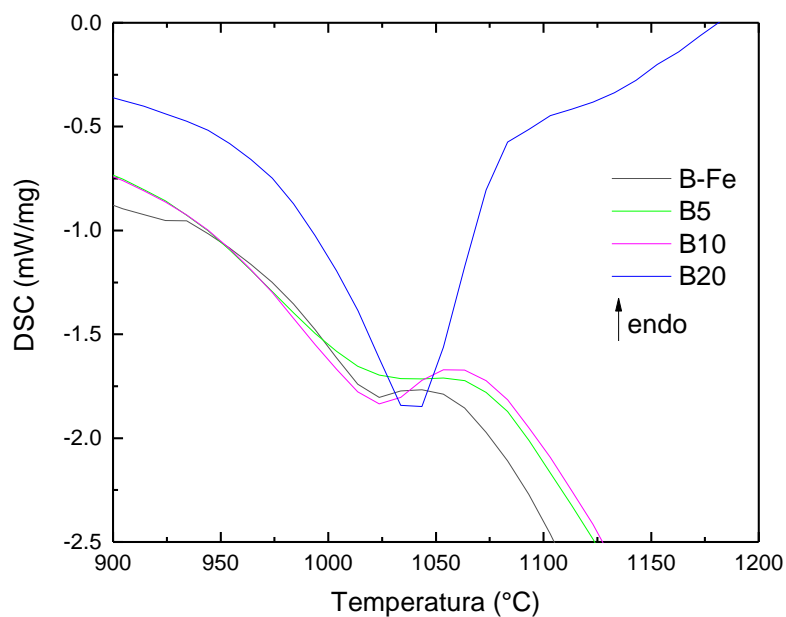


Na curva de resfriamento, também foi observado, para todas as amostras, um evento na temperatura de 798 °C, caracterizado por uma mudança na linha base. Tal evento foi associado à transição vítrea da amostra, assim como para a composição B. Além disso, todas as amostras apresentaram um evento exotérmico, com temperatura de pico próxima aos 1040 °C, que pode estar associado à cristalização de fases com o resfriamento [54,55].

Para verificar de forma mais clara o evento exotérmico observado a 1040 °C, a Figura 30 apresenta o gráfico ampliado. As curvas obtidas pelos ensaios de DSC revelaram que o evento exotérmico foi mais intenso para a composição B20, a qual contém o teor mais alto de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para as composições B-Fe, B5 e B10 não foram observadas diferenças significativas.

Este comportamento foi associado ao fato de que o ferro pode atuar tanto como modificador quanto formador de rede na estrutura do fundido, formando ligações entre os átomos, fenômeno que pode facilitar o processo de cristalização. Para as composições deste trabalho, o ferro foi adicionado na forma de hematita, que contém íons  $\text{Fe}^{3+}$  e, segundo a literatura [12,13], este íon atua como formador de rede. Assim, pode-se esperar que a composição que contém a maior quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  possui a maior tendência à cristalização.

Figura 30 - Ampliação do evento exotérmico a 1040 °C da curva de DSC no resfriamento das composições B-Fe, B5, B10 e B20



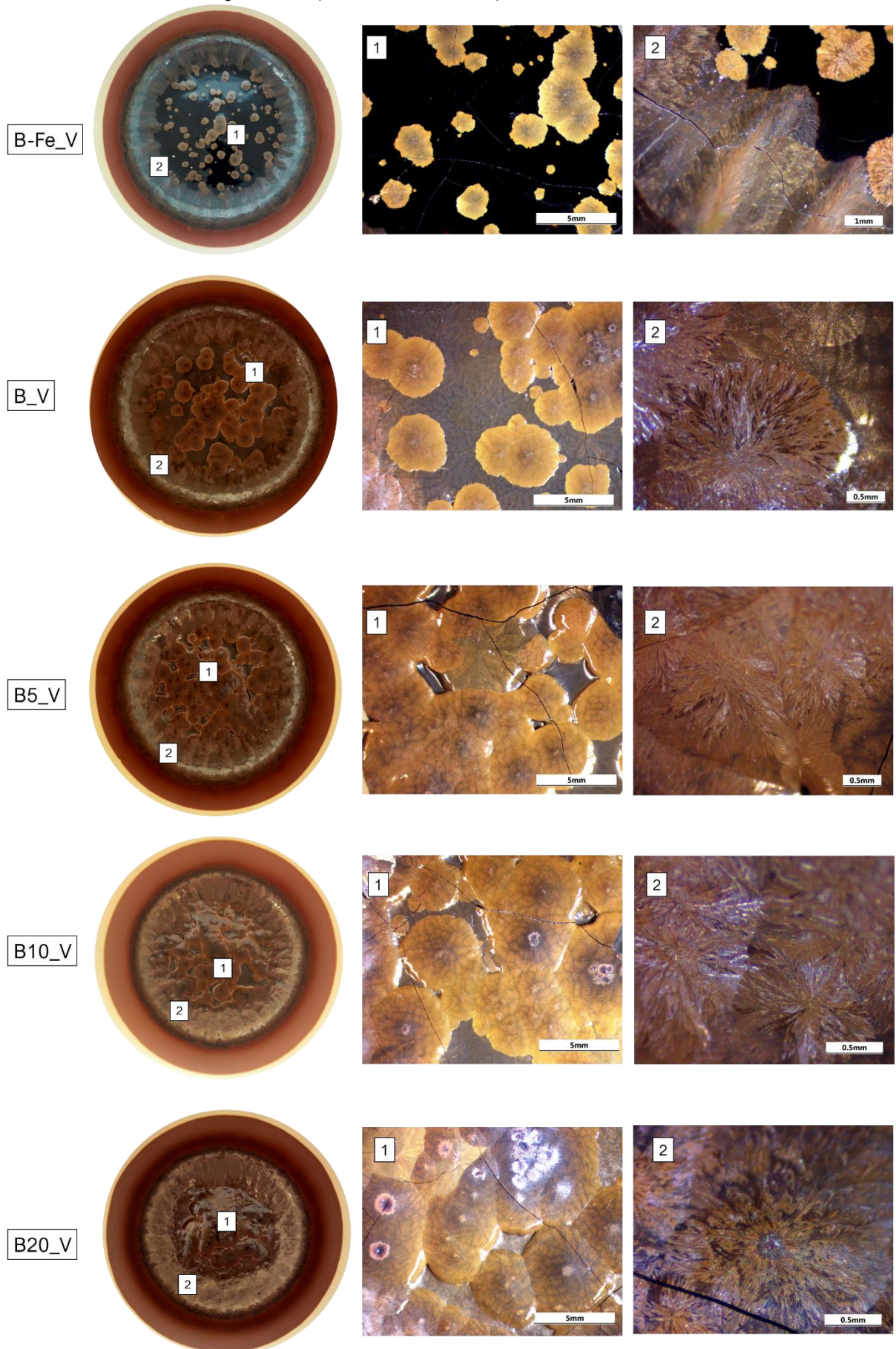
#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VITROCERÂMICOS

##### 4.4.1 Cristalização superficial

Após a caracterização das composições, foi possível propor e realizar o tratamento térmico para cristalização, conforme abordado no tópico 3.2.3. A Figura 31 apresenta imagens das superfícies das amostras após o tratamento térmico. As imagens circulares à esquerda são fotografias obtidas da vista superior dos cadinhos e, as imagens à direita, são ampliações dos pontos identificados nessas fotografias. As ampliações foram obtidas com o estereomicroscópio. Pelas imagens foi possível observar que a variação no teor de ferro teve influência na cristalização superficial das amostras.

A história térmica de resfriamento de um silicato fundido ou de aquecimento do próprio vidro originado irá determinar a forma como o cristal irá crescer [92]. Para o vitrocerâmico obtido a partir da composição da qual o ferro foi retirado, B-Fe\_V, observou-se a formação de pequenos cristais amarelados sobre a superfície preta do vidro (ampliação no ponto 1). Estes cristais apresentaram forma predominantemente esférica e tamanhos variados. Já nas bordas da amostra (ampliação no ponto 2), a cristalização se originou da parede do cadinho em direção ao centro.

Figura 31 - Superfície das amostras após o tratamento térmico



Para o vitrocerâmico B\_V, observou-se também a formação de cristais amarelados no centro da amostra, porém maiores do que aqueles que se formaram na amostra B-Fe\_V. Além disso, novas estruturas foram observadas no centro de alguns desses cristais. Verificou-se também que o vidro formado não foi tão escuro quanto da amostra B-Fe\_V. Já nas bordas da amostra (ampliação no ponto 2), a cristalização procedeu da mesma forma que a amostra B-Fe\_V.

Para os vitrocerâmicos obtidos a partir das composições com adição de 5 e 10% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B5\_V e B10\_V, respectivamente, observou-se a formação de cristais amarelados no centro da amostra como para a amostra B\_V, porém estes coalesceram e cobriram a maior parte da superfície. Além disso, o vidro também não se apresentou tão escuro quanto da amostra B-Fe\_V. A cristalização nas bordas, procedeu da mesma forma que para as amostras anteriores.

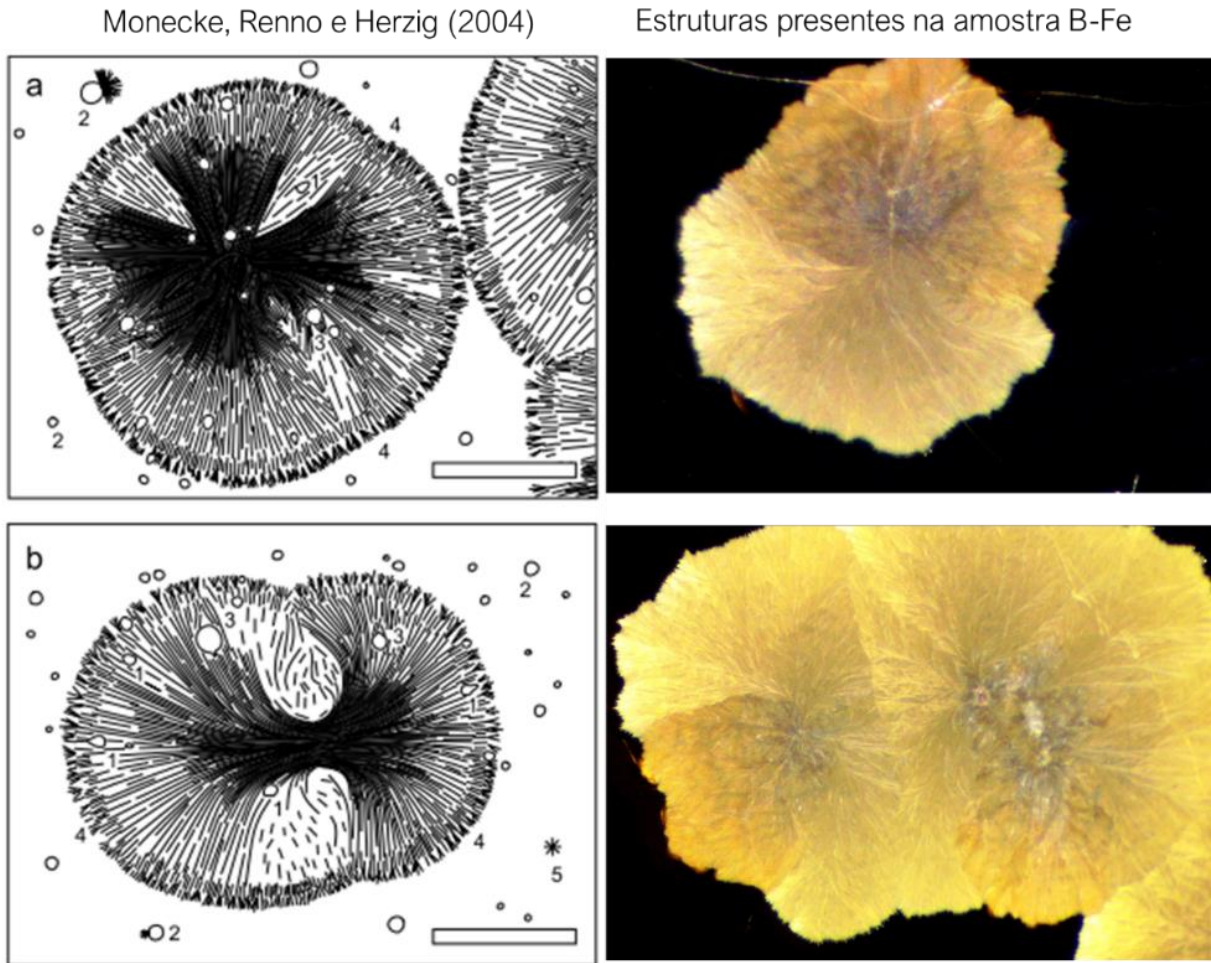
Já para o vitrocerâmico obtido a partir da composição com adição de 20% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B20\_V, observou-se uma cristalização mais intensa na superfície, de tal forma que não foi possível observar o vidro. As estruturas dos cristais praticamente não apresentaram mais forma esférica e novas estruturas foram observadas no centro desses cristais. A tendência de cristalização no centro e nas bordas foi semelhante às demais.

Segundo Lofgren [92], a maioria dos fundidos de silicatos tem faixas de viscosidade que facilitam o crescimento de esferulitos. Os esferulitos são aglomerados de cristais que irradiam confocalmente de um ponto em comum, e se assemelham a feixes de trigo amarrado no centro. A variação morfológica do feixe para um esferulito, a transição das condições de crescimento do esferulito para uma única dendrita, e depois, para o cristal poliédrico, é bem explicada por uma teoria de crescimento de esferulitos, desenvolvida e experimentalmente verificada para polímeros. A presença de esferulitos ou dendritas na matriz cristalina ou vítrea, indica que um determinado silicato fundido ou um vidro, existiu nas condições físicas que, para uma composição particular, é adequada para o crescimento destas formas cristalinas fibrosas.

Monecke, Renno e Herzig [93], verificaram que os esferulitos presentes em uma lava basáltica, proveniente da dorsal do Pacífico-Antártica, são compostos principalmente de clinopiroxênio e ocorrem como corpos esféricos isolados dispersos na matriz vítrea, na forma de trilhas, ou coalescem uns com os outros. A forma esférica é tipicamente perdida quando dois ou mais esferulitos estão em contato. Os esferulitos de clinopiroxênio variam entre 0,5 a 3,5 mm de diâmetro. Com base nas observações texturais, o estudo propõe que os esferulitos em lava podem se formar a partir de fundidos viscoelásticos superesfriados acima da temperatura de transição vítrea. A Figura 32 apresenta uma comparação entre um modelo teórico textural de esferulitos, proposto no trabalho de Monecke, Renno e Herzig, com as estruturas formadas na amostra B-Fe\_V.



Figura 32 - Comparação entre o modelo teórico textural de esferulitos do trabalho de Monecke, Renno e Herzig, à esquerda, com as estruturas formadas na amostra de B-Fe\_V, à direita



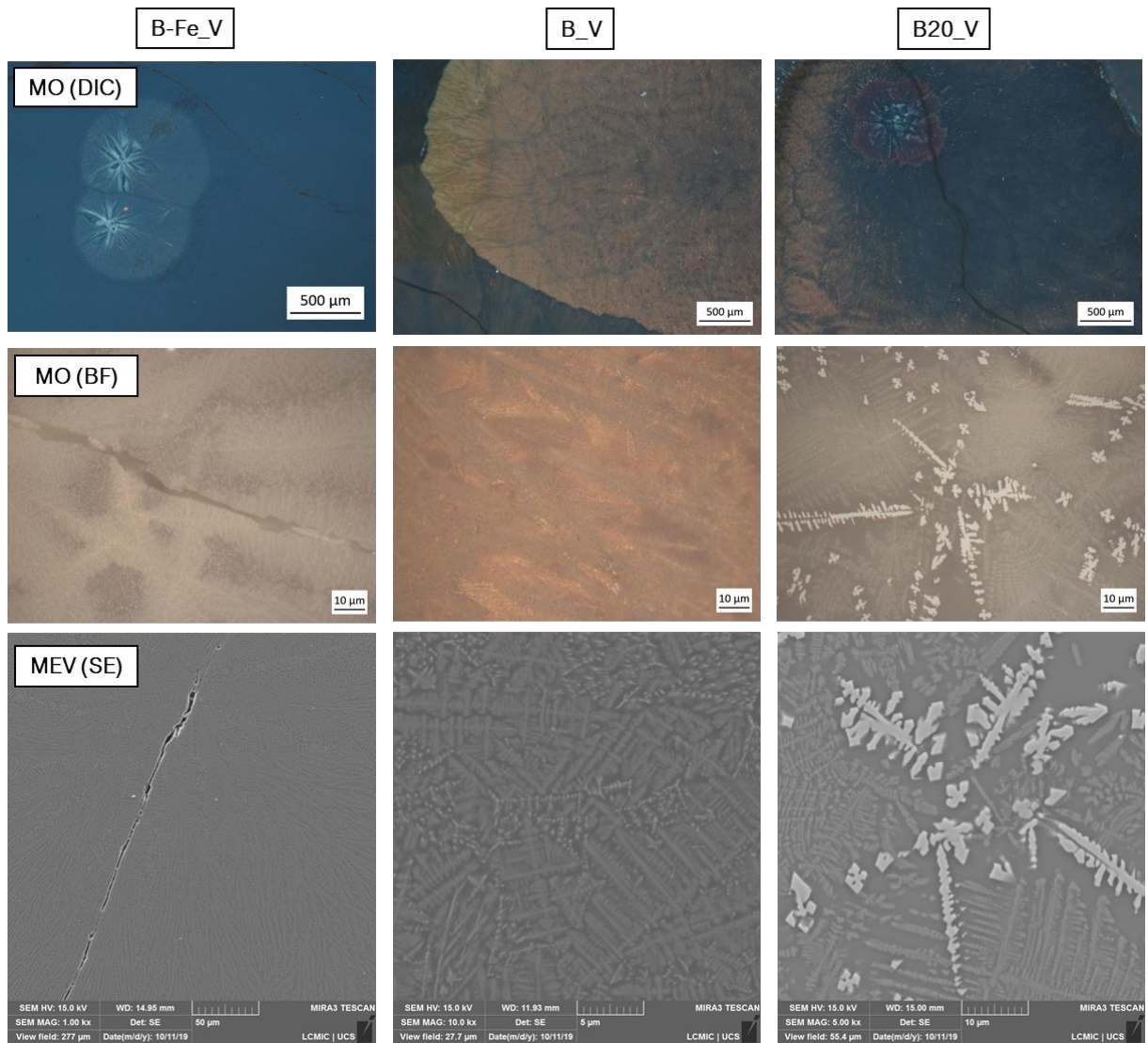
A Figura 33 apresenta uma avaliação mais detalhada, por MO e MEV, das estruturas esferulíticas observadas na superfície das amostras – para esta avaliação foram escolhidas as amostras B-Fe\_V, B\_V e B20\_V. Verificou-se, pela MO no modo de contraste por interferência diferencial (DIC), que para os esferulitos avaliados, ocorreu uma tendência de aumentar de tamanho, com o aumento no teor de ferro da composição. Dessa forma, os esferulitos da amostra B20\_V são maiores que os da amostra B\_V que, por sua vez, são maiores que os da amostra B-Fe\_V. Tal tendência também foi observada em maior escala nas imagens da Figura 31. Quando observadas por MO no modo a campo escuro (BF) (segunda série de imagens da Figura 33), os esferulitos das três amostras apresentaram estruturas dendríticas semelhantes e que provavelmente sejam cristais do grupo dos piroxênios. Para a amostra B20\_V uma formação cristalina diferente (parte mais claras da imagem) foi observada.

Segundo a literatura [94,95], as estruturas dendríticas são formadas em rochas básicas por minerais da série piroxênio. O termo piroxênio é utilizado para designar o grupo dos inossilicatos que contém 24 minerais pertencentes à classe dos silicatos. Entre os piroxênios mais

comuns, encontram-se augita, diopsídio e pigeonita [86].

Nas imagens obtidas por MEV no modo de elétrons secundários (SE) (última série de imagens da Figura 33), ficou nítida a forma dendrítica dos cristais, principalmente para as amostras B\_V e B20\_V. Além disso, também foi possível observar, para a amostra B20\_V, a presença de outro tipo de fase cristalina dendrítica (fase mais clara).

Figura 33 - Avaliação morfológica, por MO (nos modos DIC e BF) e MEV, dos esferulitos presentes na superfície das amostras B-Fe\_V, B\_V e B20\_V



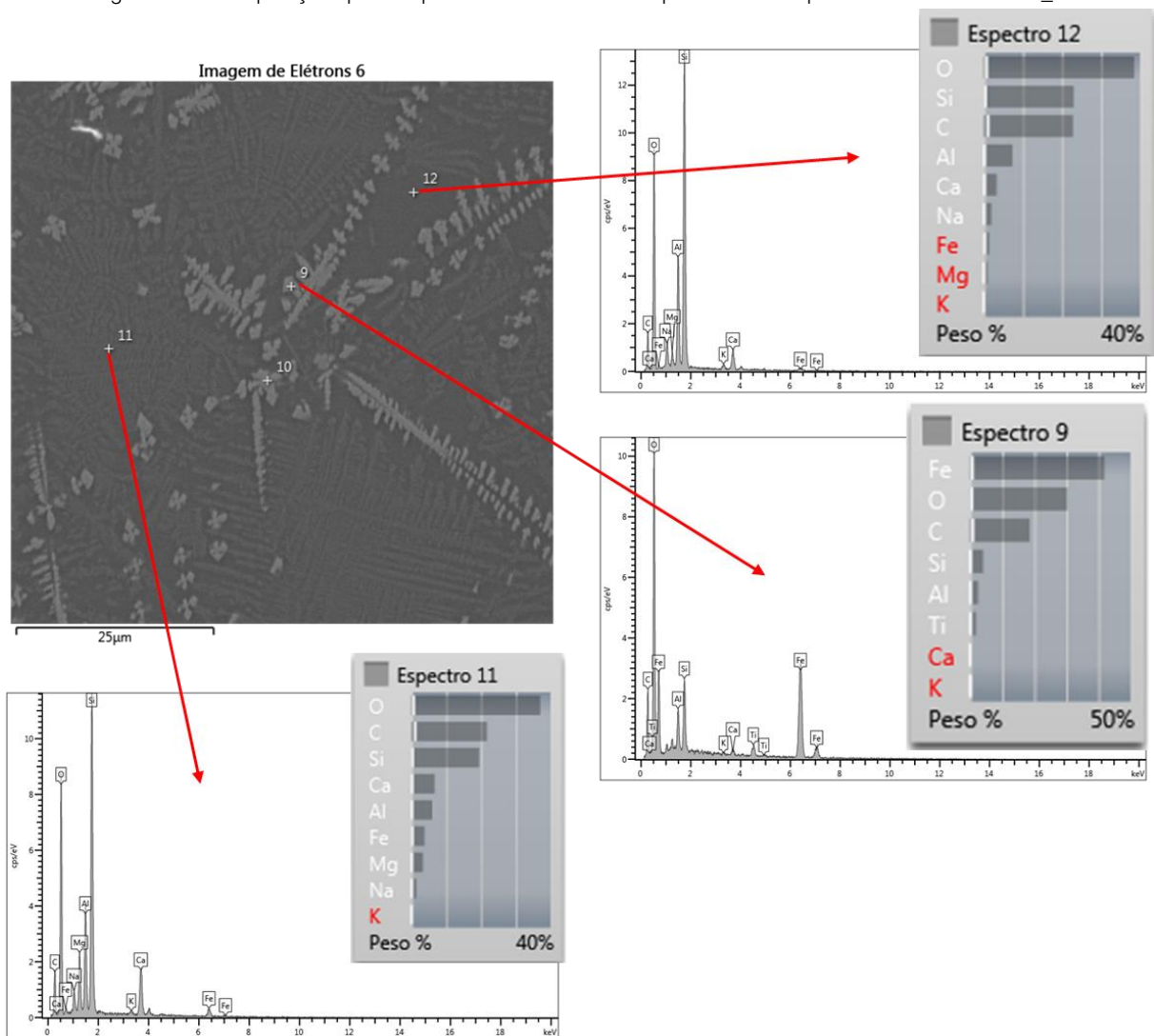
A análise pontual de composição química, por MEV/EDS, da amostra B20\_V (Figura 34), revelou que a fase mais clara (ponto e espectro 9) é formada, predominantemente, pelos elementos ferro (Fe) e oxigênio (O). Uma estrutura semelhante foi encontrada no trabalho de Francis e Boccaccini [53] para vitrocerâmicos obtidos a partir de cinzas volantes, pelo método de tratamento térmico petrúrgico e, segundo os autores, esta formação dendrítica corresponde



a cristais de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O ponto 11, da Figura 34, corresponde a uma segunda fase cristalina, que também se apresentou na forma de estruturas dendríticas, com composição química formada por oxigênio (O), silício (Si), cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg). Estas estruturas, possivelmente são cristais de augita. O ponto 12 corresponde à composição química da “matriz” do vitrocerâmico, ou seja, em uma região na qual não foi possível observar nenhuma formação cristalina definida, para a escala avaliada. O espectro 12 revelou a presença majoritária de silício (Si) e oxigênio (O), que são os principais elementos presentes no vidro.

Figura 34 – Composição química pontual de um esferulito presente na superfície da amostra B20\_V

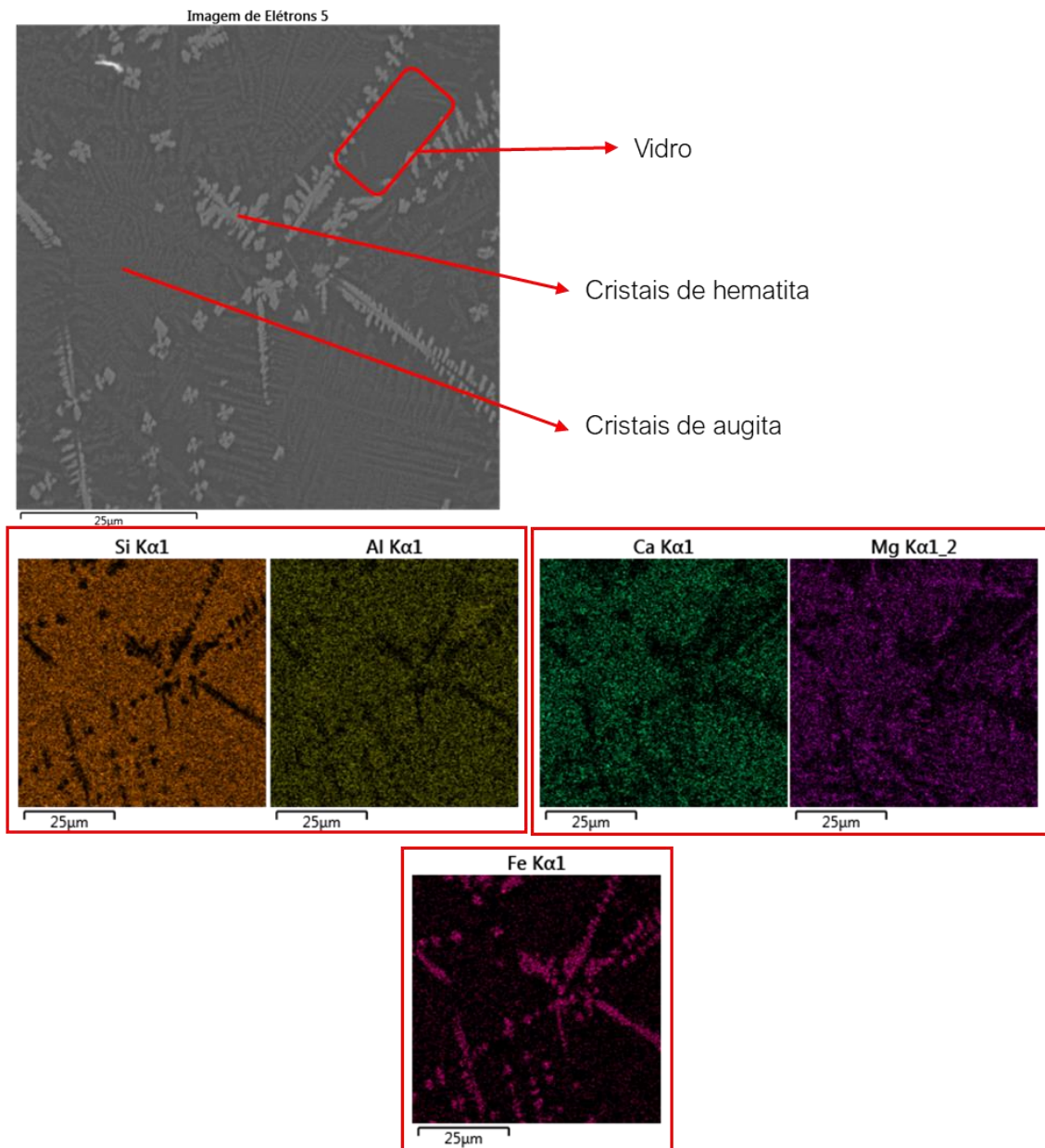


Através do mapa de composição química para a amostra B20\_V (Figura 35), foi possível verificar a distribuição dos elementos químicos na estrutura da amostra. Verificou-se que os elementos Si e Al apareceram combinados e uniformemente distribuídos pela amostra, exceto na região dos cristais dendríticos mais claros. A combinação destes dois elementos, juntamente com

o oxigênio, pode estar associada com a formação da fase vítrea dos vitrocerâmicos.

Os elementos Ca e Mg apareceram combinados, juntamente com o Si e Al, possivelmente formando a fase augita de fórmula química  $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al)_2O_6$ . Além disso, os elementos Ca e Mg não apareceram com tanta intensidade na superfície da amostra identificada como vidro, o que sugere que, de fato, eles compõem a fase cristalina. Por fim, o Fe apareceu mais intensamente nos cristais mais claros da microestrutura, confirmando a hipótese de que a fase formada por esta estrutura dendrítica é a hematita ( $Fe_2O_3$ ).

Figura 35 – Mapa da composição química de um esferulito presente na superfície da amostra B20\_V

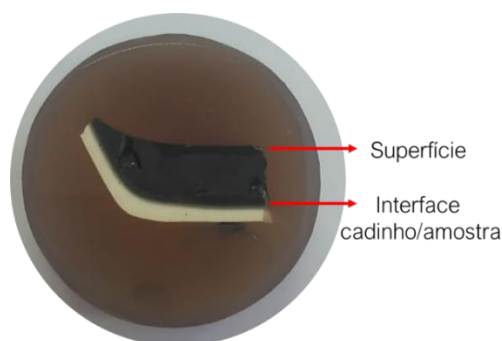


Além dos esferulitos, todas as amostras apresentaram trincas superficiais (Figura 31), as quais podem estar relacionadas com tensões térmicas no resfriamento, uma vez que não foi realizado nenhum processo de tratamento térmico para o alívio de tensões [2,15].

#### 4.4.2 Cristalização volumétrica (*bulk*)

Após a caracterização superficial, a microestrutura dos vitrocerâmicos também foi avaliada no volume (*bulk*) da amostra. Devido ao processo de tratamento térmico aplicado, as amostras solidificaram e cristalizaram dentro do cadinho, dessa forma, para a avaliação do *bulk*, foi necessário cortar os cadinhos que continham as amostras. A Figura 36 apresenta a fotografia de uma das amostras embutida com a indicação das duas regiões, a superfície e a interface cadinho/amostra, que foram selecionadas para a avaliação microestrutural por microscopia óptica e eletrônica.

Figura 36 - Amostra cortada e embutida com indicações nas regiões em que as imagens de MO foram obtidas

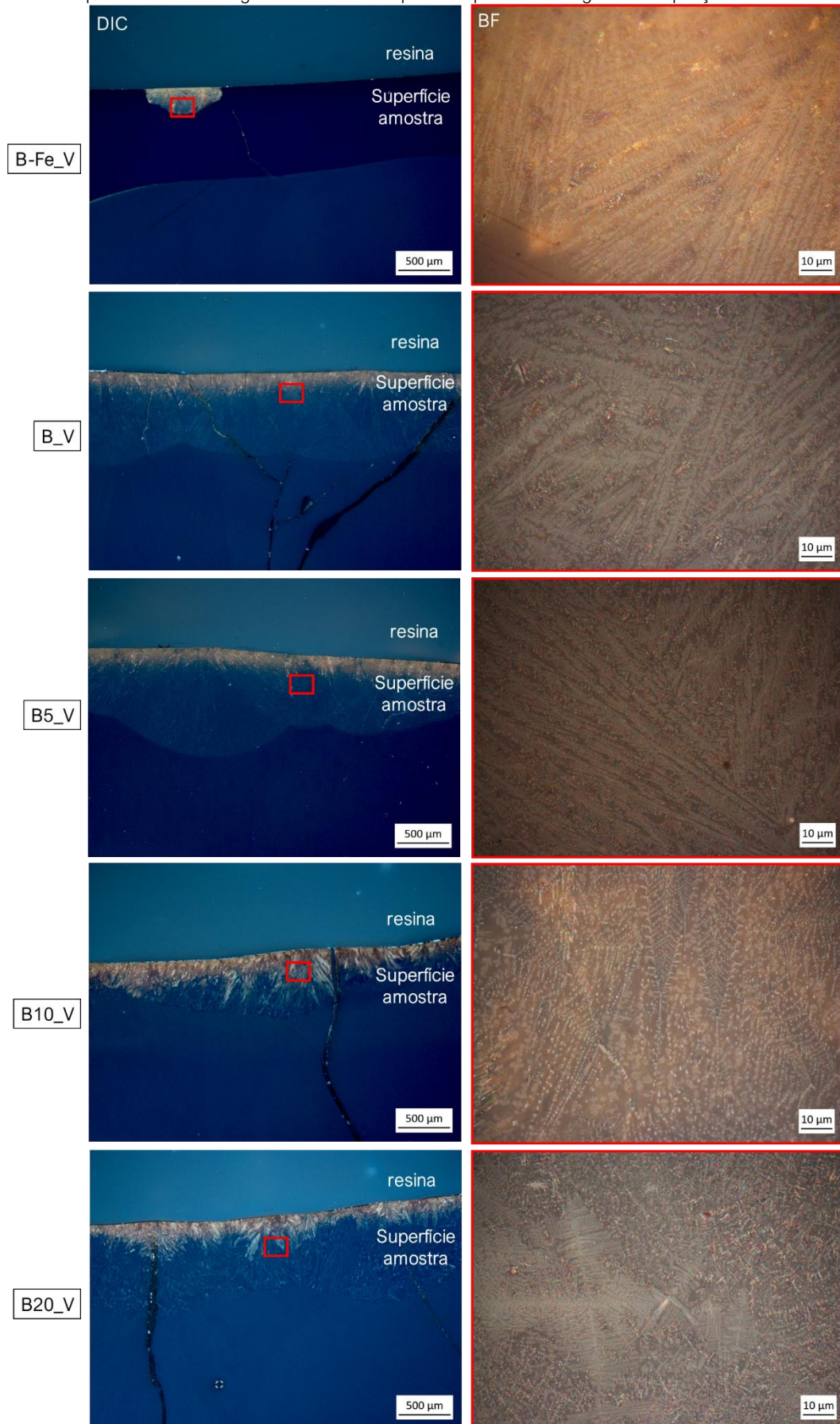


##### 4.4.2.1 Cristalização volumétrica na superfície

As imagens de MO da superfície em corte das amostras são apresentadas na Figura 37. Para a amostra B-Fe\_V observou-se apenas uma formação cristalina na superfície para a região da amostra investigada. Esta estrutura corresponde a um dos esferulitos observados na Figura 31, porém agora visto em corte. O interior do esferulito (região destacada pelo retângulo vermelho) foi avaliado mais detalhadamente na imagem à direita, com uma ampliação de 1500x, e, a mesma formação de cristais na forma de dendritas foi observada.

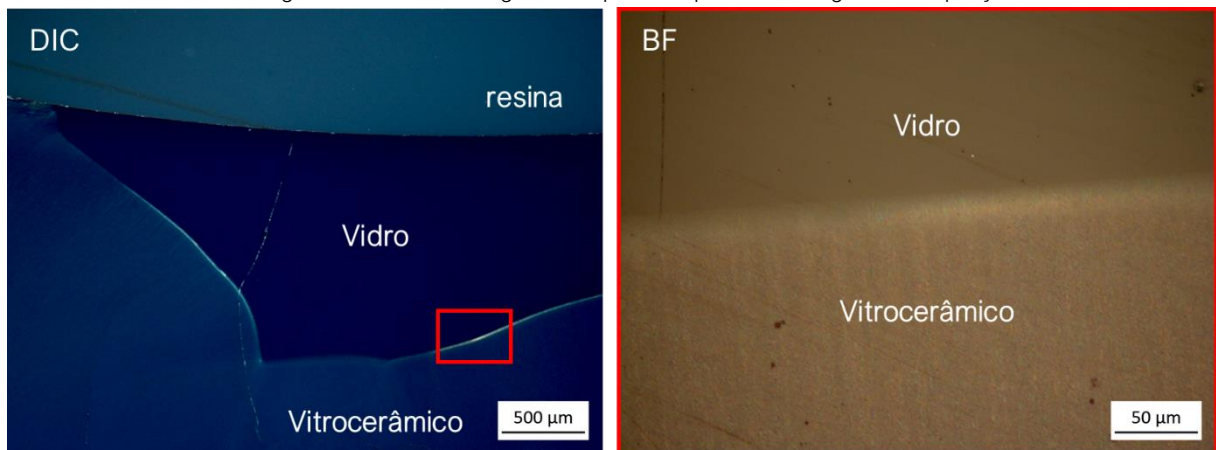


Figura 37 - MO da superfície das amostras, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho à esquerda representa a região de ampliação à direita



Ainda para a amostra B-Fe\_V, foi possível observar que a região onde está localizado o cristal apresentou uma coloração mais escura do que no restante da amostra. A Figura 38 apresenta as imagens mais detalhadas desta região que, possivelmente, seja apenas vidro. A formação deste vidro pode ser justificada pelo resfriamento mais rápido na superfície. A ampliação do local de interface entre as duas regiões revelou uma diferença na textura das duas estruturas, a do vidro e a do vitrocerâmico. A formação deste vidro não foi observada para as demais amostras e, pode estar relacionada com o aumento no teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que promoveu a cristalização mais intensa na superfície. Em vidros ricos em Fe, a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  leva a formação de hematita na superfície e influencia no comportamento de cristalização [90,96].

Figura 38 - MO da amostra B-Fe\_V, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho na imagem à esquerda representa a região de ampliação à direita



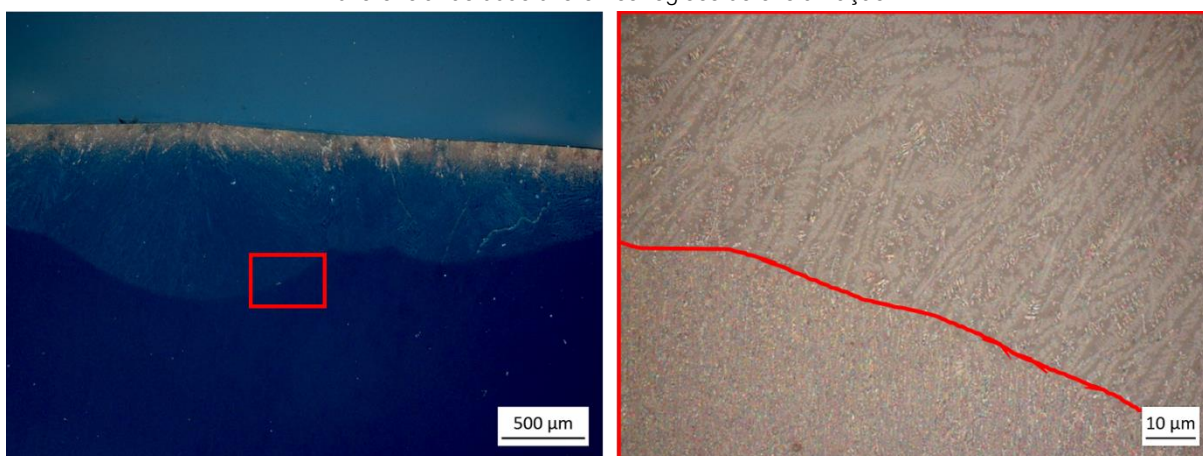
Medidas de dureza revelaram que o vidro apresentou dureza de  $6,56 \pm 0,11$  GPa enquanto o vitrocerâmico apresentou dureza de  $9,07 \pm 0,43$  GPa. Geralmente, a dureza de um material vitrocerâmico é superior à do vidro que o originou [4,14]. Além disso, a dureza, de modo geral, é proporcional a quantidade e ao tipo de fase cristalina [97].

As demais amostras B\_V, B5\_V, B10\_V e B20\_V (Figura 37) apresentaram, para a região investigada, uma formação cristalina bastante semelhante. Foi possível observar cristais por toda a superfície das amostras (imagem à esquerda) e, estes cristais são os esferulitos observados na Figura 31, porém agora também vistos em corte. A avaliação mais detalhada, na imagem à direita, revelou a formação de cristais dendríticos similares aos da amostra B-Fe\_V. As amostras B10\_V e B20\_V apresentaram cristalização superficial visualmente mais intensa.

O comportamento de cristalização das amostras pode estar associado ao conteúdo de ferro de cada uma delas. Conforme visto na análise térmica, a composição B20, na qual foi adicionado 20% m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentou o evento exotérmico mais intenso entre todas as amostras, tendo sido este evento associado à cristalização de fases.

Todas as amostras, exceto a B-Fe\_V, apresentaram a mesma cristalização superficial na forma de dendritas, que iniciou na superfície e cresceu em direção ao núcleo da amostra. Porém, a cristalização dendrítica não foi observada ao longo de toda a amostra. A ampliação da área retangular em vermelho, da imagem à esquerda da Figura 39, revelou que existe uma frente de cristalização e uma interface entre dois tipos diferentes de estruturas cristalinas: uma dendrítica e outra na forma de pequenos pontos.

Figura 39 - MO da região da interface entre as diferentes estruturas cristalinas da amostra B. O retângulo vermelho na imagem à esquerda representa a região de ampliação à direita, na qual a linha em vermelho serve como guia para diferenciar as duas diferentes regiões de cristalização



A formação dendrítica ocorreu provavelmente devido ao tipo de tratamento térmico petrúrgico, que promoveu a formação de cristais com o resfriamento controlado do vidro. O crescimento cristalino dendrítico é um dos padrões de formação mais espontâneos. Durante o processo de resfriamento e na ausência de perturbações, é possível que o material permaneça no seu estado líquido, mesmo abaixo da temperatura de equilíbrio sólido-líquido, originando um líquido super-resfriado, o qual é termodinamicamente metaestável. Assim, uma vez que o sólido é nucleado no líquido super-resfriado, o crescimento subsequente do sólido pode não ser estável e um cristal dendrítico pode se formar. Este tipo de cristalização depende de vários fatores, mas principalmente do grau de super-resfriamento da fase líquida [98].

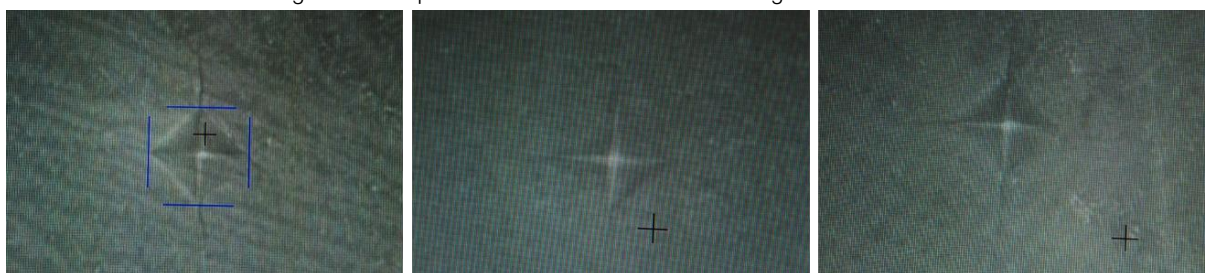
Sendo assim, quando o cristal cresce, há uma troca de sua energia livre interna com o fundido. Se o gradiente de temperatura entre o cristal e sua vizinhança é alto o suficiente, a troca de calor por difusão deixa de ser eficiente e a convecção aparece como o principal mecanismo de transferência de calor. Como esse tipo de troca de calor precisa de uma superfície maior, a interface entre o fundido e o sólido muda de uma forma planar para uma colunar, criando uma estrutura dendrítica [99].

Medidas de dureza foram realizadas nas duas regiões e revelaram que a dureza na área com cristais dendríticos é ligeiramente menor do que na área com fase cristalina em forma de



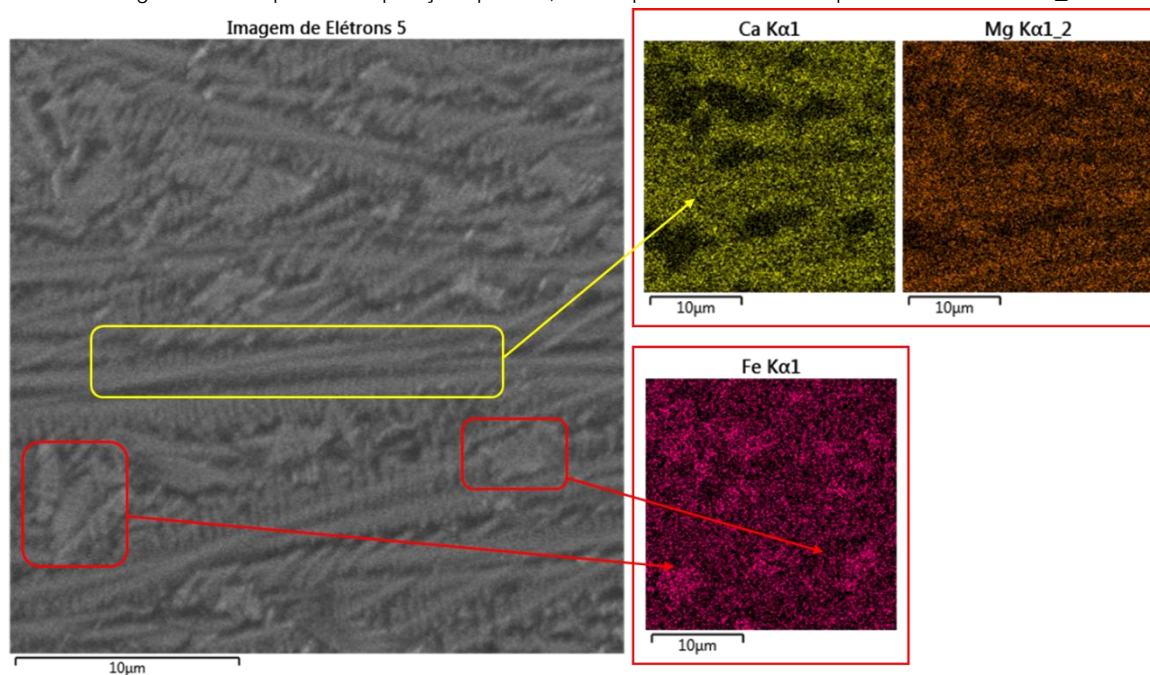
pontos. A Figura 40 apresenta as impressões realizadas para as medidas de dureza. A dureza na área de cristalização dendrítica foi de  $8,27 \pm 0,28$  GPa, enquanto a dureza na área de cristalização pontual foi de  $8,84 \pm 0,28$  GPa. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que a cristalização dendrítica apresenta uma estrutura interna tipicamente esquelética, com uma alta porcentagem de vidro residual, que permanece dentro do volume cristalizado [32]. Dessa forma, como o vidro tem uma dureza menor do que as fases cristalinas, espera-se que a dureza na região dendrítica, que tem maior quantidade de vidro residual, também seja menor.

Figura 40 - Impressões Vickers nas diferentes regiões da amostra



A região da amostra que apresentou cristalização predominantemente dendrítica foi avaliada mais detalhadamente pelo método de mapas de composição química (Figura 41).

Figura 41 – Mapa de composição química, obtido por MEV/EDS da superfície da amostra B\_V



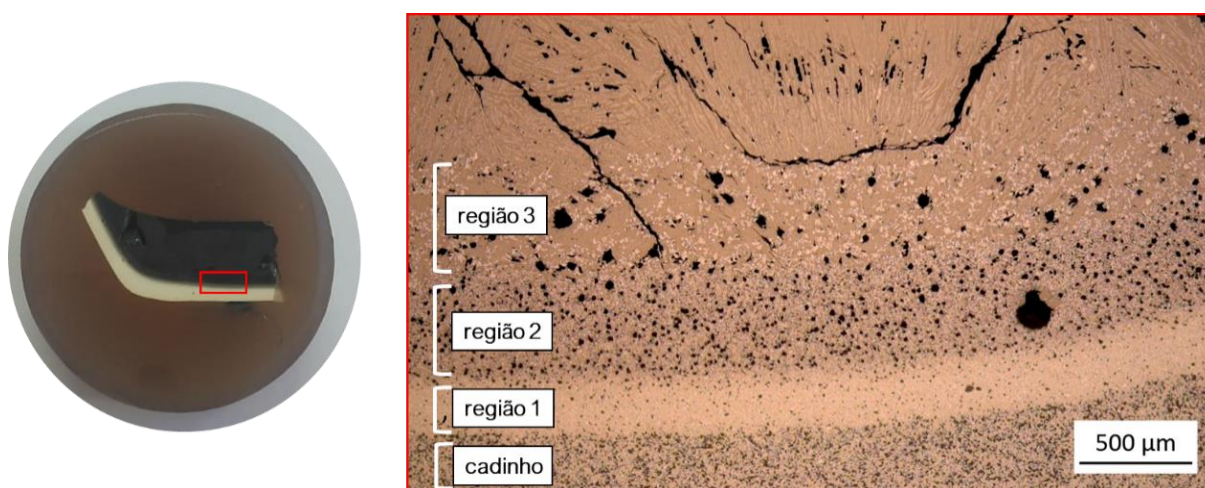
Foi possível verificar a existência de basicamente dois tipos de cristais na microestrutura. O primeiro, formado principalmente pelos elementos Ca e Mg, se apresentou na forma de longas

dendritas (Figura 41, retângulo amarelo). Estas estruturas fazem parte dos esferulitos e, conforme verificado, estes elementos aparecem combinados formando a fase augita. Já o segundo, formado por Fe, caracterizou-se por dendritas menores, que possivelmente sejam cristais de hematita e magnetita. A Figura 41 apresenta o resultado da análise apenas para a amostra B\_V, pois a estrutura dendrítica verificada para as demais amostras foi idêntica.

#### 4.4.2.2 Cristalização volumétrica na interface cadinho/amostra

A segunda região da amostra avaliada foi a interface cadinho/amostra (conforme indicado na Figura 36). As imagens de MO da interface cadinho/amostra revelaram, para os cinco vitrocerâmicos, a existência de uma interface com pelo menos três regiões diferentes (Figura 42). Os resultados de composição química, obtidos por MEV/EDS, para regiões próximas a interface indicaram a presença de zircônio (Zr). Isso significa que ocorreu algum tipo de interação entre o material do cadinho, ZAS, e o material da amostra provavelmente devido às altas temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos. Dessa forma, não foi possível saber qual a influência dos elementos presentes (silício, alumínio e zircônio) no material do cadinho na cristalização das fases nesta região da amostra.

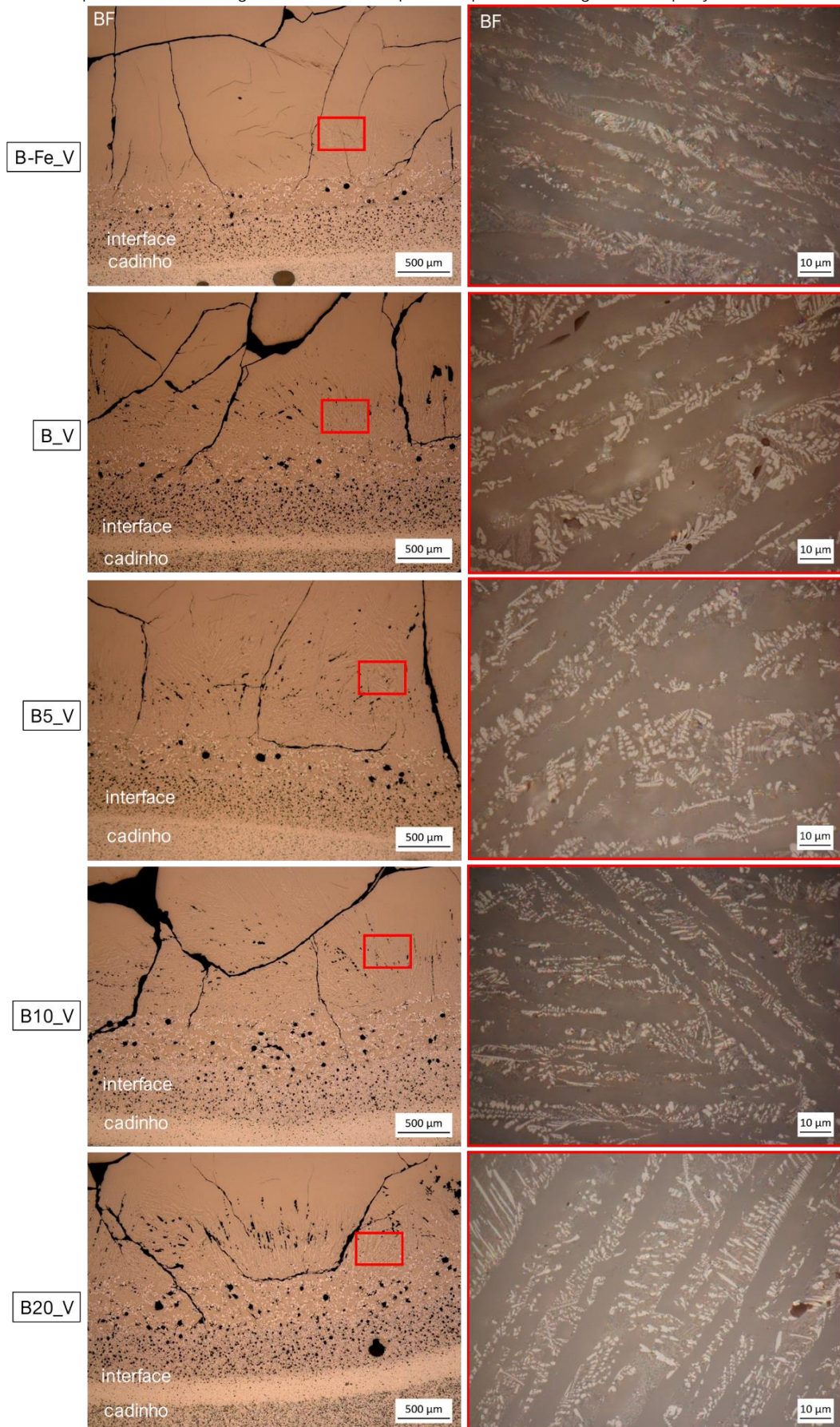
Figura 42 – Interface entre o cadinho e a amostra para a composição B20\_V. O retângulo em vermelho na fotografia da amostra embutida indica a região de ampliação da imagem de MO à direita



A MO de todas as amostras, apresentada na Figura 43, revelou a presença de trincas provenientes das tensões no resfriamento. Ao avaliar a microestrutura mais detalhadamente (Figura 43, ampliação à direita), verificou-se a formação de cristais, que correspondem às regiões mais claras da microestrutura, de certa forma orientados na matriz vítrea, que corresponde às regiões mais escuras da microestrutura.



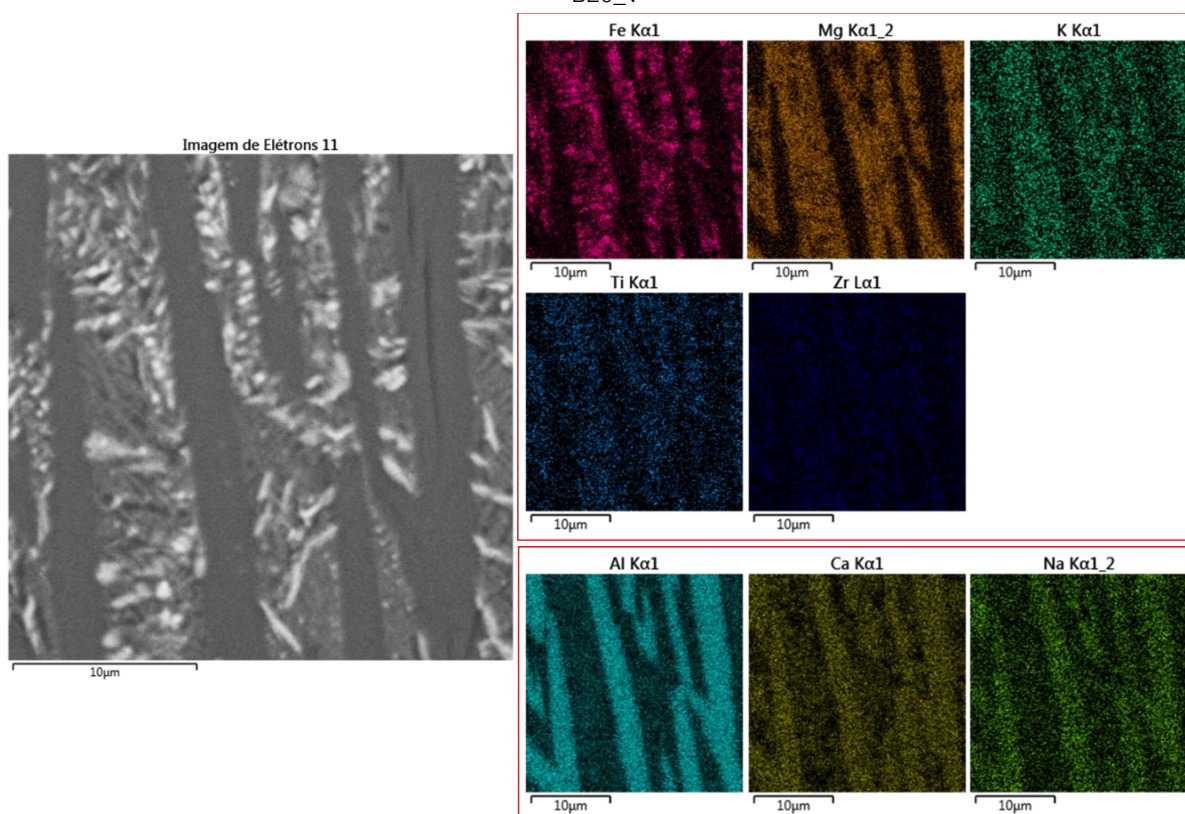
Figura 43 - MO da interface das amostras, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. O retângulo vermelho à esquerda representa a região de ampliação à direita



Para verificar a composição das fases formadas logo acima da interface entre o vitrocerâmico e o cacinho, foi realizada a análise de EDS. A Figura 44 apresenta os mapas de composição química para a amostra B20\_V. Esta amostra foi escolhida, pois apresentou uma cristalização visualmente mais intensa, o que auxiliou para melhor visualização dos resultados. As demais amostras apresentaram comportamento bastante semelhante.

A partir da análise, foi possível verificar que os elementos Fe, Mg, K, Ti e Zr apareceram combinados nas regiões mais claras da microestrutura, que provavelmente são fases cristalinas. A presença de Zr confirma a difusão deste elemento do cacinho para o vitrocerâmico e, além disso, foi possível observá-lo espalhado por toda a parte da microestrutura avaliada, porém, em maior quantidade (intensidade do sinal) nas fases cristalinas. Já os elementos Al, Ca e Na estavam combinados na região cinza da microestrutura, que possivelmente seja apenas vidro.

Figura 44 - Mapa de composição química, obtido por MEV/EDS, da região logo acima da interface para a amostra B20\_V



Para avaliar esta parte da microestrutura mais detalhadamente, foi realizada a análise de composição química pontual nas diferentes regiões observadas (Figura 45) e os resultados revelaram que a fase cinza (espectro 8, na Figura 45) é composta, essencialmente, por Si e O que são os principais elementos formadores de vidro [2,29], com quantidades menores de Al e Ca. O Al, por ser considerado um elemento intermediário na composição do vidro, ele pode atuar

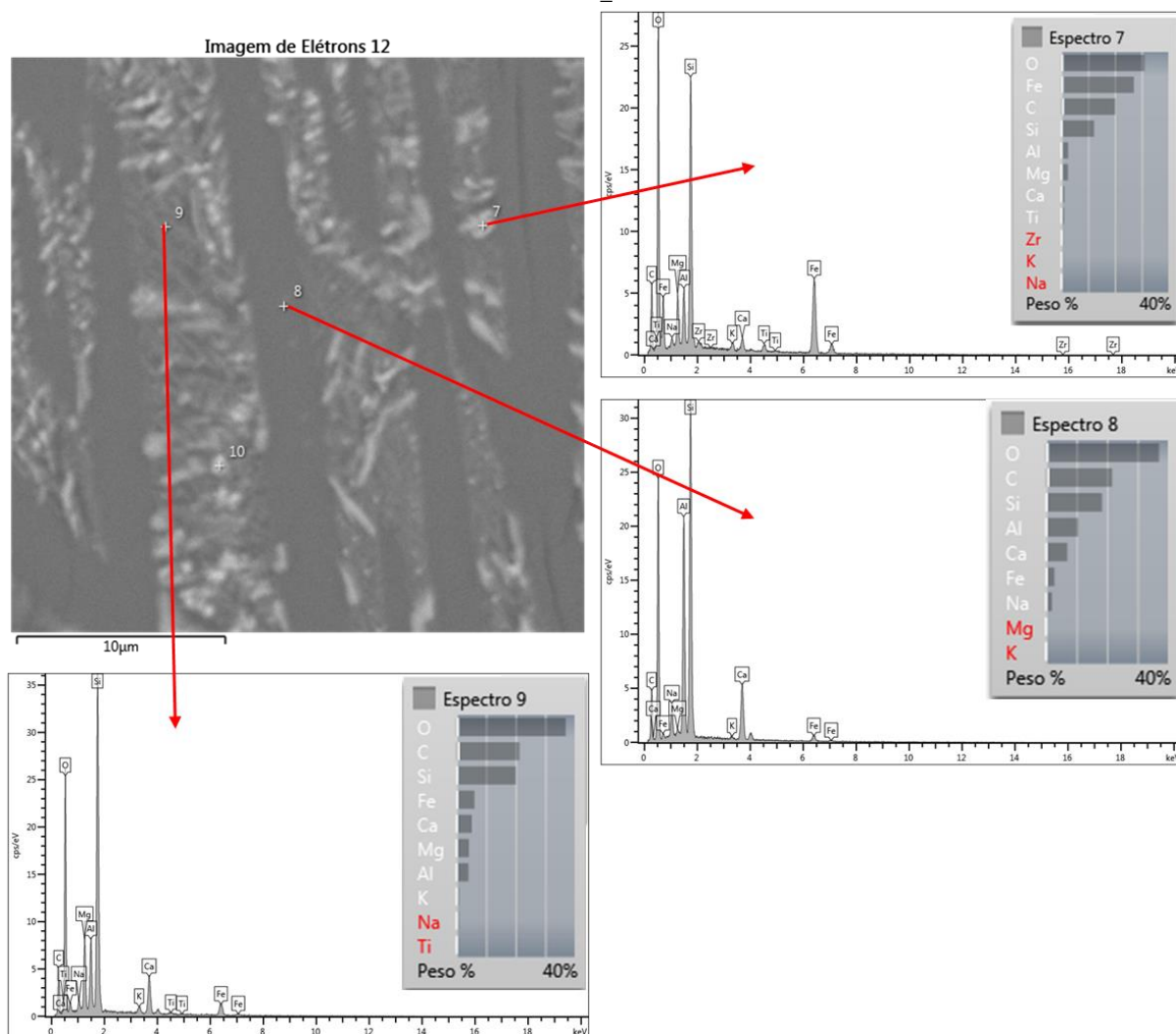


tanto como modificador quanto como formador de rede [14,70]. Nesse contexto, o Al pode ter atuado como formador de rede para a formação do vidro desta amostra.

Por sua vez, o espectro 7 da Figura 45, revelou que a composição química da região mais clara da amostra é composta, principalmente, por Fe, O e Si. As possíveis fases formadas pelos elementos Fe e O são magnetita e hematita. O teor elevado de Si pode indicar a presença de vidro sobre as fases formadas por Fe e O, uma vez que não foi realizado nenhum tipo de ataque químico na amostra.

Já o espectro 9 da Figura 45, mostrou que a composição química desta região é formada, principalmente, por Si, O, Fe e Ca o que indica a presença de outras fases cristalinas formadas pela combinação desses elementos.

Figura 45 - Composição química pontual, obtida por MEV/EDS, da região logo acima da interface para a amostra B20\_V



Conforme demonstrado por Bowen, através do seu estudo de cristalização do magma, diferentes minerais cristalizam sistematicamente e fazem com que a composição química mude

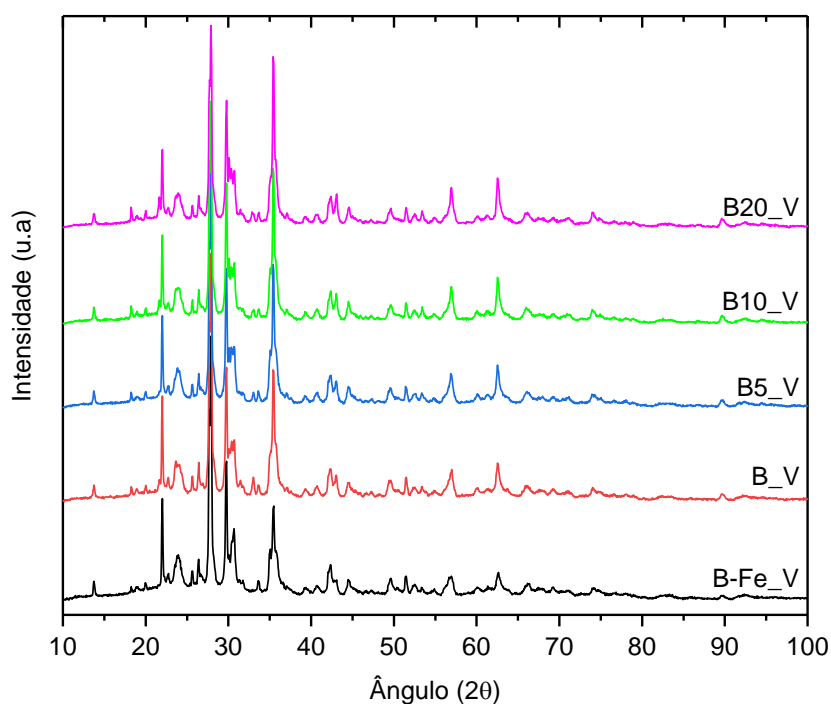
continuamente durante o processo de cristalização, devido à remoção seletiva de elementos para a formação das fases cristalinas. Dessa forma, durante o processo de cristalização, elementos que estão presentes na composição inicial do vidro são transferidos para os cristais, deixando certas regiões pobres em determinados elementos e ricas em outros. Pode-se prever que este fenômeno tenha acontecido para as amostras deste trabalho, uma vez que a 1500 °C as amostras estão no estado fundido, ou seja, com os elementos químicos aleatoriamente distribuídos e com o resfriamento, começaram a favorecer a formação de fases cristalinas. As avaliações feitas revelaram que a parte vítrea contém teores altos de Si e O e as fases cristalinas contém, principalmente, Fe, Mg e Ca.

Devido à heterogeneidade da microestrutura nesta parte da amostra, não foi possível identificar, pelas técnicas de microscopia utilizadas, quais fases compõem as estruturas cristalinas. No entanto, foi possível comprovar que a região é composta por uma matriz vítrea na qual as fases cristalinas estão distribuídas.

#### 4.4.3 Identificação de fases

Análises de DRX foram realizadas para correlacionar a combinação dos elementos observados por MEV/EDS, com as fases cristalinas formadas. A Figura 46 apresenta a sobreposição dos difratogramas das cinco amostras.

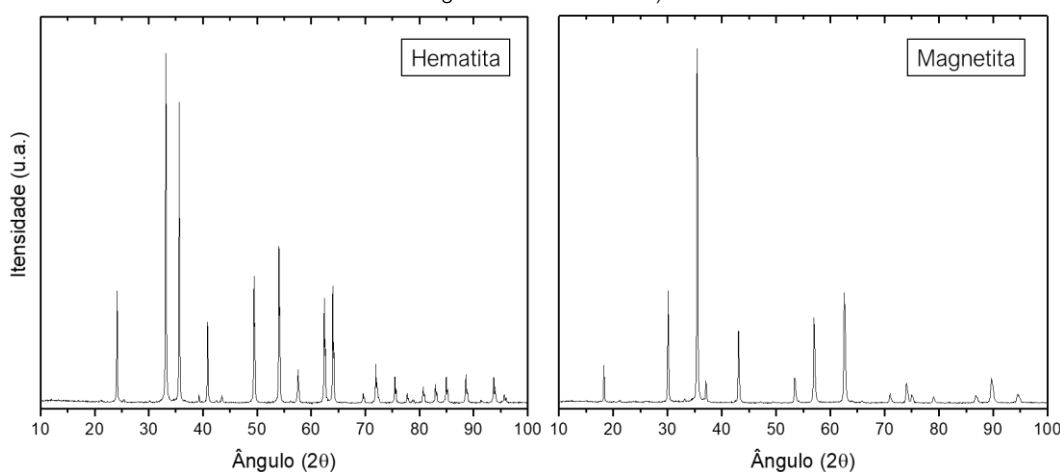
Figura 46 – Difratogramas obtidos para as amostras dos vitrocerâmicos produzidos



Verificou-se que o padrão de difração das amostras são bastante semelhantes, com picos nas mesmas posições. As intensidades, no entanto, são diferentes, principalmente, para os picos localizados nas posições entre 30 e 40° e 55 e 65°, que têm a tendência de aumentar conforme o aumento no teor de ferro das amostras.

Esta tendência pode estar associada a um aumento na quantidade ou no tamanho de fases cristalinas que contém ferro. Para o material utilizado neste trabalho, duas fases cristalinas contendo ferro podem ter se formado na estrutura: a hematita e a magnetita (a Figura 47 apresenta os difratogramas para estas duas fases).

Figura 47 – Difratogramas da hematita e magnetita obtidos experimentalmente (Fixas: hematita PDF 87-1164 e magnetita PDF 82-1533)



Observou-se que a amostra B-Fe\_V, além de apresentar menor intensidade nos picos, quando comparada com as outras amostras, foi a única que não apresentou um pico em, aproximadamente, 33°. Este pico pode ser associado a hematita, que apresenta o seu pico mais intenso nesta posição. Além disso, a amostra B-Fe\_V também apresentou picos menos intensos entre 60 e 65° e são característicos da hematita (Figura 47).

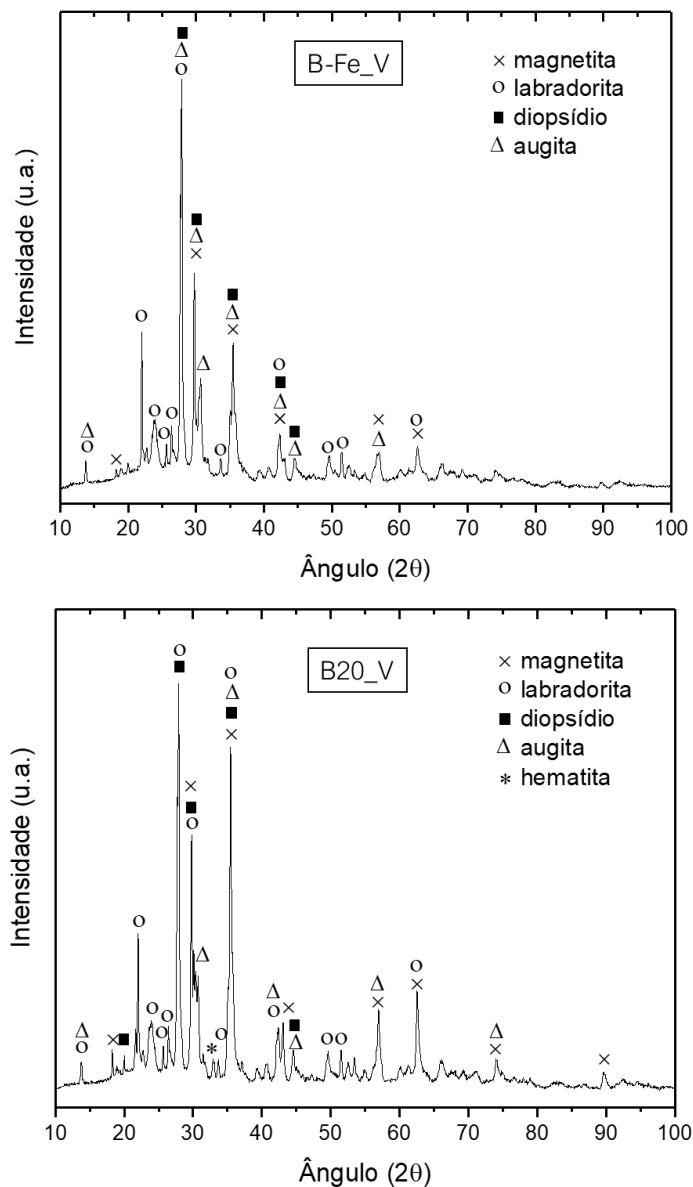
Já a magnetita tem os picos característicos mais intensos em 35 e 64° e pode estar presente em todas as amostras. Porém, verificou-se também um aumento na intensidade dos picos, principalmente em 64°, com o aumento no teor de ferro das amostras. Como o padrão de difração das amostras é diversificado, e apresenta muitos picos sobrepostos, a identificação qualitativa e quantitativa das fases é uma tarefa extremamente complexa.

Como o processo de tratamento térmico petrórgico aplicado ao vidro da rocha basáltica, possui semelhança ao processo natural de formação dos minerais, através do resfriamento do magma [5,7], uma alternativa seria utilizar a série de Bowen como referência para avaliar a formação das fases cristalinas nas amostras. Pelo diagrama, espera-se que um vidro de basalto submetido a resfriamento tenha na sua composição de fases, pelo menos, plagioclásio, piroxênio

e olivina [11,42].

Segundo Rincón e Romero [7], uma rocha pode ter entre oito ou nove minerais principais em sua composição, sendo que depois da fusão e recristalização, geralmente não se formam mais do que três ou quatro fases cristalinas. Porém, não há evidências do(s) mecanismo(s) que inibe(m) a formação das demais fases. Possivelmente se deve ao tipo de atmosfera (pobre em  $pO_2$  e  $H_2O$ ) no resfriamento do vidro dentro do forno. Para composições basálticas, as fases mais comuns formadas na recristalização são a magnetita, piroxênio (diopsídio), plagioclásio (labradorita) e, mais raramente, olivina. O basalto da FSG utilizado neste trabalho apresenta oito principais fases cristalinas identificadas (consultar Tabela 2). A Figura 48 apresenta o difratograma dos vitrocerâmicos B-Fe\_V e B20\_V.

Figura 48 - Difratogramas com identificação das principais fases cristalinas para as amostras B-Fe\_V e B20\_V identificadas (Fixas: magnetita PDF 82-1533, labradorita PDF 83-1371, diopsídio PDF 75-1092, augita PDF 71-1070 e hematita PDF 87-1164)



As fases identificadas foram:

B-Fe\_V: Magnetita, plagioclásio (labradorita) e piroxênio (diopsídio e augita).

B\_V, B5\_V, B10\_V e B20\_V: Hematita, magnetita, plagioclásio (labradorita) e piroxênio (diopsídio e augita). A Figura 47 apresenta a identificação para as amostras B20\_V, porém as demais apresentaram as mesmas fases cristalinas.

A Tabela 8 apresenta resultados do índice de cristalinidade (IC) das amostras. Os resultados revelaram que a amostra B-Fe\_V foi que apresentou menor IC e, conseqüentemente, maior fração de fase amorfa. Este resultado corrobora com a hipótese de que a camada superficial observada somente nesta amostra (Figura 38) é formada por vidro.

Tabela 8 – IC (%) das amostras dos vitrocerâmicos obtidas a partir das análises de DRX

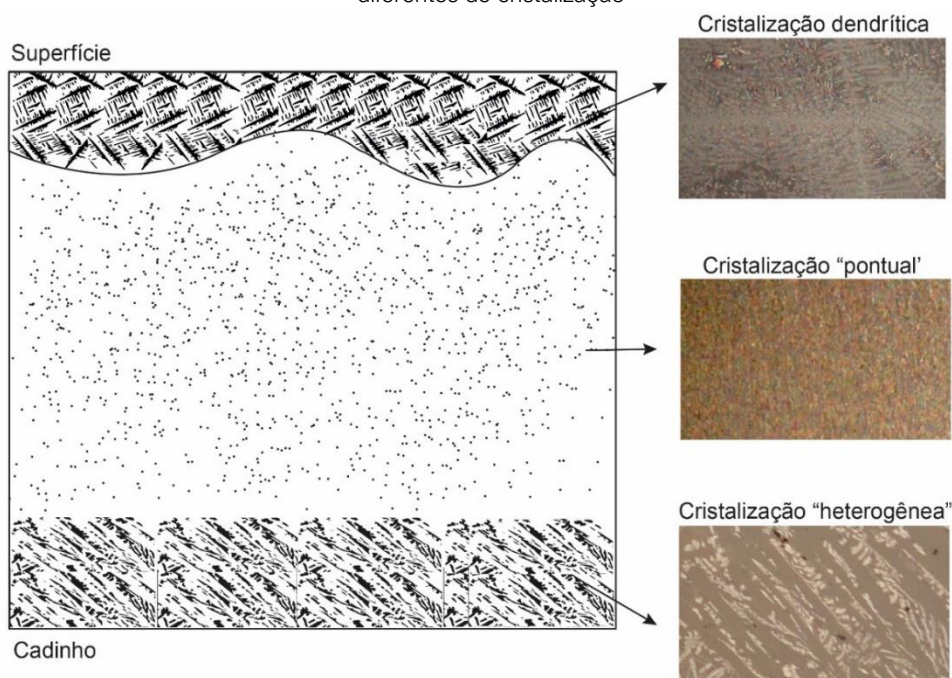
<b>Amostra</b>	<b>Índice de cristalinidade</b>
B-Fe_V	58
B_V	68
B5_V	66
B10_V	65
B20_V	66

Para as demais amostras a variação no IC não foi significativa, apesar da análise térmica e as imagens de microscopias indicarem que as composições com teor de ferro mais alto apresentaram cristalização mais intensa. Uma forma de tentar explicar estes resultados é por meio da avaliação da microestrutura formada. A Figura 49 mostra uma representação esquemática da vista em corte da microestrutura observada para os vitrocerâmicos B\_V, B5\_V, B10\_V e B20\_V, e todas as amostras apresentaram, pelo menos, três tipos diferentes de cristalização:

- Na superfície da amostra a cristalização predominante foi formada por estruturas dendríticas.
- No centro da amostra a cristalização ocorreu na forma de pequenos pontos distribuídos uniformemente.
- Na base da amostra (logo acima do cadinho, sem considerar a região de interface cadinho/amostra), a cristalização ocorreu de forma bastante heterogênea.

Dessa forma, é necessário saber qual a contribuição de cada tipo de cristalização para o IC global da amostra. Deve-se levar em consideração ainda a possível presença de cristais nanométricos que não são identificados pela técnica de DRX. Portanto, pode-se dizer que a análise de IC não é conclusiva para avaliar estruturas heterogêneas (com tamanho e forma de cristais tão diferentes), como as identificadas nesses materiais.

Figura 49 - Representação esquemática da vista em corte da microestrutura dos vitrocerâmicos com três tipos diferentes de cristalização



Diante disso, pode-se afirmar que não foi possível ter controle absoluto sobre a formação da microestrutura dos vitrocerâmicos obtidos, uma vez que a estrutura do material é dependente principalmente da composição química local na amostra, da atmosfera utilizada durante o processamento, *i.e.*, interface sólido-gás, e também, da interface cadinho-amostra, *i.e.*, sólido-líquido). Sendo assim, estudos complementares precisam ser realizados para avaliar processos de produção que possam controlar a formação preferencial e homogênea de cada uma das estruturas cristalinas observadas, permitindo dessa forma a cristalização controlada de um vidro com composição basáltica da FSG.

Cada fase possui suas próprias características e propriedades e podem ser utilizadas para diferentes aplicações. Por exemplo, a estrutura dendrítica nos vitrocerâmicos melhora as propriedades mecânicas de tenacidade à fratura e sua elasticidade, o que é realmente desejável, uma vez que a fragilidade característica destes materiais cerâmicos limita sua utilização em diversas aplicações [54].

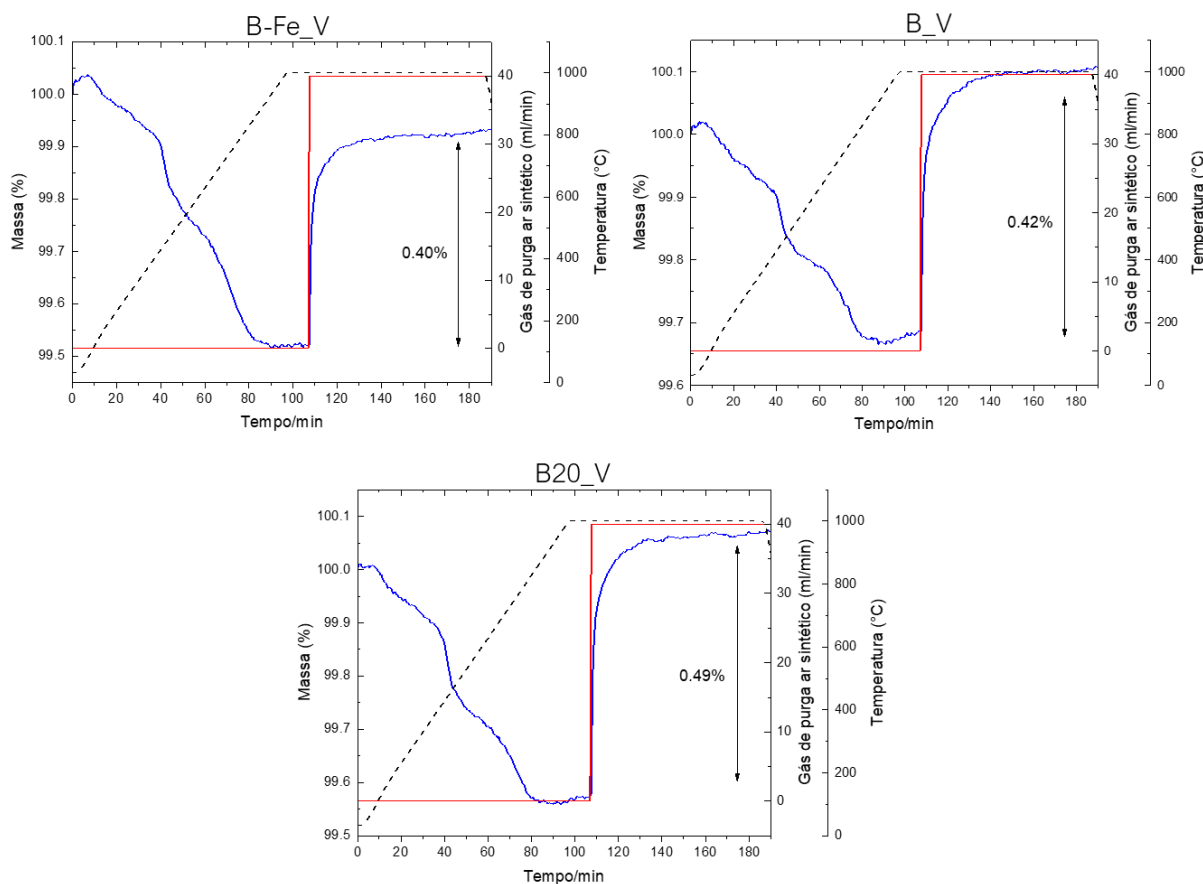
#### 4.4.4 Quantificação do ferro 2+ e 3+ dos vitrocerâmicos

A análise de quantificação de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  também foi realizada para as amostras de vitrocerâmicos (B-Fe\_V, B e B20\_V), para avaliar melhor qual o papel do ferro na formação das fases. A Figura 50 apresenta os gráficos da análise nos quais foi possível observar que, o ganho



de massa devido à oxidação do FeO para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para as amostras B-Fe\_V, B\_V e B20\_V, foram de 0,40, 0,42 e 0,49%, respectivamente.

Figura 50 - Análise térmica para quantificação do Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> dos vitrocerâmicos obtidos das composições B-Fe\_V, B\_V e B20\_V. A linha preta pontilhada representa a temperatura medida da amostra durante o ensaio, a linha contínua vermelha representa a curva do fluxo de gás de purga de ar sintético e, a linha contínua azul, representa a massa da amostra (expressa como uma porcentagem da massa da amostra no início do ensaio). A seta vertical representa o aumento de massa da amostra imediatamente após a oxidação, que ocorre devido à troca de gás de purga inerte para oxidante na temperatura de 1000 °C



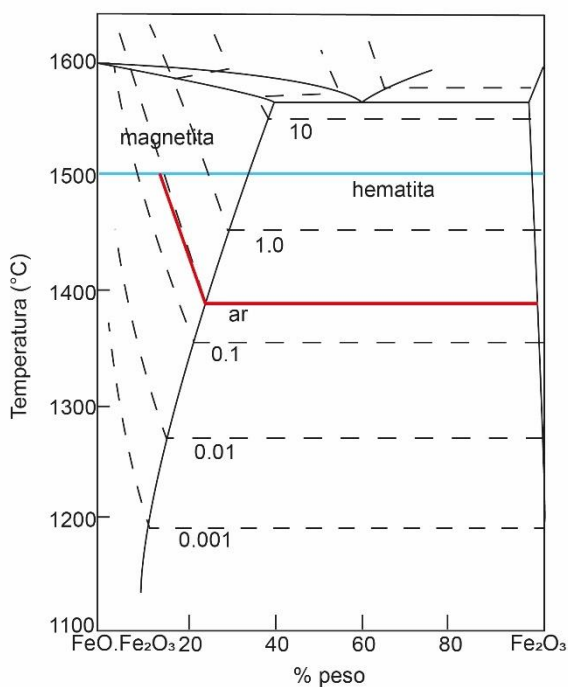
A Tabela 9 apresenta os valores percentuais em massa (%m.) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e razão Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO para os vitrocerâmicos. Os resultados revelaram que o percentual de FeO aumentou com o aumento do teor de ferro adicionado, mas é menor para os vitrocerâmicos do que para as composições (verificar Tabela 7). Isso significa que durante o processo de fusão e recristalização, parte do FeO oxidou e se converteu em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 9 - Percentual em massa (%m.) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e razão Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO para os vitrocerâmicos

Amostra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO
B-Fe_V	9,38	3,59	2,61
B_V	11,16	3,77	2,96
B20_V	14,08	4,40	3,20

Para tentar explicar esse comportamento pode-se utilizar o diagrama ferro-oxigênio apresentado na Figura 51.

Figura 51 – Parte do diagrama de equilíbrio de fases do ferro-oxigênio (Adaptado de [100] apud B. Phillips e A. Muan, 1960)



Pelo diagrama é possível verificar, pela linha isobárica em ar (vermelha), próximo a temperatura de 1400 °C, a hematita se transforma em magnetita, e só acima desta temperatura a amostra deveria ganhar massa, devido à oxidação do FeO presente na magnetita. A 1500 °C, na linha isobárica em ar, toda a hematita se transforma em magnetita, se tiver tempo suficiente. No resfriamento, ela faz o caminho inverso e volta a se transformar em hematita. Porém, novamente existe a influência do tempo. Então pode acontecer que parte da magnetita não se transforme totalmente em hematita.

Sendo assim, não é possível saber quanta hematita se transformou em magnetita no aquecimento e quanta magnetita se transformou em hematita, no resfriamento. Provavelmente o resultado de análise térmica, dado o ganho de massa do FeO, seja uma indicação indireta dessa transformação. Análises que avaliem tanto o vidro, como a estrutura final resfriada, poderiam resultar em medidas mais conclusivas a respeito da variação da razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ao longo do tratamento térmico que as amostras foram submetidas.

De modo geral, foi possível verificar o efeito do teor de ferro como um todo, no que diz respeito à cristalização de fases dos vitrocerâmicos. Entretanto, os resultados indicados pela razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  não foram conclusivos e, dessa forma, não foi possível afirmar qual a relação entre a razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  e a cristalização de fases.

## 5 CONCLUSÕES

A proposta inicial do trabalho era estudar a influência do teor de ferro na cristalização e na microestrutura de vitrocerâmicos de basalto e concluiu-se que, de fato, a presença de ferro altera não só a quantidade, mas também o tipo de estrutura cristalina formada. Com o aumento do teor de ferro, ocorreu um aumento na cristalização das amostras, observado pela análise térmica, MO e MEV. Entretanto, a análise de DRX não foi conclusiva devido à heterogeneidade das microestruturas formadas. Concluiu-se que com a aplicação da rota de tratamento térmico petrúrgico, foram obtidas estruturas dendríticas na cristalização superficial dos vitrocerâmicos. Entretanto, todos apresentaram, pelo menos, três tipos diferentes de cristalização. Pela avaliação no volume da amostra verificou-se que, na superfície a cristalização predominante foi dendrítica, no centro ocorreu na forma de pequenos pontos distribuídos uniformemente e, na base, ocorreu de forma bastante heterogênea.

Todas as amostras apresentaram relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  favorável à formação de materiais vitrocerâmicos quando tratados termicamente, entretanto foi observado que a determinação da razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  é complexa e os resultados não foram conclusivos. Dessa forma, análises que avaliem a variação da razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  ao longo de todo tratamento térmico e não somente da composição inicial e do vitrocerâmico formado, poderiam revelar de forma detalhada qual a sua influência.

Sob o aspecto de caracterização, a rocha basáltica apresentou temperatura de fusão em 1195 °C. A análise de composição química revelou a presença de 15,3 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dos quais 7,86% são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 6,74% são FeO. O basalto deste trabalho apresentou relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  igual a 1,17, favorável à formação de materiais vitrocerâmicos quando tratados termicamente. Além disso, o basalto possui 8 fases cristalinas das quais três apresentam comportamento magnético (magnetita, hematita e augita).

A separação magnética possibilitou a redução de aproximadamente 2 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da composição inicial do basalto, o que corresponde a 13 %m. do ferro total. Isso confirma a eficiência da técnica de separação magnética para a redução do ferro no basalto. A caracterização revelou que a FM removida possui 32,6 %m. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e é composta principalmente por magnetita, hematita, augita e labradorita.

A análise química revelou que o teor final de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das composições B-Fe, B5, B10 e B20 foram de 13,4, 16,2, 17,4 e 19,0 %m. respectivamente, dos quais 6,98, 8,02, 8,64 e 9,85 %m. são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estas composições apresentaram temperatura de fusão em 1195 °C. Na curva de resfriamento, foi possível observar, para todas as composições, inclusive para a composição

basáltica, um evento na temperatura de 798 °C, que foi associado à transição vítrea. Além disso, as composições apresentaram um pico exotérmico entre as temperaturas de 1015 e 1050 °C, que se refere à cristalização de fases e se apresentou de forma mais intensa para a composição com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19,0 %m.).

Em relação à avaliação microestrutural, todas as amostras apresentaram cristalização superficial na forma de esferulitos, que aumentaram no tamanho conforme o aumento no teor de ferro. Concluiu-se que as estruturas dendríticas observadas no interior dos esferulitos são formadas por minerais da série piroxênios e, neste caso, a principal fase formada e identificada foi a augita. Para as amostras B\_V, B5\_V, B10\_V e B20\_V, além dos esferulitos, foi identificada a presença de hematita na superfície.

A redução da quantidade de ferro da composição basáltica promoveu a formação de uma camada de vidro na superfície da amostra B-Fe\_V, que faz interface com uma região onde ocorreu cristalização na forma de pequenos pontos. O vidro apresentou dureza de  $6,56 \pm 0,11$  GPa, enquanto o vitrocerâmico apresentou dureza de  $9,07 \pm 0,43$  GPa. A presença desse volume de vidro residual não foi observada para as demais amostras e está relacionada com a menor quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que promoveu uma cristalização menos intensa na superfície. As principais fases cristalinas identificadas para o vitrocerâmico B-Fe\_V foram a magnetita, plagioclásio (labradorita) e piroxênio (diopsídio e augita).

Já a adição de ferro na composição basáltica promoveu a formação de cristais por toda a superfície das amostras B\_V, B5\_V, B10\_V e B20\_V, entretanto a amostra B20\_V apresentou cristalização superficial visualmente mais intensa. A cristalização superficial ocorreu na forma de dendritas que partiram da superfície em direção ao centro da amostra, porém foi identificada uma frente de cristalização e uma interface entre dois tipos de estruturas: uma dendrítica e outra na forma de pequenos pontos. Concluiu-se que a dureza na área com cristais dendríticos ( $8,27 \pm 0,28$  GPa) foi ligeiramente menor do que na área com fase cristalina em forma de pontos ( $8,84 \pm 0,28$  GPa). Esta diferença foi associada ao fato de que a cristalização dendrítica apresenta uma estrutura interna com uma alta porcentagem de vidro residual. As principais fases cristalinas identificadas para estes vitrocerâmicos foram a hematita, magnetita, plagioclásio (labradorita) e piroxênio (diopsídio e augita).

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  na microestrutura do vitrocerâmico resultante tendo por base o vidro *quenched* a partir da temperatura máxima de fusão da rocha.
- Avaliar processos de produção que possam controlar a formação preferencial de cada uma das estruturas cristalinas observadas, tanto pela mudança na atmosfera e taxas de resfriamento dos tratamentos térmicos quanto dos materiais dos cadinhos, os quais por suas diferentes condutividades térmicas poderão orientar a formação das fases durante o ciclo de resfriamento dos vidros obtidos.
- Avaliar a possibilidade da utilização de moldes aquecidos para controlar o resfriamento do vidro e, conseqüentemente, a cristalização das fases.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids*. 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [2] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [3] W. Holand, G.H. Beall, *Glass-ceramic Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [4] Z. Strnad, *Glass and Ceramics Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [5] I. de Vicente-Mingarro, P. Callejas, J.M. Rincon, *Materiales vitrocerámicos : El proceso vitrocerámico*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32 (1993) 157–167.
- [6] A. Karamanov, M. Pelino, Crystallization phenomena in iron-rich glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 281 (2001) 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00436-1).
- [7] J.M. Rincón, M. Romero, Los materiales vitrocerámicos en la construcción, *Mater. Construcción*. 46 (1996) 91–106. <https://doi.org/10.3989/mc.1996.v46.i242-243.532>.
- [8] J.M. Klein, K.M.S. da Silva, A.P. Tilton, R.C.D. Cruz, C.A. Perottoni, J.E. Zorzi, Microstructure and mechanical properties of a nucleant-free basaltic glass-ceramic, *Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 544–551. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1572317>.
- [9] L.S. Marques, M. Ernesto, O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná, (2004) 245–263.
- [10] H.T. Frank, M.E.B. Gomes, M.L.L. Formoso, Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America, *Pesqui. em Geociencias*. 36 (2009) 49–57.
- [11] R. Gill, *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*, John Wiley & Sons, 2010.
- [12] D.J.M. Burkhard, Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions, 275 (2000) 175–188.
- [13] E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K. V. Pokholok, V. V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet, Coordination and RedOx ratio of iron in sodium-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 358 (2012) 3089–3095. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.004>.
- [14] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic materials - Science and Engineering*, 2nd ed., Springer Science, New York, 2013. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(01\)80220-4](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(01)80220-4).
- [15] M. Akerman, *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*, CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain, (2000).
- [16] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science And Engineering: An Introduction 8th (eighth) Edition*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [17] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/doi:10.1021/ja01349a006>.

- [18] J. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, 8th ed., Pearson Higher Education, Inc., Nova Jersey, 2014.
- [19] O.L. Alves, I. de F.G. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros, Cad. Temáticos-Química Nov. Na Esc.* 2 (2001).
- [20] Z.H. Stachurski, *Fundamentals of Amorphous Solids: Structure and Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Singapura, 2015.
- [21] R.H. Doremus, *Glass Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 1994.
- [22] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, Londres, 1994. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90112-0).
- [23] E.D. Zanotto, A.R. Migliore Júnior, *Propriedades mecánicas de materiais cerâmicos: uma introdução*, *Cerâmica*. 37 (1991) 7–16.
- [24] A. Karamanov, G. Taglieri, M. Pelino, *Sintering in nitrogen atmosphere of iron-rich glass-ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1354–1357. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07734.x>.
- [25] P.W. McMillan, *The crystallisation of glasses*, *J. Non. Cryst. Solids*. 52 (1982) 67–76. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90281-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90281-2).
- [26] R. Casasola, J.M. Rincón, M. Romero, *Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A review*, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 553–582. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y>.
- [27] J.M. Rincon, *Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses*, *Polym. Plast. Technol. Eng.* (1992) 309–357. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/03602559208017751>.
- [28] J.M.F. Navarro, *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades.*, 2nd ed., Madrid, 1991.
- [29] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd ed., Berlin, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [30] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure and Properties*, 1st ed., Nova York, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9069-5>.
- [31] R.H. Doremus, *Glass Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., Nova York, 1994.
- [32] G.H. Beall, *Design and properties of glass-ceramics*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 91–119. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.22.080192.000515>.
- [33] E. El-Meliegy, R. van Noort, *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*, Springer Science+Business Media, New York, 2012.
- [34] I. de V. Mingarro, *Estudio de los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. Tese de doutorado. Departamento de Petrología y Geoquímica, Universidad Complutense de Madrid*, 1992.
- [35] D.W. Peate, C.J. Hawkesworth, M.M.S. Mantovani, N.W. Rogers, S.P. Turner,

- Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubici magma type in the Parana Flood Basalt Province and implications for the nature of 'Dupal'-type mantle in the South Atlantic Region, *J. Petrol.* 40 (1999) 451–473. <https://doi.org/10.1093/petroj/40.3.451>.
- [36] L. Rossetti, E.F. Lima, B.L. Waichel, M.J. Hole, M.S. Simões, C.M.S. Scherer, Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 355 (2017) 98–114. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>.
- [37] E.J. Milani, J. Henrique, G. De Melo, P.A. De Souza, L.A. Fernandes, A.B. França, Bacia do Paraná, *Bol. Geociências Da Petrobras.* 15 (2007) 265–287.
- [38] M.S.M. Mantovani, L.S. Marques, M.A. De Sousa, L. Civetta, L. Atalla, F. Innocenti, Trace Element and Strontium Isotope Constraints on the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil), *J. Petrol.* 26 (1985) 187–209. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.187>.
- [39] S.A. Morse, Basalts and phase diagrams: An introduction to the quantitative use of phase diagrams in igneous petrology, Springer-Verlag New York Inc, Massachusetts, 1980. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-6081-3>.
- [40] P.S.A. Nelson, Volcanoes, Magma, and Volcanic Eruptions, *Nat. Disasters.* (2013) 1–11.
- [41] N.L. Bowen, The reaction principle in petrogenesis, *J. Geol.* 30 (1922) 177–198.
- [42] E.J. Tarbuck, F.K. Lutgens, *Earth Science*, 13th ed., Pearson Higher Education, Inc., New Jersey, 2012.
- [43] R. Gill, ed., *Modern Analytical Geochemistry*, Taylor & Francis, 1997.
- [44] Ecobasalto, (2013). Disponível em: <https://www.ecobasalto.pt>. Acesso em: 15/05/2019
- [45] S.L.M. Almeida, A.B. (eds) Luz, *Manual de agregados para construção civil*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2009.
- [46] H.A. de La Serna, M.M. Rezende, *Agregados para a Construção Civil*, *Sumário Miner. Do Bras.* (2009) 602–635.
- [47] J.E. da C. Duarte, *Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul 2018 - Ano base 2017*, Agência Nac. Mineração. (2019) 50p.
- [48] G.H. Beall, Corning, H.L. Rittler, Process for forming a basaltic glass-ceramic product, 3557575, 1971.
- [49] G.A. Khater, A. Abdel-Motelib, A.W. El Manawi, M.O. Abu Safiah, Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 1128–1134. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.010>.
- [50] M. Romero, J.M. Rincón, Surface and Bulk Crystallization of Glass-Ceramic in the Na<sub>2</sub>O-CaO-ZnO-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System Derived from a Goethite Waste, *J. Am. Ceram.*



- Soc. 82 (1999) 1313–1317. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01913.x>.
- [51] I. Gutzow, R. Pascova, A. Karamanov, J. Schmelzer, The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5265–5273. <https://doi.org/10.1023/A:1004400508154>.
- [52] R.D. Rawlings, J.P. Wu, A.R. Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 733–761. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>.
- [53] A.A. Francis, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, Glass-ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the petrucic method, *J. Mater. Sci. Lett.* (2002) 975–980. <https://doi.org/10.1023/A>.
- [54] M. Cocić, M. Logar, B. Matović, V. Poharc-Logar, Glass-ceramics obtained by the crystallization of basalt, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 383–388. <https://doi.org/10.2298/SOS1003383C>.
- [55] B. Matović, S. Bošković, M. Logar, Preparation of basalt-based glass ceramics, *J. Serbian Chem. Soc.* 68 (2003) 505–510. <https://doi.org/10.2298/JSC0306505M>.
- [56] S. Yilmaz, O.T. Özkan, V. Günay, Crystallization Kinetics of Basalt Glass, *Ceram. Int.* 22 (1996) 477–481. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00118-2](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00118-2).
- [57] A. Karamanov, P. Pisciella, C. Cantalini, M. Pelino, Influence of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ratio on the crystallization of iron-rich glasses made with industrial wastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 3153–3157. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01697.x>.
- [58] Demech India, (2019). Disponível em: <http://www.demechindia.com>. Acesso em: 20/06/2019.
- [59] Kalenborn, (2017). Disponível em: <https://www.kalenborn.com/en-us/products/wear-protection-materials/abresist/>. Acesso em: 20/06/2019.
- [60] Eutit, (2010). Disponível em: <https://www.eutit.com/products.html>. Acesso em: 28/06/2019.
- [61] E. Ercenk, U. Sen, S. Yilmaz, Structural characterization of plasma sprayed basalt-SiC glass-ceramic coatings, *Ceram. Int.* 37 (2011) 883–889. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.005>.
- [62] G. Bayrak, S. Yilmaz, Crystallization kinetics of plasma sprayed basalt coatings, *Ceram. Int.* 32 (2006) 441–446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.032>.
- [63] A. Ates, U. Önen, E. Ercenk, S. Yilmaz, Crystallization behaviors and seal application of basalt based glass-ceramics, *AIP Conf. Proc.* 1809 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4975421>.
- [64] J. jun Li, Y. Meng, Y. chun Liu, The performance of green basalt fiber and its application in the civil engineering field, *Appl. Mech. Mater.* 193–194 (2012) 548–552.

- <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.193-194.548>.
- [65] R. Ralegaonkar, H. Gavali, P. Aswath, S. Abolmaali, Application of chopped basalt fibers in reinforced mortar: A review, *Constr. Build. Mater.* 164 (2018) 589–602. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.245>.
- [66] V. Dhand, G. Mittal, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, A short review on basalt fiber reinforced polymer composites, *Compos. Part B Eng.* 73 (2015) 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011>.
- [67] B. G.H., H.L. Rittler, Basalt Glass Ceramics, *Am. Ceram. Soc.* (1976) 579–582.
- [68] E.J. Tarbuck, F.K. Lutgens, *Earth: An Introduction to Physical Geology*, 12th ed., Pearson Education, New York, 2017.
- [69] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Weinheim e New York, 2003.
- [70] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, M.M. Alonso, Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: A case study, Woodhead Publishing Limited, Madrid, 2015. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1.75>.
- [71] J.E. Zorzi, C.A. Perottoni, R.C.D. Cruz, Determination of ferrous and ferric iron from total iron content and thermogravimetric analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7803-9>.
- [72] A. Karamanov, S. Ergul, M. Akyildiz, M. Pelino, Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.040>.
- [73] A. Karamanov, Vitrification and sinter-crystallization of iron-rich industrial wastes, *Adv. Sci. Technol.* Vol. 92 (2014) 174–183. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.92.174>.
- [74] I.A. Levitskii, The effect of iron oxides on the properties and structure of glazed glasses, *Glas. Ceram.* (English Transl. *Steklo i Keramika*). 60 (2003) 111–114. <https://doi.org/10.1023/A:1024744201531>.
- [75] L. Baowei, D. Yongsheng, Z. Xuefeng, J. Xiaolin, Z. Ming, C. Hua, Effects of Iron Oxide on the Crystallization Kinetics of Baiyunebo Tailing Glass-Ceramics, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 72 (2013) 119–123. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2013.795718>.
- [76] M. Romero, J.M. Rincón, A. Acosta, Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass-ceramic glaze, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 883–890. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00395-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00395-8).
- [77] N.F. Drobot, O.A. Noskova, A. V. Khoroshilov, A. V. Steblevskii, S. V. Fomichev, V.A. Krenev, Effect of iron content on the sintering of ground basalt into ceramics, *Inorg. Mater.* 50 (2014) 314–319. <https://doi.org/10.1134/S0020168514030042>.

- [78] N.F. Drobot, O.A. Noskova, A.E. Baranchikov, A. V. Khoroshilov, S. V. Fomichev, V.A. Krenev, Application of magnetic separation for modifying the composition of basalt raw materials, *Theor. Found. Chem. Eng.* 51 (2017) 775–780. <https://doi.org/10.1134/s0040579517050074>.
- [79] Shimadzu, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, (2019). Disponível em: [https://www.shimadzu.com/an/elemental/edxrf/edx7000\\_8000/index.html](https://www.shimadzu.com/an/elemental/edxrf/edx7000_8000/index.html) (accessed May 24, 2019). Acesso em: 20/04/2018.
- [80] Netzsch, STA 449 F1 Jupiter, (2019). Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter/> (accessed May 24, 2019). Acesso em: 06/04/2019.
- [81] Deutsches Institut für Normung, DIN 51006 (2005-07). Thermal Analysis (ta) - Thermogravimetry (tg) - Principles, (n.d.).
- [82] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [83] Bruker, *DIFFRAC.EVA User Manual*, (2014).
- [84] G.R. Ramos, J.E. Zorzi, R.C.D. Cruz, C.A. Perottoni, A tool for assisting phase identification by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1782–1790. <https://doi.org/10.1002/jrs.5467>.
- [85] C. Klein, B. Dutrow, *Manual of Mineral Science*, John Wiley and Sons, Inc, 2002.
- [86] Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert, (2019). <https://museuhe.com.br/minerais> (accessed June 14, 2019).
- [87] F.G. Dias, A.M. Segadães, C.A. Perottoni, R.C.D. Cruz, Assessment of the fluxing potential of igneous rocks in the traditional ceramics industry, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16149–16158. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.190>.
- [88] F.T.G. Dias, *Desenvolvimento de vitrocerâmicos a partir de rochas ígneas da Formação Serra Geral, Relatório de Projeto. Projeto Pesquisador Visitante Especial – 71/2013 (CNPq), Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2015.
- [89] L.F. Lima, *Síntese e caracterização de vitrocerâmicos de basalto, Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia de Materiais, Universidade de Caxias do Sul*, 2017.
- [90] S. Ergul, F. Ferrante, P. Piscicella, A. Karamanov, M. Pelino, Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2789–2795. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.026>.
- [91] P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G. V. Gibbs, *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

- [92] G. Lofgren, Spherulitic textures in glassy and crystalline rocks, *J. Geophys. Res.* 76 (1971) 5635–5648. <https://doi.org/10.1029/jb076i023p05635>.
- [93] T. Monecke, A.D. Renno, P.M. Herzig, Primary clinopyroxene spherulites in basaltic lavas from the Pacific-Antarctic Ridge, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 130 (2004) 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00278-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00278-6).
- [94] J. Preston, A Columnar Growth of Dendritic Pyroxene, *Geol. Mag.* 103 (1966) 548–557. <https://doi.org/10.1017/S0016756800054248>.
- [95] D.J.M. Burkhard, Nucleation and growth rates of pyroxene, plagioclase, and Fe-Ti oxides in basalt under atmospheric conditions, *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 675–686. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-0675>.
- [96] A. Karamanov, G. Taglieri, M. Pelino, Iron-Rich Sintered Glass-Ceramics from Industrial Wastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3012–3016. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02195.x>.
- [97] G.A. Khater, M.R.S. Shehata, E.M.A. Hamzawy, M.A. Mahmoud, Preparation of glass-ceramic materials from basaltic rocks and by-pass cement dust, *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A.* 58 (2017) 17–25. <https://doi.org/10.13036/17533546.58.1.001>.
- [98] M.A. Jaafar, D.R. Rousse, S. Gibout, J.P. Bédécarrats, A review of dendritic growth during solidification: Mathematical modeling and numerical simulations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 1064–1079. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.050>.
- [99] A. Badillo, D. Ceynar, C. Beckermann, Growth of equiaxed dendritic crystals settling in an undercooled melt, Part 1: Tip kinetics, *J. Cryst. Growth.* 309 (2007) 197–215. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.018>.
- [100] A.M. Segadães, *Diagramas de fases: teoria e aplicação em cerâmica*, 1st ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1987.