

CAMILA MINA HASHIZUME

**CARACTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO  
DE UM VIDRO DE BASALTO**

Trabalho de Formatura apresentado  
à Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo para graduação em  
Engenharia

São Paulo  
2006

**CAMILA MINA HASHIZUME**

**CARACTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO  
DE UM VIDRO DE BASALTO**

Trabalho de Formatura apresentado  
à Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo para graduação em  
Engenharia

Área de Concentração: Engenharia  
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Márcio  
Toffoli

São Paulo  
2006

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Samuel pela oportunidade de realizar este trabalho e pela atenciosa orientação;

Ao Professor Henrique Kahn pela boa vontade em fazer a Análise Semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X do material;

Ao Ricardo Yoshimitsu Miyahara, Camila Benini e Valquíria pela paciência em me orientar nos procedimentos experimentais;

À Pedreira Basalto 05 por fornecer a matéria-prima desse estudo;

À todos meus amigos que de alguma forma me ajudaram na realização desse trabalho ;

Ao Rafael Carvalho pelo constante apoio, a quem não tenho palavras para agradecer;

E em especial, aos meus pais, irmãs e cunhados que SEMPRE me incentivam e me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

## RESUMO

Neste trabalho foram obtidos vidros de basalto a partir de fusões experimentais em escala laboratorial de uma rocha basáltica fornecida pela Pedreira Basalto 05 da região de Campinas, São Paulo.

Inicialmente foi realizada a análise química do vidro obtido. Com análises térmicas, detectou-se a temperatura de máxima cristalização como sendo 880°C e dessa forma foram feitos tratamentos térmicos nessa temperatura, variando o tempo no patamar.

Com esses tratamentos térmicos conseguiu-se a cristalização de fases, confirmados com medidas de densidade e análises de difração de raios X (DRX), assim, caracterizando-as.

Com o estudo das curvas obtidas no DRX, detectou-se a presença de pequena quantidade de uma fase cristalina no vidro de basalto, identificada como magnésio ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), sendo que a principal fase cristalina do material devitrificado foi identificada como diopsídio,  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ .

## ABSTRACT

Basalt-based glasses was attainment in laboratory by melting basalt rocks from Pedreira Basalto 05 in São Paulo.

As detected by Thermal Analysis, the glass form crystallized at 880°C. Thus the basalt glass was heat-treated at crystallization temperature in order to obtain a polycrystalline material.

The treated material was characterized by densities analysis and X-ray Diffraction Analysis. The presence of diopside ( $\text{Ca (Mg,Fe,Al) (Si,Al)}_2 \text{O}_6$ ) and magnesium ferrite ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) crystalline phases was detected by X-ray Diffraction Analysis.

---

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Revisão da Literatura .....	3
2.1. Vidros .....	3
2.2. Rocha Basáltica .....	4
2.3. Vitrocerâmicas .....	4
2.4. Vidros e Vitrocerâmicas de Basalto .....	6
3. Materiais e Métodos .....	10
3.1. Materiais .....	10
3.1.1. Matéria-prima para a obtenção de vidros de basalto .....	10
3.1.2. Matéria-prima para a obtenção de cadinhos de alumina .....	10
3.2. Metodologia .....	12
3.2.1. Fabricação dos cadinhos de alumina .....	12
3.2.2. Coleta da rocha basáltica .....	14
3.2.3. Fusões experimentais em escala laboratorial .....	15
3.2.4. Análise Química Semi-quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X .....	16
3.2.5. Obtenção de amostras para Tratamento Térmico .....	17
3.2.6. Análise Térmica (DTA e DSC) .....	18
3.2.7. Tratamento Térmico .....	19
3.2.8. Caracterização .....	20
3.2.8.1. Densidade pelo Princípio de Arquimedes .....	20
3.2.8.2. Difração de Raios X (DRX) .....	21
4. Resultados e Discussão .....	22
4.1. Cadinho de alumina .....	22
4.2. Fusão experimental em escala laboratorial .....	22
4.3. Análise Química Semi-quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X .....	24
4.4. Análise Térmica .....	25
4.5. Caracterização .....	29
4.5.1. Densidade .....	29
4.5.2. Análise de Difração de Raios X (DRX) .....	31
5. Conclusões .....	38
6. Sugestões para futuros trabalhos .....	39
7. Referências Bibliográficas .....	40

## Lista de Figuras

<i>Figura 1: Tubulações fabricadas de vitrocerâmicas de basalto comercializados no mercado europeu pela Abresist e silos revestidos com mesmo material [14]</i>	8
<i>Figura 2: Produtos de vitrocerâmicas de basalto comercializados pela Kalenborn [15]</i>	8
<i>Figura 3: Material utilizado como revestimentos de tanques de preparação de massa de celulose para fabricação de papéis reciclados</i>	9
<i>Figura 4: Fotografia de uma amostra de "pó de basalto" coletado em pedreira utilizado no estudo</i>	10
<i>Figura 5: Fotografia dos cadinhos antes (à esquerda) e depois da queima</i>	11
<i>Figura 6: Moldes fabricados em gesso para a fabricação de cadinhos de alumina pelo processo de colagem</i>	12
<i>Figura 7: Moinho</i>	13
<i>Figura 8: Estufa para secagem dos cadinhos</i>	13
<i>Figura 9: Forno a resistência utilizado na pré-queima dos cadinhos</i>	13
<i>Figura 10: Vista de cima da Pedreira Basalto 05 na região de Campinas - SP</i>	14
<i>Figura 11: Fotografia das bancas de rocha basáltica da Pedreira Basalto 05</i>	14
<i>Figura 12: Coleta de amostra de basalto previamente misturado por retro escavadeira</i>	15
<i>Figura 13: Serra diamantada</i>	17
<i>Figura 14: Equipamento de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDTQ600</i>	18
<i>Figura 15: Forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P, utilizado no tratamento térmico das amostras</i>	19
<i>Figura 16: Balança digital com suporte conectado ao prato (foto à esquerda) e suporte imerso em água para medição da densidade</i>	20
<i>Figura 17: Aparelho da Philips utilizado na análise de DRX</i>	22
<i>Figura 18: Fotografia da vista de cima do cadinho de alumina com o basalto fundido, podendo observar a presença de uma fina película de coloração avermelhada na superfície</i>	23
<i>Figura 19: Fotografias das seções longitudinais dos materiais A, B e C.</i>	24
<i>Figura 20: Resultado das análises de DSC e TG feitas com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético</i>	26
<i>Figura 21: Resultado das análises de DSC e TG feitas com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de nitrogênio</i>	27
<i>Figura 22: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético</i>	28

<i>Figura 23: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 20°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético</i>	28
<i>Figura 24: Análise Exploratória Diferencial (DSC) obtida por Yilmaz [10].</i>	29
<i>Figura 25: Gráfico de dispersão comparando as amostras com diferentes tempos de tratamento térmico e suas respectivas densidades</i>	30
<i>Figura 26: Gráfico comparativo das densidades e curvas de DRX das respectivas</i>	31
<i>Figura 27: Curva resultante da análise de difração de raios X de um vidro sodo-cálcico</i>	32
<i>Figura 28: Curva resultante da análise de difração de raios X do material C (um vidro de basalto)</i>	33
<i>Figura 29: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra de basalto vítreo com a amostra I</i>	33
<i>Figura 30: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra I (30 minutos no patamar) com a amostra II (60 minutos no patamar)</i>	34
<i>Figura 31: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra II (60 minutos no patamar) com a amostra III (120 minutos no patamar)</i>	35
<i>Figura 32: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra III (120 minutos no patamar) com a amostra IV (240 minutos no patamar)</i>	36
<i>Figura 33: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra de basalto vítreo com a amostra IV (240 minutos no patamar)</i>	36
<i>Figura 34: Gráfico comparativo com todas as curvas obtidas na análise de DRX referentes as amostras de vidro de basalto e amostras I, II, III e IV.</i>	37

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Tabela de propriedades comparando vidros e vitrocerâmicas de basalto [1]</i>	7
<i>Tabela 2: Propriedades do material da marca Abresist [14]</i>	9
<i>Tabela 3: Tabela representativa dos tratamentos térmicos sofridos pelas amostras I, II, III e IV</i>	19
<i>Tabela 4: Resultado em porcentagem mássica de óxidos contidos no material desse estudo em comparação com os materiais utilizados por Manson, Toffoli, Yilmaz e Hammer.</i>	25
<i>Tabela 5: Tabela de pesos (imerso e seco) com o valor de densidade aparente média calculada para as amostras de vidro e amostras I, III e IV.</i>	30



## **1. Introdução**

O basalto é uma rocha de origem vulcânica e de cor escura, composta de grãos muito finos formados a partir do magma que não alcança a superfície da Terra, cristalizando em profundidades. São encontrados em todas as terras continentais, sendo muito abundante em todo o Planeta.

A rocha basáltica gera vidros e vitrocerâmicas de ótimas propriedades físicas e químicas, além de ser é uma matéria-prima economicamente vantajosa. Vidros de Basalto são ainda inéditos no Brasil e pouco estudados no mundo.

Este estudo visa a obtenção de vidros de basalto pela fusão da rocha bruta e de vitrocerâmicas com o tratamento térmico desses vidros, dando continuidade à pesquisa realizada por Toffoli em 1991, "Estudo de propriedades de um vidro e vitrocerâmica de um Basalto do Estado de São Paulo" [1]. Hoje, contando com técnicas mais precisas de análises, tento reproduzir sua pesquisa com um material de mesma origem porém de diferente composição.

Ainda, é feito um estudo da temperatura de cristalização do basalto vítreo com análises térmicas e, nessa temperatura, são feitos diversos tratamentos térmicos com o objetivo de cristalizar fases e identificá-las.

O material desse estudo foi doado no dia 16 de julho de 2005 pela Pedreira Basalto 05, localizada no quilômetro 13 da Rodovia Campinas Monte Mór, em Campinas - SP. O material colhido, denominado de "pó de pedra" é o material de granulometria mais fina retirada da britagem dos blocos de rocha. Normalmente, este material mais fino e a brita, são destinados à indústria de pavimentação e à construção civil. Por ser o material menos nobre proveniente da britagem, é de baixo custo sendo uma matéria-prima economicamente vantajosa para a fabricação de vidros.

Objetivos deste estudo:

1. Dar continuidade ao estudo realizado por Toffoli: "Estudo de Propriedades de vidro e vitrocerâmica de um Basalto do Estado de São Paulo" [1].
2. Desenvolvimento de um vidro de rocha basáltica
3. Estudar a temperatura de cristalização através de análises térmicas
4. Cristalização de fases cristalinas no vidro obtido através de tratamento térmico em laboratório
5. Caracterização do material obtido através das técnicas de DRX e medidas de densidade

## **2. Revisão da Literatura**

### **2.1. Vidros**

Segundo o dicionário, “vidros são substâncias rígidas, amorfas e inorgânicas, geralmente transparentes e quebradiças, fabricadas por meio de fusão à altas temperaturas, seguida de rápida solidificação, de uma mistura de silícios e carbonatos” [2]. A ASTM define os vidros como um material inorgânico, produto de fusão que foi resfriado para uma condição rígida, sem cristalizar.

Consistem em silicatos não-cristalinos, que também contém outros óxidos com  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  os quais influenciam em suas propriedades. Um vidro de cal de soda típico representa cerca de 70% em peso de sua composição, sendo que o restante é preenchido por  $\text{Na}_2\text{O}$  (soda) e  $\text{CaO}$  (cal) [3].

A formação de estruturas amorfas ou cristalinas depende da facilidade de ordenação da estrutura aleatória do líquido, durante a solidificação. Estruturas moleculares ou atômicas desordenadas ou que se ordenam com dificuldade são chamadas de amorfas.

Os materiais vítreos ou não-cristalinos não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Quando submetido ao resfriamento, o vidro se torna mais viscoso, não existindo uma temperatura definida na qual ele se torna em um sólido. Essa é uma das maiores diferenças entre materiais não-cristalinos e cristalinos.

Nos materiais vítreos o volume diminui continuamente em função de uma redução na temperatura, ocorrendo uma pequena diminuição na inclinação da curva na temperatura conhecida por temperatura de transição vítrea. Abaixo dessa temperatura, o material é considerado como sendo um vidro e acima, primeiramente é considerado como um líquido super-resfriado e por fim um líquido.

## **2.2. Rocha Basáltica**

O basalto é produzido principalmente nas erupções que ocorrem: (a) nas cristas meso-oceânicas, que são o foco da expansão do assoalho oceânico e dão origem à chamada tectônica de placas, assim, a maior parte do embasamento oceânico é constituído de basaltos; (b) em enormes derrames que formaram grandes platôs continentais, como, por exemplo, da Bacia do Paraná, no sul do Brasil, no norte da Sibéria, no planalto de Deccan, na Índia e (c) em menor volume, embora mais evidentes, em erupções vulcânicas como em algumas das ilhas do arquipélago do Havaí [4].

No Brasil, na Era Mesozóica, abriram-se fraturas na Bacia Sedimentar, através das quais subiram lavas básicas, fluidas que percorreram grandes extensões. Foram as macroerupções, dando origem as rochas como o basalto. Este, por ação do intemperismo físico e químico ao longo do tempo geológico, originou o solo fértil de terra roxa.

Essa rocha basáltica é o material deste estudo que visa primeiramente à obtenção do basalto vítreo, estudando sua temperatura de nucleação e crescimento e, posteriormente, através de tratamentos térmicos específicos, conseguir a cristalização de fases.

Como a grande parte do terreno brasileiro é de origem basáltica, principalmente a região sul e sudeste do país, a obtenção de material para a pesquisa não foi de grande dificuldade.

Composto principalmente de 12 óxidos, tem uma composição bastante estável como observado por Manson [5], não apresentando grandes variações em sua composição de região para região do planeta.

## **2.3. Vitrocerâmicas**

Segundo McMillan [6], vitrocerâmicas são sólidos policristalinos preparados pela cristalização controlada de vidros. Para um material ser considerado uma vitrocerâmica o material deve apresentar pelo menos 50% de cristalinidade, podendo chegar a uma cristalinidade total.

A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada, através de tratamento térmico, de um estado não-cristalino para um estado cristalino. Esse processo conhecido por devitrificação transforma o material amorfo em um material policristalino de grãos muito finos, originando as vitrocerâmicas. Para induzir o processo de devitrificação, costuma-se adicionar um agente nucleante, como por exemplo o dióxido de titânio. [3]

Esses materiais possuem características como resistência mecânica e térmica elevada. E baixo coeficiente de expansão térmica, não sofrendo choque térmico. Podem ser transparentes ou opacos e são facilmente conformados pelas técnicas comumente utilizadas na conformação de vidros. A maior vantagem sobre os vidros e as cerâmicas é que as vitrocerâmicas apresentam características dos dois. Devida a alta temperatura de fusão são possivelmente trabalháveis pelos métodos mais comuns de conformação de vidros. São facilmente tratados termicamente sem necessitar dos processos de queima e secagem como nos materiais cerâmicos tradicionais. Há uma contração no volume de cerca de 3% [6] sem que se formem porosidades, uma vez que o material provém de um fundido.

Comercialmente são conhecidos por Pyroceram, Corningware, Cercor e Vision.

As vitrocerâmicas apresentam características interessantes como alta resistência à abrasão, propriedades eletro-magnéticas com possibilidade de acerto da sua constante dielétrica em relação ao vidro do qual se origina, possibilidade de acerto de seu coeficiente de expansão térmica, e ainda, resistência química a ácidos e bases.

### ***Nucleação / Crescimento***

Nucleação é o estágio inicial de uma transformação de fase. É iniciada por flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para formar uma fase mais ordenada chamada de embriões. Aqueles que tem tamanhos críticos são capazes de crescer espontaneamente em uma partícula maior e estável, que são os núcleos. O tamanho dos núcleos está intimamente relacionado com o super-resfriamento a que o vidro é submetido.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos a nucleação pode ser homogênea (volumétrica) ou heterogênea (superficial).

Na nucleação homogênea os núcleos se formam em lugares aleatórios do líquido e não necessariamente na superfície como ocorre na nucleação heterogênea. A nucleação nos vidros é predominantemente homogênea.

Pode-se adicionar ao vidro agentes de nucleação para estimular a formação de núcleos como é feito na produção de grande parte das vitrocerâmicas.

A passagem de um estado de desordem para um mais organizado faz com que haja uma contração do material, muitas vezes observadas o olho nu, tornando-se mais densos.

Os fenômenos de nucleação e crescimento são eventos exotérmicos possivelmente detectados em análises térmicas. Nessas análises é comum detectar apenas um pico térmico que normalmente refere-se ao crescimento de fase pois esse é mais expressivo que a nucleação.

#### **2.4. Vidros e Vitrocerâmicas de Basalto**

As vitrocerâmicas são pouco estudadas no Brasil e no mundo. Encontram-se mais estudos relacionados aos vidros de basalto do que vitrocerâmicas de basalto.

Em 1985 Rouse e Toffoli [7] estudaram a recristalização e as propriedades de um vidro de basalto. Obtiveram vidros a partir da fusão de rochas basálticas e vitrocerâmicas com o tratamento térmico dos mesmos. Observou que para uma fusão com boa homogeneidade da rocha basáltica não é preciso mais que 1 hora na temperatura de 1300°C. Também, observou que o melhor tratamento térmico para se obter uma máxima cristalinidade em menor tempo seria aquecer o material até sua temperatura de nucleação e permanecer nesse patamar por 2 horas. Por fim, caracteriza as principais fases cristalinas presentes como piroxênio e magnésio ferrita.

Em 1991, Toffoli aprofundou esse estudo em seu trabalho "Estudo de Propriedades de vidro e vitrocerâmica de um Basalto do Estado de São Paulo" [1] caracterizou o vidro obtido pela fusão de uma rocha basáltica da região de São Carlos – SP e a vitrocerâmica obtida pelo tratamento térmico do vidro quanto suas propriedades físicas.

Os valores das propriedades medidas para o vidro e para a vitrocerâmica são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de propriedades comparando vidros e vitrocerâmicas de basalto [1]

Propriedades	Vidro	Vitrocerâmica
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	2,800	2,886
Resistência a abrasão (s/mg)	22	33
Microdureza Vickers ( $\text{kg/mm}^2$ )	597	800

Em 1980 já se estudavam as propriedades magnéticas de vidros de basaltos tratados termicamente [8].

Nessa mesma década já se comercializavam um material da marca Abresist, um produto de alta resistência a abrasão cujo desenvolvimento do processo foi feito por Schmelzbasaltwerk Kalenborn em 1920. A brita da rocha basáltica era fundida a  $1300^\circ\text{C}$  e vazadas em moldes para a produção de tubos, calhas, silos entre outros produtos. Pelo baixo custo da matéria-prima e relativo baixo custo no processo, a Abresist oferecia a vantagem econômica sobre outros produtos de alta resistência ao desgaste como a alumina e carbureto de silício. Em 1986 a Abresist publicou um artigo [9] comparando seu material com outros três materiais de alta resistência à abrasão: Danto Koruntz, Durafrax 1542 (material com 96% em peso de alumina) e KT-SiC (material com 89% em peso de SiC), comparando dois materiais de origem natural (Abresist e Danto Koruntz) com outros dois artificiais (Durafrax 1542 e KT-SiC).

Por volta de 1995 os estudos dos vidros e vitrocerâmicas de basalto se aprofundaram com o estudo da cinética de cristalização dos vidros de basalto de uma região da Turquia [10]. Nesse estudo, Bayrak e Yilmaz analisam o vidro com análises térmicas e análises de difração de raio-X, identificando a cristalização de diopsídio a  $788^\circ\text{C}$  e da augita  $[(\text{CaFeMg})\text{SiO}_3]$  a  $845^\circ\text{C}$ . Obteve com resultado de seu estudo que a energia de ativação para a cristalização de fases é da ordem de  $238 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Yilmaz e Bayrak continuaram com o estudo do basalto e, em 2005, publicaram dois artigos sobre a vitrocerâmicas de basalto em aplicação como revestimento em substrato de aço AISI 1040 [11,12]. A vitrocerâmica, obtida com o tratamento térmico do vidro, cristalizou principalmente a diopsita, a augita e a alumino diopsita. Mediu-se a dureza entre 1009 e 1295 HV.

Hoje, existem frentes de estudos que medem a influência do  $O_2$  e da taxa de resfriamento na cristalização de basaltos ricos em ferro, como publicado por Hammer [13].

Apesar dos estudos já publicados mostrarem que o basalto, como matéria-prima de vidros e vitrocerâmicas, é um produto vantajoso economicamente e com ótimas propriedades, ainda são pouco fabricados no Brasil.

No mercado mundial, é possível encontrar alguns produtos comercializados de vitrocerâmicas de basalto como revestimentos de silos e tubulações, geralmente em aplicações onde o desgaste superficial é alto.

Em uma busca na Internet [14,15], foram encontrados alguns produtos comercializados, como mostram as Figuras (1 e 2) abaixo.



Figura 1: Tubulações fabricadas de vitrocerâmicas de basalto comercializados no mercado europeu pela Abresist e silos revestidos com mesmo material [14]



Figura 2: Produtos de vitrocerâmicas de basalto comercializados pela Kalenborn [15]



Tabela 2: Propriedades do material da marca Abresist [14]

Dureza	Densidade	Resistência à Abrasão	Condutividade Térmica	Expansão Térmica	Temperatura de Trabalho
720 Vickers	2,90 g/cm <sup>3</sup>	3-4 cm <sup>3</sup> / 50 cm <sup>3</sup>	1,1 – 1,7 W/m.k	9 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (2-400°C)	400°C

No Brasil, encontrou-se um produto de origem basáltica, porém de processamento desconhecido em um tanque de preparação de massa de celulose para a fabricação de papéis reciclados. Sabe-se que o material era o revestimento de um tanque de preparação de massa de celulose de papéis reciclados. Esse tanque sofre um desgaste interno muito grande uma vez que a velocidade de passagem da massa de celulose dentro dele é muito alta. Ainda, pela matéria-prima ser papel reciclado, o tanque necessita ser resistente à abrasão uma vez que recebe objetos indesejados como cliques de papel, espirais metálicas, entre diversos outros.

A Figura 3 abaixo é uma fotografia desse material, utilizado como revestimento de tanques de preparação de massa celulósica para fabricação de papéis reciclados de uma empresa alemã de máquinas de papel.



Figura 3: Material utilizado como revestimentos de tanques de preparação de massa de celulose para fabricação de papéis reciclados

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Matéria-prima para a obtenção de vidros de basalto**

Para a realização da pesquisa foi utilizada uma amostra de rocha de origem basáltica no seu estado bruto sem qualquer aditivo ou tratamento (Figura 4).

Uma amostra foi retirada diretamente de uma pilha desses finos, que foram previamente misturados e quarteados, de onde saíram as porções de material para as fusões experimentais. O material bruto é de cor acinzentada, de aparência porosa, e segundo o fornecedor possui densidade solta de 1,65 g/cm<sup>3</sup> e densidade real DNER-ME 089/94 de 3,031 g/cm<sup>3</sup>.



Figura 4: Fotografia de uma amostra de "pó de basalto" coletado em pedreira utilizado no estudo

##### **3.1.2. Matéria-prima para a obtenção de cadinhos de alumina**

Devido à impossibilidade da utilização de fornos que permitissem sua abertura a altas temperaturas, capaz de remover o material fundido com viscosidade suficiente para vazamento e conformação de peças, foi preciso fundir o material em cadinhos de alumina resistentes a altas temperaturas de forma que fossem retirados a frio.

Como cadinhos de alumina são de custo elevado, optou-se pela sua fabricação em laboratório pelo método de colagem.

Para tanto utilizou-se de gesso para a fabricação do molde; e para a dispersão: alumina, dispersante e água, material dos cadinhos. Como modelo do molde utilizou-se copo de vidro.

Foi utilizada alumina ISG 1000 fornecida pela Alcoa, poli (metacrilato de amônia) como dispersante e água destilada. Para o molde utilizou-se gesso da marca Pikado.

O material do molde (gesso) foi escolhido devido sua facilidade em absorver água.

O gesso é uma substância normalmente vendida na forma de um pó branco, produzida a partir do mineral gipsita, composto basicamente de sulfato de cálcio hidratado. Quando a gipsita é esmagada e calcinada, perde água e forma o gesso:



Quando misturado com água endurece rapidamente adquirindo forma definitiva de oito a doze minutos.

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi escolhida como material dos cadinhos, uma vez que quando sinterizada resiste a altas temperaturas, além de ser inerte quimicamente.

É obtida a partir do beneficiamento da bauxita, pelo processo de Bayer. O ponto de fusão do óxido de alumínio que se forma na superfície é  $2083^\circ\text{C}$ . Possui forma alotrópica de alta dureza que se forma acima de  $780^\circ\text{C}$ .

A Figura 5 abaixo é uma fotografia tirada do cadinho antes da queima (à esquerda) e depois da queima.



Figura 5: Fotografia dos cadinhos antes (à esquerda) e depois da queima

### **3.2. Metodologia**

Foram feitas três fusões experimentais a partir da rocha de basalto bruta sem qualquer aditivo ou tratamento prévio.

Devido à impossibilidade da utilização de fornos que permitissem sua abertura a altas temperaturas, capaz de remover o material fundido com viscosidade suficiente para vazamento do vidro em molde, foi preciso fundir o material em cadinhos de alumina resistentes a altas temperaturas. Pelo custo elevado e pela difícil comercialização de cadinhos de alumina, optou-se pela fabricação destes em laboratório.

Foi feita análise térmica no produto dessas fusões e a partir do resultado da análise pôde-se estipular a temperatura para os tratamentos térmicos.

Foram feitos 4 diferentes tratamentos variando apenas o tempo no patamar. A caracterização do material obtido com o tratamento térmico foi feita através de medidas de densidade e análises de difração de raios X.

#### **3.2.1. Fabricação dos cadinhos de alumina**

Optou-se pela fabricação dos cadinhos de alumina em laboratório pelo método de colagem. Para tal, foi utilizado como modelo um copo de vidro de 200 mL de geometria favorável a sua extração; e para a fabricação do molde, utilizou-se gesso, como mostra a Figura 6 abaixo.



Figura 6: Moldes fabricados em gesso para a fabricação de cadinhos de alumina pelo processo de colagem

A dispersão de alumina contendo alumina, água e dispersante foi homogeneizada por aproximadamente 24h em moinho de bolas.

Após a colagem, com o material já sólido no formato do molde, porém com muita umidade, os cadinhos foram colocados em estufa (Figura 8) a aproximadamente 100°C para uma primeira secagem, eliminando grande parte da umidade. Mais resistentes, com o formato do modelo foram pré-queimados a 1000°C em forno de carbetto de silício, acabado superficialmente com lixa d'água e sinterizados a 1600°C. Para tal, utilizou-se um forno à resistência de Super Kanthal de siliceto de molibdênio ( $\text{MoSi}_2$ ). Esses cadinhos de alumina são inertes quimicamente e resistentes termicamente o suficiente para servir de recipiente para a fusão do vidro a 1350°C.



Figura 7: Moinho



Figura 8: Estufa para secagem dos cadinhos



Figura 9: Forno a resistência utilizado na pré-queima dos cadinhos



### 3.2.2. Coleta da rocha basáltica

Para a obtenção do vidro de basalto foi utilizado rocha basáltica coletado na Pedreira Basalto 05 (Figuras 10 e 11).



Figura 10: Vista de cima da Pedreira Basalto 05 na região de Campinas - SP



Figura 11: Fotografia das bancas de rocha basáltica da Pedreira Basalto 05

A amostra de 20 Kg foi retirada diretamente de uma pilha de um material denominado de “pó de pedra” de granulometria mais fina. Para a coleta da amostra o material foi misturado por uma retro escavadeira e retirado por quarteamento (Figura 12).

Essa amostra de 20 kg foi quarteada novamente em laboratório para armazenamento em recipientes e retirado desses as porções para as fusões experimentais.



Figura 12: Coleta de amostra de basalto previamente misturado por retro escavadeira

### ***3.2.3. Fusões experimentais em escala laboratorial***

Foram realizadas três fusões experimentais da rocha basáltica da região de Campinas, São Paulo, em seu estado bruto sem qualquer aditivo ou tratamento prévio. As fusões foram realizadas em forno elétrico de carbeto de silício e de cada fusão foi obtida duas amostras de material fundido em cadinhos de alumina.

De acordo com o estudo realizado por Toffoli e Rouse [7], a partir de 1300°C ocorre fusão com boa homogeneidade, não sendo necessário mais que 1 hora nessa temperatura.

Dessa forma, foram feitas fusões experimentais da rocha basáltica bruta atingindo a temperatura máxima de 1350°C, com tempos nesse patamar variados.

Para verificar a influência do tempo no patamar à 1350°C, foram feitas três fusões experimentais: a primeira com 1 hora no patamar, a segunda com 2 horas e a terceira com 4 horas.

Para todas as fusões os parâmetros foram os mesmos: cerca de 100g da amostra de rocha bruta armazenados nos cadinhos de alumina previamente

fabricados, taxa de aquecimento 10°C/min, atmosfera: ambiente e resfriamento lento e natural, dentro do forno.

Para melhor identificação das amostras, chamaremos os diferentes fundidos obtidos de:

- Material A: material obtido da fusão do basalto bruto em forno de carvão de silício, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1350°C, por 1 hora, com atmosfera natural.
- Material B: material obtido da fusão do basalto bruto em forno de carvão de silício, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1350°C, por 2 horas, com atmosfera natural.
- Material C: material obtido da fusão do basalto bruto em forno de carvão de silício, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1350°C, por 4 horas, com atmosfera natural.

#### ***3.2.4. Análise Química Semi-quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X***

A partir da superfície do material fundido, foi feita a análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP, coordenado pelo Prof. Dr. Henrique Kahn.

As amostras foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X, Axios Advanced, marca PANalytical. O equipamento possui tubo de raio X de 4kW, sete cristais analisadores (LiF 200, 220 e 420, Ge, PE, PX1 e PX4) e três sistemas de detecção (detector de fluxo, detector selado de xenônio e cintilação). O software está em plataforma Windows.

Além do SuperQ, programa para análises químicas quantitativas, possui o IQ+ para análises semi-quantitativas sem padrões e o ProTrace, para elementos traços em amostras geológicas.

Para cada tipo de material existe uma calibração específica, normalmente com padrões primários (internacionais) tanto para pastilhas prensadas como fundidas (rochas, minérios fosfáticos, minérios de ferro, entre outros).



O tempo de leitura de cada amostra varia com o número de elementos analisados e com o número atômico dos elementos. Elementos leves são medidos de 12 a 16 segundos, enquanto elementos pesados são lidos em 6 a 10 segundos, por elemento.

### 3.2.5. Obtenção de amostras para Tratamento Térmico

Após a fusão do material à altas temperaturas (1350°C, conforme literatura [7]), permitindo uma homogeneidade do material, esse foi resfriado naturalmente e removido frio do forno.

Devido uma melhor homogeneidade do Material C, todas as amostras, tanto para o tratamento térmico e quanto para análise química foram retirados desse material.

Os corpos de prova foram extraídos diretamente dos cadinhos contendo basalto bruto fundido, fraturando o cadinho e retirando pedaços de material fundido aparentemente livres de impurezas.

Para livrar as amostras de impurezas como resquícios de alumina e precipitado não identificado, os corpos de prova foram lixados e esmerilhados em serra elétrica diamantada (Figura 13).



Figura 13: Serra diamantada

### 3.2.6. Análise Térmica (DTA e DSC)

Para as análises térmicas foi preparado um pó do material C moído em almofariz de ágata. A partir desse pó foram feitas 3 tipos de análises térmicas no total, variando taxa de aquecimento e tipo de atmosfera.

As análises térmicas (TG/DSC/DTA) foram realizadas em equipamento da marca TA Instruments, modelo SDTQ600 (Figura 14) e operados à temperatura ambiente. As taxas de aquecimento variaram (10 e 20°C/min) chegando até 950°C. Os gases de purga também variaram, sendo utilizados ar sintético e N<sub>2</sub>.

Primeiramente, foi feita TG e DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético. Depois, para verificar um suposto aumento de massa, foi feita a mesma análise, porém em atmosfera de N<sub>2</sub>. Por fim, para observar uma melhor definição das curvas obtidas foi feita a análise com aquecimento mais acelerado com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de ar sintético.

O principal objetivo dessa análise era de identificar algum pico exotérmico que representasse a temperatura de nucleação e/ou crescimento de uma nova fase. Nucleação é o estágio inicial em uma transformação de fases que é evidenciada pela formação de pequenas partículas (núcleos) da nova fase, as quais são capazes de crescer [3].



Figura 14: Equipamento de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDTQ600

### 3.2.7. Tratamento Térmico

Amostras fraturadas do material C foram tratadas termicamente visando a obtenção de fases cristalinas. Para observar a influência do tempo na temperatura de cristalização foram feitos 4 diferentes tipos de tratamento térmico, variando apenas o tempo no patamar à temperatura de 880°C (temperatura esta obtida na análise térmica).

Para tal, utilizou-se Forno Elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P (Figura 15).



Figura 15: Forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P, utilizado no tratamento térmico das amostras

Todos os tratamentos foram feitos no mesmo forno, com a mesma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de nucleação/crescimento de 880°C, onde permaneceram por 30, 60, 120 e 240 minutos. Todas as amostras foram resfriadas lenta e naturalmente dentro do forno.

A Tabela 3 mostra os tratamentos que sofreram as amostras de I a IV.

Tabela 3: Tabela representativa dos tratamentos térmicos sofridos pelas amostras I, II, III e IV

Amostra	Temperatura	Tempo no patamar
I	880°C	30 min
II	880°C	60 min
III	880°C	120 min
IV	880°C	240 min

Cada amostragem possui de 3 a 5 pedaços do material C, variados com relação ao tamanho.

### 3.2.8. Caracterização

#### 3.2.8.1. Densidade pelo Princípio de Arquimedes

Uma vez que a organização estrutural do vidro amorfo implica em uma relativa retração no volume, mediu-se a densidade destas antes e depois de sofrerem o tratamento térmico, de forma a averiguar alguma alteração no volume., isto é, na mudança da estrutura cristalina, já que não houve alteração de massa.

A medida de densidade foi feita pelo Método de Arquimedes nas amostras I, II, III e IV. Para isso foram medidos os pesos das amostras imersas em água destilada e depois de seca em estufa, medidos os pesos a seco em balança digital.

Em uma balança digital acoplou-se um dispositivo móvel na parte inferior do prato da balança servindo de suporte para se colocar as amostras a serem pesadas. Por estar diretamente conectado ao prato da balança mede os pesos normalmente, como se fossem colocados sobre o prato. Esquema melhor ilustrado na Figura 16.



Figura 16: Balança digital com suporte conectado ao prato (foto à esquerda ) e suporte imerso em água para medição da densidade

A amostra, imersa em um líquido, mede o peso sob influência do empuxo, dando a errada impressão de que o material ficou mais leve.

Para garantir que as amostras estivessem livres de gorduras e sujeiras durante a pesagem, foram lavadas com água e detergente. Ainda, para garantir a penetração da água nos poros e nas distorções das amostras, tomou-se o cuidado de colocá-las em água fervente por cerca de 10 minutos.

De cada amostra de vidro tratado termicamente tirou-se três medidas do peso imerso, podendo se fazer uma média representativa. Da mesma forma, tirou-se três valores de peso seco de cada amostra, depois de estarem secos em estufa a 100°C por 10 minutos.

Uma vez que o material não é poroso, não foi necessária a medição dos pesos úmidos. Dessa forma, os valores de densidade foi facilmente calculados, colocando os valores médios dos pesos imerso e seco na fórmula de Arquimedes.

Os cálculos de densidade foram feitos colocando esses valores na fórmula [16]:

$$\text{Densidade aparente} = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa seca} - \text{massa imersa}} \cdot \text{densidade da água}$$

$$[\text{densidade}] = \text{g/cm}^3 \text{ e } [\text{massa}] = \text{g}$$

### 3.2.8.2. Difração de Raios X (DRX)

Em um almofariz de ágata as amostras foram moídas, transformando as peças de vidros tratados termicamente em pó.

Foram feitas análises de difração de raios x nas amostras I, II, III e IV (tratadas termicamente) e ainda no material C (vidro de basalto) para observar se, com o tratamento térmico, conseguiu-se cristalizar o vidro.

Esta análise foi feita em equipamento da marca Philips X'Pert MPD, com radiação do  $\text{CuK}\alpha$  e velocidade de varredura de  $1^\circ(2\theta)/\text{min}$  (Figura 17).



Figura 17: Aparelho da Philips utilizado na análise de DRX

Em um banco de dados, as curvas obtidas na análise foram comparadas com curvas e fichas de materiais cristalinos para a identificação de fases. Esse estudo foi feito tanto para o vidro como para as amostras tratadas.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Cadinho de alumina**

A fusão do basalto a 1350°C em cadinhos de alumina, previamente sinterizados em laboratório, foi um sucesso, sem apresentar trincas ou defeitos aparentes, comportando o material de forma segura.

A fusão em cadinhos de alumina permitiu a obtenção de um vidro bem homogêneo, podendo se dizer que as tensões residuais eram insignificativas, sendo observado que ao serem fraturados, quebraram numa forma típica de vidro recozido, em forma de cacos, sem estilhaçar.

### **4.2. Fusão experimental em escala laboratorial**

O produto da fusão do basalto bruto foi um material fundido negro, de ótimo acabamento superficial, sem asperezas ou rugosidades e muito brilhante.



Observou-se a presença de uma película de coloração marrom avermelhada na superfície do fundido e ainda um corpo de fundo de aspecto rugoso e de coloração um pouco mais acinzentada que o fundido. Este, precipitou em toda parede do cadinho, mostrando ser mais frágil que o material fundido, quando fraturado. A Figura 18 é uma fotografia tirada da vista de cima do cadinho após a fusão. É possível observar a presença da fase avermelhada dispersa na superfície.



Figura 18: Fotografia da vista de cima do cadinho de alumina com o basalto fundido, podendo observar a presença de uma fina película de coloração avermelhada na superfície

Variando o tempo no patamar de 1 hora para 2 horas e desta para 4 horas, percebeu-se que para este material, quanto maior o tempo no patamar de 1350°C, maior a homogeneização. Isso foi observado ao fraturar longitudinalmente os três cadinhos contendo as amostras e perceber que havia uma fase precipitando. O material A continha maior quantidade dessa fase no meio do material fundido e menos precipitado. Por outro lado, o material C possuía mais precipitado, porém menor quantidade dessa fase no meio do fundido.

A Figura 19 mostra as fotografias dos cortes longitudinais dos três materiais obtidos da fusão, podendo observar a quantidade de fase dispersa no meio dos fundidos, sendo que o material C é o mais homogêneo, e a espessura do precipitado.



Figura 19: Fotografias das secções longitudinais dos materiais A, B e C.

#### ***4.3. Análise Química Semi-quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X***

A análise semi-quantitativa do material bruto, proveniente da região de Campinas, indicou a presença de 12 óxidos em sua composição.

Apesar da quantidade de óxidos de ferro chamar a atenção pela sua alta quantidade, mostrou-se muito semelhante às rochas basálticas estudadas por Manson [5], Toffoli [7] e Yilmaz [10]. Porém, quando comparado ao material utilizado por Hammer [13] (basalto sintético) observa-se uma quantidade de óxidos de ferro muito semelhante.

A composição química do material utilizado por Rouse e Toffoli é a média em óxidos de um lote de basalto obtido pela mistura de amostras de 12 diferentes amostras de pedreiras do Estado de São Paulo. Por outro lado, o material utilizado por Yilmaz, é proveniente da Turquia e o material utilizado por Hammer é um basalto sintético.

A Tabela 4 compara as composições químicas do material coletado na região de Campinas com rochas basálticas utilizadas em diferentes pesquisas.



Tabela 4: Resultado em porcentagem mássica de óxidos contidos no material desse estudo em comparação com os materiais utilizados por Manson, Toffoli, Yilmaz e Hammer.

Óxidos	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO	SrO	ZrO <sub>2</sub>
Este estudo	6,44	11,4	2,50	45,8	0,47	0,78	11,6	2,34	0,20	18,4	0,07	0,02
Manson [5]	6,60	15,9	2,70	49,5	0,30	1,00	10,0	1,90	0,20	11,0	n.d.	n.d.
Toffoli [7]	3,80	12,3	2,80	51,2	n.d.	1,60	9,10	3,00	n.d.	14,0	n.d.	n.d.
Yilmaz [10]	6,62	18,2	4,76	45,9	n.d.	1,64	9,28	n.d.	n.d.	9,95	n.d.	n.d.
Hammer [13]	7,27	9,13	2,13	51,4	0,49	0,75	8,77	1,63	n.d.	18,9	n.d.	n.d.

n.d. - Óxido não detectado

#### 4.4. Análise Térmica

Foram feitas as análises térmicas: Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimeter – DSC) e Termogravimetria (Thermogravimetry – TG).

No total, 3 análises térmicas, variando taxa de aquecimento de 10 e 20°C/min até 950°C e com diferentes gases de purga (ar sintético e nitrogênio), foram suficientes para determinar a temperatura de cristalização do basalto.

Os resultados esperados foram atingidos, uma vez a análise indicou um pico exotérmico bem nítido por volta da temperatura de 880°C.

Na primeira análise de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (Figura 20), com taxa de aquecimento 10°C/min até 950°C e ar sintético como gás de purga, observou-se um pico por volta de 880°C, enquanto na análise termogravimétrica – TG, pôde-se observar um aumento de massa de cerca de 0,15%.

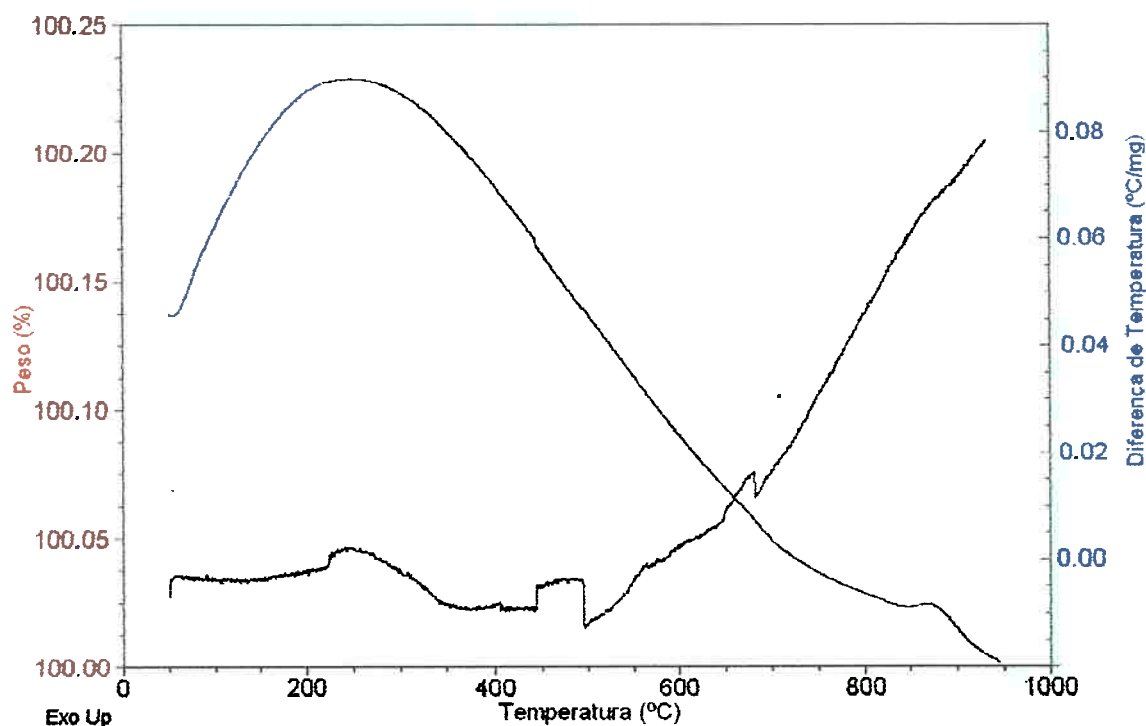


Figura 20: Resultado das análises de DSC e TG feitas com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético

Para comprovar se esse aumento de massa foi originado de uma possível oxidação, o ar sintético como gás de purga foi trocado por gás nitrogênio, inerte, em uma segunda análise (Figura 21). Nesta, mantiveram-se a taxa de aquecimento de 10°C/min até 950°C. Novamente, foi observados uma variação de massa e um pico exotérmico a 880°C.

Portanto, trocando o gás de purga eliminou-se a hipótese de ter ocorrido alguma espécie de oxidação. Logo, pode-se dizer que a massa é praticamente constante, sendo que a variação indicada pode ser atribuída a oscilações na linha de base do equipamento.

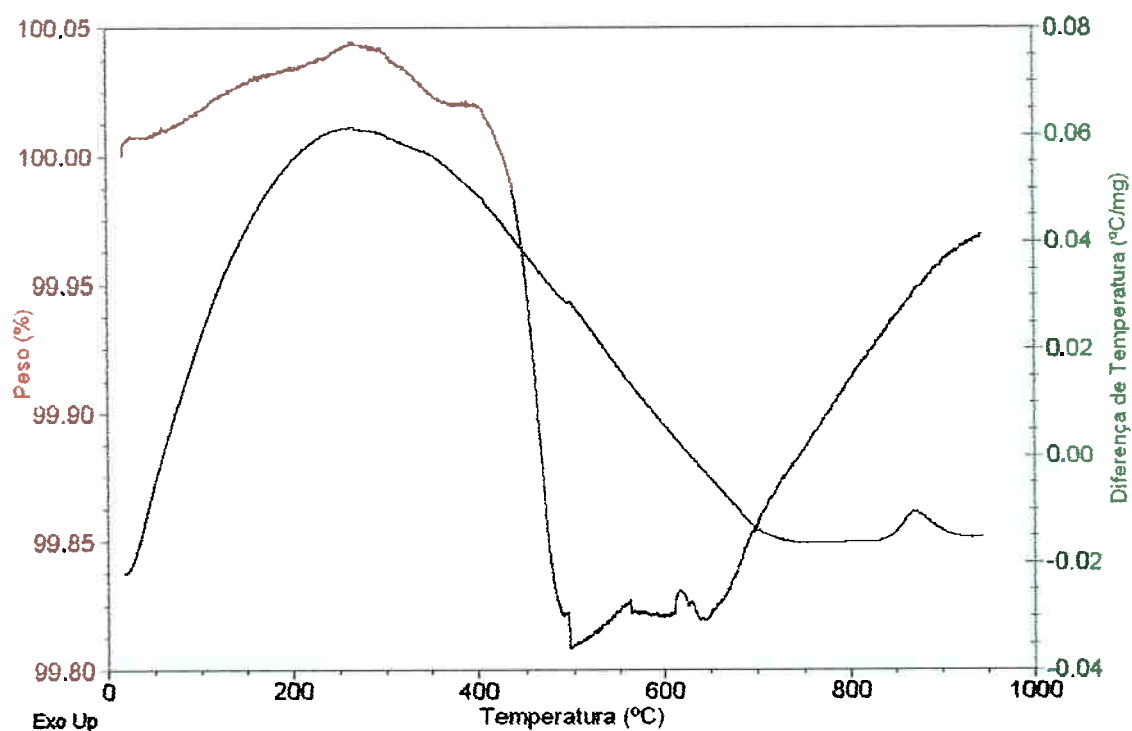


Figura 21: Resultado das análises de DSC e TG feitas com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de nitrogênio

Por fim, para uma melhor visualização do pico exotérmico obtido nas duas primeiras análises, aumentou-se a taxa de aquecimento de 10 para 20°C/min. Esta análise permitiu a visualização de um pico por volta de 880°C mais bem definido. Observou-se, novamente, um aumento da massa em torno de 0,15%, como verificado nas duas primeiras análises.

Ao comparar as Figuras 22 e 23 é possível ver que na segunda apresenta-se um pico é mais bem formado.

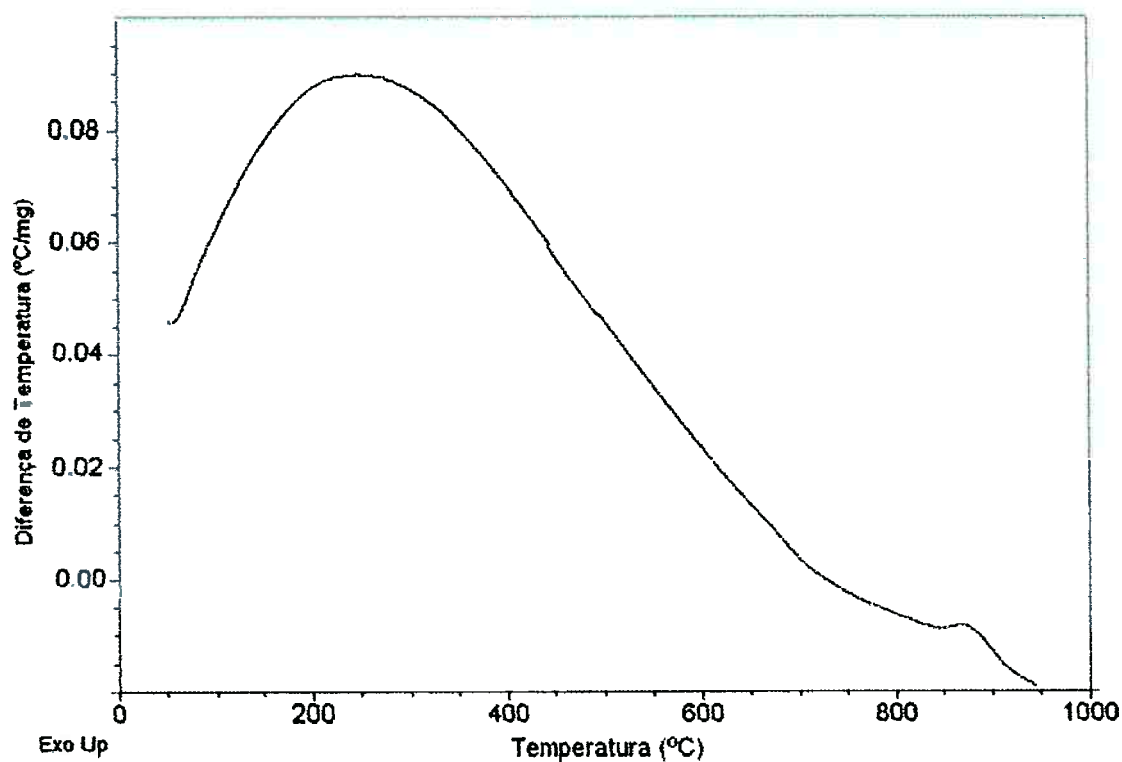


Figura 22: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 10°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético

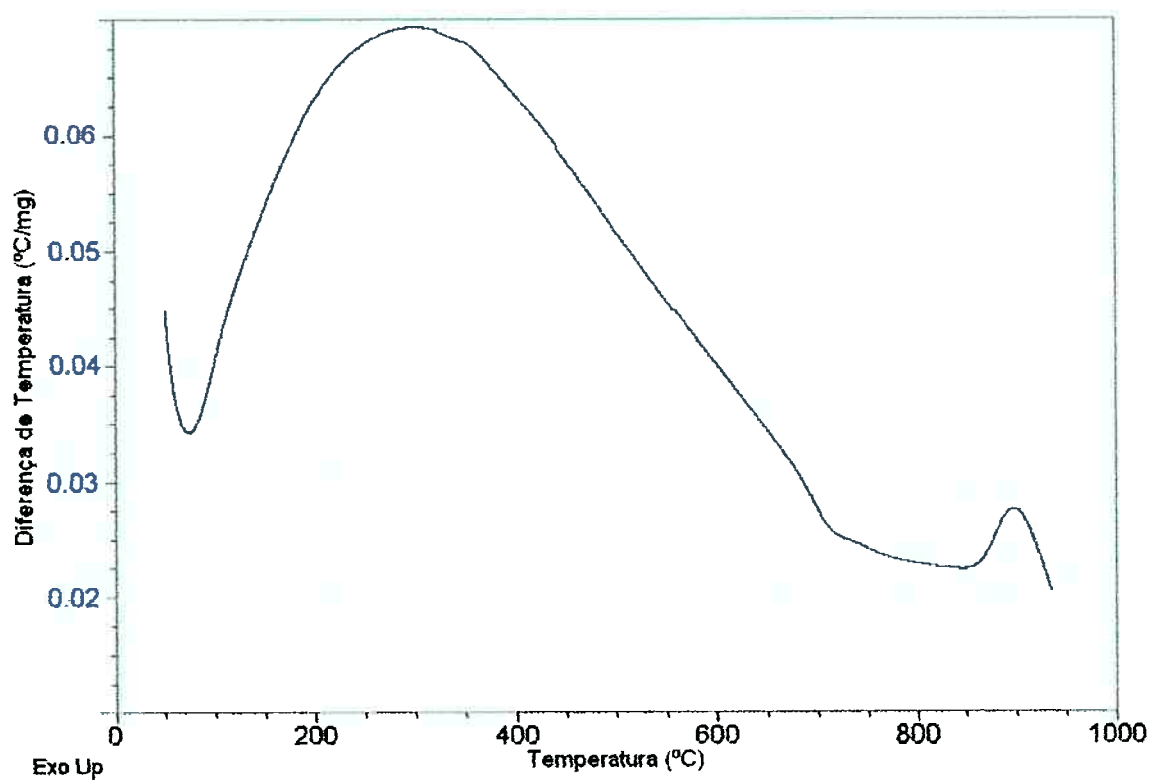


Figura 23: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 20°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético

Os resultados dessas três análises são muito interessantes, uma vez que Yilmaz em seu estudo [12] também identificou esse pico exotérmico em torno dessa mesma temperatura (880°C), apesar de ter sido feita em uma rocha basáltica de composição semelhante mas não igual. Porém, diferentemente do resultado dessas análises, Yilmaz encontrou dois picos consecutivos, como mostra a Figura 24. Concluiu nesse trabalho que a temperatura de cristalização do basalto era acima de 800°C, não se arriscando em dizer se eram picos referentes à nucleação ou crescimento de fase. A análise foi feita com taxa de aquecimento a 10°C/min até 1100°C, utilizando equipamento da marca TA Instruments, modelo 2010.

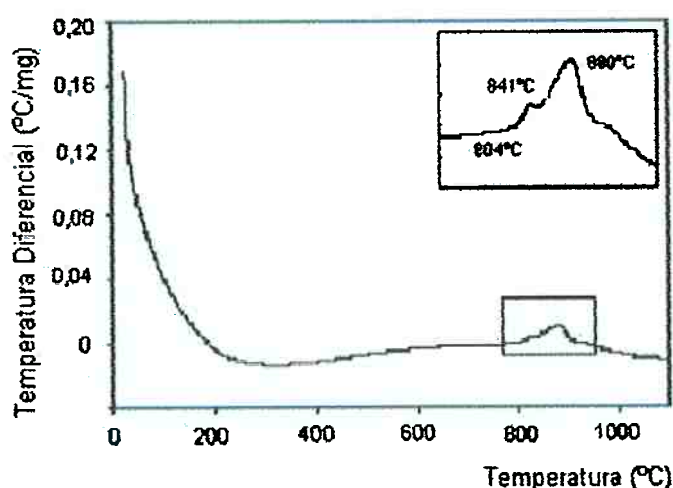


Figura 24: Análise Exploratória Diferencial (DSC) obtida por Yilmaz [10].

## 4.5. Caracterização

### 4.5.1. Densidade

A medida de densidade aparente pelo Método de Arquimedes provê resultados bastante expressivos, de grande precisão.

A Tabela 5 mostra os valores de peso medidos do material vítreo não tratado termicamente e das amostras I, III e IV, com suas médias e seus respectivos valores de densidade aparente. O cálculo do valor de densidade foi feito utilizando o Princípio de Arquimedes.

Tabela 5: Tabela de pesos (imerso e seco) com o valor de densidade aparente média calculada para as amostras de vidro e amostras I, III e IV.

Tempo (min)		peso imerso		média		peso seco		média	densidade
0	7,519	7,517	7,521	7,519	11,624	11,625	11,623	11,624	2,832
30	2,561	2,561	2,561	2,561	3,905	3,906	3,904	3,905	2,906
120	1,531	1,534	1,53	1,532	2,321	2,32	2,32	2,320	2,942
240	2,795	2,794	2,794	2,794	4,226	4,226	4,227	4,226	2,951

Esses valores foram postos em gráfico (Figura 25) de Tempo de Tratamento Térmico por Densidade aparente para uma melhor visualização. Este pode ser um possível esboço da cinética de cristalização do basalto.

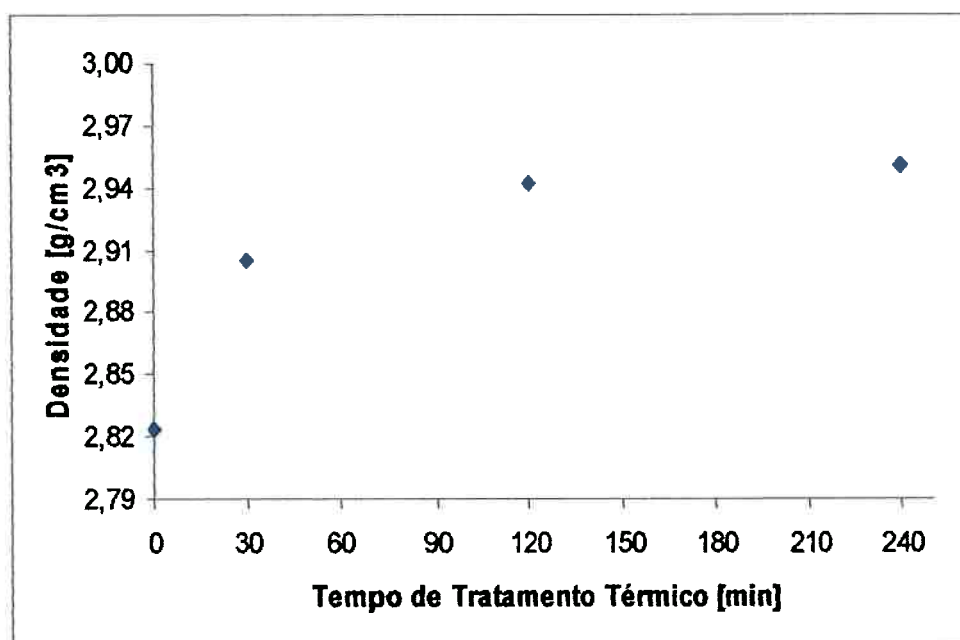


Figura 25: Gráfico de dispersão comparando as amostras com diferentes tempos de tratamento térmico e suas respectivas densidades

Um aumento na densidade implica em redução do volume uma vez que não se pode afirmar num ganho de massa. Dessa forma, é possível verificar que quanto maior o tempo no patamar de 880°C, maior a densidade, isto é, maior a contração do volume.

Uma possível explicação para as amostras contraírem é que com o tempo, na temperatura de cristalização, ocorre um rearranjo atômico das moléculas, passando de um estado desorganizado para um estado mais organizado. Quando essa estrutura organizada é formada repetidamente,

formam as fases cristalinas. Porém, a comprovação da obtenção dessas fases só é possível através de uma análise mais profunda como a de Difração de Raio-X.

#### 4.5.2. Análise de Difração de Raios X (DRX)

Foram feitas análises de difração de raios X nas quatro amostras obtidas no tratamento térmico e ainda no vidro de basalto. De cada análise foram obtidos 4403 pontos, relacionando o ângulo  $2\theta$  com a intensidade medida. Todas as análises foram feitas com passo de 0,02; varrendo o intervalo de  $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . O equipamento utilizado é da marca PHILIPS, modelo X'PERT MPD com fonte de irradiação de cobre.

Os resultados da análise de DRX foram comparados com os valores de densidade obtidos previamente (Figura 26). É possível observar uma "evolução" no sentido de que, com o aumento do tempo no tratamento térmico a  $880^\circ\text{C}$ , os picos ficaram mais nítidos e mais intensos. A Figura (Figura 34) mostra essa evolução, comparando as curvas de todas amostras, colocando-as em paralelo.

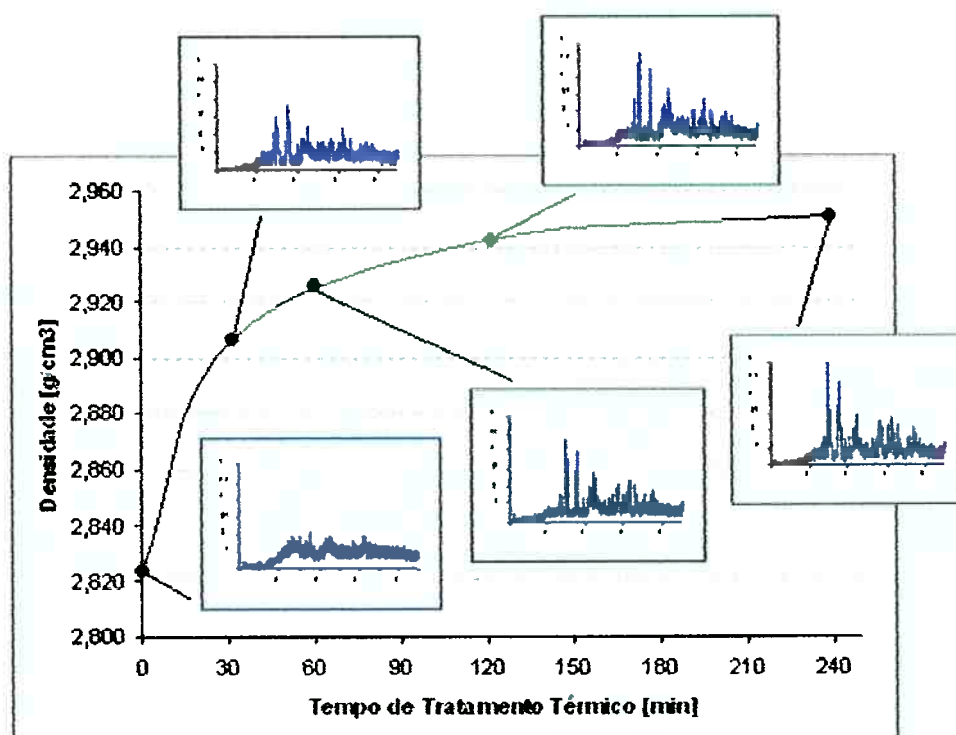


Figura 26: Gráfico comparativo das densidades e curvas de DRX das respectivas amostras: vidro de basalto, amostra I, amostra II, amostra III e amostra IV.

Os valores de densidade afirmavam que havia uma contração do volume ao longo do tratamento térmico. Com a análise das curvas foi possível confirmar a hipótese de que a contração originava-se de uma ordenação atômica. Ao relacionar os valores de densidade com a evolução das curvas de DRX, conclui-se então que cristalizaram fases ao longo do tratamento térmico.

A análise destas curvas permite concluir que cristalizaram fases gradativamente com a temperatura. Pode-se observar que alguns picos se formaram ao longo do tratamento térmico e outros foram se subdividindo ou até mesmo desaparecendo. Estes podem ser a transformação de uma fase em outra.

A primeira curva obtida (Figura 28), referente ao basalto vítreo, pode ser comparada à curva de vidros de silicatos (Figura 27). Esta curva foi obtida em análise de difração de raio-X (Ficha de número GQ11757), feita no mesmo equipamento em um vidro de silicato plano de composição: 72%Si-14%soda-10%cal- 4%Mgo.

Observa-se que a curva obtida da amostra I é uma curva típica de vidros silicatos. Entretanto, existem picos incipientes por volta de 35° e 62°. Estes podem ser indícios de cristais que podem ter sido formados no resfriamento, ou mesmo, resultado de uma fusão incompleta da rocha basáltica.

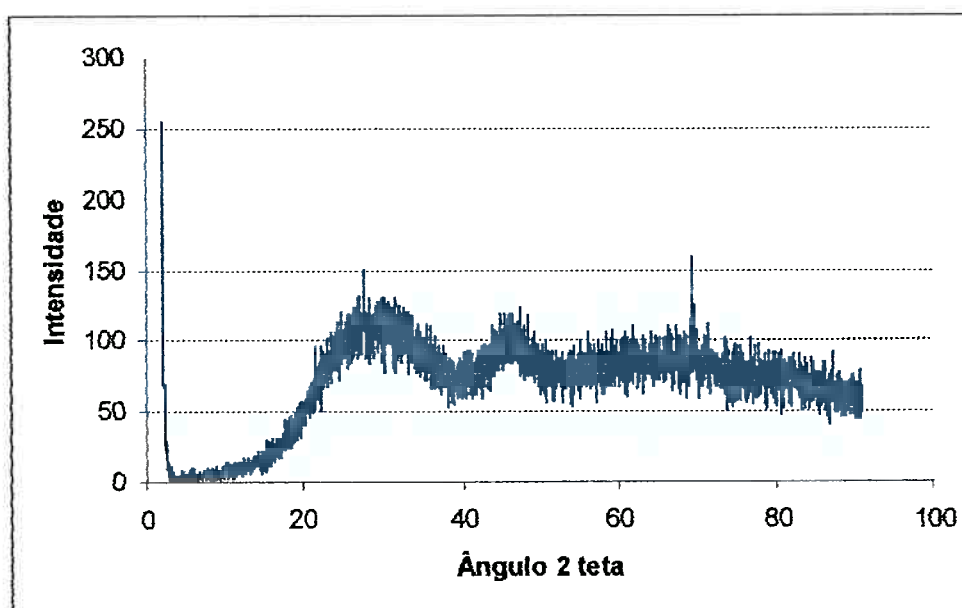


Figura 27: Curva resultante da análise de difração de raios X de um vidro sodo-cálcico



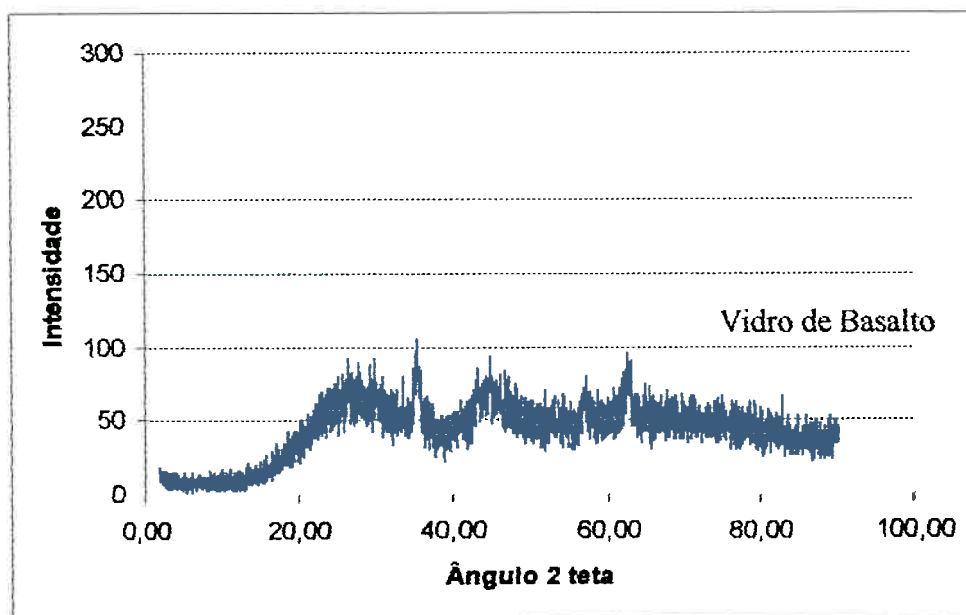


Figura 28: Curva resultante da análise de difração de raios X do material C (um vidro de basalto)

Há indícios de que, com 30 minutos no patamar a 880°C (amostra I), formaram-se cristais pois: a primeira banda indicadora de vidro diminuiu consideravelmente e, ainda, aparecem picos razoavelmente bem marcados. A Figura abaixo compara a curva da amostra I com a curva do basalto vítreo.

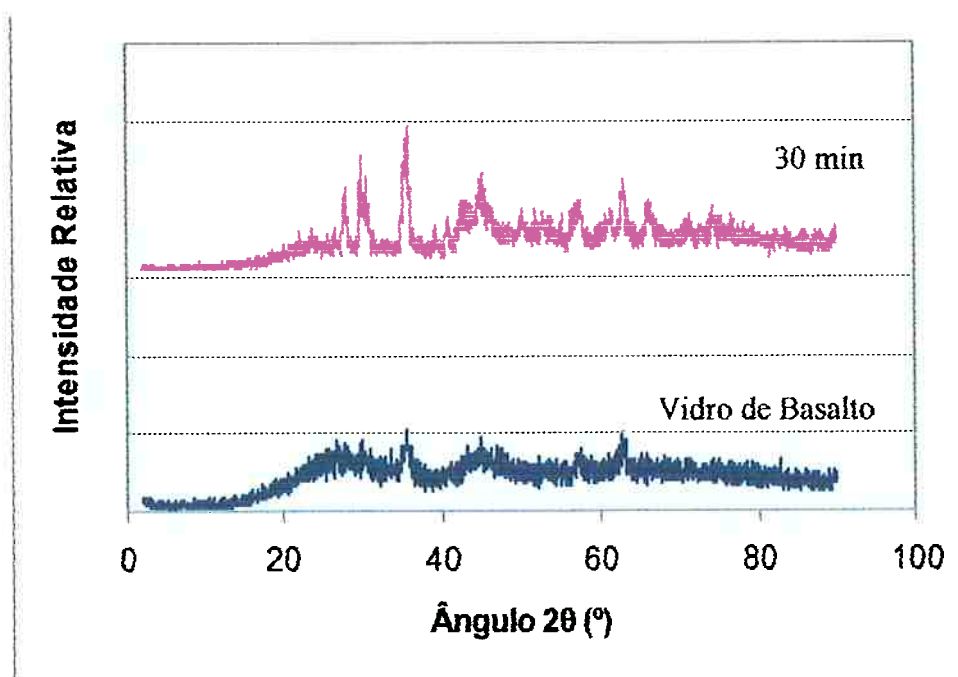


Figura 29: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra de basalto vítreo com a amostra I

Ao analisar os resultados das amostras I e II simultaneamente, observa-se que dobrando a tempo de tratamento térmico de 30 para 60 minutos no patamar de 880°C, os picos ficam mais bem definidos e mais intensos, como mostra a Figura 29. Aumentando novamente o tempo, passando de 60 minutos para 120 minutos no patamar, observa-se uma melhor cristalinidade e picos mais nítidos (Figura 30).

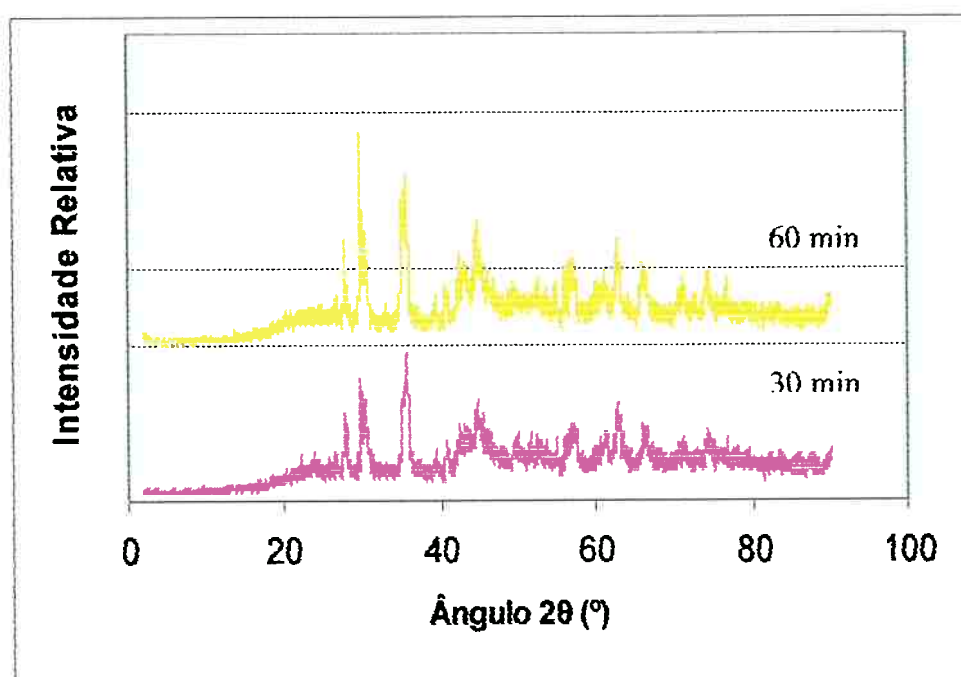


Figura 30: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra I (30 minutos no patamar) com a amostra II (60 minutos no patamar)

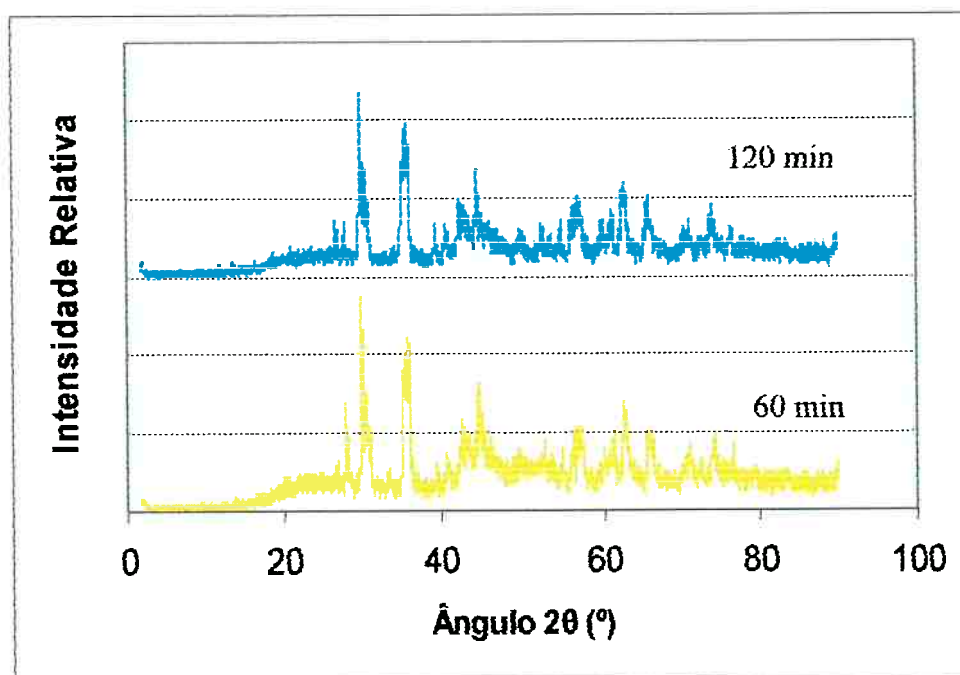


Figura 31: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra II (60 minutos no patamar) com a amostra III (120 minutos no patamar)

Por fim, dobrando o tempo de tratamento térmico, passando de 120 minutos para 240 minutos, os picos ficam mais intensos, não significando que há maior quantidade de fase cristalina (Figura 31). Como os picos são muito pequenos, nada se pode afirmar em termos de quantificação. A baixa intensidade dos picos se deve ao fato do feixe incidente penetrar muito pouco no material (cerca de  $1\mu\text{m}$ ), fazendo uma análise superficial, sendo que esta talvez não seja a parte mais representativa do material.

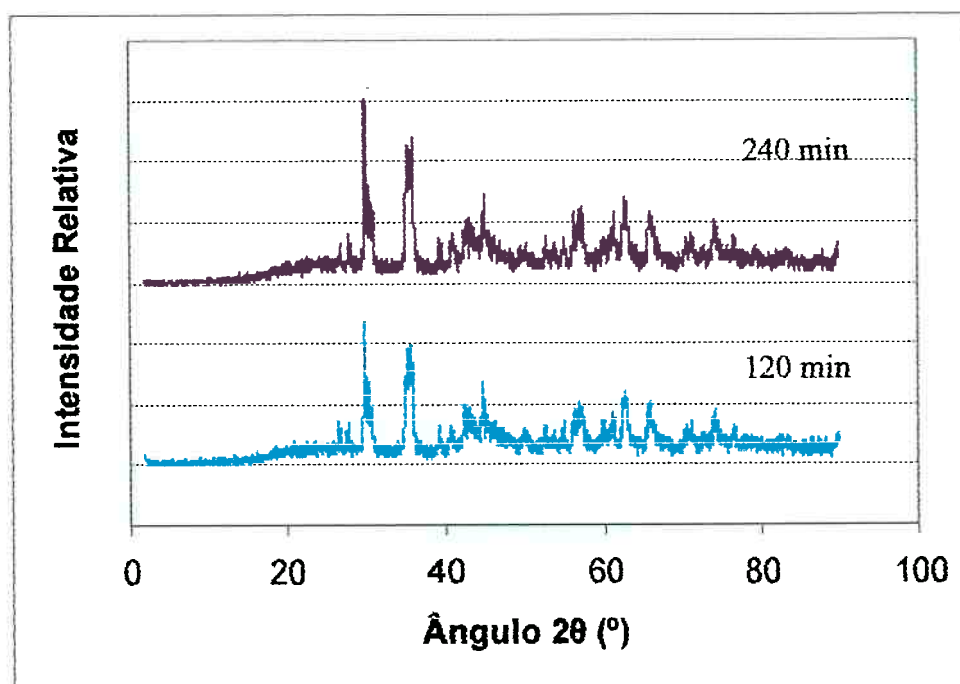


Figura 32: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra III (120 minutos no patamar) com a amostra IV (240 minutos no patamar)

Para melhor visualizar a cristalização de fases com o tratamento térmico, comparamos a curva de DRX do vidro de basalto, que não sofreu tratamento térmico, com a curva da amostra que permaneceu por mais tempo no patamar a 880°C, amostra IV (Figura 33).

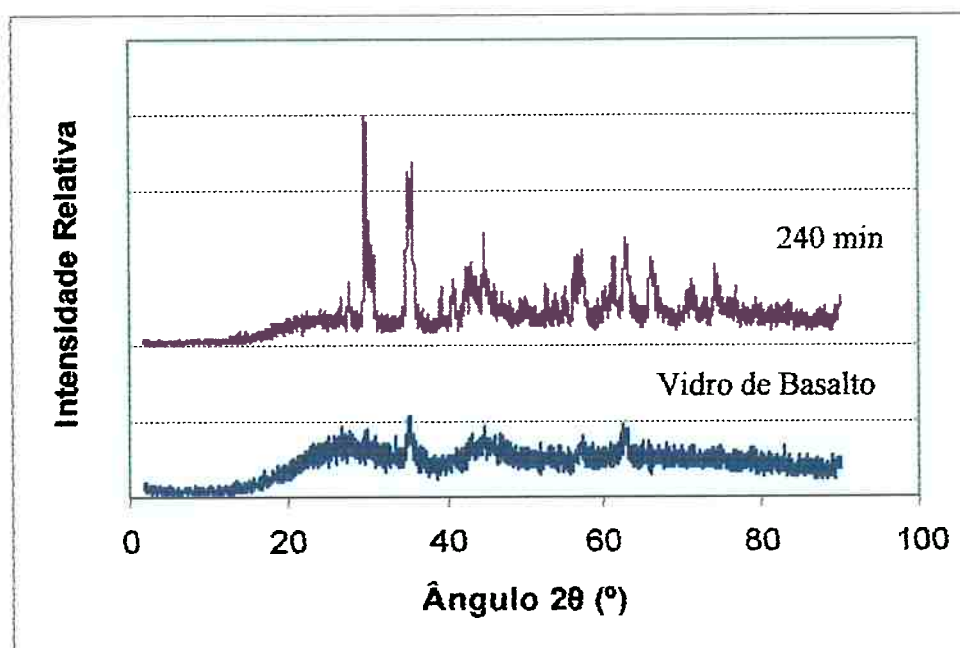


Figura 33: Gráfico comparativo das curvas obtidas na análise de DRX da amostra de basalto vítreo com a amostra IV (240 minutos no patamar)

Ao comparar essas curvas, conclui-se que o tratamento térmico atingiu seu objetivo de cristalizar fases, porém sem falar em quantificação.

A Figura abaixo (Figura 34) faz uma comparação de todas as curvas obtidas na análise de difração de raios X, mostrando a curva do basalto vítreo (típica de vidros de silicatos) e as curvas das amostras de I a IV, parcialmente vidro e parcialmente cristal.

Não se pode afirmar que o material obtido é uma vitrocerâmica, uma vez que é necessário uma cristalinidade superior a 50%. Pode-se concluir apenas que se conseguiu a cristalização de fases.

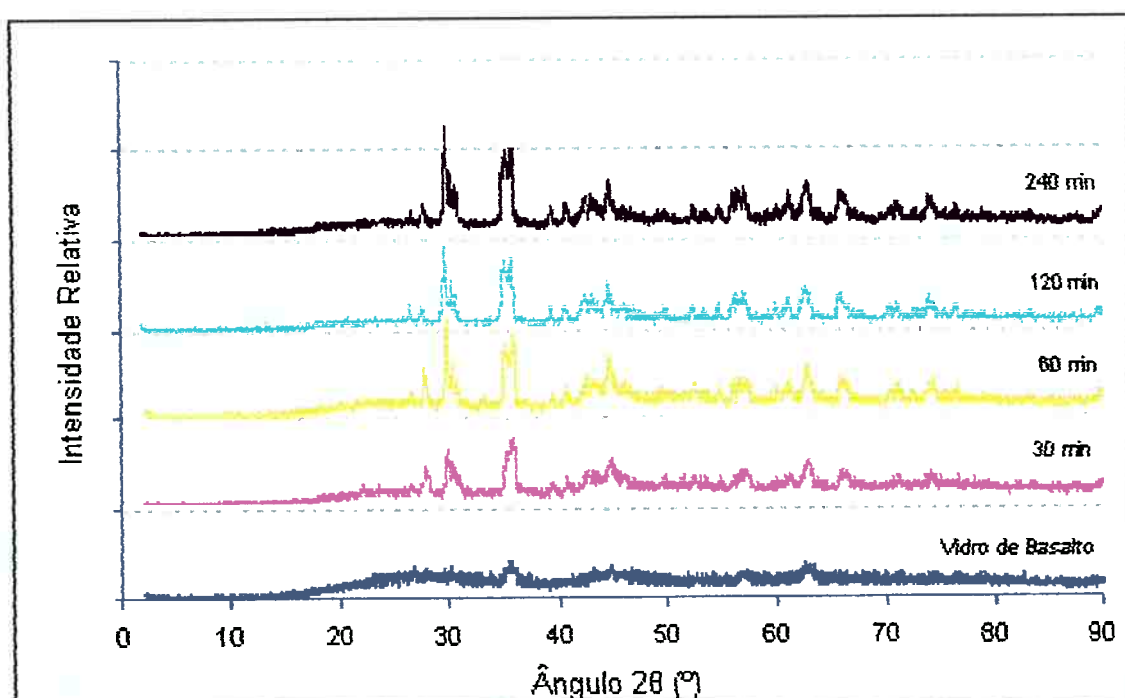


Figura 34: Gráfico comparativo com todas as curvas obtidas na análise de DRX referentes as amostras de vidro de basalto e amostras I, II, III e IV.

### ***Identificação das fases cristalinas***

Comparando as curvas obtidas na análise de difração de raios X com o banco de dados, identificou-se as fases presentes no vidro de basalto e no material tratado termicamente.

No vidro, a fase presente mais provável é a magnésio ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), um espinério, ficha de número 36-0398.

Por outro lado, no material cristalizado, o cristal mais provável presente é o diopsídio  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$ , ficha de número 38-0466.

## 5. Conclusões

A fusão da rocha basáltica à 1350°C originou vidros negros e homogêneos. Sua análise de DRX, quando comparada a um resultado de um vidro soda-cal, confirmou que era a de um vidro a base de silicato. Neste vidro, identificou-se a presença incipiente de magnésio ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ).

A fusão em cadinhos de alumina gerou vidros com boa homogeneidade, comportando o material fundido de forma segura, sem trincar.

A análise química semi-quantitativa da rocha basáltica indicou uma composição muito semelhante à de basaltos utilizados em diversas pesquisas, por todo o mundo.

A análise térmica dos vidros de basalto indicou a temperatura de cristalização, um pico exotérmico à 880°C, semelhante à obtida para basaltos de outras regiões do planeta.

O tratamento térmico do vidro na temperatura de cristalização obteve êxito, cristalizando fases. Isso foi evidenciado pelo aumento da densidade e por picos indicadores de cristalinidade nas curvas de difração de raios X. Com o tratamento, aparentemente o material ficou mais fosco e menos brilhante. O estudo dos resultados do DRX evidenciou a presença de diopsita  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ .

Nada se pode afirmar com relação à quantificação de fases, uma vez que essa análise não foi feita. Dessa forma, não é possível ainda dizer-se que o material obtido pode ser considerado uma vitrocerâmica.

## **6. Sugestões para futuros trabalhos**

1. Analisar propriedades mecânicas do material recristalizado, tratado termicamente, como dureza, resistência à abrasão, dureza, entre outros.
2. Estudar o melhor tratamento para nucleação e crescimento, ampliando a faixa usada para o tratamento térmico dos vidros de basalto.
3. Comparar o material obtido com um produto já comercializado como o material coletado de um tanque de preparação de massa celulósica para fabricação de papéis reciclados
4. Quantificar as fases que cristalizaram com o tratamento térmico.
5. Adicionar agentes nucleantes na tentativa de obter núcleos e cristais maiores.

## **7. Referências Bibliográficas**

- [1] Toffoli, S. M. – Estudo de propriedades de vidro e vitro-ceramica de uma basalto do Estado de São Paulo.
- [2] Houaiss A. – Dicionário Houaiss da língua portuguesa – Ed. Objetiva Ltda, 2001.
- [3] Callister, W.D. – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução – Ed. LTC, 5ª edição, 2000.
- [4] Site da wikipedia consultado em novembro de 2006, de endereço: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Basalto>
- [5] Manson, V. – Geochemistry of Basaltic rocks: major elements – In: Poldevaart, A. – V.1, p. 215, John Wiley, New York, 1967.
- [6] McMillan, P.W. - Glass-ceramics, Londres, Academic Press, 1964, p. 7.
- [7] Rouse, C. G.; Toffoli, S. M. – Recristalização e Propriedades de um vidro de Basalto – Cerâmica, 31(185), Junho 2006.
- [8] Bandyopadhyay, A. K.; Zarzcki, J.; Auric, P.; Chappert, J. – Magnetism Properties of Basalt Glass and Glass-ceramics – Journal of Holland Publishing Company, 40 (1980),353-368.
- [9] Aghajanian, M. K.; Breval, E.; Jennings J. S. e Macmillan, N. H. – The Erosion of Abresist – Materials Science and Engineering, 91(1987),257-264.
- [10] Yilmaz, S. Özkan O. T., Günay V. – Crystallization Kinetics of Basalt Glass.



- [11] Bayrak, G; Yilmaz, S. – Crystallization kinetics of Plasma Sprayed Basalt Coatings – *Ceramics International*, 32 (2006) 441-446.
- [12] Yilmaz, S.; Bayrak, G., Sen, S., Sen, U. – Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings – *Materials & Design*, 2005.
- [13] Hammer, J. E. – Influence of  $fO_2$  and cooling rate on the kinetics and energetics of Fe-rich basalt crystallization – *Earth and Planetary Science Letters* 248 (2006) 618-637.
- [14] Site da Empresa Abresist consultado em novembro de 2006, de endereço: <http://www.antidesgast.com>
- [15] Site da Empresa Kalenborn consultado em novembro de 2006, de endereço: [www.kalenborn.com.br/](http://www.kalenborn.com.br/)
- [16] Santos, S, P. – *Ciência e Tecnologia de Argilas* – Ed. Edgard Blucher, Cap. 10.
- [17] Abella, P. A.; Manent S. M.; Mitjans, I. Q.; Kanazirski, M; Dipchikov – Basaltic Raw Materials in the Production of Glass Ceramics – *Ceramic International* 16 (1990) 143-149.
- [18] Burkhard, D. J. M.; Scherer, T. – Surface Oxidation of Basalt Glass/Liquid - *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 241–247.
- [19] Hassaan, M. Y. - Basalt Rocks as an alternative raw material in Portland cement manufacture - *Materials Letters* 50 (2001) 172-178.
- [20] Sim, J.; Park, C.; Moon, D. Y. - Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures - *Composites: Part B* 36 (2005) 504–512.

- [21] Shina, H.; Lindquistb, W.B.; Sahagianc, D.L.; Songd, S.-R. - Analysis of the vesicular structure of basalts - Computers & Geosciences 31 (2005) 473–487.
- [22] Houston, E. C.; Smith, J. V. - Assessment of rock quality variability due to smectitic alteration in basalt using X-ray diffraction analysis - Engineering Geology 46 (1997) 19-32.
- [23] Mezouar, M.; Guignot, N.; Ricolleau, B.; Daniel, I; Fiquet, G. - Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle - Physics of the Earth and Planetary Interiors 157 (2006) 139–149.
- [24] Gillman, G. P.; Burkett, D.C.; Coventry, R. J. - Amending highly weathered soils with finely ground basalt rock - Applied Geochemistry 17 (2002) 987–1001.
- [25] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/basalto.html>
- [26] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: <http://www.materiais.ufsc.br/~atermicas/tg.htm>
- [27] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: <http://www.ufsm.br/gef/TeoArq.htm>
- [28] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [29] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: [www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br)
- [30] Site consultado em novembro de 2006, de endereço: [www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br)