

Caracterização e Propriedades Cerâmicas de alguns Caulins e Argilas usados em Cerâmica Branca no Estado de São Paulo*

Sonia R.F. Cardoso¹, Helena Souza Santos², Antonio Carlos
Vieira Coelho e Pérsio de Souza Santos³

¹*Pasom e Faria Cerâmica, São Paulo - SP*

²*Laboratório de Microscopia Eletrônica; Depto. de Física Geral*

Instituto de Física da USP

³*Depto. de Engenharia Química - Escola Politécnica da USP*

Caixa Postal 61548 - São Paulo - SP

Resumo: O artigo descreve a caracterização mineralógica e os ensaios cerâmicos de barbotinas aquosas de cinco caulins; um "filito cerâmico" e quatro "ball clays" de alguns Estados do Brasil, visando o emprego em Cerâmica Branca no Estado de São Paulo, em especial em louça sanitária.

Palavras-Chave: *matérias-primas, caulins, "ball-clays", cerâmica branca*

Introdução

A Indústria de Cerâmica Branca Tradicional no Estado de São Paulo utiliza matérias-primas naturais como caulins; "ball-clays"; "filitos cerâmicos"; talcos; feldspatos e quartzitos provenientes de diversos Estados do Brasil. Os trabalhos publicados sobre elas não são em número muito grande (1 a 83; 91 a 98) e, geralmente, referem-se à Indústria de Louça Sanitária; são, mais frequentemente, de autoria de Angeleri, Cardoso, Amarante e colaboradores. As referências (1; 2; 3; 11; 13; 14; 19; 21; 23; 33; 36; 37; 44; 59; 64 e 83) contêm revisões periódicas sobre as matérias-primas para a Indústria de Cerâmica Branca no Brasil.

O objetivo do presente trabalho é o de apresentar os resultados de caracterização e de avaliação de propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas brasileiros de uso recente atualmente em algumas indústrias de Cerâmica Branca no Estado de São Paulo.

Materiais

Todas as amostras estudadas foram coletadas (5 sacos de 10 quilos cada) nos pátios dos depósitos das fábricas paulistas; a unidade de cada uma é aquela do momento da coleta. Todas as amostras haviam sido beneficiadas a úmido; passadas em peneira ABNT n° 200 (abertura de

0,074 mm); filtro-prensadas e secas ao ar, para emprego no processamento industrial.

Caulins

Amostra A - Caulim Mineração Mafalda (M. e S. Mingone; Embu-Guaçú, SP).

Amostra B - Caulim S.M. Caolinita (Embu-Guaçú, SP).

Amostra C - Caulim Diamantina (Diamantina, MG).

Amostra D - Caulim do Nordeste (Amarelo; I. Romangueira, Campina Grande, PB).

Amostra E - Caulim do Nordeste (Espagueti; I. Romangueira; Recife, PE).

Amostra F - Caulim Horii (Mogi das Cruzes, SP); para uso cerâmico (para referência).

Amostra G - "Filito Cerâmico" Bambuí (Bambuí, MG) - (caracterizado como se fosse caulim).

"Ball Clays"

(Argilas Plásticas para Cerâmica Branca)

Amostra H - Argila Minebra (Suzano, SP).

Amostra I - Argila Pinheiros (Sorocaba, SP).

Amostra J - Argila Fortuna (Inhaúma, MG).

Amostra K - Argila Tumba (Inhaúma, MG).

Amostra L - Argila AD-44 (Tijucas do Sul, PR).

Amostra M - Argila São Simão (São Simão, SP) - (para referência).

Métodos

Análise Química: foi realizada em todas as amostras por absorção atômica, fotometria de chama e ensaios complementares. Os resultados acham-se nas Tabelas 1 e 2.

Admitindo que o potássio presente nas amostras está na forma de mica moscovita (fato confirmado por DRX que mostrou a presença desse argilomineral em todas as amostras), a composição mineralógica quantitativa em % de mica, caulinita e quartzo pode ser calculada pelas fórmulas de Hoffman e Haacke (ref. 83, pg. 210). Os resultados acham-se nas Tabelas 1 e 2.

O ponto de saturação com solução aquosa de azul de metileno (cloreto de metiltionina) foi usado para medir a capacidade de troca de cátions (CTC em meE/100g argila) e a área específica (em m²/g de argila) segundo o método das referências (84 a 90). Os teores de sais solúveis em água (cloretos e sulfatos) foram determinados segundo os métodos descritos nas referência (18; 20). Os resultados acham-se nas Tabelas 3 e 4.

Difração de raios-X (DRX)

Foi usada a amostra em pó em equipamento Philips modelo X'Pert MPD, operando com radiação K-alfa de cobre, 40 kV e 40 mA, entre 2 θ (1°) e 2 θ (90°). As curvas de DRX não serão reproduzidas devido ao grande espaço que ocupam. É apresentada apenas a composição mineralógica qualitativa.

Análise térmica diferencial (ATD)

Realizada com a amostra em pó em equipamento Shimadzu modelo DT-40, operando a 12 °C/min até 1050 °C. As curvas de ATD não serão reproduzidas devido ao grande espaço que ocupam.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) o pó foi disperso em água destilada contendo hidróxido de amônio (1,0 ml de hidróxido em 100 ml de água) e submetido à ação de ultra-sons. A dispersão ligeiramente turva foi colocada sobre as telas-suporte usuais para a MET. As preparações foram examinadas em um MET Philips CM 200, operando a 200 kV. As Figs. 1 a 11 são METs das amostras dispersas conforme foi descrito.

Ensaio cerâmicos

As propriedades de interesse para Cerâmica Branca foram medidas em um conjunto de ensaios descritos nas referências (14; 22); são eles; tensão de ruptura à flexão de corpos-de-prova secos a 110 °C e após queima a 1250 °C (atmosfera oxidante); perda-ao-fogo a 1250 °C; água de amassamento; curva de dilatação térmica até 1000 °C de corpo-de-prova cru; curva de defloculação, com solução de silicato de sódio na densidade 1,560 g/cm³ (determinação dos pontos inicial e mínimo da curva), no ponto "ótimo" de

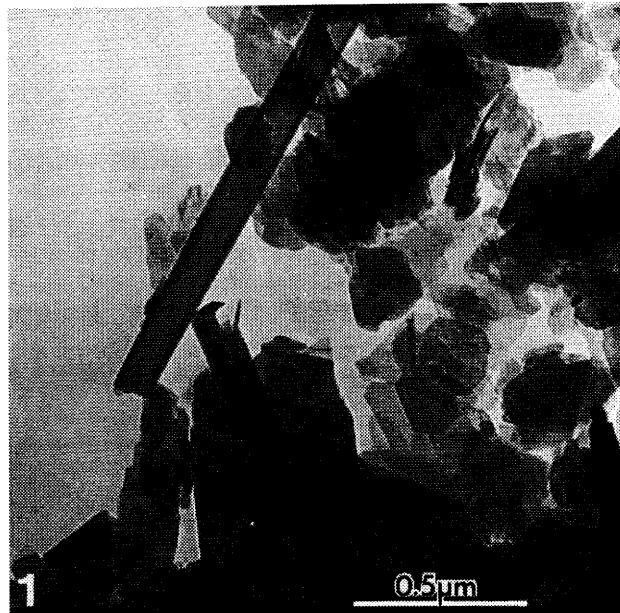


Figura 1. Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do caulim A - Mineração Mafalda; Embu-Guaçu, SP. Notar os cristais lamelares de caulinita e tubos longos de haloisita do tipo C.

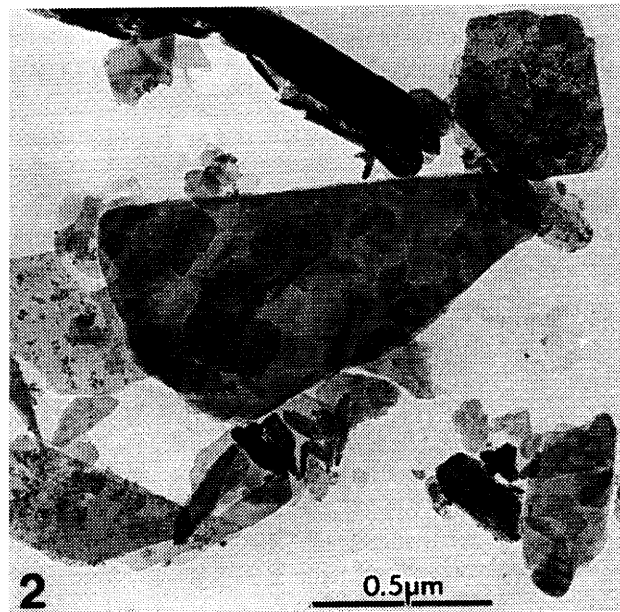


Figura 2. MET do caulim B - Mineração Caolinita; Embu-Guaçu, SP. Cristais de caulinita com perfil hexagonal e irregular; tendência de algumas placas a enrolar nas bordas.

viscosidade: velocidade de deposição e destacamento em gesso; fator alfa; prova de tato e tempo de secagem da massa colada em gesso; viscosidades Fann e Brookfield a várias tensões de cisalhamento (diferentes valores da rpm); curva de distribuição granulométrica em Sedígrafo modelo 5100.

As Tabelas 5 a 8 apresentam os valores propriedades medidas para as diversas amostras.

Tabela 1. Composições químicas e mineralógicas* das amostras de Caulins.

Amostra: (%) 110 °C	A	B	C	D	E	F	G	Caulinita teórica
Perda ao fogo	13,03	13,98	13,90	14,07	14,31	13,06	5,90	14,0
SiO ₂	44,14	50,58	48,05	43,67	45,15	46,79	66,34	46,5
Al ₂ O ₃	38,03	32,20	35,80	38,24	36,62	37,15	20,10	39,5
em Fe ₂ O ₃	2,39	1,60	0,96	2,71	2,23	1,28	1,74	--xx--
TiO ₂	0,30	0,44	0,46	0,20	0,37	0,00	0,25	--xx--
CaO	0,00	0,00	0,00	0,20	0,11	0,28	0,15	--xx--
MgO	0,00	0,40	0,00	0,00	0,11	0,00	1,37	--xx--
Na ₂ O	0,31	0,44	0,44	0,61	0,44	0,37	0,44	--xx--
K ₂ O	0,78	0,54	0,24	0,24	0,24	0,93	3,73	--xx--
Total	99,85	100,18	99,85	99,94	99,85	99,86	100,2	100,0

Composição Mineralógica Calculada

Caulinita	85,92	71,52	86,48	87,15	86,02	81,73	16,04	100,0
Mica Moscovita	10,42	9,99	6,68	9,54	6,68	12,42	37,00	--xx--
Quartzo	0,00	12,69	4,75	0,00	2,06	3,09	42,24	--xx--
Total	96,34	94,20	97,91	95,69	94,76	97,24	95,28	100,0

* Calculada pela fórmula de Hofmann e Haacke.

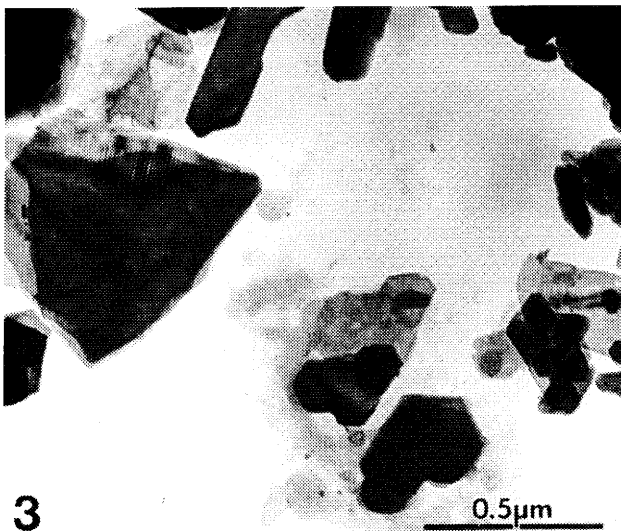


Figura 3. MET do caulim C - Diamantina, MG. Cristais de caulinita de perfil hexagonal não-regular.

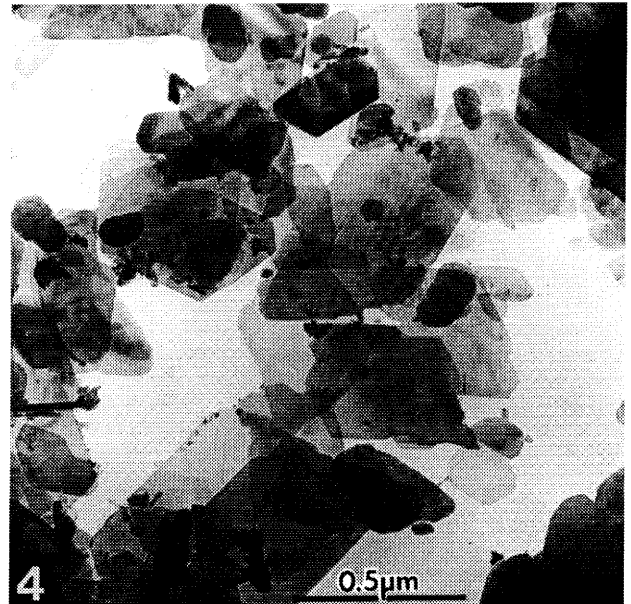


Figura 4. MET do caulim D - Amarelo; Campina Grande, PB. Cristais de caulinita com perfil hexagonal e partículas escuras, provavelmente de hidróxido de ferro-III.

Resultados e Discussão

Análise química

As Tabelas 1 e 2 apresentam os dados de composição química das amostras estudadas, em comparação com a caulinita teórica (componente principal das amostras, reve-

lado pela DRX; além de mica moscovita e quartzo). Com esses dados e utilizando as fórmulas de Hoffman e Haacke (ref. 83, p. 210) é possível calcular as porcentagens ponderais desses três minerais. Utilizando também os dados de

Tabela 2. composições químicas e mineralógicas* das amostras de “ball clays”.

Amostra: (%) 110 °C	H	I	J	K	L	M	Caulinita Teórica
Perda ao fogo	14,56	15,74	14,67	13,68	14,13	14,77	14,0
SiO ₂	42,87	47,66	45,58	46,42	43,92	48,68	46,5
Al ₂ O ₃	37,50	28,89	34,22	33,20	37,72	32,72	39,5
em Fe ₂ O ₃	1,60	3,51	2,55	3,03	2,08	1,76	--xx--
TiO ₂	0,54	0,43	0,50	0,45	0,49	1,23	--xx--
CaO	0,10	0,22	0,10	0,31	0,00	0,22	--xx--
MgO	0,32	0,32	0,40	0,40	0,24	0,08	--xx--
Na ₂ O	0,61	0,61	0,44	0,61	0,31	0,15	--xx--
K ₂ O	1,38	2,77	1,63	1,93	1,08	0,54	--xx--
Total	99,48	100,15	100,09	100,03	99,97	100,15	100,0

composição mineralógica calculada

Caulinita	75,89	51,73	67,66	60,56	82,66	76,45	100,0
Mica Moscovita	19,20	30,97	25,22	27,85	12,96	6,42	--xx--
Quartzo	0,00	14,10	5,32	7,32	1,63**	10,18	--xx--
Total	95,09	86,80	98,20	95,73	96,25	93,05	100,0

* Calculada pela fórmula de Hofmann e Haacke.

** + 2,95% de gibsitita.

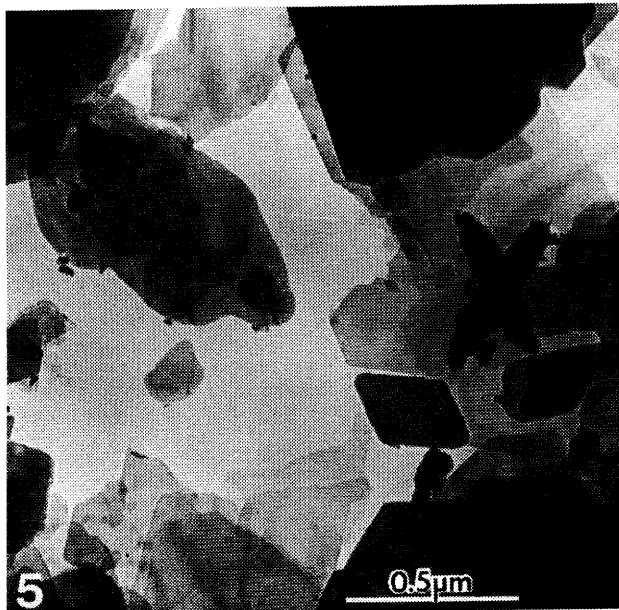


Figura 5. MET do caulim E - Espaguetei; Recife, PE. Cristais de caulinita com perfil hexagonal e partículas escuras; a forma em X de uma das partículas escuras é típica da goetita-FeOOH.

composição química e a fórmula de Schuen (ref. 83, p. 214) é possível calcular o ponto de amolecimento ou o que seria o “ponto de fusão” ou “cone pirométrico” equivalente aproximado da amostra (Tabelas 3 e 4).

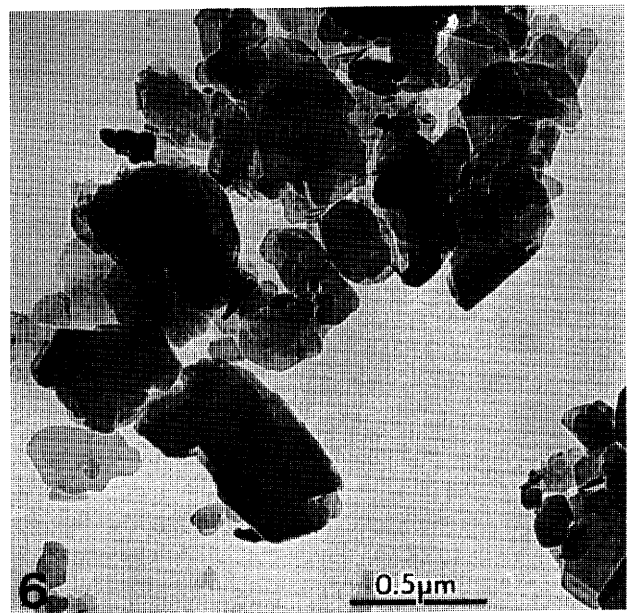


Figura 6. MET do caulim G - Mineração Ilorii; Mogi das Cruzes, SP. Cristais hexagonais de perfil hexagonal irregular; raros tubos de haloisita do tipo C.

Composição química dos caulins

As seguintes observações podem ser feitas quanto às composições químicas dos caulins: (a) O teor de TiO₂ está

Tabela 3. Cone pirométrico aproximado*; ensaio do azul de metileno e sais solúveis dos Caulins.

Amostra: (%)**	A	B	C	D	E	F	G	Caulinita Anidra
SiO ₂	50,84	58,68	55,91	50,86	52,78	53,90	69,02	54,10
Al ₂ O ₃	43,80	37,36	41,65	44,53	42,81	42,80	20,91	45,90
Fe ₂ O ₃	2,75	1,86	1,17	3,16	2,61	1,47	1,74	--xx--
TiO ₂	0,35	0,51	0,54	0,23	0,43	0,00	0,26	--xx--
CaO	0,00	0,00	0,00	0,23	0,13	1,32	0,16	--xx--
MgO	0,00	0,45	0,00	0,00	0,13	0,00	1,43	--xx--
Na ₂ O	0,36	0,51	0,51	0,71	0,51	0,43	0,46	--xx--
K ₂ O	0,90	0,63	0,30	0,30	0,28	1,07	3,88	--xx--
Total	99,00	100,00	100,60	100,02	99,68	100,99	97,86	100,0

composição mineralógica calculada

“Ponto de Fusão” (°C)	1754	1735	1759	1764	1760	1753	1645	1780
C.P.E. aproximado	33	32 ^{1/2}	34	34	34	34	28	35
CTC***	3,12	3,38	0,78	4,28	7,80	1,97	5,72	--xx--
Λ.E.****	28,16	30,51	7,04	42,3	70,4	17,8	51,6	--xx--
Cloreto (ppm)	34,1	30,1	42,6	34,1	51,1	102,0	46,9	--xx--
Sulfato (ppm)	100,1	150,0	95,0	150,0	115,3	188,0	0,0	--xx--

* Calculada pela Fórmula de Schuen.

** Composição referida à amostra anidra ou calcinada a 1100 °C (baseada na Tabela 1).

*** CTC = Capacidade de Troca de Cátions (em mEq/100 g).

**** Λ.E. = Área Específica (em m²/g, medida pelo Método do Azul de Metileno (pH = 3,5)).

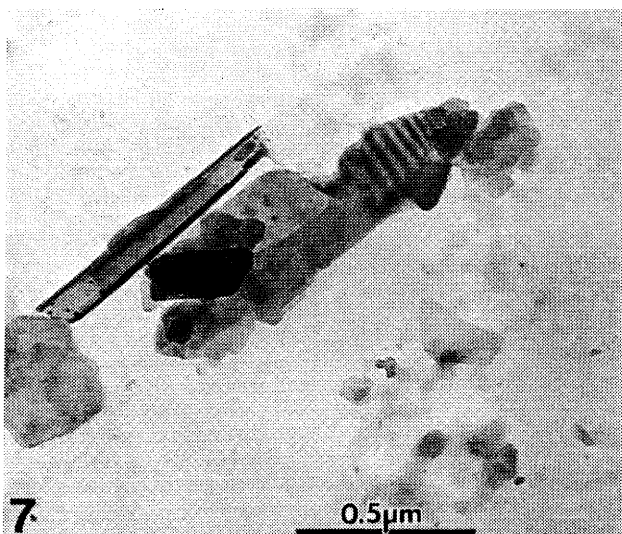


Figura 7. MET do “filito cerâmico” de Bambuí, MG. Cristais de perfil irregular de caulinita e de mica moscovita, esses muitas vezes apresentando franjas de difração.

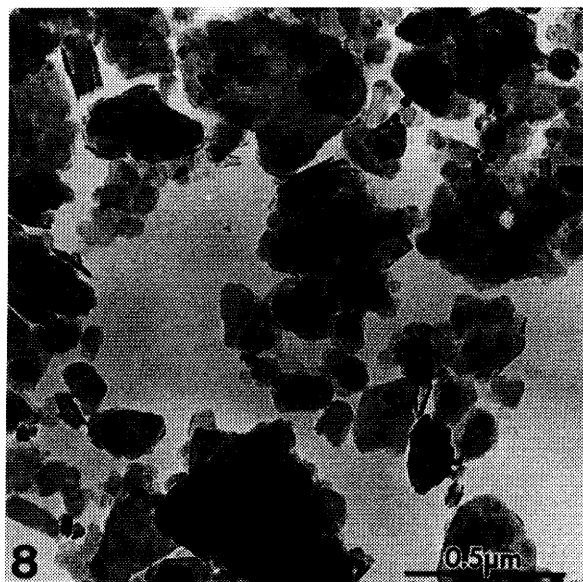


Figura 8. MET da “ball clay” -Minebra, Suzano, SP. Notar os cristais de caulinita de espessura fina, com perfil irregular e dimensões variando em uma faixa ampla de valores; os cristais de gibsitita estão também presentes, porém não podem ser diferenciados morfologicamente dos cristais de caulinita; as partículas alongadas e curtas são cristais lamelares enrolados em tubos ou calhas.

Tabela 4. Cone pirométrico aproximado*; ensaio do azul de metileno e sais solúveis das “ball clays”.

Amostra: (%)**	H	I	J	K	L	M	Caulinita Anidra
SiO ₂	50,48	55,80	53,36	53,76	52,56	57,02	54,10
Al ₂ O ₃	44,16	33,82	40,06	38,45	41,71	38,32	45,90
Fe ₂ O ₃	1,89	4,11	2,99	3,51	2,47	2,06	--xx--
TiO ₂	0,63	0,50	0,59	0,52	0,88	1,44	--xx--
CaO	0,12	0,26	0,12	0,36	0,00	0,26	--xx--
MgO	0,38	0,37	0,47	0,46	0,32	0,09	--xx--
Na ₂ O	0,72	0,71	0,52	0,71	0,17	0,18	--xx--
K ₂ O	1,63	3,24	1,91	2,24	1,89	0,63	--xx--
Total	100,07	98,87	100,02	100,01	100,00	100,00	100,0

composição mineralógica calculada

“Ponto de Fusão” (°C)	1763	1704	1741	1729	1746	1734	1780
C.P.E. aproximado	34	31 ^{1/2}	33	32 ^{1/2}	33	32 ^{1/2}	35
CTC***	6,0	12,7	8,1	8,1	7,0	6,0	--xx--
A.E.****	54,0	115,0	72,8	72,8	63,4	54,0	--xx--
Cloreto (ppm)	42,6	51,1	42,6	51,1	163,2	42,6	--xx--
Sulfato (ppm)	140,0	140,0	100,0	100,0	0,00	115,3	--xx--

* Calculada pela Fórmula de Schuen.

** Composição referida à amostra anidra ou calcinada a 1100 °C (baseada na Tabela 2).

*** CTC = Capacidade de Troca de Cátions (em mEq/100g), medida pelo Método do Azul de Metileno.

**** A.E. = Área Específica (em m²/g, medida pelo Método do Azul de Metileno (pH = 3,5)).

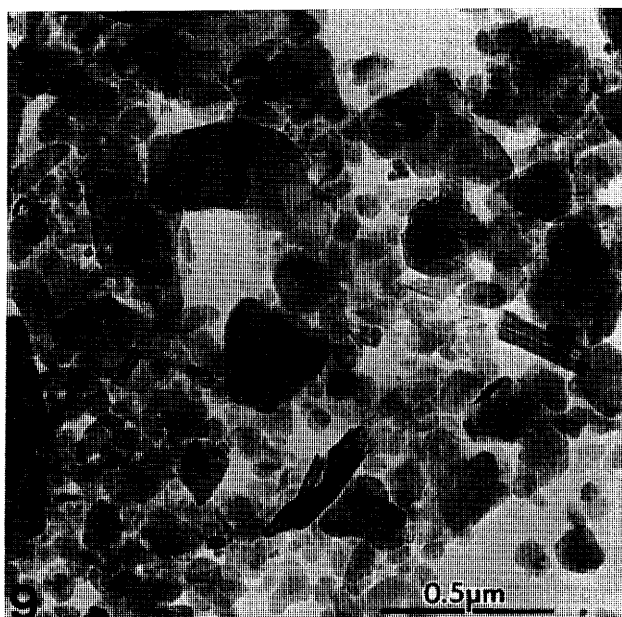


Figura 9. MET da “ball clay” - Pinheiros, Sorocaba, SP. Cristais de caulinita com perfil irregular, e em faixa ampla de dimensões; partículas enroladas.

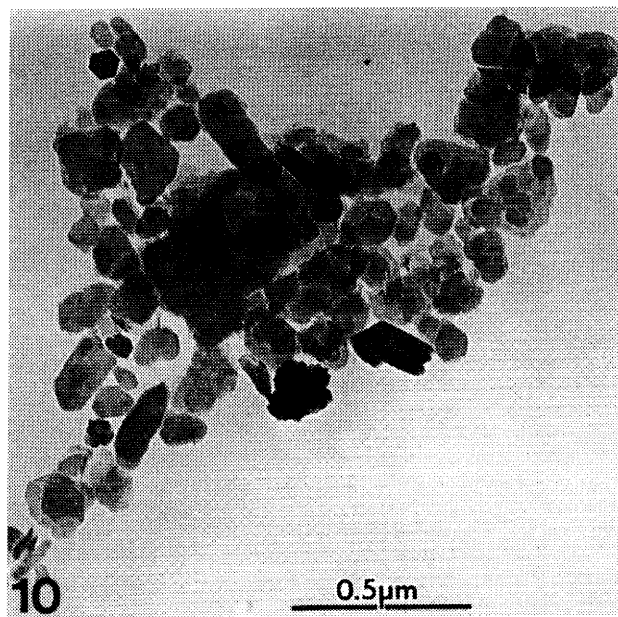


Figura 10. MET da “ball clay” - Fortuna, Inhaúma, MG. Cristais de caulinita com perfil irregular e, às vezes, regular, em faixa ampla de dimensões; partículas enroladas.

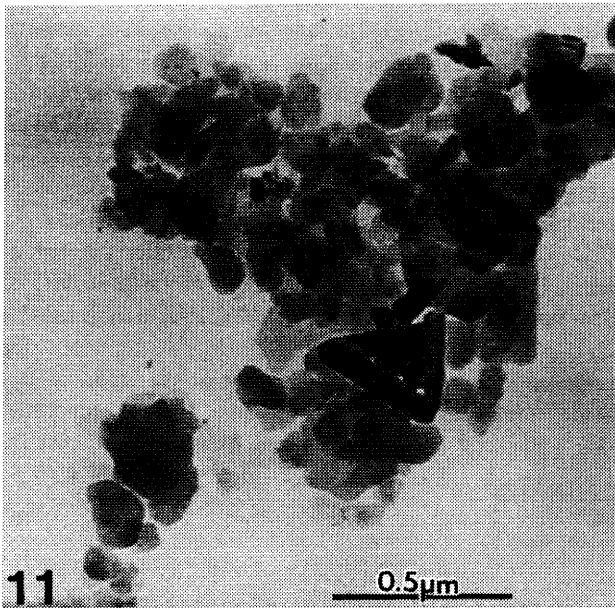


Figura 11. MET da "ball clay" - Tutuba, Inhaúma, MG. Cristais de caulinita com perfil irregular e, às vezes regular, em faixa ampla de dimensões; partículas enroladas.

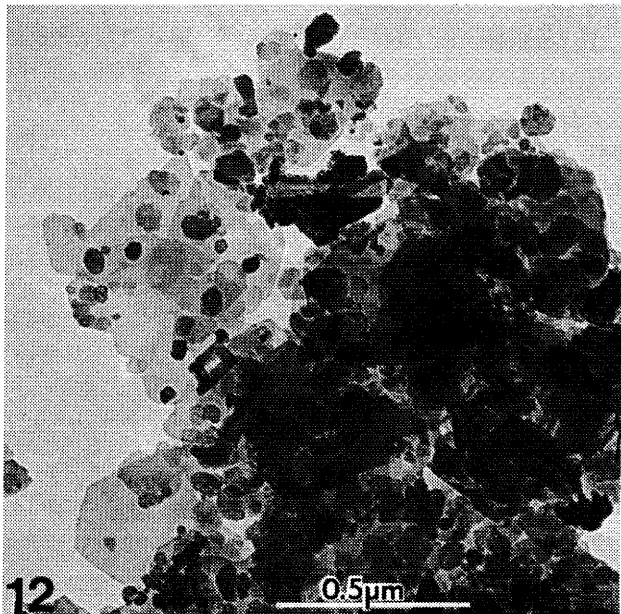


Figura 12. MET da "ball clay" AD-44 - Tijucas do Sul, PR. Cristais de caulinita com perfil regular e irregular, em faixa ampla de dimensões; partículas enroladas.

bem abaixo de 2,0%, o que indica a provável origem residual dos caulins. (b) O teor de Fe_2O_3 acha-se na faixa de 1,0% e 3,0%; o efeito do teor de ferro na cor após a queima do caulim irá depender de como o cátion ferro está distribuído, isto é, se está fora dos cristais de caulinita/haloisita ou está na folha octaédrica desses cristais. (c) O cálcio não costuma ocorrer em caulins (exceto quando esses se originam de feldspatos cálcicos); sua presença é,

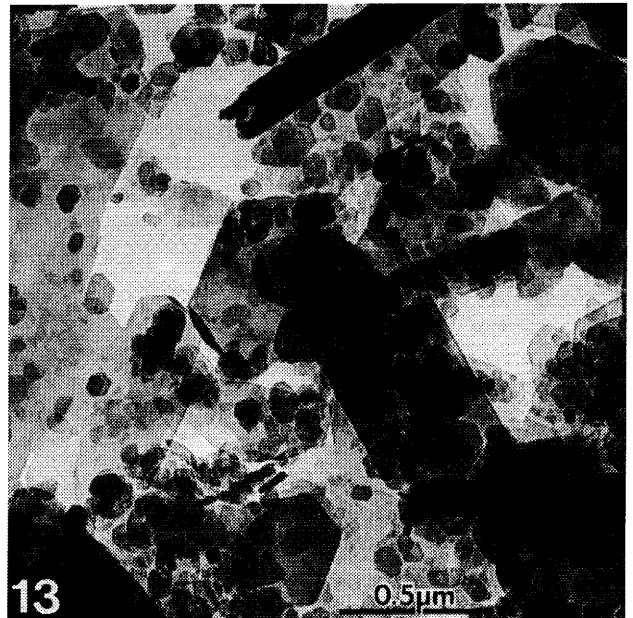


Figura 13. MET da "ball clay" de São Simão, SP. Cristais de caulinita de perfil hexagonal, com dois grupos de dimensões; os cristais maiores têm espessura bastante variável. Raros tubos e partículas enroladas.

geralmente, devida à adição de $Ca(OH)_2$ à barbotina de caulim, após lavagem, para floculação e melhoria da plasticidade. (d) O magnésio também não é componente normal dos caulins; geralmente provém de um mineral acessório, como mica moscovita. (e) O sódio é um cátion externo à estrutura cristalina da caulinita/haloisita; é, geralmente, o cátion trocável da CTC desses argilominerais e costuma, na maioria dos casos, provir do defloculante usado na lavagem do caulim. (f) O potássio é considerado provir, totalmente, da mica moscovita; essa hipótese não exclui a presença de feldspato potássio-sódio não-alterado e finalmente dividido que haja sido incorporado ao caulim. Essa possibilidade (mica e feldspato) é a justificativa mais provável para que o "Total" das composições ponderais calculadas pela Fórmula de Hofmann e Haacke não somem o valor 100. As composições calculadas devem ser interpretadas como boas estimativas das composições mineralógicas dos caulins lavados estudados. (g) As composições mineralógicas calculadas pelas fórmulas de Hofmann e Haacke dão uma primeira informação, bastante razoável, sobre as ordens de grandeza dos dois componentes "caulinita" e "mica moscovita", os quais irão gerar os materiais cerâmicos fundamentais para a Cerâmica Branca de boa qualidade que são mulita e cristobalita. (h) É importante, do ponto de vista tecnológico, verificar se o quartzo passa a 1250 °C a cristobalita e, além disso, se essa transformação é (ou não) irreversível; as matérias-primas que contenham quartzo transformável em cristobalita irreversivelmente e em temperaturas significativamente menores que 1480 °C devem ser preferenciais para Cerâmica Branca. (i) As diferenças para o total = 100,0 nas

composições mineralógicas calculadas na Tabela 1 poderiam ser atribuídas ao fato (ou hipótese) de que o potássio provém de mica moscovita, também de feldspato sódico-potássio. (j) Aparentemente, unicamente do ponto de vista de composição química, não existem diferenças significativas entre o caulim Horii (F) e os demais caulins (A até E). (k) O "Filito Cerâmico Bambuí" (G) pode ser considerado como uma matéria-prima para Cerâmica Branca, pobre em caulinita e com teores médios em mica moscovita (ou feldspato potássio em quartzo). (l) Todos os caulins e mesmo o filito Bambuí apresentam cones pirométricos equivalentes aproximados superiores ao cone Orton n° 15 (1435 °C), sendo portanto, argilas refratárias silicoaluminosas. (m) Os valores da CTC (capacidade de troca de cátions) pelo método do azul de metileno (em mEq/100g) variam numa faixa ampla, de 0,78 a 7,80; analogamente, a área específica, calculada por esse método, também varia numa faixa ampla de 7,04 a 70,4 m²/g; essas diferenças afetam as propriedades reológicas e cerâmicas dos caulins e dependem de variáveis como as distribuições granulométricas dos diferentes componentes mineralógicos. (n) Os teores de cloretos são baixos em todos os caulins, pois estão na faixa de 30 a 102 ppm; estudos anteriores^{14,20} mostraram teores entre 102 e 163 ppm para caulins do Sul e entre 888 e 9220 ppm para caulins do Nordeste. (o) Os teores de sulfato variam entre 95 e 188 ppm nos caulins e zero no filito Bambuí; esses valores são mais elevados do que aqueles observados anteriormente^{14,20} em caulins do Sul (de 60 a 94 ppm) e em caulins do Nordeste (196 a 580 ppm).

Composição química das argilas

As seguintes observações podem ser feitas quanto às composições químicas das "ball clays", isto é, das argilas plásticas para Cerâmica Branca: (a) O teor de TiO₂ é baixo, estando entre 0,4 e 0,5% e é inferior ao da argila São Simão. (b) O teor de Fe₂O₃ é baixo a médio, estando na faixa de 1,6 a 3,5%. (c) O cálcio não é componente usual; aparece em argilas lavadas em função da adição de Ca(OH)₂ para floculação, melhorar a plasticidade e diminuir a cor vermelha (devida ao ferro) após a queima. (d) O magnésio é, geralmente, originário de pequeno teor de esmectita presente na "ball clay" que é dificilmente detectável por difração de raios-x por estar adsorvida as faces laterais da caulinita. (e) O sódio é, geralmente, o cátion trocável da CTC dos diversos argilominerais e é proveniente do defloculante usado na lavagem; obviamente, os teores mais elevados de sais solúveis em água estão na forma sódica. (f) O potássio é considerado provir quer de mica moscovita finamente dividida ou sericita, quer de illita, que pode conter parte do ferro na sua estrutura cristalina. (g) A presença de molécula orgânica nas "ball clays" não só eleva o valor da perda ao fogo acima do valor da caulinita teórica, como faz com que a soma dos componentes mineralógicos calcu-

lados pela fórmula de Hofmann e Haacke se afaste bastante do valor 100; assim, os valores apresentados na Tabela 2 devem ser considerados apenas como uma primeira estimativa. (h) As cinco "ball clays" apresentam diferenças significativas entre si nos teores de K₂O, os quais são menores também do que o teor da argila de São Simão. (i) Os cones pirométricos equivalentes das "ball clays" estão todos entre C.O 32,5 e C.O. 15 (1545 °C); todas elas são argilas refratárias silicoaluminosas. (j) A faixa de variação da CTC das "ball clays" está entre 6 e 13 mEq/100g é mais estreita do que a dos caulins, porém os valores são maiores, o que pode ser distribuído à presença, na matéria orgânica, dos ácidos úmico e/ou fúlvico; obviamente, as áreas específicas das "ball clays" são superiores às dos caulins estudados. (k) Os teores de cloretos acham-se em 2 grupos: de 42 a 52 ppm e de 163 ppm; a argila de São Simão apresentou 42,6 ppm; estudos anteriores^{14,20} encontraram em "ball clays" do Sul valores entre 102 e 245 ppm e no Nordeste entre 632 e 1692 ppm. (l) Os teores de sulfatos acham-se na faixa 100 a 140 ppm; a argila de São Simão apresentou 115,3; estudos anteriores^{15,20} encontraram em "ball clays" do Sul valores entre 84 e 275 ppm e no Nordeste entre 188 e 204 ppm. (m) Do ponto de vista apenas de composição química, CTC e AE, nenhuma das cinco "ball clays" pode ser considerada "igual" à composição química da argila de São Simão.

Análise granulométrica dos caulins

As seguintes observações podem ser feitas em relação aos dados de análise granulométrica dos caulins apresentados na Tabela 5: (a) Os valores ligeiramente superiores a 100% deve-se a pequenos turbilhões provocados por agitação que elevam pontualmente a concentração em caulim disperso. (b) Existem diferenças significativas em distribuição granulométrica entre os cinco caulins e o filito Bambuí; essas diferenças são bem nítidas a partir da porcentagem de diâmetro equivalente Ø abaixo de 10,00 µm; o caulim A está na ordem de 70%; B em 75%; C em 90% D e E em 95%, enquanto o caulim Horii está em 50% e o filito Bambuí em 80%. (c) Os quatro grupos de granulometrias nos caulins se mantêm para 5,00 µm, porém passam para três grupos para 1,00 µm e 0,5 µm: A em 10%; B e C em 15%; D e E em 25-30%; esses grupos deixam de ter significado considerando-se a porcentagem abaixo de 0,20 µm, onde todos estão na faixa de 6,0 a 10,8%. (d) O equipamento fornece também os valores da mediana e da moda de cada amostra de caulim; não foi possível correlacionar quer a mediana, quer a moda dos caulins com qualquer das propriedades químicas medidas ou com as propriedades cerâmicas. (e) Os caulins com maiores teores de partículas finas apresentaram maiores valores da tensão de ruptura à flexão após queima a 1250 °C. (f) Todos os caulins estudados apresentam distribuição granulométrica mais fina do que a do caulim Horii.

Tabela 5. Análise granulométrica pelo sedígrafo das amostras de Caulins.

Diâmetro Equivalente Ø em µm	Porcentagem Ponderal de Partículas cujo Diâmetro Equivalente é menor do que Ø nas Amostras						
	A	B	C	D	E	F	G
50,00	100,4	101,3	102,1	99,0	97,2	100	102,5
40,00	100,3	100,3	101,3	99,3	99,0	--xx--	101,2
30,00	99,3	98,8	99,7	99,1	100,6	94	98,9
25,00	97,3	96,8	98,5	98,5	101,0	--xx--	96,6
20,00	93,2	93,0	97,1	97,5	100,6	78	93,2
15,00	84,5	86,2	94,1	96,0	99,0	--xx--	88,3
10,00	68,9	75,0	88,0	93,5	97,8	48	80,4
8,00	60,5	68,7	82,9	92,2	96,9	--xx--	75,8
6,00	50,6	61,1	75,1	90,2	95,5	--xx--	70,2
5,00	45,0	56,7	69,2	88,2	94,3	30	66,4
4,00	38,7	51,2	60,7	86,2	91,8	--xx--	61,0
3,00	31,7	44,2	49,9	81,9	86,2	--xx--	54,3
2,00	24,1	35,5	37,6	74,4	70,4	13	46,6
1,50	20,5	30,6	31,6	68,3	60,1	--xx--	42,3
1,00	16,1	24,9	24,2	58,0	47,8	8	35,8
0,80	13,9	22,0	20,6	51,2	40,3	--xx--	32,1
0,60	12,0	18,7	16,2	39,8	29,7	--xx--	27,8
0,50	10,9	17,0	13,8	32,0	23,3	5	25,1
0,40	9,2	15,0	11,2	23,9	17,0	--xx--	21,7
0,30	7,7	12,5	8,3	17,0	11,9	--xx--	17,7
0,20	6,0	9,8	6,9	10,8	7,5	2	12,6
Mediana	5,89 µm	3,81 µm	3,01 µm	0,77 µm	1,07 µm	--xx--	2,42 µm
Moda	10,84 µm	8,82 µm	4,08 µm	0,58 µm	2,24 µm	--xx--	4,08 µm

Análise granulométrica das "ball clays"

As seguintes observações podem ser feitas em relação aos dados de análise granulométrica das "ball clays" apresentados na Tabela 6: (a) Quatro "ball clays" apresentam entre 85% e 95% em peso de partículas com diâmetro equivalente abaixo de 10,00 µm, estando também dentro dessa faixa de valores a argila de São Simão, com 86%; a argila L contém 78%; é pois um pouco mais grossa; contém um pequeno teor de gibsita que deve ser disperso adequadamente. (b) As diferenças em granulometria começam a ser nítidas a partir de 5,00 µm, quando se tem H com 81,2%; I com 90,3%; J e K com 77,9% e 74% respectivamente; esses grupos não se mantêm nem com 2,00 µm nem com 1,00 ou 0,50 µm. (c) Os teores abaixo de 0,20 µm, acham-se na faixa de 24,2% a 30,2%. (d) As diferenças em granulometria são muito nítidas quando se considera a porcen-

tagem ponderal entre dois diâmetros equivalentes; um exemplo seria calcular as porcentagens entre 5,00 e 1,00 µm; os valores obtidos são: amostras H (16,8%); I (30,8%); J (27,0%); K (29,0%); L (30,0%); M (25,8%); não foi possível correlacionar esses números (ou análogos, calculados para dois diâmetros) com propriedades químicas ou cerâmicas medidas para as "ball clays"; o mesmo ocorreu com as medianas e as médias. (d) A "ball clay" I, que contém 95,8% em peso de partículas abaixo de 10,00 µm, apresentou uma tensão de ruptura após queima a 1250 °C de 663 kgf/cm², isto é, à maior porcentagem correspondeu a maior TRF; infelizmente, o fato não pode ser generalizado como uma regra: as "ball clays" H e J ambas têm exatamente 86,8% abaixo de 10,00 µm; contudo, H apresentou uma TRF = 395 kgf/cm²; enquanto J apresentou o valor de 514 kgf/cm²; além disso, H tem uma CTC = 6,0

Tabela 6. Análise granulométrica pelo sedígrafo das amostras de “ball clays”.

Diâmetro Equivalente Ø em m	Porcentagem Ponderal de Partículas cujo Diâmetro Equivalente é MENOR do que Ø nas Amostras					
	H	I	J	K	L	M
50,00	97,1	100,9	100,0	99,1	100	98,2
40,00	97,0	100,9	98,6	99,8	--xx--	--xx--
30,00	95,1	99,7	96,4	99,4	95	96,3
25,00	93,3	99,1	94,9	98,3	--xx--	--xx--
20,00	91,7	98,7	92,9	96,5	89	93,2
15,00	89,8	97,9	90,4	93,6	--xx--	--xx--
10,00	86,8	95,8	86,8	87,9	78	86,1
8,00	85,2	94,3	84,5	84,2	--xx--	--xx--
6,00	83,1	92,0	80,8	78,4	--xx--	--xx--
5,00	81,2	90,3	77,9	74,0	63	79,8
4,00	79,0	87,7	73,8	68,3	--xx--	--xx--
3,00	76,2	83,4	67,9	61,3	52	73,7
2,00	71,4	73,3	60,5	53,6	44	67,6
1,50	68,9	66,3	56,1	49,5	--xx--	--xx--
1,00	64,4	59,5	50,9	44,4	33	54,0
0,80	61,1	56,5	47,9	41,5	--xx--	--xx--
0,60	56,0	52,3	44,5	38,4	--xx--	--xx--
0,50	52,1	49,5	42,2	36,7	24	35,2
0,40	46,5	45,7	38,8	33,9	--xx--	--xx--
0,30	39,4	39,9	34,0	29,9	--xx--	--xx--
0,20	30,2	31,4	27,3	24,2	11	12,1
Mediana	0,46 µm	0,52 µm	0,93 µm	1,56 µm	--xx--	--xx--
Moda	0,40 µm	2,15 µm	3,57 µm	4,32 µm	--xx--	--xx--

mEq/100g e um CPE = 34, enquanto J tem uma CTC = 8,1 mEq/100g e um CPE = 33; assim, talvez a diferença entre as TRF após queima a 1250 °C sejam devidas a um maior teor de ligante cerâmico oriundo dos cátions trocáveis, que são fundentes.

Propriedades cerâmicas dos caulins

As seguintes observações podem ser feitas sobre as propriedades cerâmicas dos caulins constantes da Tabela 7: (a) Todos os caulins apresentam valores médios para a tensão de ruptura à flexão (TRF) após a secagem a 110 °C, porém, valores todos esses, bem superiores à baixa TRF do caulim Horii. (b) Não foi encontrada correlação ou explicação para os seguintes fatos: (I) o valor elevado da TRF do caulim B; (II) os caulins D e E, tendo as maiores granulometrias e os menores valores das medianas e médias e os maiores valores das CTCs dos caulins, têm os valores

mais baixos da TRF após secagem a 110 °C. (c) Quanto à TRF após queima a 1250 °C, são os caulins D e E que apresentaram os maiores valores, bem como os maiores valores da retração após queima e os menores de absorção de água após queima nessa temperatura; isso indica que houve uma maior sinterização nesses dois caulins: as menores granulometrias ou maiores áreas específicas desses caulins são um fator importante para facilitar a sinterização; outro fator é o teor elevado de fundentes (Ca + Mg + Na + K) desses dois caulins, o que geraria uma fase líquida a 1250 °C que facilitaria a sinterização via dissolução e recristalização de mullita; o conjunto desses fatores atuou no sentido de maximizar ou de minimizar as propriedades supra listadas; curioso é o fato de que esses dois caulins apresentaram os menores valores da água de amassamento, o que indica uma menor plasticidade. (d) Todos os caulins apresentaram uma curva de dilatação

Tabela 7. Propriedades cerâmicas das amostras de Caulins.

Amostra/ensaio	A	B	C	D	E	F	G
(a) Resíduo em peneira n° 325	0,69%	0,78%	2,13%	1,44%	0,64%	1,23%	1,43%
(b) Água de Amassamento (g/100g)	36,2%	36,4%	38,1%	33,1%	25,5%	39,1%	23,4%
(c) Retração após secagem a 110 °C	2,00%	4,00%	1,00%	1,00%	4,00%	1,00%	3,00%
(d) Retração após queima a 1250 °C	7,69%	7,87%	6,45%	13,79%	12,94%	7,00%	8,99%
(e) Absorção de Água (1250 °C)	32,06%	30,10%	36,51%	12,08%	15,10%	22,5%	0,13%
(f) TRF-Tensão de Ruptura à Flexão (110 °C)	12,0kgf/cm ²	77kgf/cm ²	14kgf/cm ²	219kgf/cm ²	17kgf/cm ²	2kgf/cm ²	30kgf/cm ²
(g) TRF (1250 °C)	193kgf/cm ²	143kgf/cm ²	112kgf/cm ²	730kgf/cm ²	718kgf/cm ²	60kgf/cm ²	676kgf/cm ²
(h) Dilatação Máxima	0,27% a 480°C	0,26% a 510°C	0,21% a 490°C	0,26% a 510°C	0,21% a 500°C	0,28% a 500°C	0,7% a 600°C
(i) Ângulo de Contração na Curva	76°	75°	75°	76°	76°	75°	não há*

* Devido ao teor elevado de quartzo.

térmica normal, com ângulo de contração de 65°/70°, valores coerentes com aqueles observados em caulins do Sul¹⁴;

a mesma observação é válida para os valores do máximo da dilatação térmica que ocorre na faixa de 480 °C/510 °C.

A continuação deste trabalho será publicada na Cerâmica Industrial volume 3, número 4, 1998.