

Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte II. Avaliação de Desempenho em Aplicações Cerâmicas (Engobe, Esmalte e Massa de Porcelanato)

Suelen Nastri^a, Glaucia Aparecida Quiorato^a, Fábio Gomes Melchiades^a,

Eduardo Biscaro^b, Alessandro Ferrari^b, Anselmo Ortega Boschi^a*

 ^aLaboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13574-970, São Carlos - SP, Brasil
^bImerys Minerals for Ceramics Division - South America, Edifício Centro Empresarial Morumbi Shopping, Av. Roque Petrôni Jr, 1.089 Conjunto 501 a 504, CEP 04707-900, São Paulo - SP, Brasil
*e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: Os caulins são matérias-primas largamente utilizadas no setor cerâmico em diversas aplicações, fundamentalmente em virtude de sua combinação de propriedades, tais como cor de queima clara, poder de suspensão, refratariedade durante a queima e plasticidade. O presente trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho em algumas aplicações cerâmicas (engobe, esmalte e massa de porcelanato) do Caulim Imerys CR, proveniente de uma jazida localizada no estado do Pará, com formação geomorfológica sedimentar, ao contrário dos caulins do Nordeste, normalmente utilizados pelo setor brasileiro, que possuem formação primária. Para a realização do trabalho, uma amostra representativa do caulim mencionado foi utilizada comparativamente com uma amostra de caulim típico do Nordeste, de larga aplicação no setor cerâmico, ambas inseridas em composições típicas de engobe, esmalte e massa de porcelanato, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que o Caulim Imerys CR apresenta excelente potencial como matéria-prima para o setor cerâmico, especialmente em virtude de que nas aplicações finais, quando comparado ao caulim do Nordeste, não interfere em propriedades chaves como fusibilidade, cor de queima e dilatação, trazendo contudo vantagens em termos de poder de suspensão, aumento de resistência mecânica, e segurança em termos de estabilidade de qualidade e reserva mineral.

Palavras-chaves: caulim, caulinita, porcelanato, esmalte, engobe.

1. Introdução

A primeira parte deste trabalho apresentou a caracterização físico-química do caulim Imerys CR comparada aos caulins do Nordeste, amplamente utilizados pelo setor cerâmico. Nesta segunda parte, em função da proximidade de resultados entre as amostras de caulim do Nordeste utilizadas, foi escolhida uma das referências (Caulim Nordeste 1), para agora avaliar o desempenho comparativo do Caulim Imerys CR contra o caulim do Nordeste, diretamente em aplicações cerâmicas.

2. Caulim Imerys CR

A Imerys é um grande fornecedor mundial de minerais industriais, com operação em 47 países em todos os continentes, desenvolvendo soluções específicas para produtos cerâmicos, através de materiais que melhoram desempenho e produtividade, com estabilidade na qualidade e segurança no fornecimento.

No Brasil, um exemplo disto é o Caulim Imerys CR, trazendo para o setor um diferencial de desempenho pela sua elevada pureza: isenção de mica e baixíssimos teores de óxido de ferro em 99% de caulinita.

A Imerys possui uma mina com décadas de reserva mineral, em Ipixuna no Nordeste do Pará, região amazônica que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro, diferente do que acontece em outras regiões do país onde ocorre a predominância de caulim primário.

O caulim é transferido da Mina através de um mineroduto com 158 km de extensão, até Barcarena, onde o caulim passa por um processo de beneficiamento rigoroso, combinando tecnologia de ponta com o conhecimento Imerys, em processar materiais diferenciados com qualidade e estabilidade, referenciais dos produtos Imerys.

Atualmente, a capacidade de produção da empresa é de 1.600.000 t/ano (130.000 t/mês), o que a torna a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo.

Para atender a demanda crescente do segmento cerâmico a Imerys está comercializando o Caulim Imerys CR através de sua estrutura no Estado de São Paulo, onde conta com áreas de estocagem em Suzano, e logística e administração em Mogi da Cruzes.

3. Metodologia

Para a realização do estudo foram selecionadas matérias-primas tipicamente utilizadas em composições de engobes para revestimentos cerâmicos, esmaltes para revestimentos cerâmicos porosos e massas de porcelanato super branco. A composição de engobe utilizada para o trabalho contém 10% de caulim em sua constituição, a de esmalte também 10% e a de porcelanato 25%, sendo avaliadas as consequências da utilização das amostras Caulim Típico do Nordeste e Caulim Imerys CR nestas formulações.

3.1. Metodologia utilizada para avaliação do engobe

As formulações dos engobes testados encontram-se na Tabela 1. Cargas de 500 g de cada engobe foram moídas em moinho de laboratório durante 10 minutos com quantidade de água equivalente a 33% da massa total das matérias-primas e 0,3% de tripolifosfato de sódio. As densidades das suspensões obtidas foram determinadas em picnômetro, ao passo que as viscosidades aparentes foram determinadas em viscosímetro rotacional Brookfield a 30 rpm e por tempo de escoamento em copo Ford nº 4. O teor de resíduo dos engobes também foi determinado por peneiramento a úmido em peneira ABNT #325 (abertura de 45 µm).

Posteriormente à caracterização reológica, os engobes foram aplicados (através de binil de 0,6 mm de abertura) em bases de revestimentos porosos para a avaliação do comportamento durante a queima. As peças obtidas foram queimadas a 1130 °C, em ciclo de aproximadamente 35 minutos de duração para avaliação de cor e mancha d'água. Foi realizada a determinação de cor dos engobes em espectrofotômetro Minolta CM 2600d. Paralelamente, a fusibilidade dos engobes foi avaliada através do levantamento de curvas de gresificação de corpos de prova prensados com umidade de 7,5% e 250 kgf.cm⁻² de pressão.

Com as peças queimadas (engobes aplicados via binil) foi realizado o ensaio de mancha de água, onde as peças foram deixadas em contato com água durante 15 minutos, para em seguida ser feita uma nova leitura colorimétrica, onde se determinou a variação de cor apresentada pela superfície engobada das amostras através do parâmetro colorimétrico ΔE^* .

Finalmente, foram preparados corpos de prova para a análise dilatométrica, após queima a 1130 °C em ciclo de 35 minutos de duração. O ensaio dilatométrico foi realizado da temperatura ambiente até 800 °C com velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

3.2. Metodologia utilizada para avaliação do esmalte

As formulações dos esmaltes testadas encontram-se na Tabela 2. Cargas de 500 g de cada esmalte foram moídas em moinho de laboratório durante 18 minutos com quantidade de água equivalente a 40% da massa total das matérias-primas, juntamente com 0,3% de tripolifosfato de sódio e 0,2% de carboximetilcelulose. As densidades das suspensões obtidas foram determinadas em picnômetro, ao passo que as viscosidades aparentes foram determinadas em viscosímetro rotacional Brookfield a 30 rpm e por tempo de escoamento em copo Ford nº 4. O teor de resíduo dos esmaltes também foi determinado por peneiramento a úmido em peneira ABNT #325 (abertura de 45 µm). Além disso, a velocidade de sedimentação das suspensões dos esmaltes foi determinada com auxílio de uma balança de sedimentação, durante um período de 24 horas.

Tabela 1. Formulações dos engobes.

Matérias-primas	Padrão	Teste
Argila branca A06/14	18,0	18,0
Bentonita MP 06/31	0,5	0,5
Quartzo MP 06/40	20,5	20,5
Feldspato MP06/34	18,0	18,0
Silicato de zircônio MP06/07	8,0	8,0
Frita branca mole CF 112	18,0	18,0
Frita branca dura CF 111	7,0	7,0
Caulim Típico do Nordeste	10,0	-
Caulim Imerys CR	-	10,0

Tabela 2. Formulações dos esmaltes.

Matérias-primas	Padrão	Teste
Frita FR 06/33	50,0	50,0
Frita FR 06/56	40,0	40,0
Caulim Típico do Nordeste	10,0	-
Caulim Imerys CR	-	10,0

Posteriormente à caracterização reológica, os esmaltes foram aplicados (através de binil com abertura de 0,6 mm) em bases já queimadas de revestimentos porosos de bi-queima. As peças obtidas foram queimadas a 1130 °C em forno de ciclo rápido (ciclo de duração aproximada de 35 minutos) para a avaliação de cor, transparência e brilho dos esmaltes.

As medidas de cor foram realizadas com um espectrofotômetro Minolta CM 2600d sobre peças queimadas contendo engobe. A determinação da transparência foi realizada nos corpos de prova esmaltados sem engobe e levou em consideração apenas a coordenada cromática L* (quanto menor transparência, maior leitosidade do esmalte e maior o valor de L*). O brilho dos esmaltes foi avaliado através de medidas com um glossmeter Zehntner, ZGM 1110.

A avaliação da viscosidade dos esmaltes em altas temperaturas foi realizada através dos testes de escorrimento de botões de 13 mm de diâmetro queimados em base inclinada a 45° durante 10 minutos a 1140 °C.

A análise dilatométrica foi realizada da temperatura ambiente até o amolecimento dos esmaltes em termodilatômetro BP Engenharia RB3000, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min. Os corpos de prova utilizados no ensaio foram previamente prensados e queimados a 1130 °C em ciclo de 35 minutos de duração.

3.3. Metodologia utilizada para avaliação da massa de porcelanato

As formulações das massas de porcelanato testadas encontram-se na Tabela 3.

Cargas de 500 g de cada massa foram moídas em moinho de laboratório durante 13 minutos com quantidade de água equivalente a 50% da massa total das matérias-primas e 0,5% de silicato de sódio. A densidade e a viscosidade das suspensões obtidas foram medidas em picnômetro e viscosímetro rotacional Brookfield a 30 rpm, respectivamente. O teor de resíduo das massas também foi determinado por peneiramento a úmido em peneira ABNT #325 (abertura de 45 μ m).

As massas moídas foram secas e posteriormente desagregadas em almofariz, sendo a seguir granuladas com 7,0% de umidade. Logo após, as mesmas foram compactadas com diferentes pressões e então avaliadas quanto a densidade aparente e módulo de ruptura a flexão após secagem dos corpos de prova obtidos.

A seguir, foram levantadas as curvas de gresificação (variação da absorção de água e da retração linear em função da temperatura de queima em ciclos de 55 minutos de duração) assim como os valores de perda de massa ao fogo (PF) e densidade aparente após a queima (Dapq), de corpos de prova prensados com 480 kgf.cm⁻² de pressão de compactação.

Nas temperaturas de máxima densificação das massas, foi determinada a cor de queima dos porcelanatos obtidos, o módulo de ruptura a flexão após queima (MRFq), o índice de piroplasticidade e o coeficiente de dilatação térmica linear até 325 °C.

4. Resultados e Discussões

4.1. Características das suspensões

A Tabela 4 apresenta os resultados das determinações de densidade, viscosidade e teor de resíduo das suspensões resultantes após a descarga dos moinhos.

Conforme constatado, não houve variações significativas da densidade das suspensões.

Quanto à viscosidade, apesar de não constatada uma tendência, pois a mesma aumentou no esmalte e decaiu no engobe e na massa, mais do que uma variação em si, em função dos materiais possuírem teor de caulinita diferentes (Imerys CR = 99% e Nordeste = 90%), nota-se a necessidade de realizar pequenos ajustes nos teores de

Tabela 3.	Formulações	das massas c	le porcelanato
-----------	-------------	--------------	----------------

Matérias-primas	Padrão	Teste
Argila plástica A06/32	5,0	5,0
Argila fundente A06/55	2,0	2,0
Argila refratária A06/51	3,0	3,0
Albita 163/10-01	50,0	50,0
Silicato de zircônio 144/10-04	2,0	2,0
Quartzo 144/10-12	11,0	11,0
Dolomita 144/10-15	2,0	2,0
Caulim típico do Nordeste	25,0	-
Caulim Imerys CR	-	25,0

Tabela 4. Características das suspensões.

Característica	Engobe		Esmalte		Massa de porcelanato	
	Padrão	Teste	Padrão	Teste	Padrão	Teste
Densidade (g/cm3)	1,904	1,900	1,788	1,792	1,715	1,717
Viscosidade aparente (cP)	1454	1118	309,9	331,9	43,1	35,6
Tempo escoamento (s)	201	184	61	73	-	-
Resíduo 45 µm (%)	1,1	1,1	1,3	1,2	0,8	0,9

defloculante ou aditivos (CMC, NaCl, etc), quando apenas trocados os materiais mantendo-se seus percentuais.

Na Figura 1, encontram-se as curvas de sedimentação dos dois esmaltes, onde foi monitorada a velocidade de sedimentação dos mesmos, ao longo das primeiras 24 horas após a descarga dos moinhos.

Nota-se aqui uma diferença signicativa no poder suspensionante dos caulins analisados, observando uma redução de 30% na quantidade de massa sedimentada, o que indica um diferencial do Caulim Imerys CR, sobretudo nas aplicações à campana, onde tal propriedade ganha importância, na estabilidade da qualidade do produto acabado.

4.2. Comportamento antes da queima (massa de porcelanato)

A Tabela 5 indica os valores de densidade aparente e módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova conformados por prensagem e secos a 110 °C em estufa. Na Figura 2 encontram-se representados os efeitos da variação da pressão de compactação sobre a densidade aparente e o módulo de ruptura à flexão após secagem das massas.

Não foram constatadas variações significativas na densidade aparente dos corpos prensados, no entanto quanto ao Módulo de Ruptura à Flexão foi percebido, um aumento de 10% em baixas pressões (300 e 400 kgf.cm⁻²), chegando a 20% na pressão mais próxima de uso para produção de porcelanatos técnicos (500 kgf.cm⁻²).

Nota-se nesta propriedade outro diferencial do Caulim Imerys, em termos de proporcionar produtos não queimados mais resistentes, o que pode proporcionar aumentos de de qualidade por redução quebras de transporte até a queima, ou até possibilitar reduções de espessura do compacto verde, também devido ao incremento do Módulo de Ruptura.

Esta variação também pode ser associada ao fato dos materiais possuírem teor de caulinita diferentes (Imerys CR = 99% e Nordeste = 90%).



Figura 1. Curvas de sedimentação dos esmaltes.

Tabela 5. Densidade aparente e resistência mecânica a seco.

Característica	Pressão	Padrão	Teste
	(kgf.cm ⁻²)		
Densidade aparente	300	$1,70 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,01$
(g.cm ⁻³)	400	$1,73 \pm 0,01$	$1,72\pm0,01$
	500	$1,76\pm0,02$	$1,75\pm0,02$
Módulo ruptura	300	$0,46 \pm 0,03$	$0,50\pm0,04$
flexão (MPa)	400	$0,\!50\pm0,\!04$	$0,55\pm0,03$
	500	$0,55\pm0,03$	$0,\!65\pm0,\!05$



Figura 2. Módulos de ruptura à flexão das massas em função da pressão de compactação.

4.3. Comportamento após queima

4.3.1. Caracterização dilatométrica

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises dilatométricas das aplicações cerâmicas.

Conforme é possível constatar não foram constatadas variações significativas do coeficiente de dilatação.

4.3.2. Fusibilidade

Fusibilidade do engobe: Na Tabela 7 e na Figura 3 são apresentados os resultados da variação da absorção de água e da retração linear com o aumento da temperatura de queima dos engobes. Objetiva-se através desta análise determinar a fusibilidade dos engobes.

Conforme é possível constatar, apesar de não haver variação da retração linear, foi observada um ligeira redução da absorção de água do engobe contendo Caulim Imerys CR.

Apesar da redução da absorção de água do engobe indicar um potencial de redução da tendência à mancha d'agua, tal fato não foi comprovado, quando realizado o ensaio de mancha dágua (ver Colorimetria do Engobe – Tabela 12).

Fusibilidade do esmalte: Na Tabela 8, retiradas das análises dilatométricas dos esmaltes, são apresentadas as temperaturas características dos mesmos.

Assim como para o engobe nota-se um aumento de fusibilidade o que pode ser constatado pelas temperaturas características dos esmaltes.

Apesar das transformações do esmalte ocorrerem a uma menor temperatura, conforme é possível constatar na Figura 4, não há associado a isto, variação da viscosidade do esmalte quando fundido. A Figura 4 ilustra o escorrimento dos esmaltes em base inclinada após queima a 1140 °C em forno tipo mufla. Os valores das longitudes dos escorrimentos são destacados na Tabela 9.

Tabela 6. Coeficientes de expansão térmica.

Aplicação	Característica	Padrão	Teste
Engobe	α_{25-325} (°C ⁻¹)	70,3 × 10 ⁻⁷	69,1 × 10 ⁻⁷
Esmalte	α_{25-325} (°C ⁻¹)	$58,8 \times 10^{-7}$	$58,6 \times 10^{-7}$
Massa de Porcelanato	α_{25-325} (°C ⁻¹)	$69,3 \times 10^{-7}$	69,3 × 10 ⁻⁷

Tabela 7. Absorção de água (AA) e retração linear (RLq) dos engobes.

Eng	gobes /	Temperaturas de queima (°C)			°C)
Carac	terísticas	1100 °C	1120 °C	1140 °C	1160 °C
Padrão	AA (%)	$14,5\pm0,5$	$12,3\pm0,4$	$7,8\pm0,6$	3,3 ± 0,7
	RLq (%)	$3,1 \pm 0,2$	$4,2\pm0,1$	$6,1 \pm 0,4$	9,0±0,6
Teste	AA (%)	$13,3\pm0,5$	$11,2\pm0,6$	$6{,}9\pm0{,}6$	$1,7 \pm 1,0$
	RLq (%)	$3,3\pm0,2$	$4,3 \pm 0,4$	$6,3\pm0,6$	9,2 ± 1,0



Figura 3. Curvas de gresificação dos engobes.

Fusibilidade da massa de porcelanato: Na Tabela 10 e na Figura 5 são apresentados os efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água, densidade aparente, retração linear e perda ao fogo das massas de porcelanato. Para todas as propriedades analisadas, não foram constatadas variações significativas quando comparados os materiais nesta aplicação.

A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização das massas de porcelanato queimadas a 1220 °C (temperatura de máxima densificação), quanto ao módulo de ruptura à flexão (MRFq) e do índice de piroplasticidade (I.P.).

Quanto ao Módulo de Ruptura à Flexão dos corpos queimados e à Deformação Piroplástica, não foram constatadas variações significativas quando comparados os materiais nesta aplicação.

4.3.3. Análise colorimétrica após queima

As tabelas a seguir indicam os resultados das análises colorimétricas das aplicações cerâmicas após queima, sendo que o parâmetro L* indica o grau de brancura, ao passo que o parâmetro a* representa a tendência ao vermelho e o parâmetro b* a tendência ao amarelo.

Colorimetria do engobe: A Tabela 12 indica os resultados das análises colorimétricas dos engobes após queima a 1130 °C. Na mesma tabela são apresentados os valores de intensidade da mancha d'água formada nos engobes após queima na mesma temperatura. A intensidade da mancha d'água é avaliada pelo parâmetro ΔE^* que representa a variação de cor apresentada pela superfície do engobe antes e após o umedecimento do suporte durante um período de 15 minutos de contato com água.

Não foram constatadas variações significativas, perceptíveis ao olho humano, quando comparadas as coordenadas cromáticas L*, a* e b* do engobe utilizando os dois caulins.

Tabela 8. Temperaturas características. Tg = temperatura de transição vítrea, Ta = temperatura de acoplamento e Tr = temperatura de amolecimento.

Aplicação	Característica	Padrão	Teste
Esmalte	Tg (°C)	674	664
Esmalte	Ta (°C)	709	699
Esmalte	Tr (°C)	744	734



Figura 4. Imagem digital dos botões de escorrimento.

Tabela 9. Análise de escorrimento dos esmaltes.

Característica	Padrão	Teste
Escorrimento (mm)	25,3	24,7

Mas	ssas / Características	Temperatura de queima (°C)			
		1180 °C	1200 °C	1220 °C	1240 °C
Padrão	AA (%)	$4,5 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$
	Dap (g.cm ⁻³)	$2,24 \pm 0,02$	$2,\!38\pm0,\!00$	$2,42 \pm 0,00$	$2,41 \pm 0,01$
	RLq (%)	$8,2 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,1$
	PF (%)	$5,3 \pm 0,0$	$5,4 \pm 0,0$	$5,4 \pm 0,0$	$5,3 \pm 0,1$
Teste	AA (%)	$4,8 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,3$	$0,1\pm0,0$	$0,1 \pm 0,-$
	Dap (g.cm ⁻³)	$2,23 \pm 0,2$	$2,37\pm0,01$	$2,43 \pm 0,00$	$2,42 \pm 0,01$
	RLq (%)	$8,3 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,2$
	PF (%)	$5,5 \pm 0,0$	$5,6 \pm 0,0$	$5,5 \pm 0,0$	$5,5 \pm 0,0$

Tabala 10 Absoraño do éque (AA) retração linear (PLa) densidade energante (Dan) o norde ou faço (DE) dos massos em função do temporature do queiros



Figura 5. Curvas de gresificação das massas de porcelanato.

Tabela 11. Características dos corpos de prova queimados a 1220 °C.

Características	Padrão	Teste
MRFq (MPa)	$56,4 \pm 1,0$	$61,7 \pm 4,7$
I.P. (cm ⁻¹)	$9,3 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	$8,9 \pm 0,3 imes 10^{-5}$

Conforme já mencionado apesar da absorção de água do engobe com Caulim Imerys ter sido menor, conforme Tabela 12, isto não se traduziu numa maior resistência à Mancha D´agua, pois as diferenças observadas não são significativas.

Colorimetria do esmalte: A Tabela 13 indica os resultados das análises colorimétricas dos esmaltes após queima a 1130 °C sobre suporte contendo camada de engobe. Por sua vez, os resultados das análises de transparência são apresentados na Tabela 14, onde foram determinadas as coordenadas cromáticas dos esmaltes aplicados diretamente sobre suporte de bi-queima. Neste caso, quanto maiores os valores de L*, menos transparentes são os esmaltes, pois à medida em que se tornam mais leitosos, ocultam a cor escura e amarelada do suporte abaixo. Além do parâmetro L*, são apresentados os valores das coordenadas cromáticas a* e b*, que indicam respectivamente a maior ou menor tendência dos esmaltes ao vermelho e ao amarelo.

Não foram constatadas variações significativas, perceptíveis ao olho humano, quando comparadas as coordenadas cromáticas L*, a* e b* do esmalte utilizando os dois caulins.

Conforme é possível constatar em função do menor valor da coordenada cromática L*, para o Caulim Imerys CR, nota-se um pequeno aumento da transparência, o que pode explicado pelo maior teor de Al₂O₃ do Caulim Imerys CR.

Tabela 12. Análises colorimétricas dos engobes após queima a 1130 °C.

Coordenadas cromáticas	Padrão	Teste
L*	$92,32 \pm 0,13$	$92,35 \pm 0,21$
a*	$1,07\pm0,05$	$1,\!16\pm0,\!02$
b*	$4,\!48\pm0,\!09$	$4,75\pm0,10$
Mancha d'água - ΔE^*	$2,4 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$

Tabela 13. Análises de cor dos esmaltes após queima a 1130 °C.

Coordenadas cromáticas	Padrão	Teste
L*	87,99 ± 0,11	$87,\!89\pm0,\!08$
a*	$0,01 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,02$
b*	$3,34 \pm 0,05$	$3,07 \pm 0,03$

Tabela 14. Análises de transparência dos esmaltes após queima a 1130	°C.
--	-----

Coordenadas cromáticas	Padrão	Teste
L*	82,91 ± 0,25	82,43 ± 0,18
a*	$2,93 \pm 0,11$	$3,17 \pm 0,12$
b*	$20,06\pm0,19$	$20,92 \pm 0,13$

Colorimetria da massa de porcelanato: A Tabela 15 apresenta os resultados da caracterização das massas de porcelanato queimadas a 1220 °C (temperatura de máxima densificação). A caracterização envolveu a determinação da cor de queima (coordenadas cromáticas L*, a* e b*), do módulo de ruptura à flexão (MRFq), do índice de piroplasticidade (I.P.) e do coeficiente de expansão térmica ($\alpha_{25,325}$). A Figura 4 apresenta as curvas dilatométricas completas das massas.

Para a aplicação em uma massa de porcelanato, não foram constatadas variações nas coordenadas a* e b*, sendo notado contudo um pequeno aumento da brancura.

Colorimetria comparativa dos caulins analisados isoladamente e nas aplicações cerâmicas: Para ilustrar o efeito das características observadas nos caulins queimados puros (parte 1 deste trabalho) e seus efeitos quando inserido nas aplicações (parte 2), foi elaborada a Figura 6 com as variações das coordenadas cromáticas L*, a* e b* entre os caulins comparados (Caulim Imerys CR e Caulim Nordeste 1), avaliando-se estas variações considerando-se os caulins queimados puros (parte 1) e nas aplicações cerâmicas (engobe, esmalte e massa de porcelanato).

Conforme é possível constatar, para todas a coordenadas cromáticas, nota-se uma redução nas aplicações (engobe, esmalte e massa) dos efeitos percebidos, quando comparados os materiais isoladamente.

Tabela 15. Características dos o	corpos de prova	queimados a	1220 °C
----------------------------------	-----------------	-------------	---------

Caracterís	ticas	Padrão	Teste
Coordenadas	L*	87,16±0,11	$87,66 \pm 0,22$
cromáticas	a*	$0,38 \pm 0,04$	$0,\!30\pm0,\!05$
	b*	$4,91 \pm 0,06$	$5,11 \pm 0,06$



Figura 6. Variações das coordenadas cromáticas L*, a* e b* entre os caulins comparados e nas aplicações

Quando analisado isoladamente o Caulim Imerys CR mostra-se mais branco, menos vermelho e mais amarelo que o caulim do Nordeste (parte 1 deste trabalho). Quando inserido nas aplicações cerâmicas (Figura 6), estas diferenças são diluídas, tornando-se muito pequenas em relação ao que pode ser percebido pelo olho humano, havendo alguma variação apenas para a massa de porcelanato onde a coordenada L* assume valores mais significativos.

5. Conclusões

Com base na caracterização efetuada, pode-se dizer que a amostra Caulim Imerys CR quando inserida nas aplicações cerâmicas escolhidas (engobe, esmalte e massa de porcelanato) apresenta desempenho bastante similar na maioria das propriedades analisadas quando comparado ao Caulim do Nordeste.

Podemos citar como indicadores de similaridade do Caulim Imerys CR em relação às referências estudadas:

- Densidade das suspensões (engobe, esmalte e massa de porcelanato);
- Densidade do compacto à verde (massa de porcelanato);
- Dilatação térmica das aplicações após queima (engobe, esmalte e massa de porcelanato);
- Fusibilidade (engobe, esmalte e massa de porcelanato);
- Colorimetria (engobe e esmalte).

Muito embora os resultados do desempenho comparativo do caulim Imerys CR como substituto do Caulim do Nordeste tenham sido bastante semelhantes, as seguintes observações podem ser realizadas a respeito das diferenças entre o Caulim Imerys CR e as amostras analisadas:

- Aumento do poder suspensionante, com efeito na redução da sedimentação do esmalte em até 30%, com eventual necessidade de ajuste da viscosidade da suspensão;
- Aumento do Módulo de Ruptura à Flexão do compacto a verde de massas de porcelanato na ordem de 10% (menores pressões) a 20% (maiores pressões);
- Aumento da brancura devido ao incremento da coordenada L* em massas de porcelanato;

- Pequeno incremento de transparência, detectada através das coordenadas cromáticas dos esmaltes;
- Ainda que seja de difícil avaliação em corpos de prova pequenos de laboratório, detectou-se uma pequena melhora na textura superficial do esmalte, provavelmente relacionada com a composição mineralógica do caulim Imerys CR (teor mais elevado de caulinita e reduzido de mica muscovita). Tais evidências, entretanto, devem ser mais facilmente visualizadas em peças maiores com esmaltes aplicados por campana.

Tais resultados são bons indicadores do potencial deste caulim para aplicação em cerâmica, reforçando os resultados obtidos na parte 1 deste trabalho (análise do material puro) agora com resultados observados diretamente nas aplicações cerâmicas.

Referências*

- BARBA et al. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE. Castellón, España, 1997. 291 p.
- WORRAL, W. E. Clays. Their nature, origin and general properties. London: MacLaren and Sons, 1968. 128 p.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement & Concrete Composites, v. 23, p. 441-454, 2001.
- CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. Applied Clay Science, v. 21, p. 133-142, 2002.
- WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 268, p. 1-6, 2005.
- NORTON, F. H. Fine Ceramics. Technology and applications. New York: McGraw-Hill, 1970. 523 p.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series. Parts I, II, III, IV. Journal of the American Ceramic Society, v. 42, n. 311, p. 314-319, 1959.
- SANCHEZ, E. et al. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 5, p. 15-22, 2001.
- NUNTIYA, A.; PRASANPHAN, S. The rheological behavior of kaolin suspensions. Chiang Mai Journal of Science, v. 33, n. 3, p. 271-281, 2006.
- CELIK, N.; MELTON, I.; RAND, S. Rheological and casting behaviour of kaolinitic clay suspensions. Transactions and Journal of the British Ceramic Society, v. 82, p. 135, 1983.
- SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. Cerâmica Industrial, v. 2, n. 3/4, p. 32-40, 1997.
- OGATA, P. et al. Efeito do teor de aditivos e bentonita sobre a facilidade de peneiramento e sedimentação de esmaltes cerâmicos. Cerâmica Industrial, v. 13, n. 4, p. 17-19, 2008.
- MELCHIADES, F. G. et al. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. Journal of the European Ceramic Society, v. 30, n. 12, p. 2443-2449, 2010.
- CARDOSO, S. R. F. et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no estado de São Paulo. Cerâmica Industrial, v. 3, n. 3, p. 47-57, 1998.
- EMINOV, A. M.; HUJAMBERDIEV, M. I. Comparision of characteristics and prospects for using kaolins from Uzbekistan in ceramic production. Tile & Brick International, v. 19, n. 3, p. 148-151, 2003.
- DOMINGUEZ, E.; IGLESIAS, C.; DONDI, M. The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). Applied Clay Science, v. 40, p. 124-142, 2008.
- CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica, v. 49, n. 312, p. 237-244, 2003.

* Ver Santos, L. R. et al. Avaliação de caulim sedimentar do Estado do Pará como matéria-prima para o setor cerâmico. Parte I. Caracterização físico-química. Cerâmica Industrial, v. 15, n. 5-6, p. 19-24, 2010.