

## O Efeito da Natureza dos Caulins Sobre a Transparência de Esmaltes de Revestimentos Cerâmicos

**Eduardo Biscaro<sup>a</sup>, Alessandro Ferrari<sup>a</sup>, Lisandra Rafaela dos Santos<sup>b</sup>,  
Fábio Gomes Melchiades<sup>b</sup>, Anselmo Ortega Bosch<sup>†\*</sup>**

<sup>a</sup>*Imerys Minerals for Ceramics Division - South America,  
Edifício Centro Empresarial Morumbi Shopping, Av. Roque Petrôni Junior, 1089,  
Conjunto 501 a 504, CEP 04707-900, São Paulo, SP, Brasil*

<sup>b</sup>*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais,  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz,  
Km 235, CEP 13574-970, São Carlos, SP, Brasil*

*\*e-mail: daob@power.ufscar.br*

**Resumo:** Os caulins são matérias-primas amplamente utilizadas no setor cerâmico em diversas aplicações, fundamentalmente em virtude de sua combinação de propriedades. O presente trabalho tem por objetivo apresentar as características físico-químicas e o desempenho em algumas aplicações cerâmicas do Caulim Imerys CR, proveniente de uma jazida localizada no estado do Pará. Para a realização do trabalho, uma amostra representativa do caulim mencionado foi caracterizada comparativamente com uma referência de larga aplicação no setor cerâmico, denominada durante o trabalho de Caulim Típico do Nordeste. Os resultados obtidos indicam que o Caulim Imerys CR apresenta excelente potencial como matéria-prima para o setor cerâmico, especialmente em virtude de seu elevado conteúdo de caulinita, que favorece a transparência de esmaltes para o setor de revestimentos cerâmicos.

**Palavras-chaves:** *caulim, caulinita, transparência, esmalte, engobe.*

### 1. Introdução

Os caulins são rochas derivadas de alterações de minerais petrográficos, constituídos essencialmente por caulinita, podendo apresentar ainda quartzo, mica muscovita, feldspatos, minerais de ferro e titânio em sua constituição<sup>1</sup>. Em geral, os caulins são minerais de origem residual, que derivam de rochas feldspáticas (ocorrência típica do Nordeste Brasileiro), embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no Nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim).

No setor cerâmico, os caulins são utilizados largamente para a fabricação de esmaltes, engobes, fritas, além de massas para porcelanato ou massas para louça de mesa e sanitários.

No caso dos esmaltes e engobes, os caulins são utilizados especialmente em função do poder suspensivo<sup>2</sup> que conferem a estes materiais, evitando a sedimentação e favorecendo os processos de aplicação e peneiramento<sup>3</sup> das suspensões. Todavia, além desta função, contribuem significativamente para a cor de queima branca dos engobes e para ajustar sua fusibilidade e dilatação térmica. O mesmo ocorre nos esmaltes, onde além das propriedades citadas, os caulins exercem importante papel no sentido de incrementar a transparência das fritas brilhantes, em função da incorporação de  $Al_2O_3$  no vidro formado durante a queima<sup>4</sup>.

Dada a relevância dos caulins para o setor cerâmico, a literatura científica apresenta uma série de trabalhos de avaliação das propriedades de caulins de diferentes regiões do mundo<sup>5-8</sup>. No Brasil, os caulins provenientes do Nordeste (sobretudo do estado da Paraíba) são os mais requisitados para aplicações no setor cerâmico, especialmente em esmaltes transparentes, onde o caulim exerce um papel fundamental ao fornecer  $Al_2O_3$  como estabilizador das fritas transparentes utilizadas, e em conjunto com as mesmas produzir uma matriz vítrea transparente.

Neste sentido, esta etapa do presente trabalho tem por objetivo avaliar uma amostra de caulim proveniente do Pará<sup>9</sup> (denominado Caulim Imerys CR), em comparação com outra amostra de caulim proveniente do nordeste brasileiro, tradicionalmente utilizado no setor cerâmico, denominada para o estudo de Caulim Típico do Nordeste.

Os parâmetros utilizados para comparação serão:

- Caracterização Físico-Química; e
- Análise da Transparência quando aplicado em Esmaltes Cerâmicos.

### 2. Metodologia

Conforme mencionado, esta etapa do presente trabalho tem por objetivo avaliar uma amostra de caulim proveniente do Pará (denominado Caulim Imerys CR), em comparação com outra amostra de caulim proveniente do nordeste brasileiro, tradicionalmente utilizado no setor cerâmico, denominada para o estudo de Caulim Típico do Nordeste.

Os parâmetros utilizados para comparação foram:

#### 2.1. Caracterização físico-química dos caulins

As amostras dos dois caulins envolvidos no estudo foram inicialmente caracterizadas através das seguintes análises:

- Composição química: por fluorescência de raios X; e
- Composição mineralógica: por difração de raios X.

#### 2.2. Transparência dos esmaltes (revestimentos cerâmicos)

Foram formulados esmaltes contendo os caulins Imerys CR e Caulim Típico do Nordeste, variando-se os teores destes caulins nas composições dos esmaltes, conforme indicado na Tabela 1.

Cargas de 400 g de cada esmalte foram moídas em moinho de laboratório durante 25 minutos com quantidade de água equivalente

**Tabela 1.** Composições dos esmaltes de revestimentos testados.

Matérias-primas	F174	F175	F176	F177	F178	F179
Frita FR 06/56 (%)	42,7	41,3	40,0	42,7	41,3	40,0
Frita FR 06/02 (%)	37,3	36,2	35,0	37,3	36,2	35,0
Frita FR 06/41 (%)	16,0	15,5	15,0	16,0	15,5	15,0
<b>Caulim Imerys CR (%)</b>	4,0	7,0	10,0	-	-	-
<b>Caulim Típico NE (%)</b>	-	-	-	4,0	7,0	10,0

a 40% da massa total das matérias-primas, juntamente com 0,3% de tripolifosfato de sódio e 0,2% de carboximetilcelulose. Os teores de resíduo dos esmaltes foram determinados após a descarga dos moinhos a úmido em peneira ABNT #325 (abertura de 45 m).

Em seguida, 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 em três diferentes temperaturas (1075, 1100 e 1125 °C) em forno de ciclo rápido (ciclo de duração aproximada de 35 minutos) para a avaliação da transparência dos esmaltes. Considerando a possibilidade de decorações digitais aplicadas sob o esmalte, foram aplicadas camadas controladas de tintas preta e verde abaixo dos esmaltes. Deste modo, a maior ou menor transparência dos esmaltes pode facilitar ou dificultar a visualização das decorações aplicadas sob o esmalte.

As medidas de cor foram realizadas nos esmaltes aplicados sobre as tintas preta e verde com um espectrofotômetro Minolta CM.

Para interpretar os resultados, a microestrutura dos esmaltes foi caracterizada por análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterização físico-química dos caulins

##### 3.1.1. Composição química

Na Tabela 2, onde encontram-se os resultados das análises químicas das amostras dos caulins utilizados no trabalho, é possível verificar que de uma forma geral, as duas amostras analisadas apresentam composições típicas de caulins cerâmicos, com composições químicas muito semelhantes à composição química teórica da caulinita.

Apesar da perda ao fogo ser semelhante, nota-se na composição do Caulim Imerys CR, uma pequena redução no teor de SiO<sub>2</sub> e um pequeno aumento no teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essas diferenças são fruto do intenso beneficiamento pelo qual passa o caulim Imerys CR, e podem ser melhores interpretados com auxílio das análises mineralógicas, cujos resultados serão apresentados na sequência.

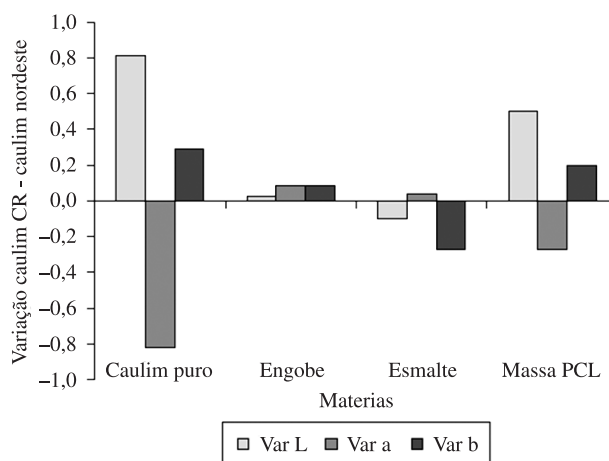
Quanto aos óxidos fundentes, normalmente encontrados em baixos teores em caulins, nota-se para o K<sub>2</sub>O (óxido presente em caulins em função da ocorrência natural de mica nos mesmos) uma outra ordem de grandeza para o Caulim Imerys CR, sendo a presença de tal óxido quase nula. Essa diferença também é fruto de intenso beneficiamento para retirada de mica, sendo este resultado também melhor interpretado com auxílio das análises mineralógicas, a seguir.

Quanto à concentração de elementos cromóforos, a amostra Caulim Imerys CR indica um baixíssimo teor de ferro, na mesma ordem de grandeza do Caulim Típico do Nordeste, o que é mais um indicativo da aplicabilidade do material no setor cerâmico.

Considerando ainda o aspecto cromóforo, nota-se na amostra Caulim Imerys CR um teor de TiO<sub>2</sub> superior às outras referências. Sendo o TiO<sub>2</sub> um óxido com potencial ativo no incremento da coordenada b\* (amarelo – azul), das coordenadas cromáticas L\*a\*b\*, tal resultado mereceu uma análise mais detalhada, já realizada num

**Tabela 2.** Composições químicas dos caulins utilizados no trabalho.

Óxidos	Caulim Imerys CR	Caulim Típico NE
P.F. (%)	13,97	13,24
SiO <sub>2</sub> (%)	46,00	47,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	39,01	37,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,55	0,52
TiO <sub>2</sub> (%)	0,22	0,03
CaO (%)	-	0,04
MgO (%)	0,02	0,07
Na <sub>2</sub> O (%)	0,02	0,02
K <sub>2</sub> O (%)	0,05	0,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	0,03
BaO (%)	-	-
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	-

**Figura 1.** Análise das coordenadas L\*a\*b\* Caulim Cr em relação ao Caulim Típico do Nordeste aplicado Puro (100%), em Engobe e Esmaltes (10%), e em uma massa de Porcelanato (25%)<sup>10</sup>.

primeiro estudo<sup>10</sup> onde foi possível avaliar melhor tal influência diretamente nas aplicações (Massa, Engobe e Esmalte), não exercendo influência tão marcante, quanto o material analisado individualmente, conforme podemos constatar a Figura 1.

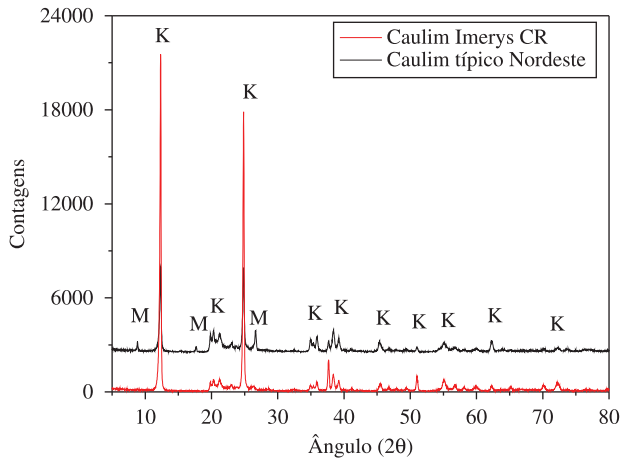
##### 3.1.2. Composição mineralógica

Na Figura 2 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras ensaiadas e na Tabela 3, a análise quantitativa estimada das fases.

Foi observado um teor de caulinita notavelmente mais alto na amostra de Caulim Imerys CR (99%), do que na amostra de Caulim Típico do Nordeste (89%). Esse resultado, como citado anteriormente é fruto do beneficiamento pelo qual o material é submetido para redução de quartzo, o que por sua vez, acaba aumentando a concentração de caulinita, principal mineral constituinte do caulim.

Aportes de caulinita dessa ordem podem representar um maior poder de suspensão (sendo necessários ajustes reológicos em alguns casos), a possibilidade de trabalho com suspensões com maior densidade aparente (maior concentração de sólidos), e quimicamente um aporte de  $Al_2O_3$  (estabilizador em vidros) na composição, oriundo justamente da caulinita.

Nota-se também que os caulins do Nordeste avaliados neste estudo possuem mais de 5% de mica muscovita em sua composição, sendo que este mesmo mineral não foi encontrado na amostra



**Figura 2.** Difratogramas de raios X das amostras de caulim envolvidas no estudo. K = Caulinita, M = Mica muscovita.

**Tabela 3.** Composições mineralógicas estimadas das amostras de caulim.

Minerais	Caulim Imerys CR	Caulim Típico NE
Caulinita (%)	98,8	88,6
Mica muscovita (%)	n/d	7,4
Outros (%)	1,2	4,0

**Tabela 4.** Características das suspensões dos esmaltes.

Característica	F174	F175	F176	F177	F178	F179
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,770	1,766	1,767	1,769	1,769	1,761
Resíduo 45 m (%)	1,4	0,9	0,8	1,7	1,4	0,9

**Tabela 5.** Coordenadas cromáticas dos esmaltes aplicados sobre decoração Verde.

Temperatura (°C)	Coordenada cromática L*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	45,3	45,4	44,5	53,9	52,1	54,1
1100	45,3	44,3	44,0	50,5	51,7	50,4
1125	43,3	43,6	43,5	46,2	47,0	47,9
Temperatura (°C)	Coordenada cromática a*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	-11,2	-11,7	-11,8	-7,5	-8,5	-7,7
1100	-11,1	-11,9	-12,1	-8,6	-8,5	-9,1
1125	-11,6	-12,4	-12,7	-8,0	-10,3	-10,0
Temperatura (°C)	Coordenada cromática b*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	9,6	11,8	12,2	5,1	7,8	7,1
1100	10,0	12,6	13,2	6,9	8,6	9,2
1125	10,3	13,4	14,1	7,8	10,7	10,3

Caulim Imerys CR, fato este também relacionado ao beneficiamento diferenciado pelo qual o material passa.

### 3.2. Transparência dos esmaltes (revestimentos cerâmicos)

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

Os resultados das análises colorimétricas dos esmaltes aplicados sobre as decorações são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Para melhor visualização dos resultados, nas Figuras 3 e 4 encontram-se representados graficamente, os efeitos da quantidade e natureza de caulim utilizado nas composições dos esmaltes sobre as coordenadas cromáticas dos mesmos, aplicados sobre as decorações verde e preta.

Na Figura 3 são apresentados os resultados dos esmaltes queimados a 1100 °C sobre a decoração verde, sendo possível constatar através das coordenadas L\* e a\*, uma maior transparência para o caulim CR, como é possível perceber através dos valores mais negativos de a\* (mais verde) e mais baixos de L\*.

Na Figura 4, a mesma análise é realizada para os esmaltes queimados a 1100 °C sobre a decoração preta, sendo possível constatar através das coordenadas L\* e b\*, também nesta segunda condição, uma maior transparência para o caulim CR, como é possível perceber através dos valores mais positivos de b\* (menos azulado) e mais baixos de L\* (mais preto).

Para compreender os resultados das medidas de transparência, foram analisadas as características microestruturais dos esmaltes queimados a 1100 °C. As Figuras 5 e 6 indicam as difrações de raios X dos esmaltes com e sem Caulim CR.

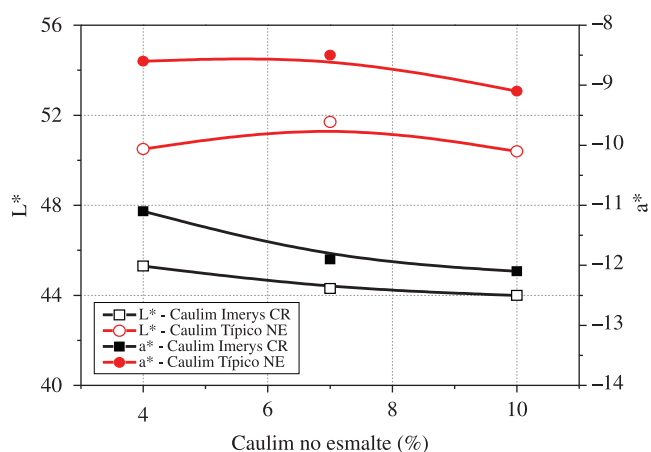
Lembrando que os esmaltes foram formulados com 4, 7 e 10% de caulim, essa evolução no percentual utilizado, pode ser analisada quando comparamos as curvas dos difratogramas de baixo para cima, ou seja curvas 174 e 177 (4% de caulim), curvas 175 e 178 (7% de caulim), e curvas 176 e 179 (10% de caulim).

Nesse contexto, conforme é possível constatar nos difratogramas, nota-se a presença de wollastonita nos esmaltes contendo Caulim CR (Figura 5), em maior intensidade apenas para a menor percentagem de uso (4%), enquanto que nos esmaltes contendo Caulim Típico do Nordeste (Figura 6), a presença de wollastonita ocorre não apenas com 4% de caulim, mas também com 7 e 10%.

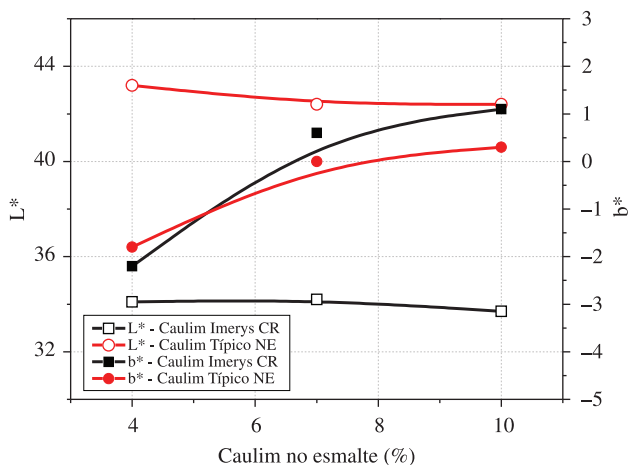
Com esses resultados pode-se constatar, que a maior transparência observada nos esmaltes que utilizam Caulim CR, deve-se pela menor formação de fases cristalinas (no caso deste esmalte, wollastonita) dentro da matriz vítrea, o que facilita a passagem da luz tornando assim o esmalte mais transparente<sup>4</sup>.

**Tabela 6.** Coordenadas cromáticas dos esmaltes aplicados sobre decoração Preta.

Temperatura (°C)	Coordenada cromática L*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	32,8	33,4	32,6	43,7	43,6	47,0
1100	34,1	34,2	33,7	43,2	42,4	42,4
1125	32,6	31,7	31,6	38,2	35,8	38,3
Temperatura (°C)	Coordenada cromática a*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	1,7	1,3	1,3	1,2	0,8	0,6
1100	2,0	1,5	1,5	1,3	1,0	1,0
1125	2,4	2,0	1,9	1,9	1,7	1,3
Temperatura (°C)	Coordenada cromática b*					
	F174	F175	F176	F177	F178	F179
1075	-3,3	-0,1	0,2	-3,2	-0,6	-0,5
1100	-2,2	0,6	1,1	-1,8	0,0	0,3
1125	-1,9	1,9	1,4	-1,5	0,8	0,7



**Figura 3.** Efeitos da quantidade e natureza do caulim, sobre a transparência de esmaltes de revestimentos, aplicado sobre decoração verde.

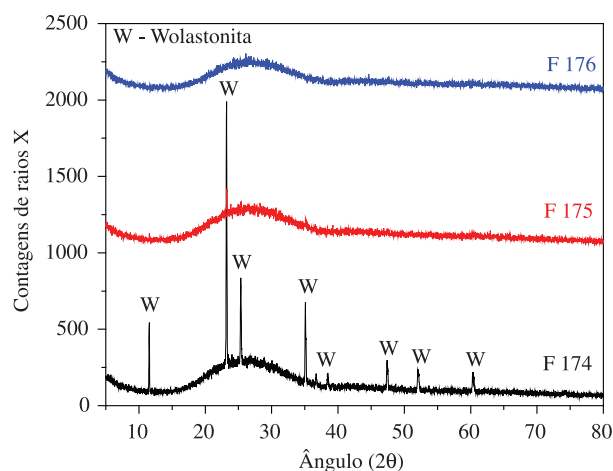


**Figura 4.** Efeitos da quantidade e natureza do caulim sobre a transparência de esmaltes de revestimentos, aplicado sobre decoração preta.

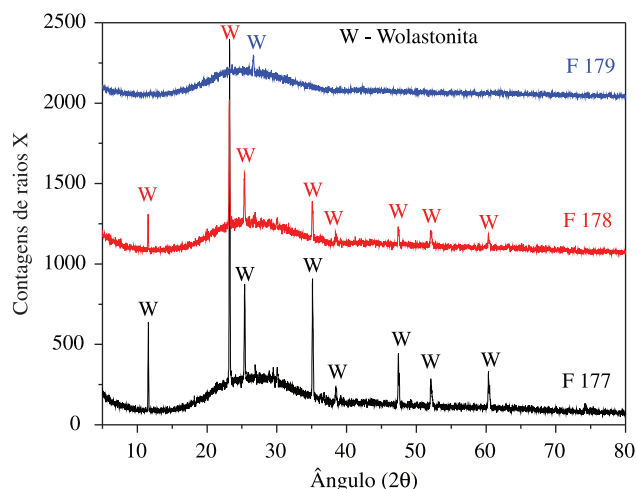
#### 4. Conclusões

Com base nas análises realizadas, pode-se concluir que:

- Do ponto de vista mineralógico, o Caulim Imerys se diferencia por dois aspectos. Primeiramente pela ausência de mica muscovita, que ocorre em participação expressiva no Caulim



**Figura 5.** Difratometrias de raios X (esmaltes c/ Caulim Imerys CR).



**Figura 6.** Difratometrias de raios X (esmaltes c/ Caulim Típico do Nordeste).

Típico do Nordeste. A ausência de mica proporciona vantagens imediatas em termos de uma melhor superfície, um melhor acabamento, isento de bolhas ou defeitos de superfície;

- Ainda mineralogicamente, o Caulim Imerys se diferencia em termos de pureza, apresentando um teor de caulinita da ordem

- de 99% contra os 89% no Caulim Típico do Nordeste. Esse aumento (11%) no teor de caulinita resulta em um aumento do poder suspensionante, típico da caulinita, e ainda um aporte químico de  $Al_2O_3$ , também derivado do maior teor de caulinita;
- Com relação ao conteúdo de óxidos cromóforos, os dois caulins possuem baixos teores de  $Fe_2O_3$ ;
  - Ainda com relação aos óxidos cromóforos, o Caulim Imerys CR apresenta concentração mais elevada de  $TiO_2$ , intensificando a cor amarela, quando avaliado isoladamente. Quando utilizado em percentuais mais próximos aos de uso (5 a 25%), em suas diversas aplicações, este efeito reduz-se a níveis imperceptíveis ao olho humano;
  - Os testes realizados com os esmaltes para revestimentos cerâmicos indicaram que o Caulim Imerys CR tende a gerar esmaltes expressivamente mais transparentes em relação ao Caulim Típico do Nordeste, que podem maximizar a intensidade de cor das decorações (digitais ou não) aplicadas sob o esmalte;
  - Especialmente em composições de esmaltes de reduzido conteúdo de caulim na formulação, foi possível observar maior transparência com a utilização do Caulim Imerys CR. Na medida em que se aumenta a concentração de caulim, as diferenças diminuem, mas ainda pode-se verificar a obtenção de cores mais intensas nas decorações aplicadas sob os esmaltes contendo o Caulim Imerys CR; e
  - Tais resultados provavelmente estão associados com o maior conteúdo de caulinita do Caulim Imerys CR, que aporta teores mais elevados de  $Al_2O_3$  para os esmaltes mesmo sob reduzidos teores de adição. A presença de  $Al_2O_3$  em elevadas concentrações impede a formação de fases cristalinas (sobretudo wollastonita) nos esmaltes, que atuam como centros de dispersão de luz e geram leitosidade nos esmaltes.

## Referências

1. BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997. 291 p.
2. SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3-4, p. 32-40, 1997.
3. 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.
4. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.030>
5. 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.
6. EMINOV, A. M.; HJAMBERDIEV, M. I. Comparison of characteristics and prospects for using kaolins from Uzbekistan in ceramic production. **Tile & Brick International**, v. 19, n. 3, p. 148-151, 2003.
7. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.009>
8. 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. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132003000400008>
9. 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.
10. NASTRI, S. et al. 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). **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 1, p. 15-20, 2011.