

AVALIAÇÃO DO MINERAL CAULINITA PRESENTE EM ARGILAS PORTUGUESAS PARA USO EM GRÊS PORCELANATO

G. C. Luna da Silveira (1); W. Acchar (2); U. U. Gomes (2); J. A. Labrincha (3); C. M. P. Miranda (3); R. V. Luna da Silveira (2)
(1) IFRN; (2) UFRN; (3) UA
glebacoelli@hotmail.com

RESUMO

A caulinita é um mineral proveniente do caulim, produto que resulta da transformação em profundidade de minerais do tipo alumino silicatos, tais como feldspatos, plagioclásios e feldspatóides contidos nas rochas. As argilas são matérias-primas que apresentam como principal característica a plasticidade, propriedade tal que confere ao produto, depois de se aplicar uma determinada pressão, uma forma definida e um crescimento na resistência mecânica quando estas passam de verde a seco e depois a sinterizados. Diante destas características este trabalho analisa a presença do mineral caulinita existente em duas argilas portuguesas que são empregadas na preparação de formulações para grês porcelanato. As análises das duas argilas foram feitas através de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, análises térmicas, granulométricas e microscopia eletrônica de varredura visando melhor aproveitamento do uso deste mineral nas formulações. Nas duas argilas foram encontrados óxido de alumínio, assim como os minerais quartzo, caulinita e illita.

Palavras-chaves: matéria-prima, caulinita, argilas portuguesas, grês porcelanato

INTRODUÇÃO

A denominação *caulim* deriva do nome de uma localidade chinesa, *Kau – ling*, onde as primeiras extrações de caulim foram realizadas. O mineral caulinita, cuja fórmula é $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, é o principal componente do caulim. O caulim se apresenta em uma massa compacta, terrosa, microcristalina, de dureza 1,0 Mohr, peso específico $2,6 \text{ g/cm}^3$ e baixo brilho de madrepérola (LUZ; DAMASCENO, 1993; BIFFI, 2002)

O caulim é um produto que resulta da transformação em profundidade de minerais do tipo alumino silicatos, podendo ser estes feldspatos, plagioclásios e feldspatóides, que se apresentam contidos em rochas. Para que essa transformação ocorra, acontece uma hidrólise dos silicatos com solubilização dos íons alcalinos e alcalino-terrosos sob a forma de carbonatos, permanecendo insolúveis os silicatos hidratados de alumínio que se cristalizam, devido a elevadas temperatura e pressão (BIFFI, 2002).

No mundo, as jazidas mais importantes de caulim e argilas caulinitas se encontram na Inglaterra em Devon, Cornuália, na Alemanha em Weaterwald e Baviera, nos distritos de Wiesan-Tirschreuth e Hirschau-Schnaittenbach, na França, em Bretanha, Checoslováquia, em Korlovy Vary, nos Estados Unidos em Geórgia e Carolina do Sul. Recentemente foram ativadas na Itália, jazidas de materiais caulínícos, assim como na Sardenha e em S. Severa no Lazio (BIFFI, 2002).

Na indústria cerâmica, usa-se apenas 10 % da produção mundial de caulim e este não é utilizado puro e sim em uma mistura de minerais que compõem duas grandes famílias, as *ball clay* e as *china clay*. Já os 90% da produção mundial são largamente usados na indústria de papel como branqueador e material de carga (BIFFI, 2002).

As argilas china clay são compostas quase totalmente de caulinita, apresentando-se de cor branca, enquanto as *ball clay* contém, além de caulinita e illita, algumas vezes, montmorilonita. Esse último grupo apresenta coloração mais escura do que as *china clays* (GILLOT, 1968).

O tipo de argila usada nas massas cerâmicas - *ball clay* ou *china clay*, confere, na fase de prensagem e queima, evidentes diferenças no comportamento da mistura. As argilas *ball clay* apresentam uma pequena expansão após a fase de prensagem, uma ótima resistência mecânica a flexão dos crus tanto a verde como a seco, confirmando assim uma alta plasticidade. Amostras que foram submetidas a queima a 1020°C mostraram valores limitados de retração 0-2% e uma porosidade aparente de 18-20%. Sempre na temperatura de 1020°C, a resistência mecânica poderá apresentar valores elevados de 80 a 150kg/cm², devido as impurezas que se encontram presentes e que favorecem a sinterização. O coeficiente de dilatação na temperatura de 1020°C pode sofrer oscilações de 120 a 170x10⁻⁷ °C⁻¹ (BIFFI, 2002).

Por sua vez, as argilas *china clay* apresentam uma grande expansão após a prensagem e uma baixa resistência mecânica nos crus, seja a verde ou a secos. Nas amostras quando submetidas a queima a 1020°C, não são observadas retrações dimensionais, a não ser sutis expansões com elevados valores de absorção de água que se encontram entre 25 e 30% (BIFFI, 2002).

Apresentam uma baixa resistência mecânica nos queimados a uma pressão de 30-60kg/cm², e um baixo coeficiente de dilatação térmica, entre 110 e 140 x10⁻⁷ °C⁻¹.

Assim temos um mineral extremamente refratário que em seu termo mais puro de *china clay*, pode ser empregado nas massas cerâmicas de grês porcelanato em teores que vão variar de 10-15% (BIFFI, 2002).

Os teores de caulim empregados nas massas cerâmicas para grês porcelanato variam de 10-15% e tem como função dar brancura à massa, e através do óxido de alumínio (Al_2O_3), durante toda a fase de vitrificação da massa cerâmica, regula o equilíbrio das reações. A alumina pode participar na formação de uma fase vítrea do tipo silico-aluminosa, associada a elementos alcalinos fundentes, e esta pode ser encontrada de forma predominante no final da queima, como mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), que devido sua estrutura aguiforme tem a função de uma ossatura nos produtos obtidos, contribuindo assim para o aumento da resistência mecânica (BIFFI, 2002).

Em estudos cerâmicos, o caulim serve para denominar tanto a rocha, que contém o mineral caulinita como o seu principal constituinte, o caulim que é o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é uma rocha constituída por uma material argiloso, apresentando baixo teor de ferro, uma cor branca ou quase branca e uma granulometria fina. Devido as suas propriedades químicas e físicas, o caulim é aplicado em vários tipos de produtos, destacando o uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, assim como nas cerâmicas e nos refratários (LUZ et al., 2005).

O principal componente do caulim é a caulinita, porém além da caulinita, vários outros minerais podem ocorrer no mesmo depósito tais como haloisita- $4H_2O$, haloisita- $2H_2O$, ou metahaloisita, diquita e nacrita que apresentam composição química bastante parecidas, porém com diferenças importantes nas estruturas.

Argilas é o termo dado a todas as matérias-primas argilosas, onde o elemento comum tem como característica a plasticidade que significará um consistente aumento de resistência mecânica nas amostras quando estas passam de verde para seco. As argila são uma das matérias primas básicas para todas as massas cerâmicas (BIFFI, 2002). Na figura 01, pode-se ver a argila estocada na Cerâmica Só Telha, Portugal.

As massas cerâmicas para grês porcelanato possuem uma série de características, tais como uma coloração clara no ato da queima, fornecer características ligantes e plasticidade à massa cerâmica, apresentar propriedades reológicas que facilita a fluidez, apresentar junto as próprias características

fundentes uma boa densidade na queima, bem como excelentes características mecânicas no material sinterizado.



Figura 01: Depósito de Argila (Cerâmica Só Telha, Portugal).
Fonte: Arquivo pessoal de fotos.

Na tabela 01 abaixo são identificadas a mineralogia e a localização das minas de onde foram extraídas as argilas portuguesas. Para o grês porcelanato, se usa com frequência uma mistura entre si de argilas com pouca plasticidade, ricas em caulim e argilas plásticas, porém mais ricas em minerais argilosos do tipo illita e montmorilonita. Sabe-se que o aumento contínuo nas dimensões das prensas leva à pressões específicas que podem ultrapassar os 500kg/cm^2 , permitindo uma diminuição de argilas plásticas em benefício de argilas dotadas de menor plasticidade, mantendo da mesma forma, a mesma resistência mecânica dos produtos prensados (BIFFI, 2002).

Tabela 01: Localização das argilas portuguesas

Argilas Portuguesas			
Argila	Mina	Localidade	Mineralogia
BP1	Pedreira Vale Moeiro	Brunhos-Redinha, Pombal	Caulinita e Illita
T2	Pedreira de São Pedro	São Pedro-Taveiro, Coimbra	Caulinita, Illita e Montmorilonita

MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas analisadas são matérias-primas portuguesas denominadas BP1, proveniente da mina Pedreira Vale Moeiro, distrito de Pombal e T2 proveniente da mina Pedreira de São Pedro, distrito de Coimbra. Ambas foram fornecidas pela indústria cerâmica Adelino Duarte da Mota S.A. A caracterização das argilas foi feita através das técnicas analíticas de fluorescência de raios-x (FRX), difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD), análise granulométrica e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A análise química por fluorescência de raios-x é feita através de uma técnica analítica conhecida por espectroscopia de fluorescência de raios-x, que analisa materiais por emissão de raios-x. Analisa os elementos que compõem os minerais argilosos exercendo um importante papel na caracterização geoquímica dos minerais.

Análise de Difração de Raios-X das Argilas Portuguesas

Quanto a análise mineralógica por difração de raios-x, as argilas portuguesas foram analisadas no difratômetro de raios-x, (Marca RIGAKU), com radiação de Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, filtro de Ni e monocromador de grafite, do Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal.

Análise Térmica das Argilas Portuguesas

A análise térmica constitui um conjunto de técnicas onde se pode obter medições das várias mudanças de propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material em função de uma dada temperatura ou tempo, no momento em que a substância é submetida a um ensaio com temperatura controlada (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As análises térmicas gravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) das argilas portuguesas foram analisadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal. A faixa de temperatura foi estabelecida entre 60°C e 1200°C. O comportamento térmico das argilas portuguesas usados neste estudo para obtenção de porcelanato, foi detectado por um analisador termogravimétrico, marca SETARAM, modelo Labsys DTA/TG/DSC, atmosfera de ar, cadinho de alumina, a uma faixa de temperatura que varia de 60°C-100°C a 2400°C, e a uma taxa de temperatura de 10°C/min.

Análise Granulométrica das Argilas Portuguesas

As análises granulométricas das argilas portuguesas foram feitas em um Granulômetro do tipo COULTER – LS 230 Particle Size Analyser (faixa de detecção: 0,040µm até 2000µm), do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro Portugal.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Argilas Portuguesas

A análise de microscopia eletrônica por varredura é responsável pela identificação das formas dos minerais, ou seja, pelo tamanho e distribuição dos grãos e pela forma das partículas.

As imagens das argilas usadas no preparo das massas cerâmicas foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI, SU – 70, com os valores padrões de 15000 volts e 42µm. As amostras das argilas portuguesas BP1 e T2, foram moídas em moinho de bolas de alumina por 24 horas. Em seguida, foi preparada uma solução de etanol absoluto PA (CH₃CH₂OH) com peso molecular igual a 46,07 do laboratório Panreac – Química SAL e depois levada ao ultra-som para que ocorresse a dispersão do material. A preparação também foi feita no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A tabela 02 fornece o percentual de óxidos das argilas portuguesas BP1 e T2 oriundas do distrito de Pombal e Coimbra, respectivamente. As amostras foram analisadas através da fluorescência de raios-x, no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Tabela 02: Percentual de óxidos dos minerais de Argila de Portugal.

Minerais de Argilas												
% de óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Total	PF
BP1	56,4	28,0	0,6	0,6	0,4	2,1	0,0	0,7	0,1	2,3	91,2	10,2
T2	63,1	23,3	0,8	0,9	0,9	4,3	0,3	0,8	0,1	2,2	96,7	4,5

Análise de Difração de Raios-X das Argilas Portuguesas

Na amostra da argila portuguesa BP1 (Figura 01) foram detectados os minerais: quartzo, caulinita e illita.

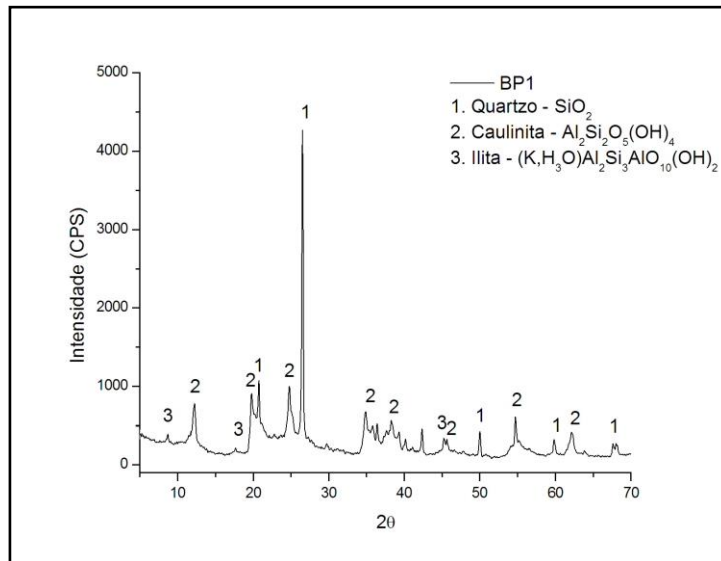


Figura 02: Análise de DRX da Argila Portuguesa BP1.

Na amostra da argila portuguesa T2 (Figura 02) foram detectados os minerais: quartzo, microclínio, albita, caulinita, nacrita e illita.

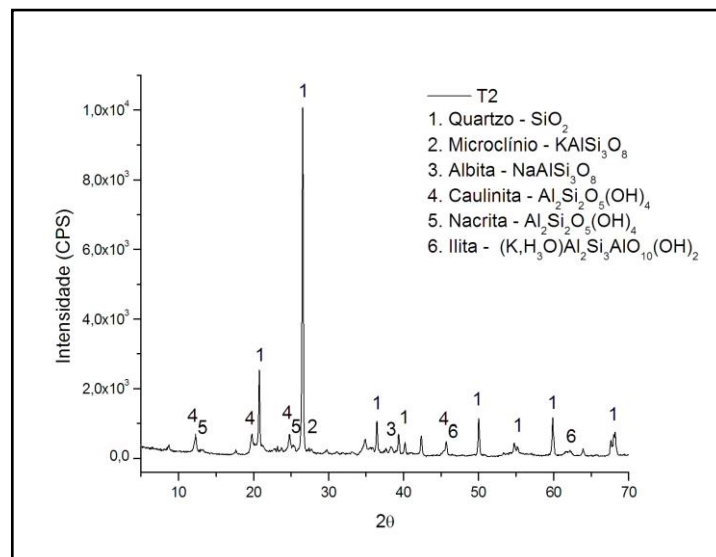


Figura 03: Análise de DRX da Argila Portuguesa T2.

Análise Térmica das Argilas Portuguesas

O termograma da argila BP1, (Figura 04) apresenta picos endotérmicos próximos de 100°C para perda de água, a 570°C, de possível transformação do

quartzo α em quartzo β , e um pico exotérmico a cerca de 980°C sugerindo provável pré-nucleação da mulita.

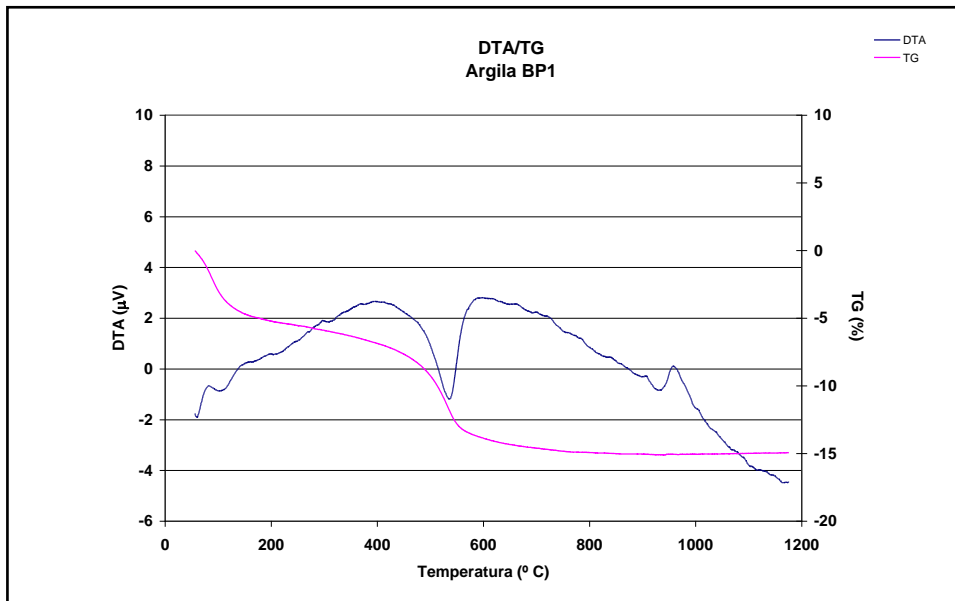


Figura 04: Análise Térmica da Argila Portuguesa BP1.

O termograma da argila T2, (Figura 05) apresenta um pico endotérmico a aproximadamente 100°C, sugerindo perda de água, e outro pico a 570°C com a possível transformação do quartzo α em quartzo β .

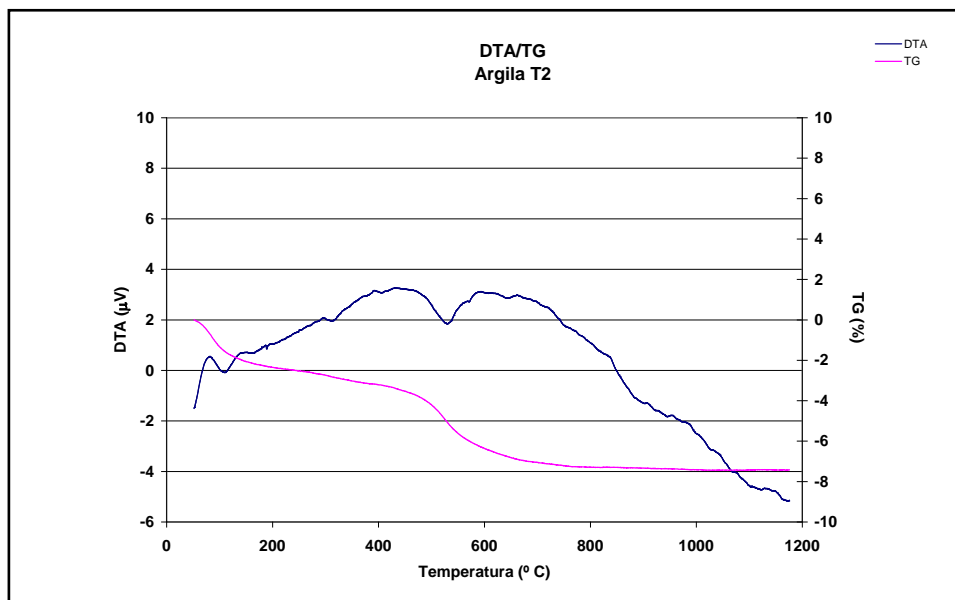


Figura 05: Análise Térmica da Argila Portuguesa T2.

Análise Granulométrica das Argilas Portuguesas

Na figura 06, temos a análise granulométrica da amostra da argila portuguesa BP1 e os vários diâmetros de suas partículas. A análise mostrou que 10% de suas partículas apresentaram diâmetro inferior a 0,45 μm , 15% variaram entre 0,45 μm e 1,00 μm , 25% variaram entre 1,00 μm e 2,52 μm , 25% entre 2,52 μm e 5,17 μm e 15% variaram entre 5,17 μm e 9,02 μm , compondo 90% do total de partículas analisadas. O diâmetro médio das partículas analisadas é de 3,66 μm .

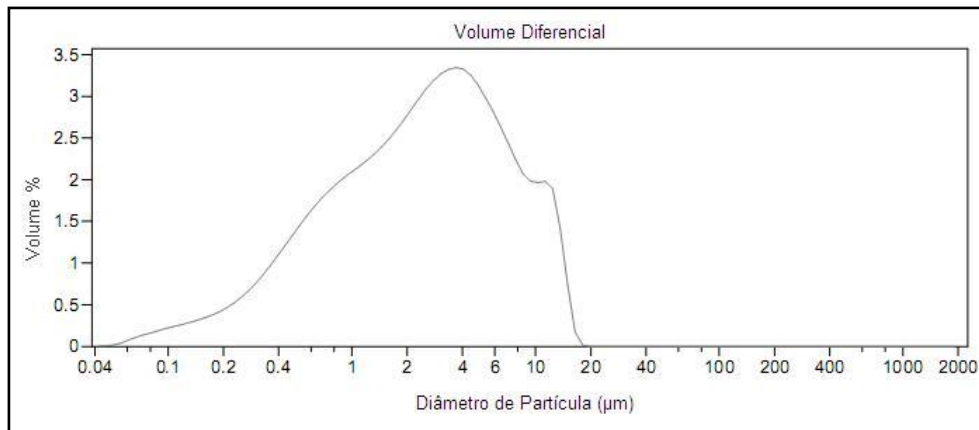


Figura 06: Distribuição de tamanho de partículas da Argila Portuguesa BP1.

Na Figura 07, temos a análise granulométrica da amostra da argila portuguesa T2 e os vários diâmetros de suas partículas. A análise mostrou que 10% de suas partículas apresentam um diâmetro inferior a 0,91 μm , 15% variaram entre 0,91 μm e 2,35 μm , 25% variaram entre 2,35 μm e 6,07 μm , 25% variaram entre 6,07 μm e 15,26 μm , 15% variaram entre 15,26 μm e 28,23 μm , compondo 90% do total de partículas analisadas. O diâmetro médio das partículas é 10,44 μm .

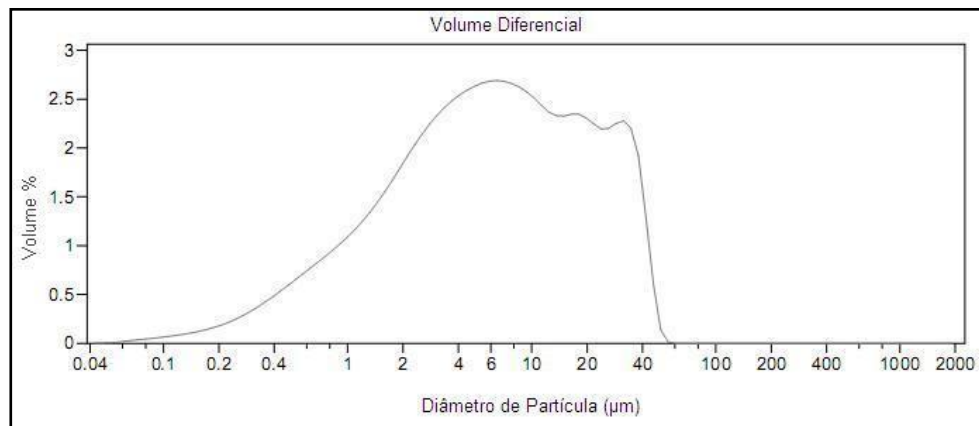


Figura 07: Distribuição de tamanho de partículas da Argila Portuguesa T2.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Argilas Portuguesas

Na figura 08, temos a micrografia da argila portuguesa BP1, ampliada 5000x. A amostra foi analisada na forma de pó, onde foram detectadas as partículas de caulinita secundária apresentadas em forma de lamelas (Ponto A). As illitas também foram detectadas na forma de camadas individuais (Ponto B).

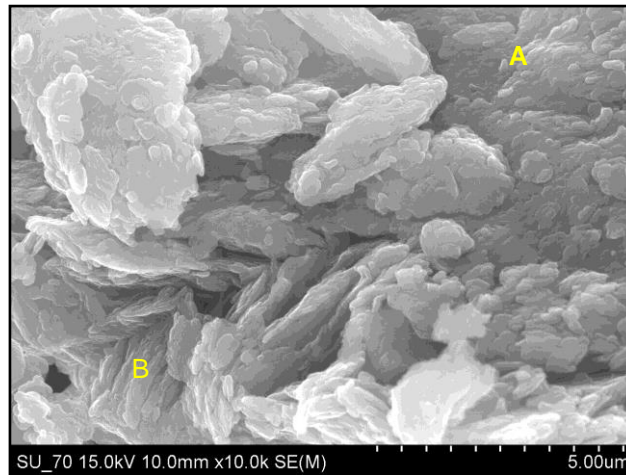


Figura 08: Micrografia obtida por MEV – Argila BP1.

Na figura 09, temos a micrografia da argila portuguesa T2 ampliada 5000x. A amostra foi analisada na forma de pó, onde foram detectadas as partículas de nacrita (Ponto A) apresentadas em forma de lamelas. As illitas (Ponto B) também foram detectadas na forma de camadas individuais.

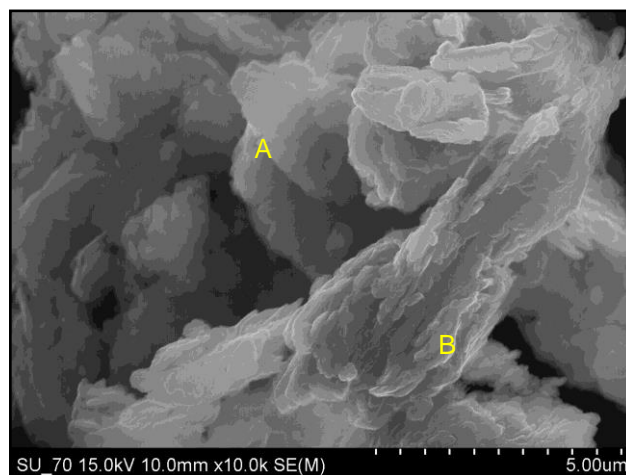


Figura 09: Micrografia Obtida por MEV – Argila T2.

CONCLUSÕES

As análises químicas, mineralógicas, térmicas granulométricas e microscópicas de varredura das matérias-primas são compatíveis com outras análises observadas em outros estudos da área.

As análises químicas das argilas portuguesas denominadas BP1, com origem na mina Pedreira Vale Moeiro, distrito de Pombal e T2 com origem na mina Pedreira de São Pedro, distrito de Coimbra apresentam percentuais semelhantes aos que encontramos em literatura referenciada (BIFFI, 2002). Na caracterização mineralógica por difração de raios-x das argilas portuguesas denominadas BP1 e T2, foram detectados os minerais quartzo, caulinita e illita e os minerais quartzo, microclínio, albita, caulinita, nacrita e illita, respectivamente. Nos termogramas das argilas portuguesas BP1 e T2, encontramos perdas de água, transformação de fases e na BP1 a formação de uma nova fase nas temperaturas esperadas. Na análise granulométrica da amostra da argila portuguesa BP1 encontramos partículas com diversos diâmetros, porém o diâmetro médio das partículas analisadas é de 3,66µm. Já na análise granulométrica da amostra da argila portuguesa T2 também encontramos partículas com vários diâmetros, sendo o diâmetro médio dessas partículas de 10,44µm. A micrografia da argila portuguesa BP1 foi ampliada 5000x, e nelas foram detectadas partículas de caulinita secundária em forma de lamelas. Também foram detectadas illitas na forma de camadas individuais. Já a micrografia da argila portuguesa T2 foi ampliada 5000x, sendo detectadas partículas de nacrita apresentadas em forma de lamelas. Também foram detectadas illitas na forma de camadas individuais.

Os resultados obtidos através das análises das várias técnicas analíticas, foram considerados satisfatório, sendo os percentuais e características presentes nas amostras das argilas portuguesas BP1 e T2, pertinente com o que encontramos nas referências estudadas.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais por financiar esta pesquisa na UFRN, Natal/RN, Brasil, e no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal.

REFERÊNCIAS

BIFFI, G. O grés porcelanato – **manual de fabricação e técnicas de emprego**. Editora Edgard Blücher Ltda, 2002.

GILLOTT, J. E. **Clay in engineering geology**. Elsevier publishing company, Amsterdam, 1968.

GOMES, C. Argilas – **Aplicações na indústria**. Aveiro, Portugal, 2002.

LUZ, A. B., DAMASCENO, E. C. **Caulim: um mineral industrial importante**. Tecnologia Mineral. CETEM, 1993

LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L.C. Caulim. In LUZ, A. B., LINS, F. **Rochas e minerais industriais – usos e especificações**. CETEM/MCT, 231-262. Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. Ieditora, São Paulo, SP, 2002.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Volume 1 e 2 – Fundamentos. Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.

VELDE, B. **Introduction to Clay minerals – Chemistry, origins, uses and environmental significance**. Chapman and Hall. 1a edition, London, UK, 1992.

EVALUATION OF MINERAL KAOLINITE PRESENT IN PORTUGUESES CLAYS FOR USE IN PORCELAIN STONEWARE

G. C. Luna da Silveira (1); W. Acchar (2); U. U. Gomes (2); J. A. Labrincha (3); C. M. P. Miranda (3); R. V. Luna da Silveira (2)
(2) IFRN; (2) UFRN; (3) UA
glebacoelli@hotmail.com

ABSTRACT

Kaolinite is a mineral from the kaolin, product resulting from transformation in depth of alumino silicate mineral type, such as feldspars, plagioclase and feldspathoids contained in the rocks. Clays are raw materials that have as main characteristic the plasticity property, which gives the product, after applying a certain pressure, a defined shape and an increase in the mechanical resistance when they become from green to dry and then to sintered. Given these characteristics, this paper analyzes the presence of the existing mineral kaolinite in two portuguese clays who are used in the preparation of formulations of porcelain stoneware tiles. The analyzes of the two clays were made by fluorescence x-ray diffraction of x-rays, thermal analysis, particle size and scanning electron microscopy, to better use of this mineral in the formulations. In both clays were found aluminum oxide, as well as mineral quartz, kaolinite and illite.

Keywords: raw material, kaolinite, portuguese clays, porcelain stoneware