

CARACTERIZAÇÃO DE CAULIM E DE RESÍDUO DE GRANITO PARA FORMULAÇÃO DE GRÊS PORCELANATO

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

RESUMO

Para produzir um grês porcelanato é necessário desenvolver uma formulação que satisfaça suas características estruturais, micro estruturais, propriedades físicas e mecânicas. Assim, com o objetivo de criar uma formulação para grês porcelanato que dê aproveitamento ao caulim e ao resíduo de granito utilizados na produção de materiais cerâmicos foram feitas as seguintes caracterizações: Análises química, mineralógica, térmica e granulométrica, onde verificamos que a amostra de caulim apresenta um percentual de óxido de silício e óxido de alumínio semelhantes aos encontrados em trabalhos de outros pesquisadores, com cerca de 45,23%SiO₂ e de 37,39%Al₂O₃. No resíduo de granito, os percentuais de óxido de silício e óxido de alumínio também são semelhantes aos observados em outras pesquisas, apresentando cerca de 74,89%SiO₂ e 10,54%Al₂O₃. Tanto o %SiO₂, como o %Al₂O₃ encontrados nas duas amostras, satisfazem o percentual exigido na fabricação de grês porcelanato.

Palavras-chaves: caulim, resíduo de granito, caracterização, formulação, grês porcelanato

INTRODUÇÃO

O Caulim: Matéria-prima para grês porcelanato

A denominação “caulim” deriva do nome de uma localidade chinesa, *Kau – ling*, onde foram feitas as primeiras extrações de caulim. O principal componente do caulim é o mineral caulinita, sendo sua fórmula Al₂O₃2SiO₂.2H₂O, onde o mesmo se apresenta na forma de uma massa compacta, terrosa, microcristalina, de dureza 1,0 Mohr, peso específico 2,6 g/cm³ e baixo brilho de madrepérola (LUZ; DAMASCENO, 1993; 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 regula o equilíbrio das reações, através do óxido de alumínio (Al₂O₃), durante toda a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina pode participar na formação de uma fase vítrea do tipo silico-aluminosa, associada a elementos alcalinos fundentes, e esta pode ser encontrada predominantemente no final da queima, como mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), que por sua estrutura aguiiforme tem a

função de uma ossatura nos produtos obtidos, contribuindo assim para uma melhor 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, produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é constituído por um material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca e uma fina granulometria. 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).

A caulinita é o principal componente do caulim, porém existem vários outros minerais que é possível ocorrer no mesmo depósito, sendo estes: a haloisita-4H₂O, haloisita-2H₂O, ou metahaloisita, diquita e nacrita que apresentam composição química bastante parecidas, porém com diferenças importantes nas estruturas. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita e com diferentes sistemas de cristalização.

A haloisita pode estar associada à caulinita, porém sua identificação só é possível através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). A caulinita apresenta partículas lamelares hexagonais ou irregulares e a haloisita-2H₂O e a haloisita-4H₂O se apresentam como partículas tubulares (Souza Santos, 1975). A haloisita possui uma camada adicional de moléculas de água e se desidrata muito facilmente. Quando aquecida a 100 °C, contudo, perde essa camada e retorna à sua forma normal caulinita. Para algumas aplicações cerâmicas a presença de haloisita traz benefícios, porém em outras, como no caso do revestimento de papel, é muito prejudicial à viscosidade do caulim (LUZ et al., 2005).

Os minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem ser prejudiciais a qualidade do caulim, podendo afetar as propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade. O caulim, confere cor branca à massa cerâmica, sendo um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al₂O₃), que em fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Em temperaturas maiores que 1000°C, o caulim se converte em mulita (Al₂O₃.2SiO₂), formando uma fase vítrea, onde sua

estrutura atua como esqueleto para os produtos resultantes, contribuindo também para o aumento da resistência mecânica, e para a redução da deformação piropiástica durante o processo de queima. O caulim é utilizado na produção de porcelanatos, grês, louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimento (pisos e azulejos) e porcelana elétrica (LUZ et al., 2005).

A plasticidade do caulim é reduzida quando comparada com outras argilas, e essa propriedade é fundamental para a moldagem e acabamento das peças. Assim, para a produção de peças, onde se necessita de um certo índice de plasticidade da argila para ajudar na moldagem é indispensável a adição de outras argilas plásticas *ball clays* ou ainda diferentes tipos de argilas plásticas caulínicas para a fabricação de produtos de cerâmica branca, que apresentam uma cor não muito branca depois da queima.

As partículas de caulinita são maiores que as das argilas plásticas com as quais são misturadas, acelerando o processo de moldagem da massa cerâmica, já que são mais permeáveis à passagem de água. Já o caráter refratário alto do caulim permite que essa seja usado em peças refratárias, que revista os fornos com uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica. Na produção de louças de mesa o caulim deve possuir baixo teor de ferro e titânio, para que as peças apresentem cor branca depois da queima, e seu uso nas peças aumentará a resistência mecânica e a plasticidade durante a moldagem.

Não se recomenda uma adição do caulim acima de 9%, pois quanto maior a temperatura de queima, maior será o custo. O contrário, ocorre quando o percentual do caulim é menos que 5%, gerando dificuldades na aplicação do esmalte, devido sua rápida sedimentação. Assim estudos desenvolvidos em laboratório afirmam que o percentual ideal de caulim presente no esmalte é de 7%, não havendo dificuldades na aplicação do esmalte, proporcionando um bom brilho a uma temperatura de queima de 970°C, considerada de certo modo baixa (LUZ et al., 2005). Na fabricação de pisos e revestimentos, quanto ao fator decoração, necessita-se uma massa o mais branca possível, evitando uma interação entre a cor da massa e os pigmentos, para com isso obter o efeito estético que se deseja, com as características técnicas necessárias .

Para a fabricação do grês porcelanato utiliza-se uma massa homogênea e compacta, que é composta pela mistura de quartzo, caulim, argila e feldspato,

cuja massa atomizada, prensada, seca e sinterizada a uma temperatura, em torno de 1250 °C, dá vida a um material de excelentes características técnicas. No grês porcelanato o caulim confere plasticidade, propriedade fundamental do ponto de vista da composição, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto. O melhor caulim para utilização em pastas de grês porcelanato é aquele que quanto maior for a refratariedade, menor será sua retração linear (RODRIGUEZ, et al., 2004; LUZ et al., 2005).

Quanto aos granitos podemos defini-los como rochas ígneas, que ocorrem frequentemente formando elevações características, e são formados principalmente por quartzo, feldspato e mica e gemas preciosas. O pegmatito é uma variedade de rocha granítica na qual ocorre similaridade com a composição mineralógica, mas diferindo nos tamanhos dos minerais constituintes, que no pegmatito se apresenta anormalmente grande (POPP, 1995).

MATERIAIS E MÉTODOS

O caulim e o resíduo de granito são minerais de pegmatitos oriundos de jazidas da região do Seridó/RN. Ambos foram coletadas nos municípios de Parelhas/RN e Equador/RN. O caulim foi coletado em uma jazida explorada pela empresa CAULISE – Caulim do Seridó, e o resíduo de granito foi obtido na empresa Mineradora Armil do Nordeste, localizada no município de Parelhas/RN próximo ao açude Boqueirão, resultado da extração do granito das rochas graníticas.

A caracterização do caulim e do resíduo de granito 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).

Quanto a análise química por fluorescência de raios-x, o caulim e o resíduo de granito foram analisados através da técnica analítica de espectroscopia de fluorescência de raios-x. A mesma analisa os materiais por emissão de raios-x identificando os elementos existentes nas amostras. Esta técnica possui papel relevante na caracterização geoquímica dos minerais.

Na análise mineralógica por difração de raios-x, o caulim e o resíduo de granito foram analisados pelo difratômetro de raios-x (XRD – 6000 Shimadzu),

com radiação de Cu – $K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA ângulo de varredura (2θ) de 10° a 80° , da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil.

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) do caulim e do resíduo de granito foram analisadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro Portugal. O comportamento térmico do caulim e do resíduo de granito, 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ambos foram estudados em uma faixa de temperatura entre 60°C e 1200°C .

As análises granulométricas do caulim e do resíduo de granito foram realizadas através da técnica de classificação de partículas por difração à laser. As matérias-primas utilizadas foram moídas em moínho de bolas de alumina durante 24 horas. O equipamento utilizado foi o Granulômetro à Laser modelo 920L, Cilas – faixa de detecção: $0.30 \mu\text{m}$ – $400 \mu\text{m}$ /30 classes, pertencente ao Laboratório de Cerâmica e de Metais Especiais da UFRN. O resultado das análises foi fornecido pelo software The Particle Expert. Para se analisar 2g de cada amostra utilizou-se 2mL de detergente neutro em 10mL de água destilada. A dispersão das partículas ocorre devido o uso do detergente e a mesma se deu ao tempo de 60 segundos em ultrassom.

A análise de microscopia eletrônica por varredura identifica as formas dos minerais, ou seja, o tamanho e distribuição dos grãos e pela forma das partículas. As imagens do caulim e do resíduo de granito 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, cujos valores padrões são 15000 volts e $42\mu\text{m}$. As amostras do caulim e do

resíduo de granito foram moidas 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.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Caracterização do Caulim e do Resíduo de Granito

Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A tabela 01 temos o percentual de óxidos encontrados no caulim e no resíduo de granito oriundos de Parelhas/RN e Equador/RN, na região Seridó.

Tabela 01: Análise química por FDX do caulim e do resíduo de granito.

%	Minerais de Pegmatitos											PF
	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	
óxidos												
Caulim	45,23	37,39	0,03	n.d.	0,23	0,3	0,01	0,02	0,03	0,09	83,21	16,79
Res.de Granito	74,89	10,54	0,7	1,35	0,1	2,1	0,03	0,3	2,17	4,31	96,50	3,50

Análise de difração de raios-x do caulim e do resíduo de granito

Na amostra de caulim figura 01, detectamos os minerais: quartzo, caulinita e ilita.

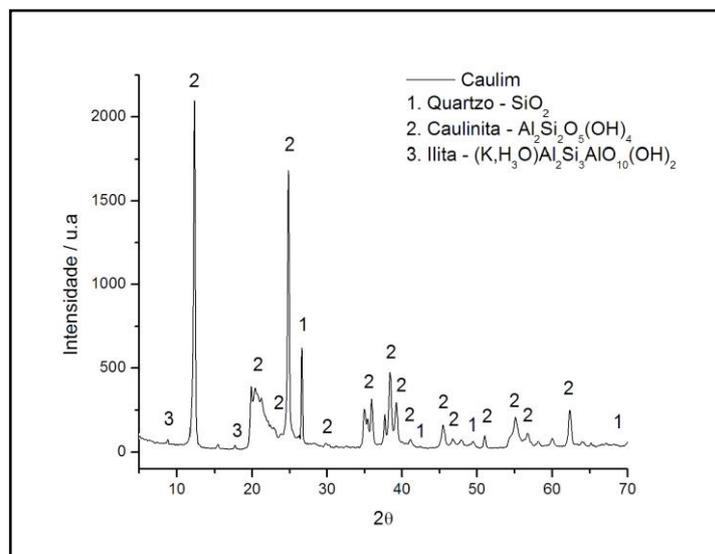


Figura 01 Análise de Difração dos Raios-X do Caulim.

Na amostra de granito figura 02, detectamos os minerais: quartzo, microclínio, albita, nacrita e ilita.

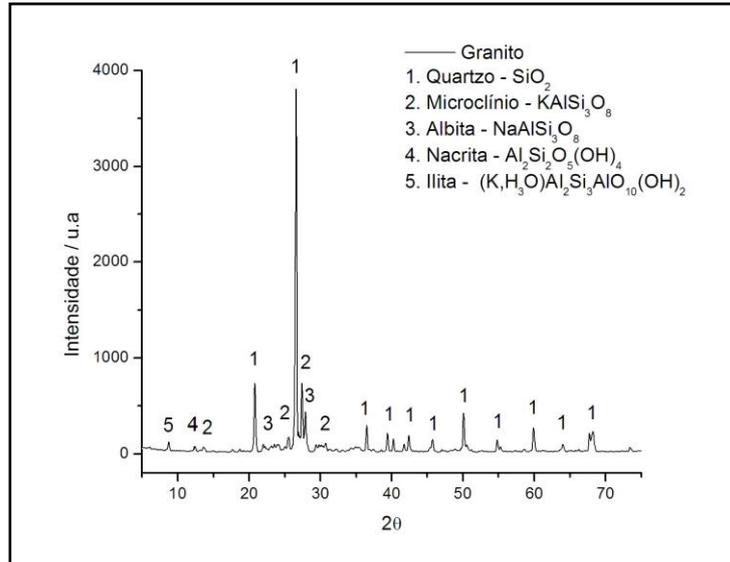


Figura 02: Análise de Difração dos Raios-X do Resíduo de granito.

Análise térmica do caulim e do resíduo de granito

No termograma do caulim, figura 03 temos picos endotérmicos a cerca de 100°C, sugerindo perda de água, a 495°C, desidroxilação do caulim e a 570°C, transformação do quartzo α em quartzo β . Um pico exotérmico a cerca de 980°C, sugere uma provável pré-nucleação da mulita.

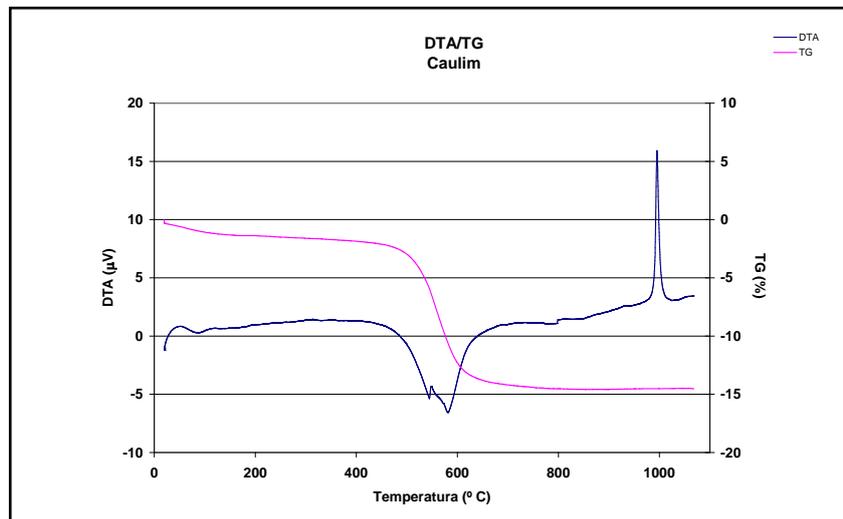


Figura 03: Análise Térmica do Caulim.

No termograma do granito, figura 04 temos picos endotérmicos a cerca de 100°C, sugerindo perda de água, a 570°C, transformação do quartzo α em quartzo β , e a 645°C, de provável decomposição de carbonatos. Um pico exotérmico a cerca de 980°C, indica uma provável pré-nucleação da mulita.

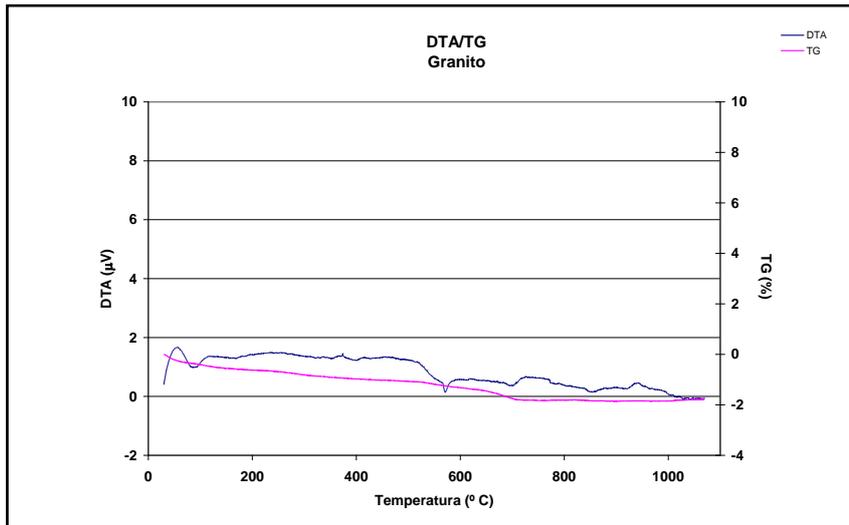


Figura 04: Análise Térmica do Resíduo de granito.

Análise granulométrica do caulim e do resíduo de granito

Na figura 05, temos a análise granulométrica da amostra de caulim e os vários diâmetros de suas partículas. O resultado mostrou que o mesmo possui 10% de suas partículas com diâmetro inferior a $0,73 \mu\text{m}$, 50% com diâmetro inferior a $2,21 \mu\text{m}$, sendo 40% destes com diâmetro entre $0,73 \mu\text{m}$ e $2,21 \mu\text{m}$.

Ainda, 90% das partículas apresentam diâmetro inferior a $7,55 \mu\text{m}$, sendo que destes, 40% se encontraram na faixa de $2,21 \mu\text{m}$ a $7,55 \mu\text{m}$. Os outros 10% das partículas medidas apresentam diâmetro entre $7,55 \mu\text{m}$ e $12,00 \mu\text{m}$. O diâmetro médio das partículas de caulim foi de $3,31 \mu\text{m}$.

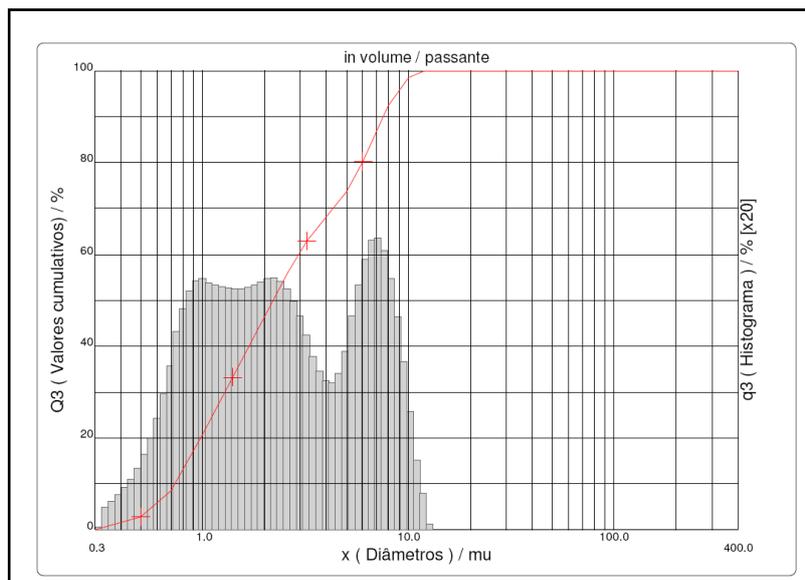


Figura 05: Distribuição de tamanho de partículas do Caulim.

A figura 06 mostra a análise granulométrica da amostra de granito e os vários diâmetros de suas partículas. Foi visto que 10% das partículas apresentam diâmetro inferior a 0,90 μm e 50%, inferior a 2,19 μm , sendo 40% destes com diâmetro entre 0,90 μm e 2,19 μm .

Dentre as partículas analisadas, 90% apresentaram diâmetro inferior a 5,89 μm , sendo que destes, 40% se encontraram na faixa de 2,19 μm a 5,89 μm . Os outros 10% das partículas medidas apresentam diâmetro entre 5,89 μm e 10,00 μm . O diâmetro médio das partículas de granito foi de 2,93. μm .

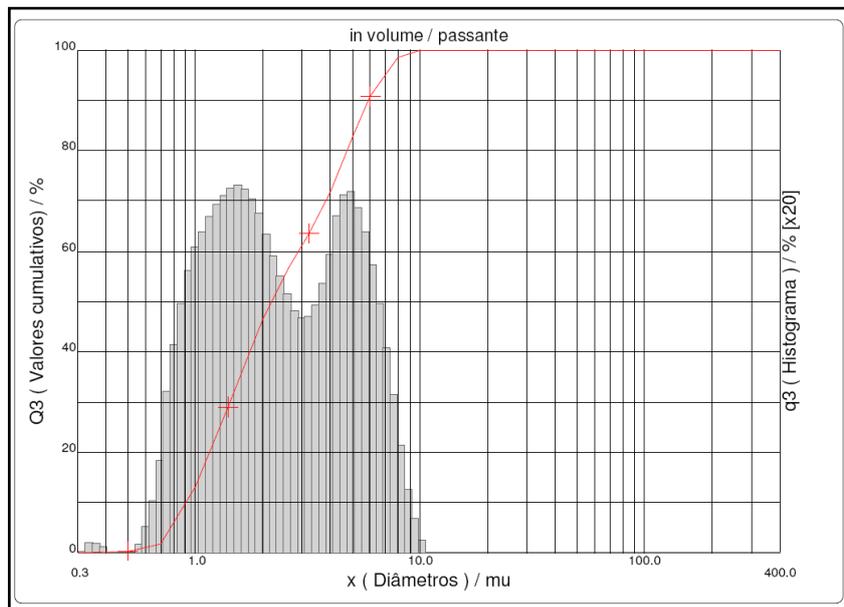


Figura 06: Distribuição de tamanho de partículas do Resíduo de granito.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do caulim e do resíduo de granito

Na figura 07, temos a micrografia do caulim com ampliação de 5000x. A amostra foi analisada na forma de pó. As partículas escuras são devido ao fato das mesmas não refletirem bem os elétrons e serem mais finas. Apresentam uma forma mais lamelar e hexagonal e são identificadas placas de caulinita, umas sobre as outras com forma hexagonal.

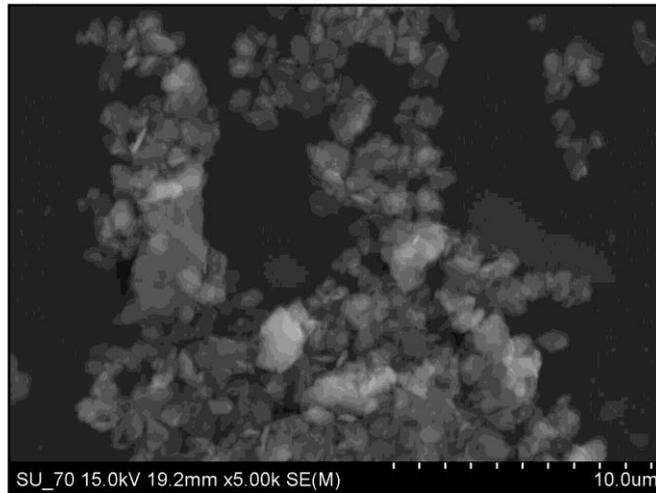


Figura 07: Micrografia Obtida por MEV – Caulim.

Na figura 08, temos a micrografia do granito com ampliação de 5000x. A amostra foi analisada na forma de pó. Nesta imagem identificamos diferenças em relação as amostras anteriores, pois as partículas maiores são bem visíveis. As partículas menores estão depositadas em cima das partículas maiores. As partículas mais escuras podem ser devido o fato destas partículas serem mais finas ou devido a sombra gerada por outras partículas

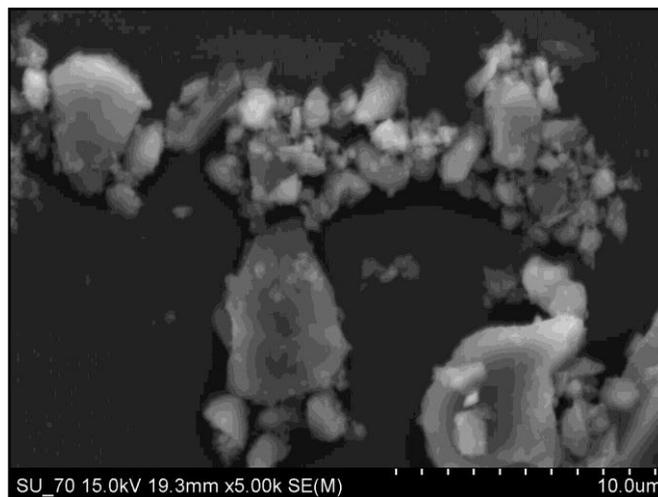


Figura 08: Micrografia Obtida por MEV – Resíduo de granito.

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 do caulim e do resíduo de granito apresentam percentuais compatíveis com os encontrados na literatura referenciada (BIFFI, 2002). Na caracterização mineralógica por difração de raios-x do caulim e do resíduo de granito os minerais encontrados foram quartzo, caulinita e illita, e quartzo, microclínio, albita, nacrita e illita, respectivamente. Nos termogramas do caulim e do resíduo de granito encontramos perdas de água, transformação de fases e formação de novas fases nas temperaturas esperadas. A análise granulométrica da amostra de caulim apresenta um diâmetro médio das partículas de 3,31 μ m. A análise granulométrica da amostra de granito apresenta um diâmetro médio das partículas de 2,93 μ m. A micrografia do caulim ampliada 5000x, apresenta uma forma mais lamelar e hexagonal com placas de caulinita, umas sobre as outras com forma hexagonal. Na micrografia do granito ampliada 5000x, observamos partículas maiores e bem visíveis. As partículas menores estão depositadas em cima das partículas maiores. As partículas mais escuras podem ser devido ao fato destas serem mais finas ou devido a sombra gerada por outras partículas.

Consideramos satisfatório os resultados obtidos através das análises das várias técnicas analíticas, sendo os percentuais e características presentes no caulim e no resíduo de granito pertinente com o encontrado nas referências estudadas.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao PPGCEM 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.

COSTA, J. B., **Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico**. 10ª edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 2001.

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.

POPP, J. H., **Geologia Geral.** 4ª Ed. Livros técnicos e científicos editora, Rio de Janeiro RJ, 1987.

RODRIGUEZ, A. M., PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H. **Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato.** *Revista Cerâmica Industrial*, 9 (1) janeiro/fevereiro, 2004.

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.

CHARACTERIZATION OF KAOLIN AND GRANITE WASTE FOR FORMULATION OF PORCELAIN STONEWARE TILES

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

ABSTRACT

To produce a stoneware tiles is necessary develop a formulation that satisfies their structural characteristics, micro-structural, physical and mechanical properties. Thus, in order to create a formulation for porcelain stoneware tiles that give use to kaolin and granite waste used in the production of ceramic materials were asked the following characterizations: chemical analysis, mineralogical, thermal and particle size. We found that in the kaolin sample it presents a rate of silicon oxide and aluminum oxide similar to those found in the work of other investigators, about 45.23% SiO₂ and 37.39% Al₂O₃. In the granite waste, the percentage of silicon oxide and aluminum oxide are also similar to those observed in other studies, with about 74.89% SiO₂ and 10.54% Al₂O₃. Both the percentage of SiO₂ and Al₂O₃ founded in these two samples satisfy the percentage required in the manufacturing of porcelain stoneware tiles.

Keywords: kaolin, granite waste, characterization, formulation, porcelain stoneware