

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DE CAULINS PARA FORMULAÇÕES DE ENGOBES E ESMALTES CERÂMICOS

Damaris Miyashiro Kumayama

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo
Dissertação de Mestrado elaborada para o
Curso de Pós-Graduação em Geologia
Regional para obtenção do Título de Mestre
em Geologia Regional

Rio Claro (SP)
2007

Comissão Examinadora

Prof Dr Antenor Zanardo

Prof^a. Dr^a Maria Margarita Torres Moreno

Geól. Dr José Francisco Marciano Motta

Aluna: Damaris Miyashiro Kumayama

Rio Claro 07, de dezembro de 2007

Resultado: APROVADA

*A Meus Pais Hideo Kumayama
e Ana Atsuko Miyashiro Kumayama.
À minha irmã Tatiana Miyashiro Kumayama*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu orientador Professor Dr Antenor Zanardo pela grande contribuição na dissertação e nesta vida de mestrado e na graduação. Pelo incentivo e as vezes pelas exigências que só fizeram com que o trabalho fosse se desenvolvendo e crescendo. A Professora Dra Maria Margarita Torres Moreno e ao Professor Dr Jairo Roberto Jiménez Rueda pela contribuição ao trabalho e pelas críticas.

Agradeço ao IPT pelo apoio nos ensaios cerâmicos que foram realizados nos laboratórios da entidade. Agradeço aos geólogos Marsis Cabral Jr e Francisco Marciano Motta pelo grande apoio no mestrado e os mil incentivos para prosseguir com os estudos do mestrado.

Aos colegas de seção do IPT Édson, Tanno, Carlos Nei, Lúcia, Silmara, Isabel, Obata, Ayrton, Amilton, Cíntia, Adão e aos outros colegas do IPT Marcele Nicolau, Edilene, Elidiana, Kátia, Juliana, Carolina, Alessandra e Renata.

Agradeço a CAPES pelo apoio inicial no mestrado sendo por um ano e meio bolsista deste órgão.

Agradeço sobretudo a meus pais Ana Atsuko Miyashiro Kumayama e Hideo Kumayama, além da minha estimada irmã Tatiana Miyashiro Kumayama sem os quais não prosseguiria neste estudo e neste mestrado. A sempre amiga Tânia Sayuri Nomura e aos sempre amigos Alice Rumi Honda, Miriam Sayuri Sasaki, Ana Paula Casasanta, Andressa Slemer Fontana, Patrícia Domingues, Patrícia Carla, Fabíola Cristina Gobbo, Heitor Murillo Ribeiro, Rogério Barbosa, João Hirama, Marcos Palazon.

Agradeço às amigas Ediléa Dutra Pereira, Juliana Broggio Basso, Ana Cândida , Carolina Del Roveri, que ajudou nos contatos com empresas e pelo incentivo, ao técnico de laboratório de cerâmica Leandro Marques, aos colegas de pós Gislene e Sérgio, ao colega de pós Rogers Rocha, que ajudou muito nos contatos com algumas empresas. As sempre amigas Raquel Gardenal Ometto, Claudia Kuen Rae Chow e Carolina Monteiro de Carvalho.

As empresas Ferro Enamel, Johnson Matthey e Esmaltec pela oportunidade de visitas em seus estabelecimentos.

Aos colegas de pós meu muito obrigado pela descontração nas festas de defesa e festas da pós. Aos amigos Mayra, Jean, Liliane, Magnólia, Martha, Paula, Julião, Susana, Norton, Andréa, Daniel, Humberto, Mirna, Isaura, Lizandra, Leiliane , Simone e Sueli.

Agradeço a Deus acima de tudo.

"A perseverança não é uma longa corrida; ela é muitas corridas curtas, uma depois a outra."

--*Walter Elliott*--

Existem homens que lutam um dia e são bons; existem outros que lutam um ano e são melhores; existem aqueles que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, existem os que lutam toda a vida. Estes são os imprescindíveis."

-- *Bertolt Brecht*--

RESUMO

O crescente mercado brasileiro na área de revestimentos cerâmicos e a necessidade de conhecer melhor as propriedades dos esmaltes e engobes motivaram este estudo, com o objetivo de fazer uma análise comparativa da matéria-prima caulim para engobes e esmaltes. Com intuito de caracterizar os caulins de diferentes procedências geológicas e observar diferenças de comportamento nas suspensões de engobes e esmaltes foram feitos ensaios de viscosidade, cor de queima, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e colorimetria. Este estudo também possibilita formular melhor engobes e esmaltes tendo em vista suas características físico - químicas. Os caulins apresentam diferenças quanto à granulometria, viscosidade e mineralogia. A partir deste estudo constatou-se que a procedência geológica do caulim influi em suas propriedades, sendo os pegmatíticos, já bem aceitos no mercado, os que têm melhores propriedades, incluindo alvura

PALAVRAS CHAVE: CAULIM, CERÂMICA, ESMALTE, ENGOBE, GEOLOGIA.

ABSTRACT

The Brazilian increase business on ceramic tile and the need of better knowing at the proprieties of ceramic enamels and engobes provided this study, with the objective of doing comparative analyzes of kaolin for engobes and enamels. At this paper were done assays of reology(viscosity), burned color, sweepings electronic microscopy, optical microcopy and colorimetric assays, to the characterization of different geological origin of the kaolins. This study helps the best formulation of engobes and enamels with the characteristics physicist-chemical. Observing this paper that the different geological origin modify its proprieties, the pegmatite ones have the best proprieties and they have already accepted in the market. This study show differences in kaolin since viscosity to mineralogy.

KEYS WORDS: KAOLIN, CERAMIC, ENAMEL, ENGOBE, GEOLOGY

SUMÁRIO

Pags

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	15
	3.1 Pesquisa bibliográfica	15
	3.2 Visita a indústria de fritas e esmaltes	16
	3.3 Amostragem de caulins	16
	3.4 Etapas laboratoriais	17
	Análises químicas	17
	Análises mineralógicas	18
	Análises granulométricas	18
	Ensaio cerâmico	18
4	CAULIM-ASPECTOS GEOLÓGICOS E TÉCNICO-ECONÔMICOS	21
	4.1 Geologia dos depósitos primários de caulim	23
	4.2 Depósitos secundários de caulim	25
	4.3 Diagênese	26
	4.4 Geologia dos caulins utilizados nas formulações de engobes e esmaltes	28
	4.4.1 Caulim Horii	28
	4.4.2 Caulim Pântano Grande	28
	4.4.3 Caulim Mariana Pimentel	28
	4.4.4 Caulim 151- Borborema-Seridó	29
	4.4.4 Argila Caulinitica São Simão	30
	4.5 Exemplo de beneficiamento do caulim	30
5	SETOR DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS	32
	5.1 Os setores cerâmicos e os materiais cerâmicos	32
	5.2 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos e inserção no mercado internacional	34
6	MATÉRIAS-PRIMAS E CARACTERÍSTICAS DO ACABAMENTO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS	37
	6.1 Aditivos empregados em esmaltes e engobes	39
7	MATÉRIAS-PRIMAS PARA COMPOSIÇÃO DOS ESMALTES E ENGOBES CERÂMICOS	40
	7.1 Sílica	40
	7.2 Feldspatos e outras fontes de álcalis	41
	7.3 Boro/Boratos	42

7.4	Outros fundentes.....	42
7.5	Zircão ou Zirconita e Zircônia	43
7.6	Talco.....	44
7.8	Óxido de Zinco.....	45
7.9	Óxidos Alcalinos Terrosos.....	46
7.10	Óxido de Chumbo	47
8	CAULINS UTILIZADOS E ARGILAS CAULÍNÍICAS.....	48
9	DADOS FORNECIDOS POR EMPRESAS (FORMULAÇÕES)	49
10	RESULTADOS ANALÍTICOS.....	50
10.1	Granulometria	50
10.2	Mineralogia/difratometria	53
10.2.1	Difratometria dos Aditivos.....	53
10.2.2	Caulins.....	57
10.2.3	Mineralogia por Microscopia óptica.....	66
10.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	71
10.3	Viscosidade/Curva de defloculação.....	74
10.4	Fusibilidade	79
10.5	Colorimetria	80
10.6	Análise Química	82
11	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	83
12	CONCLUSÃO.....	87
13	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
14	REFERÊNCIAS CONSULTADAS	92
15	APÊNDICES	93
	APÊNDICE I	94
	APÊNDICE II	101
	APÊNDICE III.....	104
	APÊNDICE IV.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Págs

Figura 1: Eixos ortogonais de colorimetria.	19
Figura 2: Localização das principais jazidas de caulim no Brasil	23
Figura 3: Diagrama de estabilidade da caulinita e dickita.....	27
Figura 4: Representação da caulinita e halloysita	27
Figura 5: Estratigrafia do Pré-Cambriano da Paraíba.....	29
Figura 6: Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim	31
Figura 7: Esquema revestimento cerâmico-engobe-esmalte.	33
Figura 8: Produção Brasileira de revestimentos	35
Figura 9: Principais produtores mundiais de revestimento	35
Figura 10: Mapa dos produtores de revestimentos cerâmicos do Brasil.	36
Figura 11: Esquema do esmalte, engobe e suporte.....	38
Figura 12: Aspecto de cristais em esmalte contendo zinco	46
Figura 13 : Quadro contendo argilas plásticas pré-selecionadas com as respectivas cores de queima.	48
Figura 14: Gráfico de distribuição granulométrica dos caulins de pelito RS 47 e RS 49 de anortosito.	52
Figura 15: Gráfico de distribuição granulométrica do caulim ESM de pegmatito.....	52
Figura 16: Gráfico de distribuição granulométrica dos caulins DA 151 de pegmatito, DA 153 de pegmatito e DA 154 de granito.....	52
Figura 17: Difratoograma da Albita	54
Figura 18: Difratoograma do quartzo	55
Figura 19: Difratoograma do talco	56
Figura 20: Difratoograma do caulim 151	57
Figura 21: Difratoograma do caulim 151 queimado.....	58
Figura 22: Difratoograma do caulim 153	59
Figura 23: Difratoograma do caulim 153 queimado	60
Figura 25: Difratoograma do caulim 154 queimado.	62
Figura 27: Difratoograma do caulim ESM queimado	64
Figura 28: Difratoograma do caulim 47	65
Figura 29: Grãos de quartzo observado com nicóis cruzados(caulim RS 47).	66
Figura 30: Grão de caulinita no centro e grãos de quartzo(caulim RS 47).	66
Figura 31: Grãos de quartzo na lâmina do caulim RS 47.....	67
Figura 32: Grão de quartzo recoberto por grãos de caulinita (caulim RS 47).....	67
Figura 33: Caulim 154 com pequena porcentagem de biotita.....	68
Figura 34: Alteração de mineral máfico no caulim RS 49	68
Figura 35: Folha de caulinita no caulim 151	69
Figura 36: Folha de caulinita no caulim 153	69
Figura 37: Folha de caulinita no caulim ESM.....	70
Figura 38: Muscovitas ocorrendo no caulim ESM.....	70
Figura 39: Elementos do grão do caulim RS 49- Ponto 2.	71
Figura 40: Outro detalhamento do MEV do caulim RS 49 do anortosito Capivarita.	71
Figura 41: Elementos do grão do caulim RS 49 - Ponto2	72
Figura 42: Elementos do grão do caulim RS 49 - Ponto 3	73
Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do caulim.....	73

Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura do caulim 153	74
Figura 45: Curva de defloculação do caulim 151	75
Figura 46: Curva de defloculação do caulim 153	75
Figura 47: Curva de defloculação do caulim 154	75
Figura 48: Curva de defloculação do caulim ESM.	76
Figura 49: Curva de defloculação do caulim 49	76
Figura 50: Curva de defloculação do engobe com o caulim RS 47.	76
Figura 51: Curva defloculação do esmalte 151	77
Figura 52: Curva de defloculação do esmalte 153	77
Figura 53: Curva de deflocualção do esmalte 154	78
Figura 54: Curva de defloculação do esmalte ESM	78
Figura 55: Curva de defloculação do esmalte RS 49	78
Figura 56:. Curva de defloculação do esmalte RS 47	79
Figura 57: Pastilhas fundidas de esmaltes cerâmicos queimados a 1050°C.	80
Figura 58: Corpos de prova de caulim(70%)+ albita(30%) queimados a 1150°C.	80
Figura 59: Detalhamento do MEV do caulim 153	109
Figura 60: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto1	109
Figura 61: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 2	110
Figura 62: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 3	110
Figura 63: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 4	110
Figura 64: Detalhamento do caulim ESM de pegmatito	111
Figura 65: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 1	111
Figura 66: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 2	111
Figura 67: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 3	112
Figura 68: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 4	112
Figura 69: Elementos do ponto do caulim ESM - Ponto 5	112
Figura 70: Elementos da região do caulim ESM - Região 6.	113
Figura 71: Detalhamento do caulim RS 47 de pelito da Formação Rio do Sul.....	113
Figura 72: Elementos do grão do caulim 47- Ponto 1	114
Figura 74: Elementos do Grão do caulim 47 - Ponto 3	114
Figura 75: Elementos do grão do caulim 47 - Ponto 4	115
Figura 76: Elementos do grão do caulim 47 - Ponto 5	115
Figura 77: Detalhamento do MEV do caulim 154, caulim de granito.	116
Figura 78: Elementos da região do caulim 154 - Região 1.	116
Figura 79: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 2	117
Figura 80: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 3	117
Figura 81: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 4	117
Figura 82: Elementos da região do caulim 154 - Região 5.	118

ÍNDICE DE TABELAS

	Pags
Tabela 1: Setores cerâmicos	32
Tabela 2 Viscosidades ótimas para aplicação em peças monoporosas.....	37
Tabela 3: Amostras de referência:	48
Tabela 4: As amostras exploratórias as quais foram caracterizadas para comparação, são: ...	48
Tabela 5: Formulação de engobe.....	50
Tabela 6: Formulação de esmalte transparente.....	50
Tabela 7: Resultados do ensaio de colorimetria	81
Tabela 8: Comparação da amostra caulim de mais alvura e os outros caulins.....	81
Tabela 9: Análise química dos caulins	82
Tabela 10: Percepção da diferença de cor com base no ΔE	84
Tabela 11: Síntese dos ensaios realizados:	86
Tabela 13: Análise Química da Frita e talco	103
Tabela 14: Viscosidade do engobe do caulim 153	105
Tabela 15: Viscosidade do engobe do caulim 154	105
Tabela 16: Viscosidade do engobe do caulim 151	105
Tabela17: Viscosidade do engobe do caulim ESM	105
Tabela 18: Viscosidade do engobe do caulim RS 49	106
Tabela 19: Viscosidade do esmalte 151	106
Tabela 21: Viscosidade do engobe do caulim RS 47	106
Tabela 20: Viscosidade do esmalte do caulim 154.....	106
Tabela 22: Viscosidade do esmalte 153	106
Tabela 23: Viscosidade do esmalte do caulim ESM	106
Tabela 24: Viscosidade do esmalte RS 47.....	107
Tabela 25: Viscosidade do esmalte RS 49.....	107

1 INTRODUÇÃO

O presente estudo foi motivado pela necessidade de ampliação dos horizontes das pesquisas realizadas no âmbito da Linha de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, o que almeja ampliar os conhecimentos de todas as matérias-primas, naturais e artificiais, utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Pólo de Santa Gertrudes.

A linha de Pesquisa “Qualidade em cerâmica”, inicialmente “Qualidade em Cerâmica Vermelha”, foi desenvolvida a partir de 1996 pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/UNESP - Rio Claro, com a realização do projeto “Qualidade em Cerâmica Vermelha” financiado pela FAPESP (Processo nº. 95/6166-5), tendo como mentor e coordenador o saudoso Prof. Dr. José Vicente Valarelli. A implantação foi motivada pela presença, na região, do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, na época importante aglomerado industrial com crescimento vertiginoso, hoje o maior das Américas, contando com mais de 40 indústrias de revestimentos cerâmicos e, também, do anseio de alguns pesquisadores em atuar em ciências aplicadas.

Está inserida no Grupo Acadêmico Metalogênese e objetiva a elaboração de estudos geológicos, estratigráficos, cartográficos, petrológicos, mineralógicos, prospectivos, tecnológicos e ambientais, para a caracterização das ocorrências, das jazidas ou minas de matérias-primas, quanto as suas composições, cubagens e propriedades das matérias-primas mais adequadas aos processos de fabricação, com qualidade desejada dos produtos e cuidados com o meio ambiente. Também, almeja integrar as atividades técnico-científicas, entre a UNESP/ Rio Claro, empresas de fabricação do setor cerâmico da região e a comunidade empresarial representada, sobretudo, por Associações e Sindicatos de Mineradores e Ceramistas, Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) e a comunidade em geral, a fim de contribuir para a otimização dos diferentes aspectos que constituem a produção cerâmica, e a formação de recursos humanos técnico-científico de alto nível pela parceria Universidade-Empresa-Sociedade.

Com o acúmulo de conhecimento sobre as matérias primas utilizadas para a confecção do suporte, surgiu a necessidade de conhecer também as matérias-primas utilizadas no acabamento do revestimento cerâmico, engobe e esmalte. Por serem produtos minerais ou materiais manufaturados a partir de minerais, o conhecimento da natureza e função dos

mesmos no produto final é de grande importância para a área das Geociências e da Engenharia de Materiais. Cabe ressaltar que diversos insumos minerais utilizados no acabamento são importados de outros países, uma vez que o Brasil carece de tecnologia de processamento de minerais industriais.

Os recursos minerais não metálicos, em especial os de menores valores agregados, empregados na construção civil, indústrias cerâmicas (estrutural, de revestimento, mesa, artística, etc.) ainda não recebem a devida atenção dos Cursos de Geologia. Por outro lado, a parte do conhecimento técnico-científico atribuído à área de Mineralogia Aplicada ou Técnica, não foram contemplados de maneira satisfatória pelos Cursos de Geologia e Engenharia de Materiais de nosso país, constituindo-se em setor altamente carente de recursos humanos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral qualificar e entender as propriedades que enobrecem o emprego do caulim nas formulações de esmaltes cerâmicos e engobe. Para tal finalidade, efetuou-se um estudo comparativo entre caulins com ótima aceitação pelo mercado, fornecidos por empresas consumidoras, e materiais caulíníticos de procedência geológica distinta, a fim de conhecer as características destes para melhor emprego nas formulações.

Como objetivos específicos, o trabalho visa: **a)** caracterizar os caulins de referência, já utilizados pela indústria cerâmica de fritas e esmaltes e analisar o seu comportamento físico e químico, a fim de fornecer subsídios técnicos científicos para a formulação de esmaltes e engobes; e **b)** realizar pesquisa exploratória por meio de seleção, ensaios e análises laboratoriais, para o uso de novos caulins brasileiros no segmento enfocado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a consecução dos objetivos propostos a pesquisa envolveu trabalhos de gabinete, campo e laboratório; divididas nas seguintes etapas.

3.1 Pesquisa bibliográfica

Foi efetuada uma revisão bibliográfica relacionada aos temas de interesse, a saber: características sobre matérias-primas cerâmica (ZANDONADI, 1998; SÃO PAULO, 1998, DNPM, 2006), mineralogia e geologia dos depósitos de caulins (LUZ, 2005; CHAPMAN AND HALL, 1995, CHIEFLANE, 1995; DNPM, 2006, FORMOSO, 1973), mercado internacional e brasileiro (ANFACER, 2007), métodos analíticos de caracterização cerâmica de caulim e suas relações com engobe e esmalte (EPPLER, 2002).

3.2 Visita a indústria de fritas e esmaltes

Visando conhecer o processo de fabricação *in loco* e obter amostras de caulim do processo atual de produção, realizaram-se visitas a três empresas de esmaltes e pigmentos, localizadas próximas às indústrias de cerâmica de revestimento, que constituem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e de Mogi-Guaçu. Essas empresas, também conhecidas como colorifícios, produzem importantes materiais para acabamento dos revestimentos cerâmicos, destacando-se as fritas cerâmicas, as quais são manufaturadas com matérias-primas selecionadas, que são moídas, passando por processo de fusões em um forno e depois solidificadas ao cair em um recipiente com água, sofrendo um choque térmico e, estilhaçando-se em pequenos fragmentos vítreos. As fritas apresentam composição química adequada para evitar, na mistura do esmalte final, materiais muito solúveis que causem problemas ambientais e de durabilidade dos esmaltes.

Além das fritas os colorifícios fazem formulações para o acabamento das peças de revestimentos cerâmicos, desenvolvem *designer*, preparam alguns tipos de pigmentos ou simplesmente adicionam o pigmento, produzido por outras empresas, nas formulações de acordo com as necessidades dos clientes, ou seja, as indústrias de revestimentos cerâmicos.

3.3 Amostragem de caulins

As visitas realizadas na etapa anterior serviram para a coleta de amostras dos caulins de referência para a presente pesquisa, bem como informações sobre a origem desses materiais.

Além dos caulins de referência, foi feita uma seleção adicional de materiais do Projeto “Estudo da tipologia e caracterização geológico-tecnológica de depósitos de argilas plásticas e o desenvolvimento de massas para cerâmica branca” (Processo Fapesp 03/13762-4). Nesse projeto, em desenvolvimento no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, com participação dessa autora, foram selecionadas duas amostras adicionais de caulim, de um universo de mais de 30 diferentes depósitos de argilas plásticas e caulins. Para a seleção foram priorizados os aspectos geológicos (outras tipologias) e tecnológicos (por exemplo, cor de queima).

3.4 Etapas laboratoriais

No laboratório buscou-se a caracterização das diferentes matérias-primas selecionadas para o estudo, bem como das formulações obtidas, utilizando-se da difração e fluorescência de raios X, microscopia óptica e eletrônica, estudos granulométricos, reológicos e tecnológicos.

As formulações utilizadas nos experimentos foram baseadas nas composições de esmaltes das empresas visitadas. Na caracterização do material foram realizados ensaios das principais propriedades e características dos mesmos, tais como viscosidade, cor de queima, fusibilidade e distribuição granulométrica.

Os ensaios e análises foram realizados em laboratórios da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e da Escola Politécnica (Poli)-Universidade de São Paulo (USP), sendo que alguns deles foram realizados diretamente pela mestranda, enquanto para outros recorreu-se a serviços técnicos especializados. No conjunto, os ensaios e determinações realizadas foram assim agrupados:

Análises químicas

Foram realizadas análises químicas para a determinação dos óxidos maiores e menores. O método utilizado para a determinação foi a fluorescência de raios X, que identifica os elementos maiores e menores pela da excitação atômica dos elementos, e comparação com um espectro padrão.

Por esse método foram analisados os elementos químicos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ferro total na forma de Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) e os traços (Ba, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ni, Cu e Cr). Segundo Nardy et al. (1997), para a análise dos elementos maiores foram utilizadas amostras fundidas em tetra/metaborato de lítio, e, para os traços, amostras prensadas, empregando-se um espectrômetro sequencial da marca *Philips*, modelo PW 2400, com tubo de ródio e potência máxima de 3.000 W. *sample changer*.

Análises mineralógicas

Nesta etapa foi analisada a composição mineralógica das amostras selecionadas, por difração de raios X. Para este estudo as amostras foram pipetadas segundo método que consta em Suguio (1973), para separar diferentes frações granulométricas de acordo com a velocidade de decantação segundo a lei de Stokes. Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), neste experimento a amostra foi preparada colocando-se um pouco de pó sobre uma fita adesiva de cobre, para dispor a amostra num suporte, o excesso de material foi esborrifado e posteriormente a amostra foi colocada numa campana à vácuo (*Fine coat Jecol 1100, Sputtering Device*), para fazer uma deposição de ouro em 8 segundos perfazendo 10nm de camada. O equipamento utilizado para microscopia eletrônica de varredura foi o *JSM 6300 Scanning Microscope*.

Adicionalmente foram observadas algumas amostras de caulins em microscópio petrográfico. Para tal finalidade, o material desagregado foi disposto sobre lâmina de vidro e coberto por lamínula de vidro e por capilaridade introduzido um líquido de índice de refração conhecido ($n=1,54$ aproximadamente), que envolveu os minerais diminuindo o contraste.

Análises granulométricas

Para verificar a distribuição de tamanhos de partículas foram realizados ensaios de granulometrias com o equipamento Malvern, modelo Mastersizer S long bed Ver. 2.19, o qual permite realizar medidas de tamanho de partículas no intervalo de $0,05\mu\text{m}$ a $3,50\text{mm}$ no LCT da Escola Politécnica da USP. O material para análise foi disperso em água deionizada, e posteriormente feito um alinhamento do feixe laser e detector e a análise da distribuição é feita em três séries de 10 determinações, são 10 determinações em mil campos. Depois é determinada uma média de tamanho de partículas considerando o conjunto de medidas selecionadas.

Ensaio cerâmicos

Com parte das amostras dos caulins coletados foram conformados corpos-de-prova (70% caulim e 30% albita, para abaixar a temperatura de queima) para ensaios de cor de queima, por colorimetria. A albita foi acrescentada ao caulim para diminuir a temperatura de

sinterização. Este ensaio foi realizado no laboratório do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, no Centro de Tecnologia de Obras de Infra-Estrutura, Laboratório de Materiais de Construção Civil. Foi utilizado um espectrocolorímetro “*Color Guide Sphere d/8° Spin*” de fabricação da *Byk Gardner*, com observador padrão D65 e ângulo de abertura 10°.

As cores são definidas em termos de três coordenadas de cor denominadas “ L^* ”, “ a^* ” e “ b^* ”, que são representadas sobre três eixos ortogonais entre si (Figura 1). A coordenada L^* é uma indicação de claro e escuro, a^* é uma indicação da cromacidade na direção verde (valor negativo) para vermelho (valor positivo) e b^* na direção azul (valor negativo) para amarelo (valor positivo)

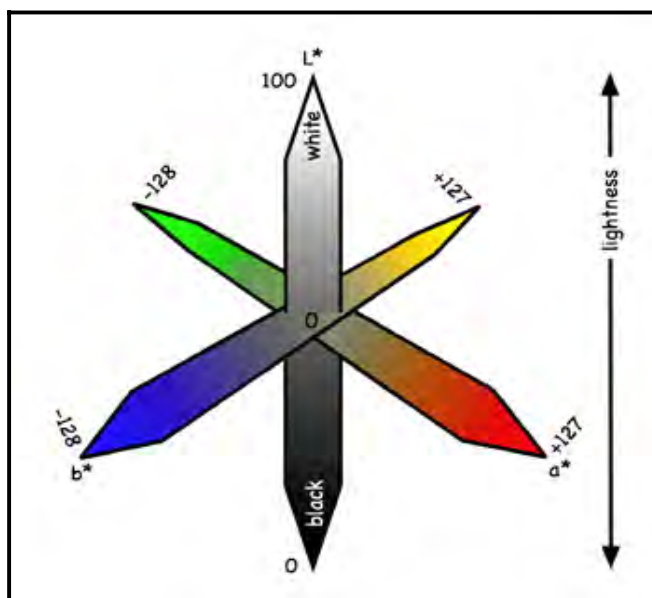


Figura 1: Eixos ortogonais de colorimetria. (Colour Management Consultancy, acesso em 02-07- 2007).

Além destes, com as formulações cedidas pela indústria de esmaltes e fritas foram feitas pastilhas para verificar a fusibilidade a 1050°C.

Foram elaboradas curvas de defloculação de engobes e esmaltes com formulações baseadas nas já utilizadas pelas empresas. O controle reológico da barbotina foi realizado em Viscosímetro Brookfield (RV Spindle set-Middleboro, MA-02346 USA), para tal elaboraram-se curvas de defloculação de esmaltes com os diferentes caulins. A mistura e moagem foi feita em moinho de bolas com três quilos de carga de bolas e 300g de massa para 300ml de água para os engobes e 300g de massa para 250ml de água para os esmaltes.

Foi utilizada a mesma formulação para curva de defloculação do engobe e outra formulação para o esmalte com as diversas amostras de caulim. O defloculante foi adicionado com concentração de 0,85% para 100ml de água, enquanto que a concentração CMC utilizada foi de 0,3%.

4 CAULIM–ASPECTOS GEOLÓGICOS E TÉCNICO-ECONÔMICOS

O termo caulim possui uma conotação dupla. É empregado tanto para denominar a rocha ou sedimento que contém o argilomineral caulinita, como o produto mineral resultante do seu beneficiamento (LUZ et al., 2005).

Segundo Grini (1958, apud LUZ et al., 2005), caulim é uma rocha de granulometria fina constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca.

Em decorrência de suas propriedades físicas e químicas, o caulim é um mineral industrial versátil com aplicação em uma grande variedade de produtos.

IPT (1981) relaciona mais de dez segmentos industriais que fazem uso de materiais cauliniticos, destacando-se os seguintes setores: papel e celulose, cerâmica, tintas e vernizes, produtos farmacêuticos, materiais de fricção, minas para lápis.

No setor cerâmico o caulim é empregado principalmente na produção de cerâmica branca, na produção de louças sanitárias, refratários, revestimentos via úmida, porcelana elétrica. Além de compor as massas de cerâmica branca, o caulim constitui matéria-prima essencial nos produtos de acabamento: engobe e esmalte.

No caso de engobes e esmaltes a adição de caulim deve-se principalmente à sua capacidade de manter a estabilidade da suspensão aquosa das partículas (barbotina). Em virtude do tamanho das partículas o caulim aumenta a coesão entre as partículas da frita no esmalte e também propicia a adesão entre a camada de esmalte e da camada de engobe.

Depósitos de caulim de interesse econômico apresentam ampla distribuição geográfica, classificando-se em dois tipos, conforme sua origem. Os caulins primários são produtos de alteração hidrotermal ou intempérica de rochas cristalinas, com grande quantidade de feldspatos em sua composição. Os secundários ocorrem a partir da erosão e deposição dos depósitos primários em grandes bacias, podendo ocorrer processos de enriquecimento pós-deposição (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

Segundo o DNPM (SUMÁRIO MINERAL, 2005), as reservas de caulim são abundantes, com destaque para o tamanho e qualidade das de caulim secundário encontradas nos Estados Unidos e Brasil e das de caulim primário do Reino Unido, localizadas no sudoeste da Inglaterra.

Das reservas brasileiras classificadas como medidas e indicadas, 97% encontram-se na região norte do país, nos estados do Pará, Amapá e Amazonas, cabendo ressaltar, por sua extensão, as tituladas pela empresa Mineração Horboy Clays Ltda., de Manaus, AM (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

As estatísticas internacionais sobre caulim são bastante imprecisas e incompletas, indicando um mercado produtor muito concentrado e competitivo, que reluta divulgar informações mais detalhadas sobre reservas, produção e características tecnológicas dessas matérias-primas. Seis países, Estados Unidos, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 61,8% do total produzido, todos mantendo produções anuais acima de 2 milhões de toneladas. Outros produtores, com importância regional, são Alemanha, México, Turquia e Ucrânia, entre outros (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

A seguir são ilustradas as principais jazidas de caulim no Brasil(Figura 2), segundo Santos et al. (1998).

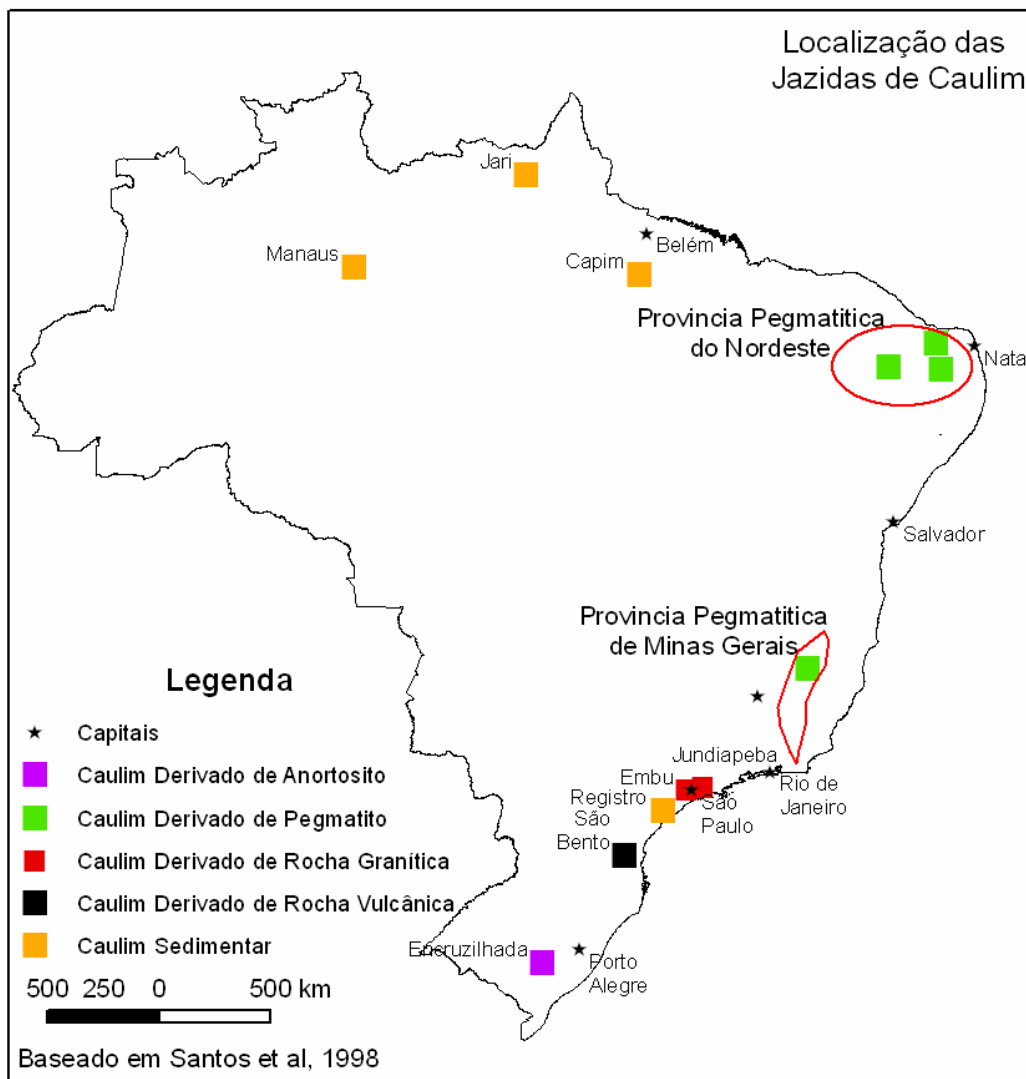


Figura 2: Localização das principais jazidas de caulim no Brasil (SANTOS et al., 1998, modificado)

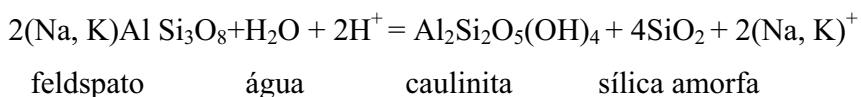
4.1 Geologia dos depósitos primários de caulim

Nos depósitos primários o caulim é um produto de mudança química (caulinização) que afeta uma fase precursora, comumente feldspatos ou muscovita. Essa alteração dos minerais primários pode ser produto do intemperismo supérgeno (hidrólise), em especial em condições de clima quente e úmido, em terrenos bem drenados (altos topográficos ou estruturais) ou hidrotermal de baixa temperatura, neste caso normalmente aparecendo dickita e/ou halloysita. Alguns minerais presentes dentro da rocha, como quartzo e turmalina, podem resistir ao

processo de caulinização, assim como outros minerais a exemplo da biotita podem decompor em produtos contaminantes. Neste caso a decomposição da biotita ou de outro silicato instável com ferro (anfíbólio, piroxênio, etc.) pode gerar como produto argilominerais com ferro e/ou óxido de ferro e hidróxidos, os quais colore o caulim e reduzem seu valor econômico.

Os depósitos de caulim “*in situ*” são conhecidos como “*china clay*”, e o nome *Kaolin* é devido a origem histórica do Depósito de *Kao Lin* na China, traduzindo o nome significa “Colina Branca” (White Hill).

Um dos processos de caulinização, que pode ser representado pela equação:



4.1. 1 Ambiente de alteração

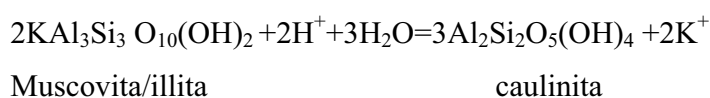
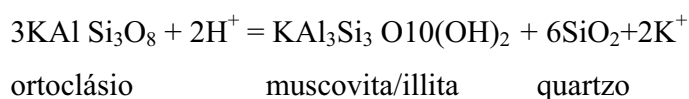
A alteração de rochas feldspáticas, especialmente em climas tropicais, produz caulins pela liberação e remoção dos álcalis e sílica. A alteração envolve fluídos meteóricos de baixa temperatura (até 40°C) e geralmente ocorre perto da superfície. Os perfis de alteração dependem da topografia, fatores climáticos e das condições da zona insaturada. As zonas de alteração podem estender-se até pouco mais de 100m.

4.1.2 Hidrotermal

Alterações hidrotermais em rochas com alumino silicatos são amplamente aceitas como um mecanismo de formação da caulinita, halloysita e/ou dickita. Em alguns casos há alteração hidrotermal de difícil identificação, pois estas são afetadas em um estágio inicial pela percolação de fluídos quentes, normalmente de natureza ácida, e posteriormente também são afetados pela alteração supérgena. Este tipo de caulinita, segundo Motta et al. (2004), é mais comum no exterior nas jazidas da Inglaterra, Nova Zelândia e no Japão, no Brasil não são tão importantes, ou onde existem foram sobrepostos por processos de intemperismo supergênico, que teria descaracterizado a natureza hidrotermal de baixa temperatura.

Um tipo de caulim associado a atividade hidrotermal formado pela caulinização de rochas ácidas vulcânicas durante o estágio de declínio da atividade vulcânica em solfatara. Neste caso, o material original pode ter sido vidro vulcânico, e o produto caulinizado incluindo grãos finos de minerais de sílica e alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), reflete sua formação com a presença de sulfatos de origem vulcânica.

A caulinita é instável acima de 300°C, temperatura em que dá origem a pirofilita ou sericita e mesmo feldspatos, com a perda de água e adição de sílica e álcalis, em especial potássio e sódio. A formação de caulinita pode ser diretamente a partir da alteração dos feldspatos alcalinos e de outros minerais contendo alumínio, da cristalização de um material plasmático rico em alumina e sílica (alofano) resultante da destruição das estruturas cristalinas dos minerais aluminosos; da reação da sílica do material plasmático com gibbsita originada inicialmente no processo de intemperismo sobre os feldspatos (Zanardo, informação oral), ou através da presença de muscovita/sericita (ou illita) como produto intermediário, como expresso pela reação abaixo:



4.2 Depósitos secundários de caulim

Estes depósitos são formados por processos sedimentares nos quais as rochas caulinizadas, a exemplo de granitos, gnaisses, migmatitos, xistos, anortositos, arcósios, grauvacas, folhelhos, tufos, xistos, etc. constituem a fonte primária.

A erosão das fontes primárias seguida do transporte da argila para o lugar onde é depositada e preservada são fatores essenciais para a formação do depósito de caulim. Estes caulins são detríticos, produtos da erosão dos mantos de alteração (intemperismo),

transportados, selecionadas e sedimentados, predominantemente pela água, em ambientes adequados dos sistemas continentais, costeiro ou marinho.

O ambiente de deposição pode ser fluvial/lacustre como os do Noroeste da Inglaterra (“*ball clays*”) e os caulins do Cretáceo da Geórgia, ou deltáico (como os caulins Terciários da Geórgia).

Estes depósitos são comuns na Geórgia (EUA); Rio Jarí-AP e Rio Capim - PA (norte do Brasil); oeste da Alemanha; e Guadalajara (Espanha) (LUZ et al., 2005).

Um aspecto que interfere na qualidade do caulim, além da natureza da fonte, história da mesma, do meio de transporte e ambiente de deposição é a evolução diagenética. Em razão desse fato, abaixo será abordado superficialmente a diagênese.

Esse caulim normalmente exibe granulação mais fina que o de origem primária, maior superfície específica e maior plasticidade em função da granulometria e, principalmente, da maior quantidade de matéria orgânica. Pela presença de matéria orgânica exibe coloração cinza a negra e cor de queima branca, pois o ambiente anaeróbico gerado pela matéria orgânica reduz o ferro possibilitando a sua remoção do sistema.

4.3 Diagênese

Evidências consideráveis, obtidas principalmente de pesquisas relacionadas com exploração de petróleo em rochas areníticas feldspáticas de rochas reservatório, demonstraram que o caulim é um produto diagenético comum, resultante da alteração de feldspatos durante a compactação da sedimentação. A formação diagenética do caulim libera sílica e modifica a composição dos fluídos dos poros. O início da diagênese inicia onde termina a alteração e se estende até uma profundidade de 5 km em temperatura acima de 200°C, quando se adentra ao campo das rochas metamórficas (fácies zeolítica ou anquimetamorfismo). Foi notado que um polítipo, a dickita, substitui a caulinita como fase estável na profundidade de 3100m-3200m, e a uma temperatura de 110°C a 130°C. A Figura 3 mostra o campo de estabilidade da caulinita e dickita. Este mineral pode ser indicativo de alta temperatura, mas as temperaturas da caulinita não são confinadas abaixo de 110°C. A maior temperatura da caulinita e seus polimorfos é aproximadamente 300°C.

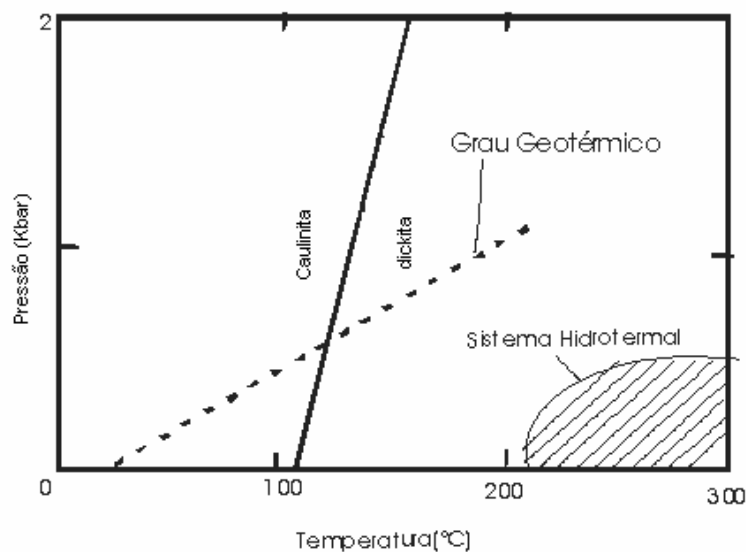


Figura 3: Diagrama de estabilidade da caulinita e dickita. (INDUSTRIAL MINERALS - DAC Manning, 1995).

A Figura 4 apresenta a forma da caulinita, que constitui delgadas placas ou folhas pseudo-hexagonais, associada a uma variedade polimórfica denominada de halloysita, em que a estrutura em folha 1:1 (T-O) encontra-se enrolada gerando forma tubular.

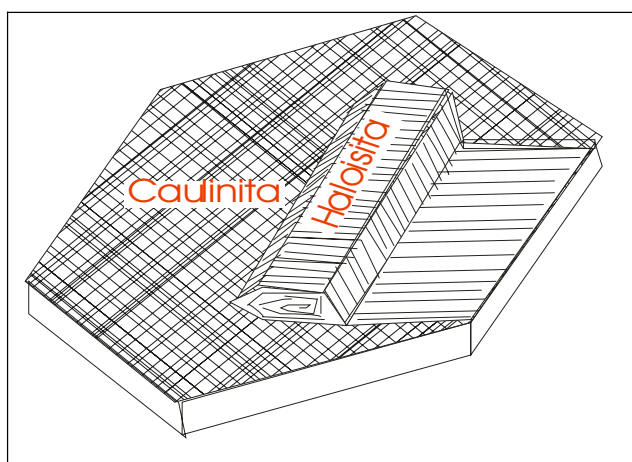


Figura 4: Representação da caulinita e halloysita, no processo de alteração da caulinita (INDUSTRIAL MINERALS - DAC Manning, 1995).

4.4 Geologia dos caulins utilizados nas formulações de engobes e esmaltes

4.4.1 Caulim Horii

O caulim Horii tem origem primária, com jazida situada na região de Mogi das Cruzes. Este depósito tem origem em intensa alteração supergênica de rochas graníticas, migmatíticas e gnáissicas, que constitui os terrenos cristalinos de idade pré-cambriana atribuída ao Grupo São Roque (SANTOS et al., 1998). Estes caulins são relativamente ricos em ferro e a sua extração se dá por desmonte hidráulico, sendo a polpa resultante bombeada para lavadores rotativos e depois a retirada de areia por sedimentação.

4.4.2 Caulim Pântano Grande

A jazida de caulim de Várzea do Capivarita está situada no município de Pântano Grande, Rio Grande do Sul. Esse caulim também resultou da alteração supérgena, neste caso sobre anortositos (anortosito Capivarita) (ROS e HOLZ, 2000). O anortosito Capivarita é um labradorita anortosito, excepcionalmente andesina anortosito e bytownita anortosito, o piroxênio que compõe o anortosito é o diopsídio e não constitui mais que 5% em volume. Ainda possui hornblenda e a biotita aparece como inclusões no plagioclásio. A clorita é um máfico comum neste anortosito. Este caulim, ainda preserva a estrutura da rocha original, o que leva a ter caráter residual, como já foi citado anteriormente. O fraturamento da rocha permitiu a circulação de água para a alteração da rocha, com forte remoção dos elementos químicos mais móveis a exemplo do potássio, cálcio, sódio, magnésio e parte da sílica (FORMOSO, 1973).

4.4.3 Caulim Mariana Pimentel

O caulim proveniente do município de Mariana Pimentel (RS), também é de origem residual, porém desenvolvido sobre rochas sedimentares de estrutura rítmica, de origem glaciolacustre, pertencente à Formação Rio do Sul (Grupo Itararé). Essas rochas sedimentares de granulometria fina, compostas por quartzo, argilominerais e feldspatos detríticos foram

submetida a forte intemperismo químico, que removeu quase a totalidade dos álcalis e parte significativa de ferro e sílica, resultando na concentração de alumina e conseqüente geração de caulinita.

4.4.4 Caulim 151- Borborema-Seridó

Outro caulim utilizado neste trabalho é um caulim proveniente da Província Pegmatítica Borborema – Seridó (Paraíba). Esta matéria-prima resulta do intemperismo de corpos pegmatíticos, normalmente litíferos, intimamente associados ou não a *stocks* ou batólitos graníticos encaixados em terrenos pré-cambrianos, compostos principalmente por micaxistos com intercalações de quartzitos e gnaisses, englobados na unidade geológica denominada de Grupo Seridó e em menores proporções em gnaisses e migmatitos do Complexo Gnáissico-Migmatítico (MORAES e HECHT, 1997).

Este caulim é do tipo primário e decorre da alteração de pegmatitos ricos em feldspato e a maioria das ocorrências está encaixada no quartzito da Formação Equador (SOUZA, 1998), sendo o contexto estratigráfico da região esquematizado na Figura 5. Os mesmos autores relatam a ausência de halloysita nos caulins desta província.

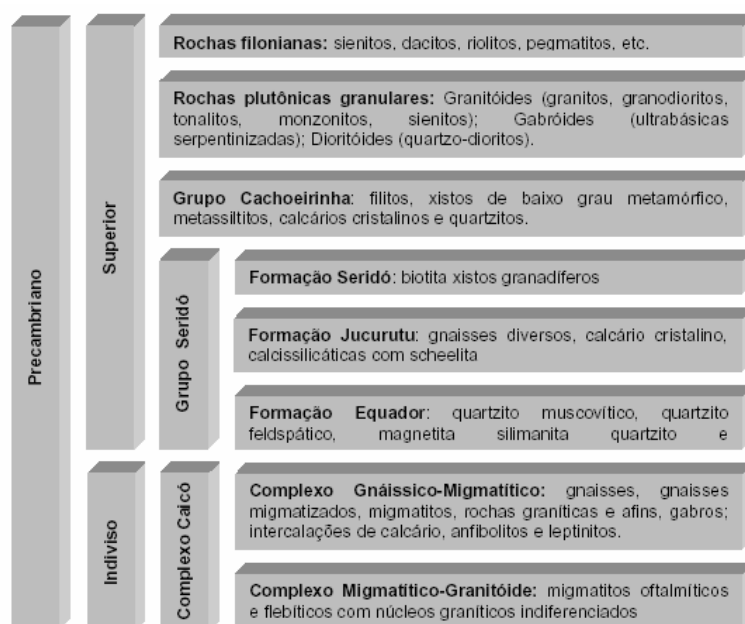


Figura 5: Estratigrafia do Pré-Cambriano da Paraíba, localizando a Formação Equador encaixante de caulins, segundo Dantas e Caúla (1982, apud SOUZA 1998)

4.4.4 Argila Caulínica São Simão

Uma das matérias-primas utilizadas nas formulações é uma argila “*ball clay*” de São Simão. Estes depósitos situam-se na bacia aluvial do ribeirão Tamanduá, no nordeste do estado de São Paulo, no domínio da Bacia do Paraná. Estes depósitos seriam resultado do retrabalhamento de arenitos mesozóicos profundamente alterados em uma fase quente e úmida. Os corpos são constituídos, na sua quase totalidade, por caulinita finamente dividida, e com uma distribuição granulométrica bimodal (TANNO et al., 1997).

Exemplo de beneficiamento do caulim

Existem dois processos de beneficiamento de caulim, via seca e via úmida. O processo via seco é utilizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequada, bem como baixo teor de quartzo.

O processo mais comum é o de via úmida que envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclones e centrífuga, separação magnética, secagem e filtragem (Figura 6)

O beneficiamento do caulim, sempre necessário devido à qualidade de granulometria e a alvura que enobrece o seu uso nas empresas, não só de revestimentos, como nas empresas de papel, farmacêutica e de cosméticos, entre outras, é realizado como mostra o fluxograma abaixo

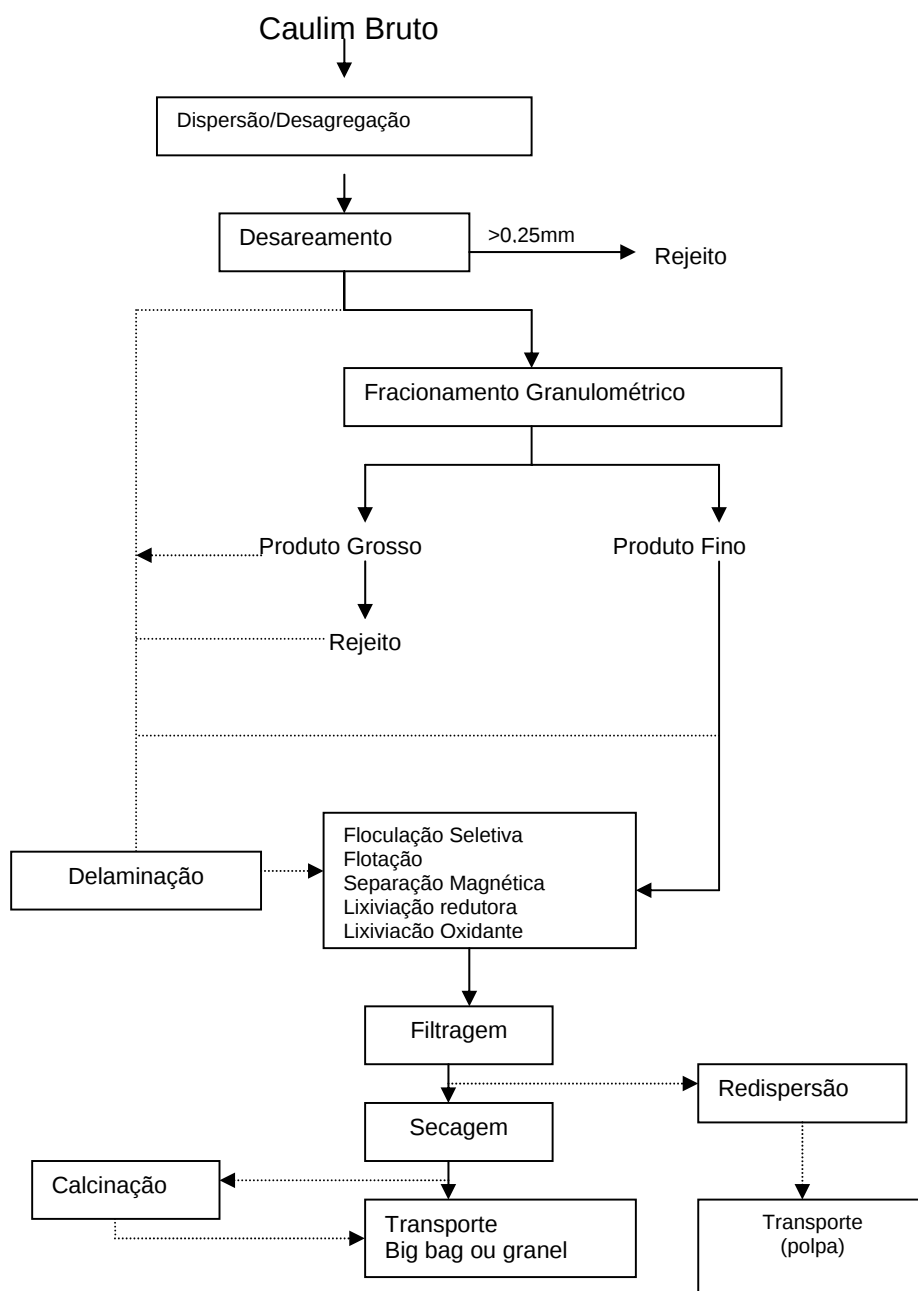


Figura 6: Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim via úmida (LUZ et al., 2005).

O caulim é amplamente utilizado no setor de revestimentos cerâmicos, além de outros setores da indústria cerâmica e para ilustrar sua aplicação torna-se necessário entender seu contexto industrial e no setor cerâmico.

5 SETOR DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

5.1 Os setores cerâmicos e os materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são produtos obtidos pelo aquecimento (queima) de bens minerais processados a partir de uma única matéria-prima ou da mistura de várias conformadas ou não. As matérias-primas são explotadas, selecionadas, beneficiadas e/ou blendadas de acordo com as necessidades de processamento industrial ou dos produtos pretendidos, viabilidade de custo, toxidades e impactos ambientais.

São Paulo (1992) reúnem os produtos cerâmicos em oito grupos:

Tabela 1: Setores cerâmicos

Grupo	Setor
1	Cerâmica estrutural ou vermelha
2	Cerâmica Branca
3	Cerâmica de revestimento
4	Refratários
5	Refratários isolantes
6	Cerâmicas especiais
7	Cimento
8	Vidro

Nesses setores os principais consumidores de esmaltes e pigmentos são os do grupo 2 (Cerâmica Branca) e 3 (Cerâmica de revestimento). Neste estudo será mostrado somente o setor de revestimentos. A seguir a Figura 7 que ilustra o corpo cerâmico esmaltado.



Figura 7: Esquema revestimento cerâmico-engobe-esmalte (BIFFI, 2002).

Conforme as matérias-primas utilizadas nesses dois setores, as massas cerâmicas podem ser classificadas como massa simples (ou natural) e composta (ou artificial), conforme Emiliani, Corbara (1999):

Massa Simples ou natural: refere-se à massa formada por uma só matéria-prima, que encerra em si mesma as necessárias proporções entre os minerais que permitam a manufatura da peça cerâmica desejada. Incluem-se aqui as massas formadas só de argila podendo conter, às vezes, a mistura de mais de uma argila. Ex.: massas feitas com argilas para fabricação de telhas, tijolos e revestimentos.

Neste caso, pode ser incluído o revestimento cerâmico produzido, pela grande maioria das indústrias que constituem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, que utilizam matérias-primas extraídas da Formação Corumbataí. Essas indústrias utilizam matérias-primas com diferentes graus de plasticidade, normalmente causada por magnitudes de intemperismo diferentes, mostrando-se que as mais alteradas são as mais plásticas, provenientes da mesma mina ou de minas diferentes, porém da mesma região. A secagem é feita basicamente em pátios amplos, utilizando a energia solar e a moagem ou desagregação é realizada a seco, utilizando moinhos de martelos e/ou pendulares.

Massa composta ou artificial: é denominada quando ocorre mistura de diversas matérias-primas na massa. Trata-se das massas triaxiais de cerâmica branca, de revestimentos via úmida, etc. Este tipo de indústria utiliza argilas cauliníticas, especialmente, do tipo *ball clay*, para a manufatura da base cerâmica (biscoito) e o mesmo tipo de caulim ou de outra origem na constituição do engobe e do esmalte.

Materiais de acabamento: existem alguns produtos que conferem um acabamento ao corpo cerâmico, são eles os esmaltes e os pigmentos ou corantes. As indústrias que fabricam estes produtos consomem caulins que devem ter alta qualidade, com teores muito baixos de ferro e estão agrupadas nos coloríficos intimamente ligadas ao setor de revestimentos, que também são consumidoras de caulins,

Entre os diversos segmentos cerâmicos que empregam materiais de acabamento (esmaltação), a indústria de revestimento é que tem apresentado maior dinamismo. Constituindo o ramo cerâmico de referência para o estudo deste projeto de pesquisa. A seguir é apresentado, de maneira sucinta, o panorama de mercado do setor de revestimentos.

5.2 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos e inserção no mercado internacional

O Brasil apresenta uma produção crescente em revestimentos, como demonstra a Figura 8, sendo o quarto na produção mundial (Figura 9). Isto salienta a importância do estudo de matérias-primas para o setor em crescimento, sendo que as matérias-primas devem estar próximas aos lugares de consumo, sobretudo aquelas com maior volume de consumo. Na região de Rio Claro, onde se encontra o principal pólo brasileiro de revestimento cerâmico, há um aporte grande de matérias-primas para o suporte dos revestimentos e encontram-se

também empresas especializadas de coloríficos e fritas para acabamento dos revestimentos.



Figura 8: Produção Brasileira de revestimentos segundo Anfacer (2007)



Figura 9: Principais produtores mundiais de revestimento segundo Anfacer (2007).

A produção brasileira se concentra em algumas regiões, onde ocorrem depósitos de matéria-prima com qualidades para a fabricação da base do revestimento cerâmico (biscoito), como mostra o mapa de distribuição dos aglomerados produtivos de cerâmica no Brasil (Figura 10).

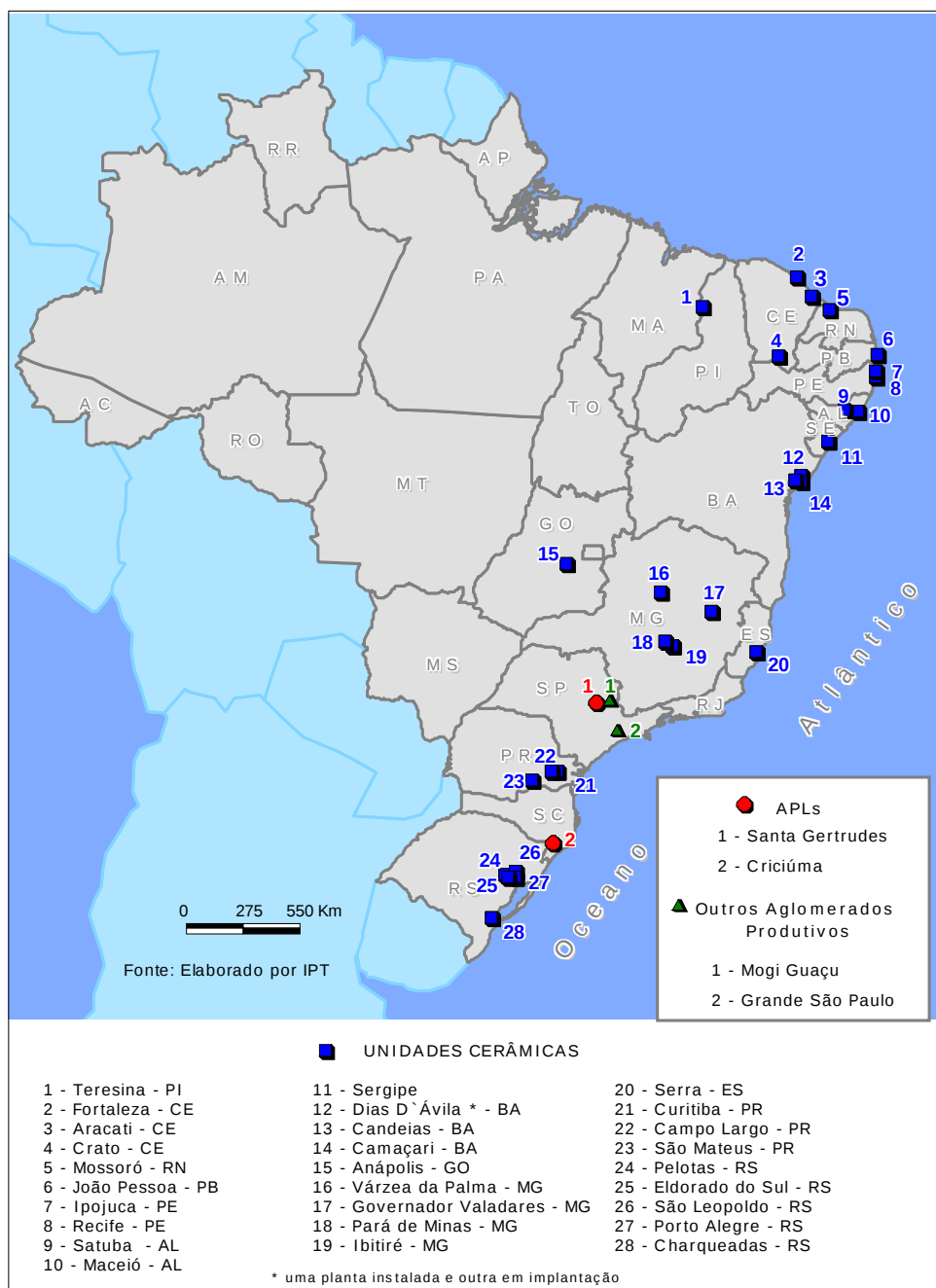


Figura 10: Mapa dos produtores de revestimentos cerâmicos do Brasil (CABRAL JR e SERRA, 2006).

6 MATÉRIAS-PRIMAS E CARACTERÍSTICAS DO ACABAMENTO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A parte superior desses revestimentos cerâmicos é manufaturada a partir de uma massa composta por quartzo, materiais fundentes, caulim, fritas (vidro), pigmentos e outros materiais na dependência dos efeitos pretendidos, relativos à cor e opacidade. De modo geral, a cor pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada e conseqüentemente a resposta dos seres humanos ao estímulo físico-psicológico provocado.

Um corante (pigmento) cerâmico é definido como um composto geralmente calcinado, de um ou mais óxidos metálicos coloridos, que quando adicionado a um esmalte confere a peça cerâmica uma coloração uniforme pela formação de um filme vítreo colorido.

Os materiais utilizados para acabamento nos revestimentos são os esmaltes e os pigmentos, como já foi citado, mas ainda é utilizada uma camada intermediária ,chamada de engobe, entre o esmalte e suporte.

O engobe é utilizado para permitir uma melhor interação físico-química da peça e do esmalte. Além disso o engobe pode esconder a cor da peça cerâmica caso esta seja muito escura, dando um melhor acabamento visual a peça.

Oliveira e Labrincha (2002), fizeram estudos de engobes e esmaltes para monoporosas, definindo viscosidades ótimas para aplicação por campânula:

Tabela 2: Viscosidades ótimas para aplicação em peças monoporosas:

Tipo de vidrado	Densidade (g/l)
Engobe	1870-1900
Opaco	1840-1860
Cristalino	1780-1800
Mate	1840-1860

Existem vários estudos sobre o acordo massa-esmalte, El-Defrawi et al.. (1994) cita um equipamento chamado de Sensor para micro-análise (EPMA), que é utilizado para estudo da micro-química e microestrutura do vidro e sua interação com o corpo cerâmico.

Os autores descrevem que a superfície do esmalte não somente depende do tipo de esmalte, mas também do corpo cerâmico e sua interação durante a queima. A camada entre o esmalte e o corpo cerâmico permite que o esmalte resista mais ao choque térmico.

Os vidros geralmente contêm bolhas e camadas interfaciais, as quais, se suficientemente numerosas, podem influenciar em suas propriedades (EL-DEFRAWI et al., 1994). Os mesmos autores afirmam que a capacidade de cobertura e a viscosidade dos esmaltes controlada pela sua tensão superficial, ângulo de contato, viscosidade e opacidade. Esmaltes opacos podem ter uma quantidade razoável de material opaco finamente distribuído e uma notável diferença no índice de refração. O Zircão (ZrSiO_4), ZrO_2 , ZnO , TiO_2 e SnO_2 são utilizados como opacificantes. O ZrSiO_4 já foi comprovado, por estes autores, como agente opacificante, especialmente na presença de ZnO arranjado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. No experimento os autores utilizaram corpos de prova com FeO de 2,63 a 4,51. Utilizando o Sensor para micro-análise (EPMA), neste trabalho constatou-se que o engobe auxilia na resistência superficial, e a mistura de 5,0% a 8,0% de B_2O_3 , leva a uma superfície brilhante. A Figura 11 abaixo mostra o aspecto do sistema suporte-engobe-esmalte



Figura 11: Esquema do esmalte, engobe e suporte (BIFFI, 2002)

6.1 Aditivos empregados em esmaltes e engobes

Os aditivos são utilizados para acertar as propriedades requeridas no esmalte, como viscosidade e pega do esmalte com o corpo cerâmico, destacando-se o ligante carboximetilcelulose (CMC).

O CMC encontrado em pó ou em solução é um sal orgânico sódico ou cálcico; solúvel em água, usado em esmaltes, engobes, cones pirométricos, ligantes para refratários (argamassas), abrasivos e argilas para cerâmica estrutural, considerado lubrificante, umectante e plastificante. O uso em esmaltes tem por função aglutinar, espessar e dispersar (0,1% a 0,5%) e em consequência aumenta a viscosidade, pois funciona como colóide estabilizante. Os tipos de CMC são de alta, média e baixa viscosidade. O uso de CMC nas massas aumenta a vida útil dos moldes de gesso e resistência das peças moldadas por processo de colagem, utilizado geralmente para louças de mesa.

O CMC aumenta a consistência da massa crua e incrementa sua aderência ao suporte. Sua utilização modifica as características da suspensão, promovendo um comportamento pseudoplástico e incrementando sua viscosidade, em consequência de sua dissolução no meio aquoso (MORENO et al., 2002)

Os defloculantes são compostos que interagem ativamente com a barbotina, tornando-a fluida. O defloculante utilizado para engobes e esmalte, neste trabalho, foi o tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)-(TPF).

Ao se dissolver os defloculantes em meio aquoso, há uma dissociação entre os ânions correspondentes (tripolifosfato ou hexametafosfato) e o cátion Na^+ . O efeito do defloculante é produzido, então, como consequência de duas causas: por um lado, um efeito eletroestérico ao adsorver o ânion sobre a superfície das partículas sólidas em suspensão, separando-as; por outro lado, a formação de um complexo com Ca^+ (e possivelmente o resto de alcalinos terrosos) que o elimina como cátion livre na solução (MORENO et al., 2002).

7 MATÉRIAS-PRIMAS PARA COMPOSIÇÃO DOS ESMALTES E ENGOBES CERÂMICOS

Além do caulim outras matérias-primas são utilizadas nas formulações de engobes e esmaltes cerâmicos. Neste capítulo descrevem-se rapidamente essas matérias-primas e suas propriedades.

A escolha da matéria-prima para o acabamento da peça cerâmica, neste caso o revestimento, é de suma importância. Richard A. Eppler (2002) descreve os óxidos que compõem a formulação dos esmaltes.

7.1 Sílica

A sílica (SiO_2) é a base dos esmaltes e é necessária em concentração suficiente para manter a estrutura do vidro, mas tem como limitação a taxa de fusão (EPPLER, 2002). A forma estável existente na natureza é o Quartzo α e ocorre tanto em rochas metamórficas como quartzito, em magmáticas a exemplo dos granitos e em sedimentares como arenitos. Compõem a grande maioria das rochas magmáticas e metamórficas e perfaz cerca de 12% do volume da crosta terrestre. É importante para indústria cerâmica são as transformações térmicas da sílica.

- a) quartzo α para quartzo β (573°C - 870°C);
- b) tridimita α para tridimita β (870°C - 1470°C);
- c) cristobalita α para cristobalita β (estáveis apenas acima de 1470°C).

As transformações de baixa temperatura (α) e de alta temperatura (β) são reversíveis e muito violentas (requerem pouca energia para ocorrer) apesar de não haver ruptura nas ligações e distribuição dos átomos. Estas transformações são na realidade alterações nos ângulos de ligações dos tetraedros e um pequeno ajuste de distância interatômica. Por isso são chamadas transformações deslocativas, de inversão ou enantiotrópicas. Nestas transformações ocorre variação de volume (o volume diminui significativamente na passagem de (β) para

(α) e, devido à sua reversibilidade e rapidez, podem ocasionar ruptura da peça cerâmica durante a queima, principalmente, no resfriamento das mesmas.

O quartzo em cerâmica, no suporte cerâmico, ajuda na formação da fase vítrea, além de diminuir a contração de secagem e queima. O difratograma da Figura 18 mostra a pureza do quartzo utilizado na formulação de engobe e esmalte.

O quartzo empregado no setor cerâmico é proveniente de fontes sedimentares (areias quartzosas, por exemplo arenitos eólicos da Formação Botucatu) e rochas metamórficas (quartzitos) ricas em SiO_2 e com baixo teor de Fe_2O_3 .

7.2 Feldspatos e outras fontes de álcalis

Os feldspatos são constituintes essenciais das fritas, esmaltes e engobes excetuando os engobes de baixo, aplicado na parte inferior do revestimento evitando impregnação nos rolos dos fornos. Para o acabamento necessita-se de produtos com baixíssimos teores de ferro e de outras impurezas, que produzem cor ou liberação de gases, razão pela qual, os feldspatos para o acabamento são quase todos provenientes de pegmatitos. A granulação dos pegmatitos facilita o beneficiamento, a exemplo do que ocorre nas províncias pegmatíticas da região de Araçuaí e da Borborema.

Segundo Eppler (2002), é preferível utilizar os sódicos ao invés dos potássicos para queimas em cone 1 (1109°C), sendo que para louças sanitárias é aceita a utilização dos potássicos devido à alta viscosidade. Para alcançar a quantidade de álcalis desejada, ainda podem ser utilizadas a nefelina sienita, porém em concentrações menores devido à grande quantidade de álcalis. A muscovita pode ser utilizada para ajustar a razão alumina/sílica. Os minerais de lítio, espodumênio e petalita, também podem ser utilizados, sendo efetivos em temperaturas baixas como 1000°C , quando o lítio for apropriado na formulação.

No Brasil as reservas (medidas + indicadas) oficialmente conhecidas são da ordem de 171,3 milhões de toneladas, destacando-se o estado de Minas Gerais (com 53,1% dessas reservas) e o estado de São Paulo (37,4%). Os estados da Bahia, Ceará, Paraíba, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Santa Catarina são também detentores de reservas de feldspato (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

Segundo o DNPM no Sumário Mineral (2005), a produção mundial de feldspato em 2004 atingiu 11,0 milhões de toneladas e os maiores produtores foram a Itália (22,7%), a Turquia (17,3%), os Estados Unidos (7,2%), a Tailândia (7,1%) e a França (6,1%).

Os feldspatos em cerâmica ajudam na estruturação dos compostos e, dependendo da composição, os mais alcalinos diminuem a temperatura de sinterização.

Como fundentes ainda são utilizadas fritas, que constituem vidros pré-fundidos e “estilhaçados”; carbonato de sódio artificial produzido pela reação de halita com carbonato de cálcio, denominado de barrilha e hidróxido de sódio denominado de soda ou soda cáustica.

A sua função é abaixar o ponto de fusão e sinterização, além de contribuir com a estabilidade e resistência dos vidrados.

Neste trabalho o feldspato utilizado na composição de esmaltes foi a albita, que possui composição sódica como é visto no difratograma da Figura 17.

7.3 Boro/Boratos

Outro elemento muito utilizado na produção das fritas que compõem os esmaltes e esmaltes é óxido de boro (B_2O_3), pelo fato de abaixar o ponto de fusão e diminuir a viscosidade, porém o seu uso é limitado pelo aparecimento de bolhas e considerações devido a durabilidade, uma vez que diminui a resistência mecânica e química do acabamento (EPPLER, 2002). Este insumo é importado, uma vez que não é produzido no Brasil.

Outros fundentes

Outra categoria de fundentes corresponde a materiais que não possuem baixo ponto de fusão, mas são facilmente atacados pelo fundido na temperatura de queima e, uma vez dissolvidos, contribuem para as reações que formam o produto final. Um exemplo desta categoria é a wollastonita, que em temperaturas acima de 1050°-1100°C, é facilmente atacada

pelos óxidos fundidos. Um material alternativo para a wollastonita é a calcita ou carbonato de cálcio, necessitando porém para tal mistura teores maiores de sílica; e além disso, a temperatura de selamento deve ser superior a 900°C, devido à liberação do dióxido de carbono. A dolomita pode ser utilizada em esmaltes que toleram MgO, pois este óxido é quase tão lento quanto refratário no que se refere à taxa de dissolução, muito embora uma vez dissolvido, contribua substancialmente para a redução da viscosidade do fundido. Estas duas matérias primas são raramente usadas.

7.5 Zircão ou Zirconita e Zircônia

A adição de zircônia (ZrO_2) é limitada por sua solubilidade, a menos que se queira um esmalte opaco. Existe uma concentração ótima de alumina (Al_2O_3) para a “brancura” do esmalte, abaixo da qual ocorre a cristalização. Podendo ser útil para esmaltes mates e acetinados (EPPLER, 2002).

O Zircão é um mineral de peso específico de 4 a 4,7, dureza 7,5, que se cristaliza no sistema tetragonal, formando prismas fechados por pirâmides. É altamente refratário, com ponto de fusão elevado, muito resistente ao ataque de escórias ácidas, mas pouco resistente a escória básicas e ao óxido de ferro. Também é resistente ao choque térmico e ao desgaste pelo atrito.

O mineral zirconita (ou zircão) é a principal fonte de zircônio, que também é encontrado em ocorrências de *baddeleyta* (óxido de zircônio) e de caldasito ou *zirkita* (mistura de óxido e silicato de zircônio). No Brasil, as reservas brasileiras de minério de zircônio referem-se a zirconita e a baddeleyta/caldasito, o primeiro, encontrado na região de Peixe (TO) associado a rochas alcalinas e em sedimentos arenosos costeiros em associação com outros minerais pesados, em especial ilmenita e monazita. Já o segundo ocorre nas proximidades da cidade de Poços de Caldas (MG), associado às intrusivas alcalinas do final do mesozóico. Representando 3,2% do total mundial, as reservas brasileiras oficialmente reconhecidas pelo DNPM somam 2.226 mil toneladas e estão distribuídas nos seguintes Estados: Amazonas, Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Rio de Janeiro e Tocantins (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

Líder no mercado mundial, a Austrália é detentora de 43,4% das reservas e liderou a produção mundial em 2004 (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005), todavia como este país vem evidenciando que as reservas estão se esaurindo o preço deste insumo está em alta, existindo possibilidade de falta deste produto no mercado mundial nos próximos anos.

A produção brasileira de concentrado de zircônio tem sido efetuada por duas empresas: *Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S.A.*, no Município de Mataraca, na Paraíba, e Indústrias Nucleares do Brasil S.A. - INB, na Usina de Buena, município de São Francisco de Itabapoana, no Rio de Janeiro. A empresa MITO - Mineração Tocantins Ltda. está em fase de pesquisa e solicitou guia de utilização ao DNPM para comercializar minério de zircônio

O Zircão, em função do seu alto índice de refração e refratariedade, atua nos esmaltes e esmaltes cerâmicos como opacificante.

7.6 Talco

Um mineral utilizado na formulação de engobes e na produção de alguns tipos de fritas é o talco, que é um mineral de cor branca ou esverdeada de pequena dureza (1) e, quando riscado com a unha, produz um pó, o qual dá a sensação de untosidade. É constituído por silicato de magnésio hidratado, de fórmula $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, contendo freqüentemente pequenas impurezas de outros silicatos. Apresenta estrutura lamelar ou fibrosa ou, ainda, em massas compactas, forma a rocha que se dá o nome de esteatito. O difratograma da Figura 19 mostra a pureza do mineral de talco utilizado na formulação do engobe.

No ano 2004, em relação a 2003, é registrado o incremento na produção de talco de 8,7%, e de 15,2%, quando comparado a 2002. Estes dados demonstram a tendência de estabilização crescente da produção, oriunda não só da demanda reprimida, como do crescimento econômico registrado no país, no ano anterior. (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005). Segundo o DNPM no Sumário Mineral (2005), o aumento significativo da produção é registrado pela Magnesita S. A – Brumado, no estado da Bahia, que passou a ser o principal produtor nacional, já nos estados do Paraná e São Paulo os níveis de produção mantiveram-se estáveis. Esta variabilidade regional de produção se relaciona com a qualidade e aplicação do

talco utilizado pelo mercado consumidor, visto que àquele oriundo da Bahia apresenta maior alvura e pureza, enquanto o oriundo da região sul se aplica predominantemente à indústria cerâmica.

7.8 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é outro insumo bastante utilizado na composição das fritas ou do esmalte e com tendência de aumento. Este apresenta, em alguns casos, limitação de uso devido à sensibilidade com alguns pigmentos (EPPLER, 2002). Este insumo provém do beneficiamento da esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4) e hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que são extraídas, principalmente no oeste mineiro na região de Vazantes, Paracatu e Morro Agudo.

Segundo Eppler (2002), o óxido de zinco (ZnO) é atacado e dissolvido pelos óxidos fundidos a velocidades razoáveis em temperaturas aproximadamente superiores a 1050°C, diminuindo a viscosidade e aumentando o poder de dissolução do fundido.

O zinco é um metal branco, de peso específico 7,1; que funde a 419°C e volatiliza a 930°C, o que facilita sua obtenção com elevada pureza.

As reservas mundiais de zinco (medidas e indicadas), em metal contido, são da ordem de 460 milhões de toneladas, destacando-se a China (com 20% dessas reservas), os Estados Unidos (19,6%), a Austrália (17,4%) e o Canadá (6,7%). As reservas brasileiras representam 1% das reservas mundiais, existindo ainda no país reservas inferidas superiores a 3,0 milhões de toneladas (DNPM, SUMÁRIO MINERAL, 2005).

Cerca de 82,9% das reservas brasileiras estão localizadas nos municípios de Vazante e Paracatu, ambos na região noroeste do estado de Minas Gerais. O minério existente nos depósitos de Vazante é oxidado, constituído de willemita e hemimorfita ou calamina, com teores de zinco variando entre 16% e 39%. O minério de Paracatu é do tipo sulfetado, esfalerita, com teores de zinco entre 5% e 5,2%. Os demais estados que possuem reservas de zinco, com suas respectivas participações e teores médios, são os seguintes: Rio Grande do Sul, com 8,7% das reservas e teor médio de 1,8%; Mato Grosso do Sul, com 2,5% e teor médio de 8,1%; Bahia, com 2,3% e teor médio de 4,6%; Paraná, com 2,6% e teor médio de

2,1% e Pará, com 1% das reservas e teor médio de 1% (DNPM, SUMÁRIO MINERAL,2005).

Na indústria de esmaltes para produtos cerâmicos é utilizado como fundente, isto é, para abaixar a temperatura de fusão da mistura.

O óxido de zinco é um fundente muito ativo em alta temperatura. Quando usado em excesso em um esmalte com baixo teor de alumina e resfriado lentamente, o zinco irá produzir cristais, como mostra a Figura 12. O zinco e a sílica proveniente do quartzo, feldspatos e/ou de outro silicato tem grande afinidade, dando origem rápida ao silicato de zinco (Zn_2SiO_4). Em seu estado natural, este ingrediente é conhecido como willemita. Aumentando a porcentagem de zinco, aumenta a quantidade de cristais. Entretanto, óxido de zinco em excesso numa fórmula de esmalte produz tanto cristal que torna o esmalte mate, ou seja, com coloração branca acetinada (Figura 12) (PIMENTA, 2007).



Figura 12: Aspecto de cristais em esmalte contendo zinco (PIMENTA, 2007)

7.9 Óxidos Alcalinos Terrosos

Óxidos de alcalinos terrosos (CaO , MgO , SrO) não devem ser utilizados em esmaltes a serem queimados a temperaturas menores que cone 1 (1093°C). Para temperaturas maiores que esta a concentração destes óxidos é determinada pelo brilho desejado. Particularmente não se recomenda o uso de magnésia (MgO) em teores maiores do que os usuais níveis de

impureza (contidas em outras matérias primas) (EPPLER, 2002). As principais fontes de CaO são os calcários e mármore, rochas comuns no território brasileiro; do MgO é a magnesita e os mármore e calcários magnesianos (dolomíticos), que são mais comuns que os calcíticos; e do SrO os minerais estroncianita (SrCO_3) e celestita (SrSO_4), minerais encontrados em associação com calcários, mármore e veios hidrotermais.

7.10 Óxido de Chumbo

Os óxidos de chumbo (PbO , Pb_3O_4 ou PbO_2 – litargita/massicoto, minio e plattenerita) constitui-se em um insumo que foi muito utilizado na composição dos esmaltes, porém na atualidade por problemas ambientais a sua utilização foi praticamente suprimida. Esse produto além de abaixar bastante o ponto de fusão empresta ao esmalte um brilho intenso. Segundo Eppler (2002) o bissilicato de chumbo pode ser utilizado como fundente em pigmentos vítreos a temperaturas tão baixas como 600°C . Os óxidos naturais são raros enormemente são produzidos a partir da galena (PbS).

O óxido de chumbo tendo em vista sua toxicidade não vem sendo mais empregado pelos colorificios brasileiros

8 CAULINS UTILIZADOS E ARGILAS CAULINÍTIAS

Os caulins utilizados foram selecionados conforme a cor de queima e diferença de proveniência para observar o comportamento nas formulações. As amostras de referências (Tabela 3) foram coletadas em empresas que produzem fritas, ou fazem formulações de esmalte (amostras Premium), enquanto que as amostras exploratórias (Tabela 4) foram selecionadas pela cor de queima e gênese.

Tabela 3: Amostras de referência:

Amostras de Referência	Amostras	Contexto Geológico
	DA 151	Caulim de Pegmatito
	DA153	Caulim de Pegmatito
	DA 154	Caulim de Granito
	DA ESM	Caulim de Pegmatito

Tabela 4: As amostras exploratórias as quais foram caracterizadas para comparação, são:

AMOSTRAS EXPLORATÓRIAS	Seleção com base em: Diferente contexto geológico Características mineralógicas e granulométricas Propriedades cerâmicas (cor de queima)	RS-47-Mariana Pimentel- Pelito da Bacia do Paraná
		RS49- Pântano Grande – Caulim de Anortosito

A Figura 13 traz argilas plásticas cauliníticas, de algumas minas ou jazidas brasileiras, que foram selecionadas segundo suas cores de queima clara.



Figura 13: Quadro contendo argilas plásticas pré-selecionadas com as respectivas cores de queima.

9 DADOS FORNECIDOS POR EMPRESAS (FORMULAÇÕES)

Além do caulim o esmalte e o engobe são resultados de uma mistura de matérias-primas já citadas (massa artificial, ou seja, resultado de uma mistura de matérias-primas). As formulações dos esmaltes e engobes foram feitas com base nas formulações fornecidas pelas indústrias de fritas e pigmentos da Região de Mogi Guaçu (SP). Segue-se abaixo algumas formulações de empresas:

Engobe

- Fita Branca: 25%-35%
- Argila Caulínica: 10%-20%
- Argila Plástica: 5%-10%
- Feldspato: 15%-20%
- Quartzo: 15%-20%
- Zirconita: 5%-10%
- Talco: 0%-5%
- TPF: 0,3%

Esmalte

- Frita Transparente: 80%-90%
- Caulim: 5%-10%
- Albita: 5%-10%
- Quartzo: 0%-5%
- CMC: 0,3%
- TPF: 0,3%

Formulação de esmalte de outra empresa de fritas e pigmentos:

- Frita: 92%
- Caulim: 8%

Outra formulação de esmalte mate da empresa na região de Americana (SP):

- Frita: 85%
- Caulim: 4%
- Zinco: 3%
- Alumina: 8%

Formulação de esmalte e corante, segundo empresa da região de Americana (SP):

- 96% de esmalte para 4% de corante
- Para cada litro de água dilui-se 8,5g de CMC.

10 RESULTADOS ANALÍTICOS

Neste trabalho foram preparados engobe e esmalte transparente, com base nas formulações existentes no mercado, fornecido por empresas do ramo.

As tabelas 5 e 6 trazem respectivamente a formulação do engobe e do esmalte transparente utilizado nos testes laboratoriais.

Tabela 5: Formulação de engobe

Engobe	Porcentagem	Massa(g)
Frita Branca	30%	90g
Caulim	20%	60g
Argila São Simão	10%	30g
Feldspato	15%	45g
Quartzo	20%	60g
Zircônia	2,5%	7,5g
Talco	2,5%	7,5g

Tabela 6: Formulação de esmalte transparente

Esmalte	Porcentagem %	Massa
Frita transparente	80%	240g
Caulim	5%	15g
Albina	10%	30g
Quartzo	4,7%	14,1
CMC	0,3%	0,9
TPF	0.85g/100ml H ₂ O	

10.1 Granulometria

Um dos parâmetros de grande importância para o entender o comportamento tecnológico de uma matéria-prima cerâmica é a distribuição granulométrica, fator que interfere na reologia das barbotinas, plasticidade da massa, resistência a verde e queimada e sinterização. A granulometria das amostras estudadas apresenta uma variação significativa associável a aspectos genéticos e evolutivos do depósito. Para ilustrar a variação granulométrica foram selecionadas algumas amostras de origens e contextos geológicos diferentes, que estão relacionadas a seguir: Na Figura 14 estão representadas as variações

encontradas nas amostras RS 47 (caulim proveniente de pelito da Bacia do Paraná) e RS 49 (proveniente de anortosito do Rio Grande do Sul); na Figura 15 da amostra DAESM (amostra de pegmatito) e; na Figura 16 das amostras DA-151 (caulim de pegmatito), DA-153 (caulim de pegmatito) e DA-154 (caulim de granito).

Dentre as amostras analisadas a que apresentou maior variação granulométrica (colóide a areia média) e comportamento nitidamente bimodal (com pico granulométrico ao redor de $2,65\mu\text{m}$ e ao redor de $222,28\mu\text{m}$), Figura 14, foi a amostra proveniente de alteração dos sedimentos da Formação Rio do Sul (RS 47), refletindo a grande variedade granulométrica dos sedimentos, onde o pico mais correspondente a granulação mais fina, representa a distribuição granulométrica dos argilominerais e o outro dos clastos representados predominantemente por quartzo.

A amostra que apresentou a menor variação e maior simetria, na distribuição granulométrica (média ao redor de $7,07\mu\text{m}$), foi a proveniente da alteração de anortosito (RS49) (Figura 14), aspecto que pode ser atribuído a natureza mineralógica e granulométrica do protólito, que é praticamente monomineralico, constituído por cerca de 90% de plagioclásio cálcico e equigranular de granulação média.

Nos histogramas referentes a protólitos pegmatíticos (Figuras 15 e 16) pode ser observada uma certa similaridade na distribuição granulométrica (amostras DAESM, 151 e 153), porém as diferenças entre elas são perceptíveis, a amostra DAESM possui granulometria média ao redor de $6,45\mu\text{m}$; a 151 é semelhante tanto na distribuição granulométrica na qual a média é de $10,16\mu\text{m}$, como na distribuição granulométrica ampla entre $0,5\mu\text{m}$ e $300\mu\text{m}$, sem formar picos, enquanto que na amostra 153 a granulação média fica ao redor de $10\mu\text{m}$, apresentando granulação nitidamente superior à das outras duas. Já a amostra 154 (Figura 16) proveniente de granito apresenta granulação bem maior (granulação média da ordem de $18,56\mu\text{m}$) que as de pegmatito e assimetria com pico deslocado para a fração de granulometria maior, enquanto as de pegmatito apresentam leve assimetria com deslocamento do pico para a granulometria menor, ou seja, a granulometria menor constitui o maior volume da amostra ao passo em que na matéria-prima proveniente do granito a fração mais grossa predomina sobre a fina.

Os gráficos integrais de granulometria podem ser observados no Anexo I.

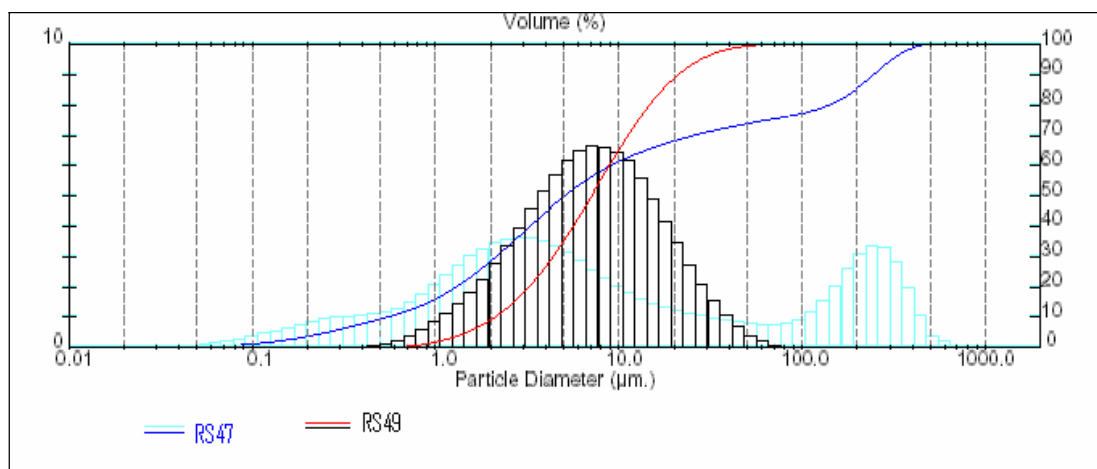


Figura 14: Gráfico de distribuição granulométrica dos caulins de pelito RS 47 e RS 49 de anortosito.

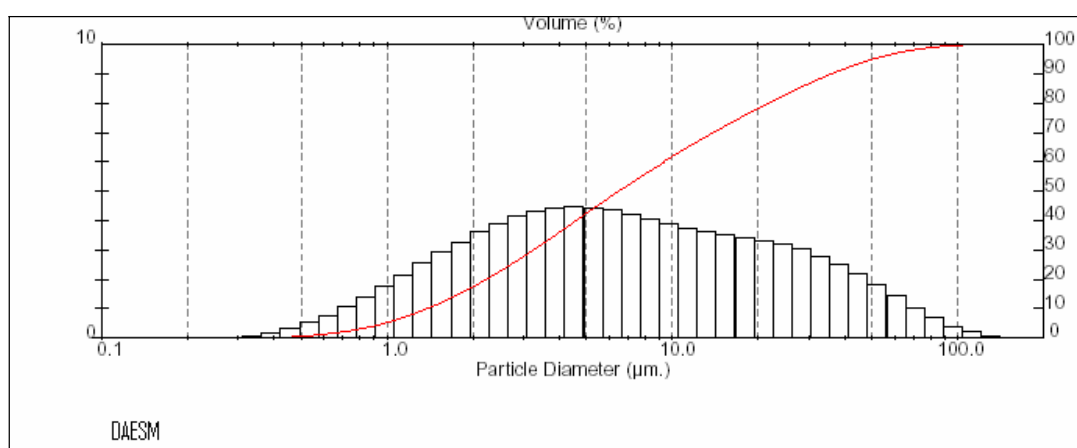


Figura 15: Gráfico de distribuição granulométrica do caulim ESM de pegmatito.

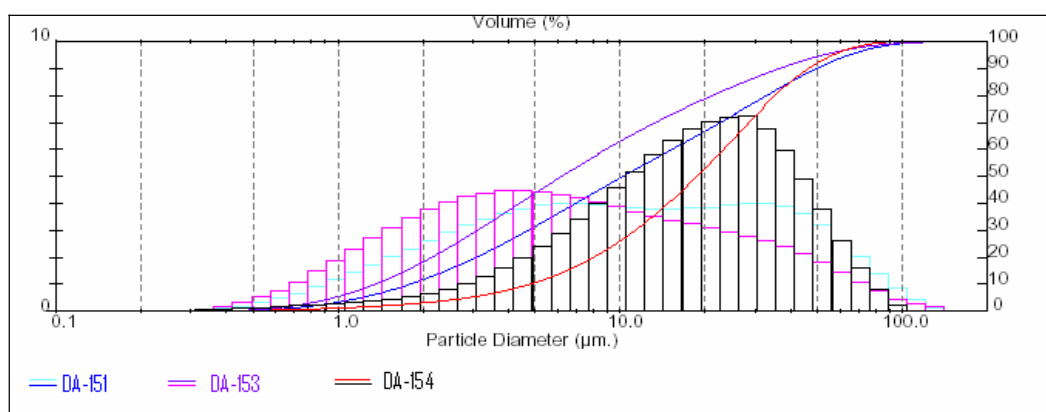


Figura 16: Gráfico de distribuição granulométrica dos caulins DA 151 de pegmatito, DA 153 de pegmatito e DA 154 de granito

10.2 Mineralogia/difratometria

A caracterização mineralógica é um aspecto fundamental para o entendimento das condições em que foi gerada a argila em foco, bem como do comportamento tecnológico desta. Devido a natureza granulométrica desse material a caracterização foi baseada essencialmente em análises de difração de raios X, com apoio da análise química (elementos maiores) por fluorescência de raios X e de microscopia óptica convencional.

10.2.1 Difratometria dos Aditivos

Foram realizadas análises de difração de raios X para algumas das matérias-primas utilizadas juntamente com o caulim, na composição de formulações de esmaltes e engobes, ou seja, albita (Figura 17), quartzo (Figura 18) e Talco (Figura 19). As difrações mostram que estes materiais podem ser considerados puros, aspecto imprescindível para obter propriedades mais uniformes nas formulações.

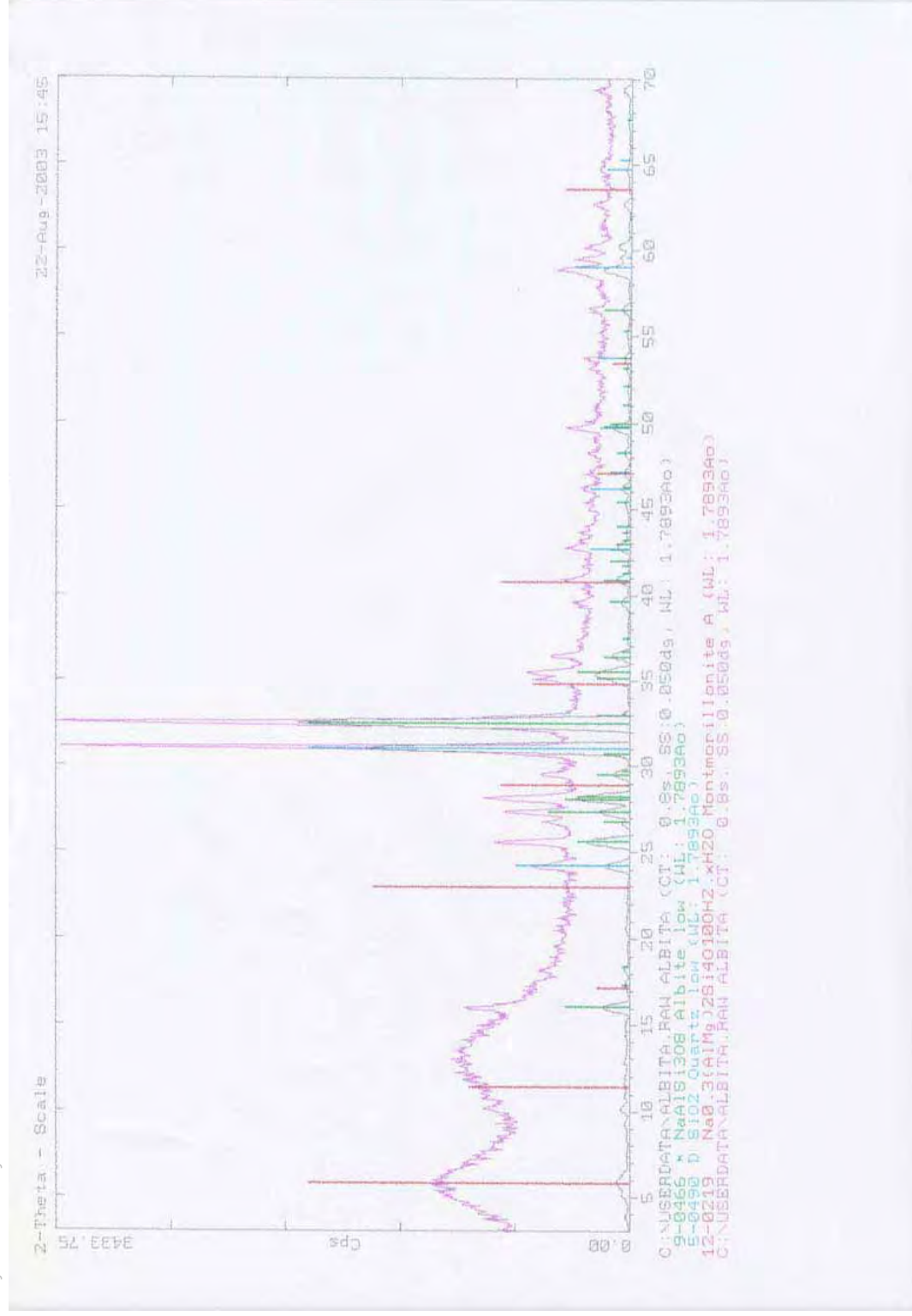


Figura 17: Difratoograma da Albite

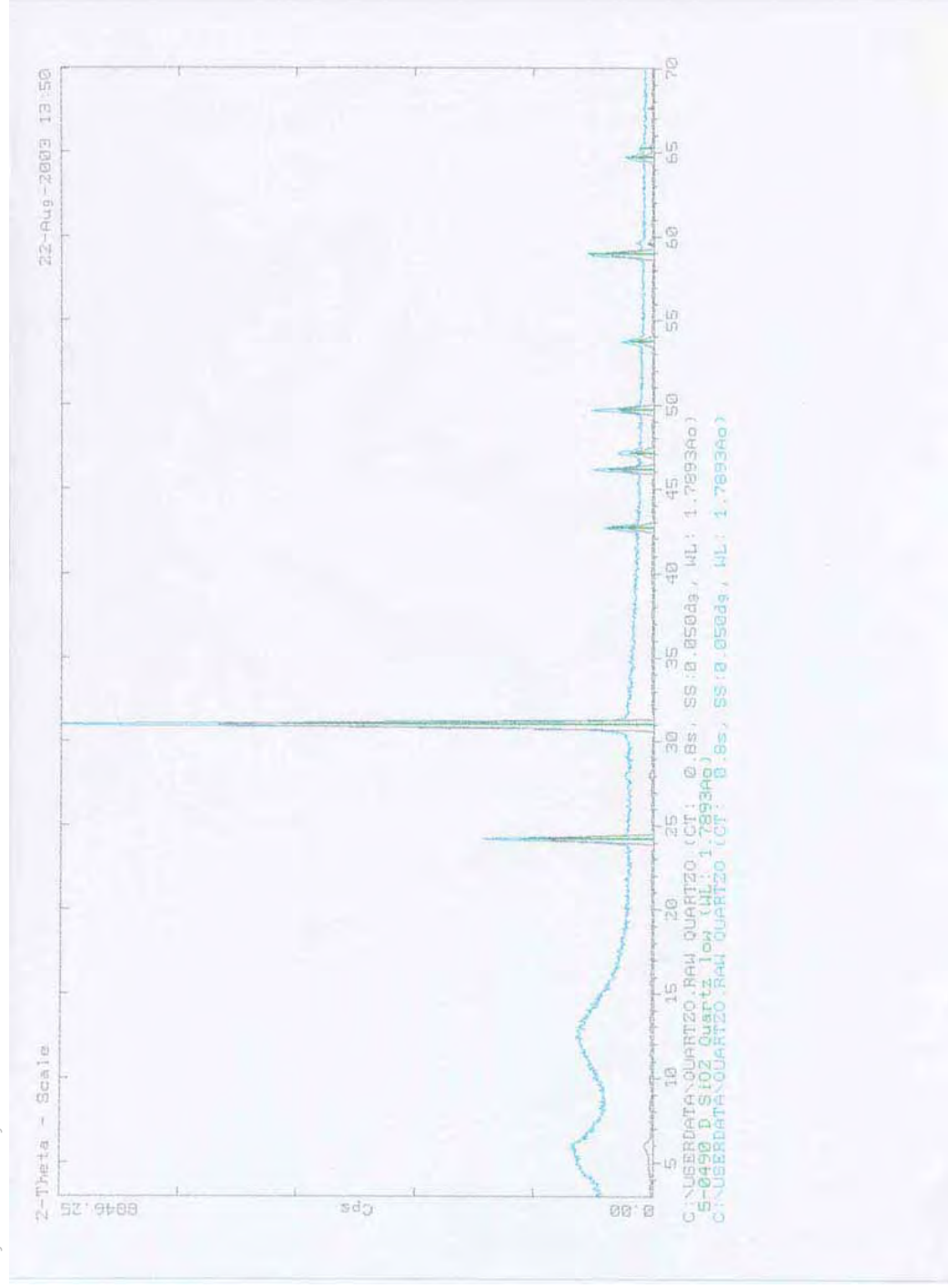


Figura 18: Difratograma do quartzo

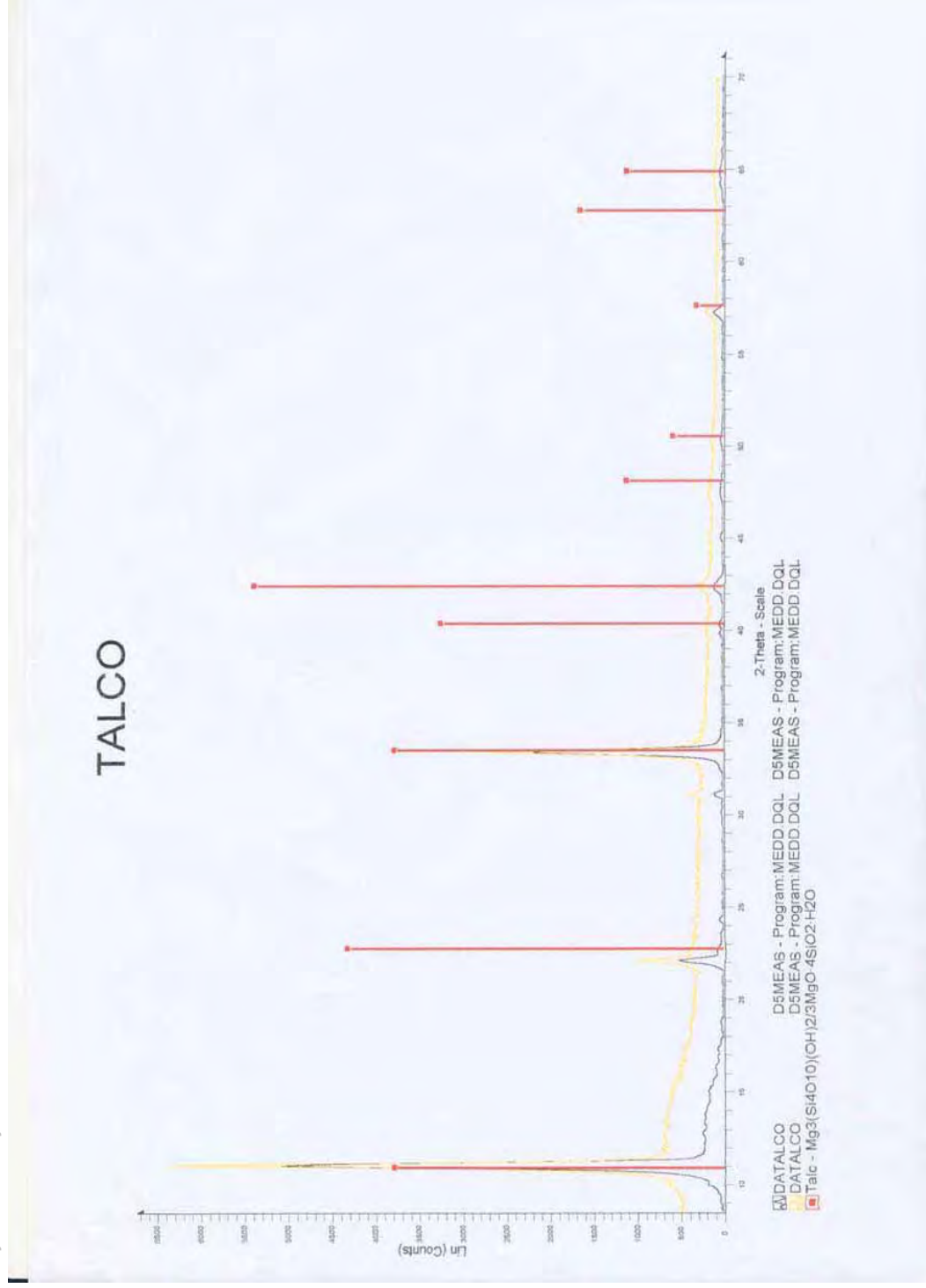


Figura 19: Difratograma do talco

10.2.2 Caulins

As Figuras 20 a 28 referem-se aos resultados das análises de difração de raios X dos diferentes caulins estudados.

Os difratogramas mostram que os caulins utilizados são relativamente puros, sendo que alguns contêm certa quantidade de muscovita/illita e em maior frequência indícios da presença de minerais do grupo da esmectita/montmorillonita e/ou interestratificados com baixa cristalinidade, em função dos picos abertos ou interferência positiva entre 2θ 4° e 8° .

Esses materiais quando queimados a 500° , por quatro horas, mostram total perda da estrutura cristalina da caulinita, gerando metacaulinita. O potássio detectado nas análises químicas e microscopia eletrônica (EDS) resulta da presença de muscovita e/ou illita e mais raramente biotita, enquanto a pequena quantidade de ferro deve provir de películas de hidróxidos de ferro, biotita ou minúsculos cristais de hematita intercrescido com o caulim, podendo também estar substituindo o alumínio na estrutura do filossilicato.

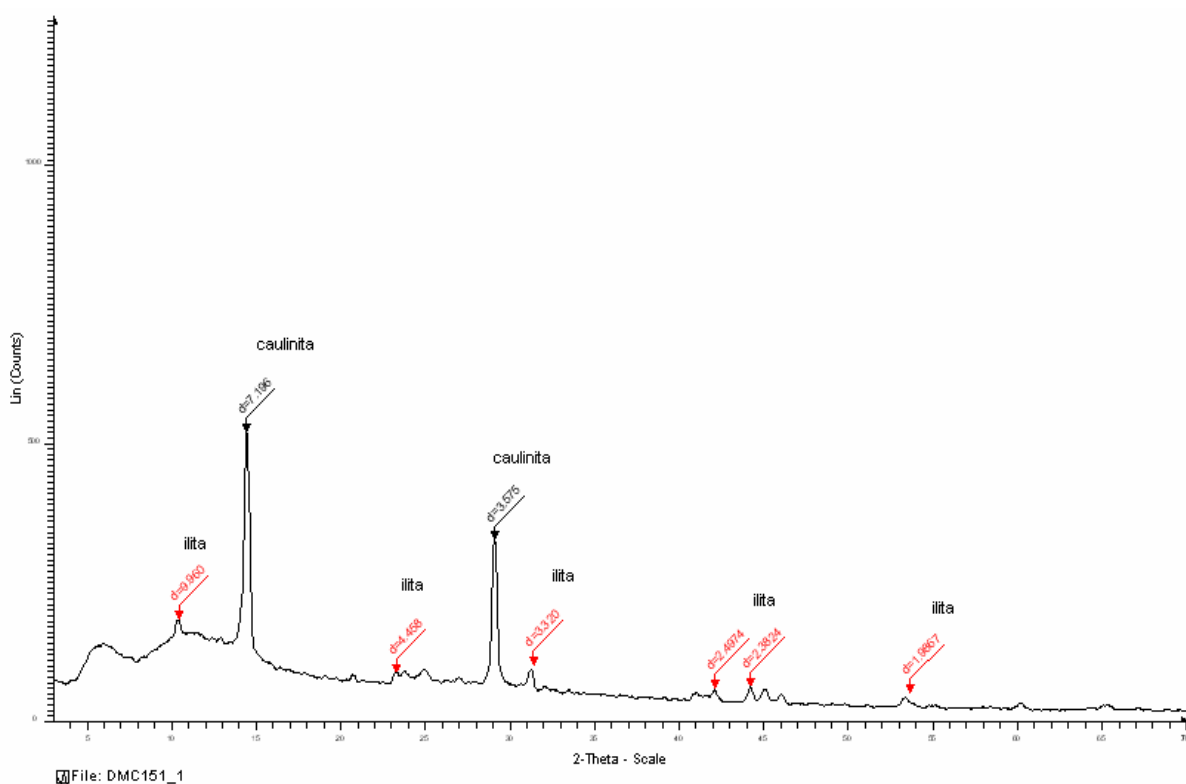


Figura 20: Difrátograma do caulim 151, no qual podem ser observados os picos de caulinita e muscovita bem formados

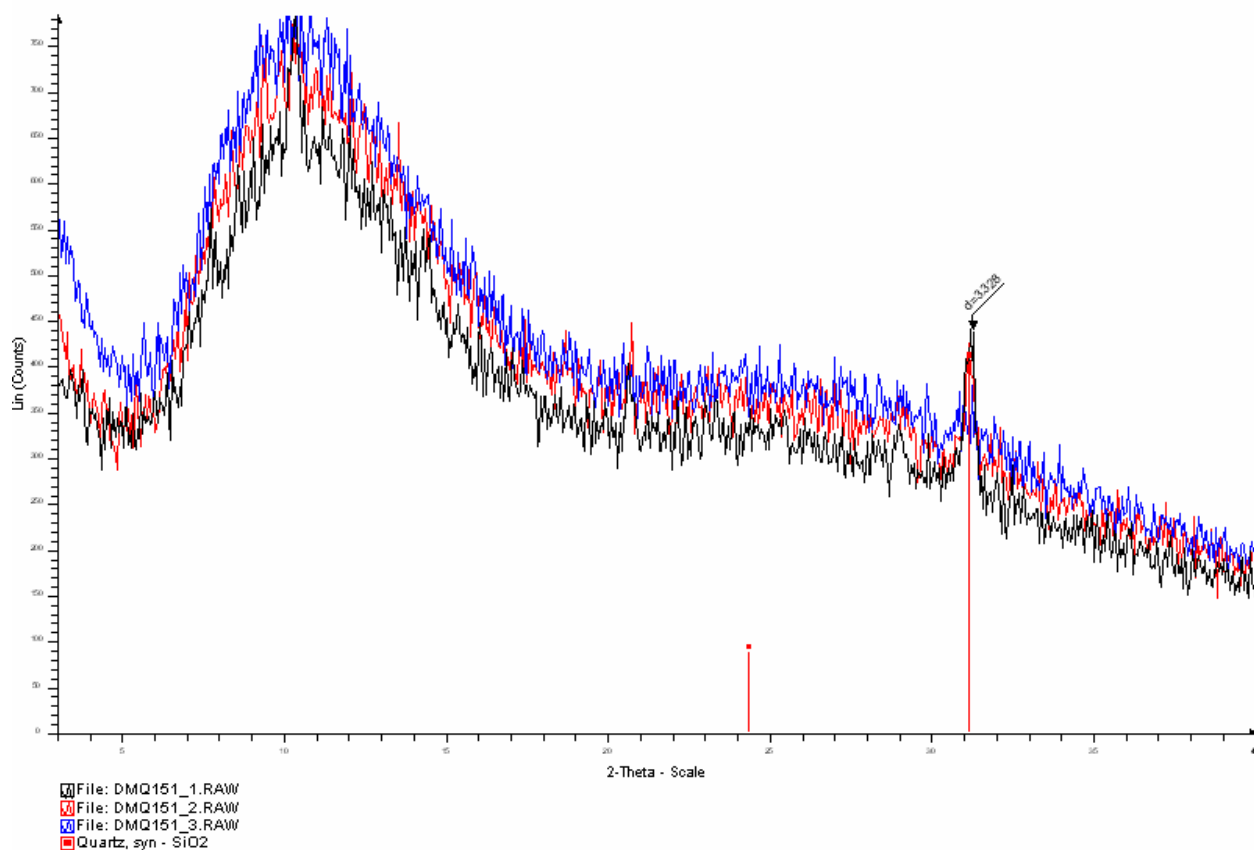


Figura 21: Difratoograma do caulim 151 queimado, mostrando perda da estrutura cristalina apresentando somente pico de quartzo.

Na Figura 21 é observado pico de quartzo no caulim separado por pipetagem nas três primeiras porções.

O difratograma do caulim 153 de proveniência de pegmatito mostra picos bem definidos de caulinita e uma desestruturação da caulinita quando queimado a 500°C (Figura 22 e 23).

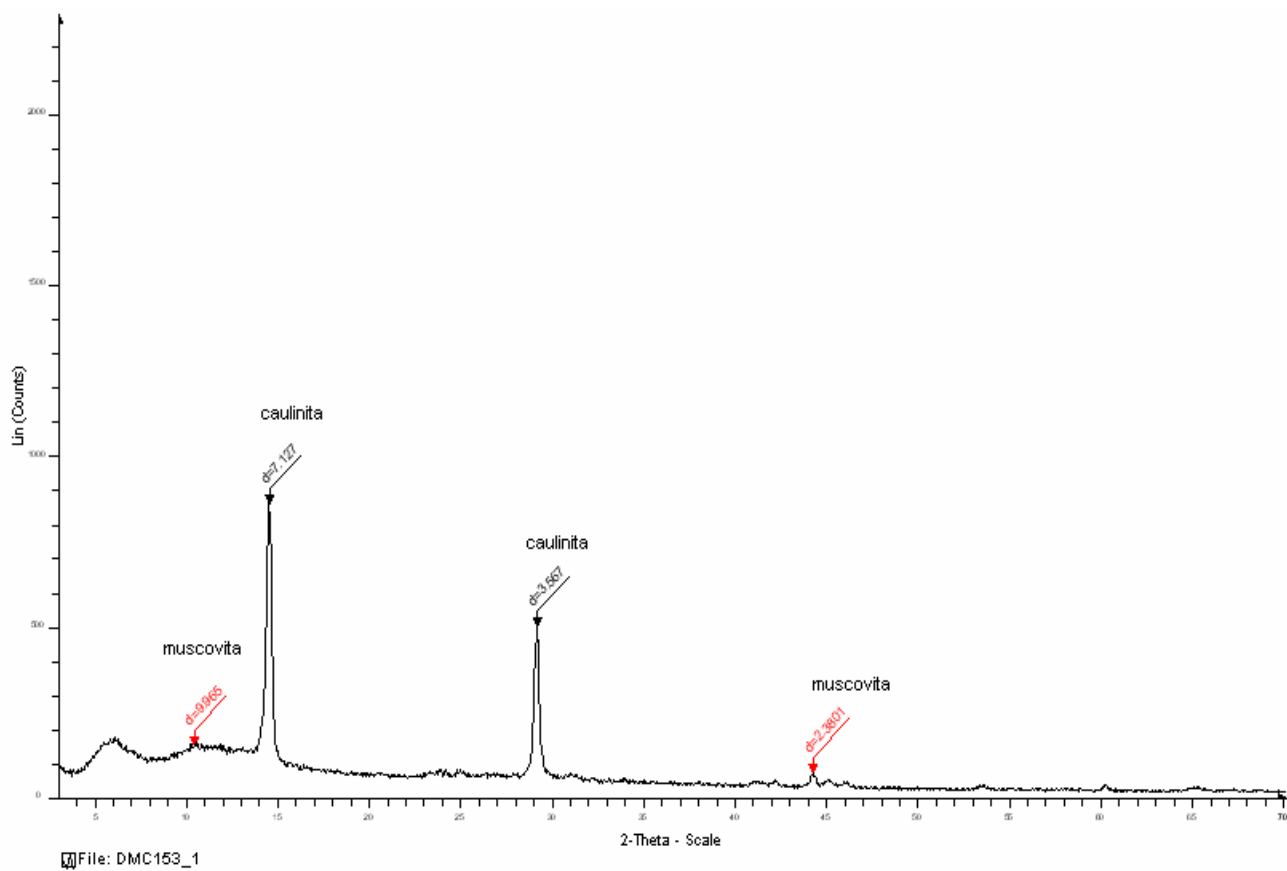


Figura 22: Difratoograma do caulim 153, Podem ser observados picos de caulinite bem formados

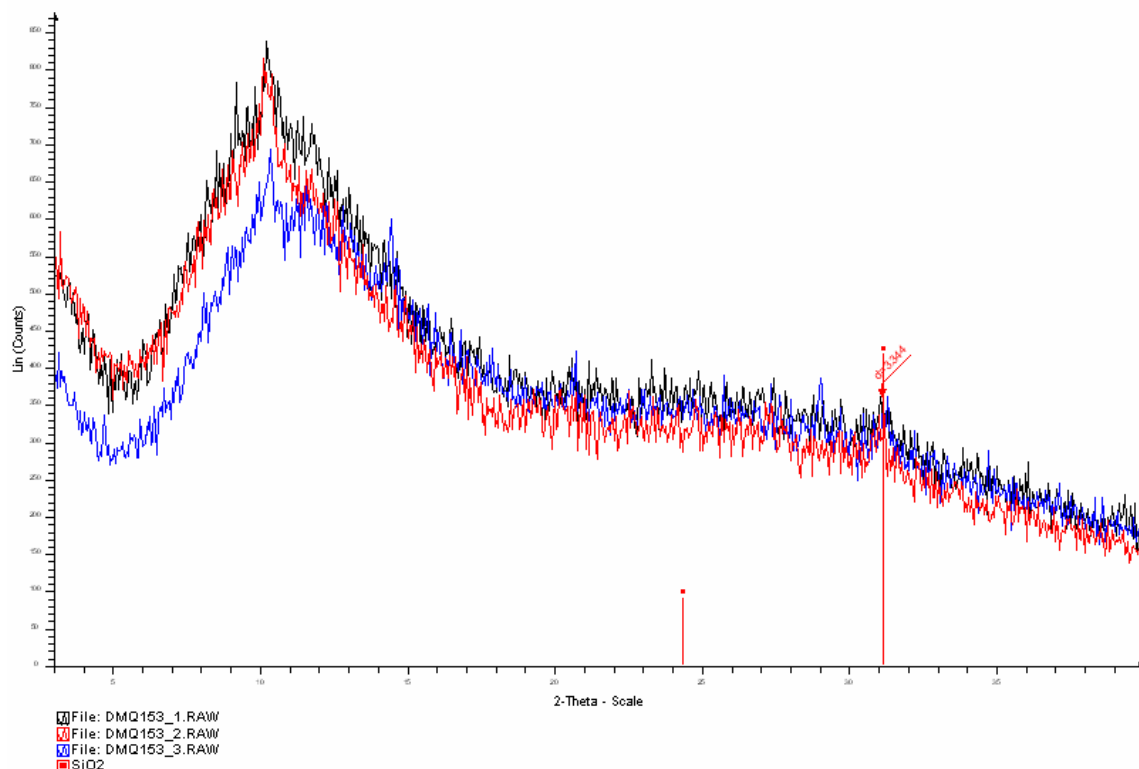


Figura 23: Difratoograma do caulim 153 queimado. Houve perda da estrutura da caulinita observa-se o pico do quartzo.

O caulim 154 (Figuras 24 e 25) mostra picos de illita ou muscovita, fato condizente com sua análise química sua maior quantidade de ferro reflete a presença de impurezas como películas de limonita/goethita, pontuações de hematita e/ou magnetita, sendo que parte deste ferro, senão a totalidade pode estar ocupando o local do alumínio na estrutura dos filossilicatos (micas, caulim, interestratificados de baixa cristalinidade, etc.), aspecto relativamente comum para caulins provenientes da alteração de granitos, a exemplo deste (Horii). Esse caulim, quando queimado a 500° C diferente dos outros por apresentar picos de illita/muscovita/sericita e quartzo.

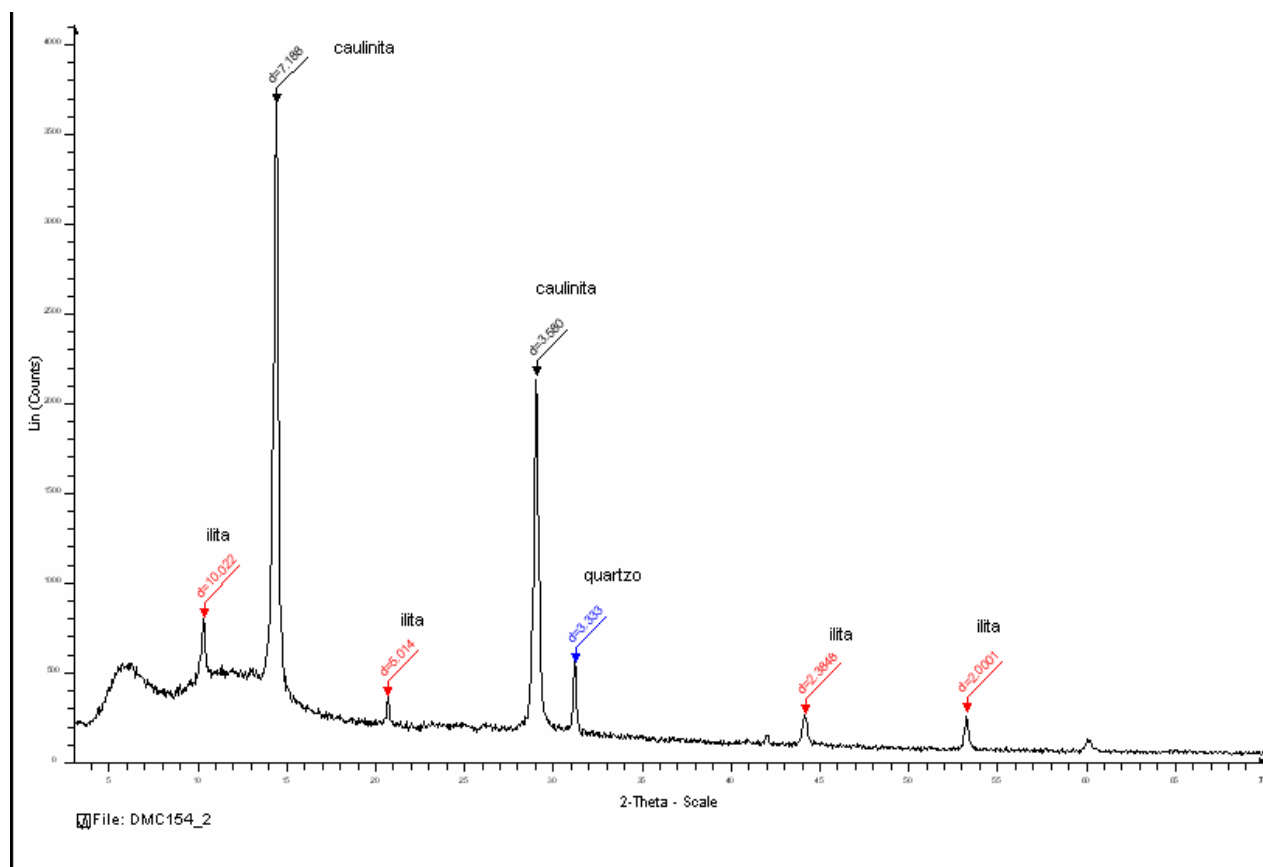


Figura 24: Difratoograma do caulim 154. Observa-se neste difratograma os picos de caulinite e illite, podendo ser de muscovita/sericita.

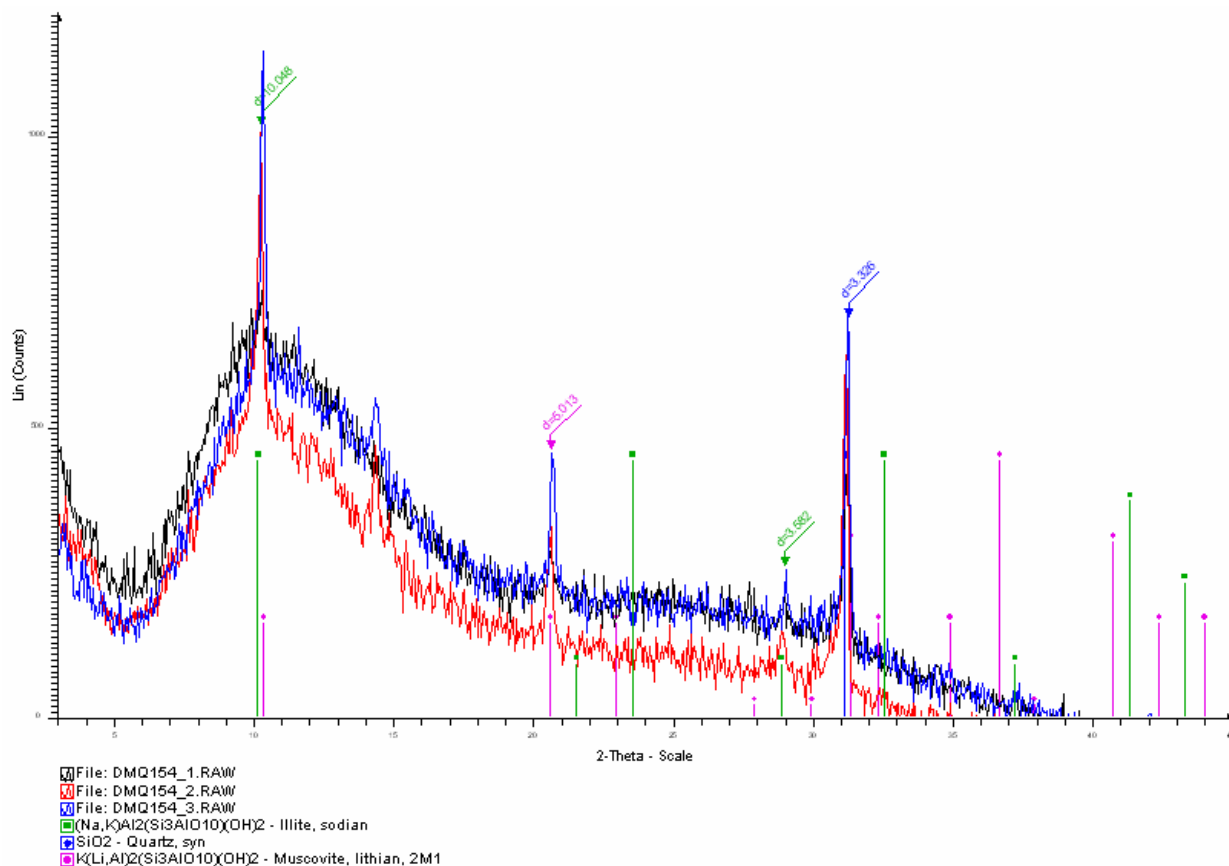


Figura 25: Difratoograma do caulim 154 queimado. Este caulim perde a estrutura cristalina mas ainda podem ser observados picos de quartzo, illita e muscovita.

O caulim ESM apresenta na formulação muscovita/illita e caulinita com picos bem definidos, e ao ser queimado a 500°C também perde a cristalinidade. Apresentando apenas resquícios de pico de quartzo (Figuras 26 e 27).

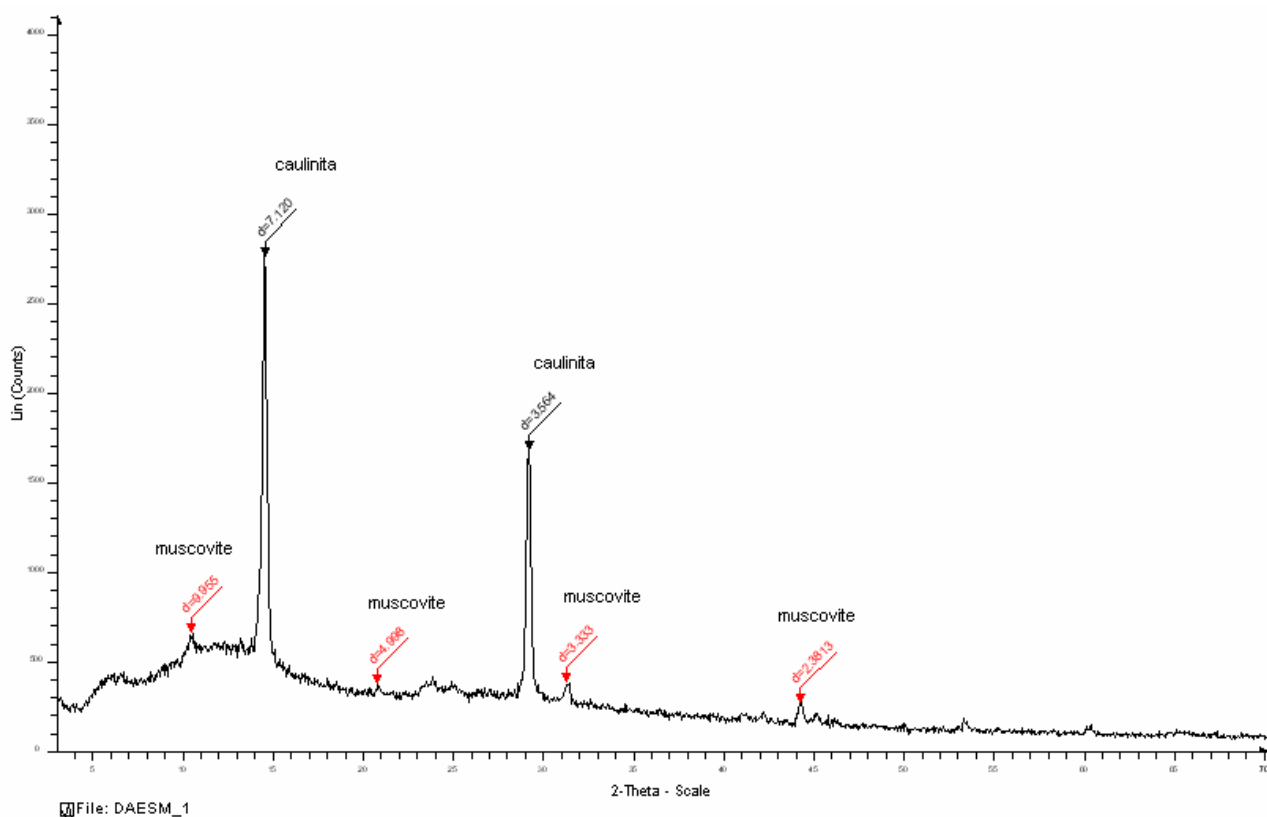


Figura 26: Difratoograma do caulim ESM. Podendo neste difratograma serem observados picos de caulinite e muscovite

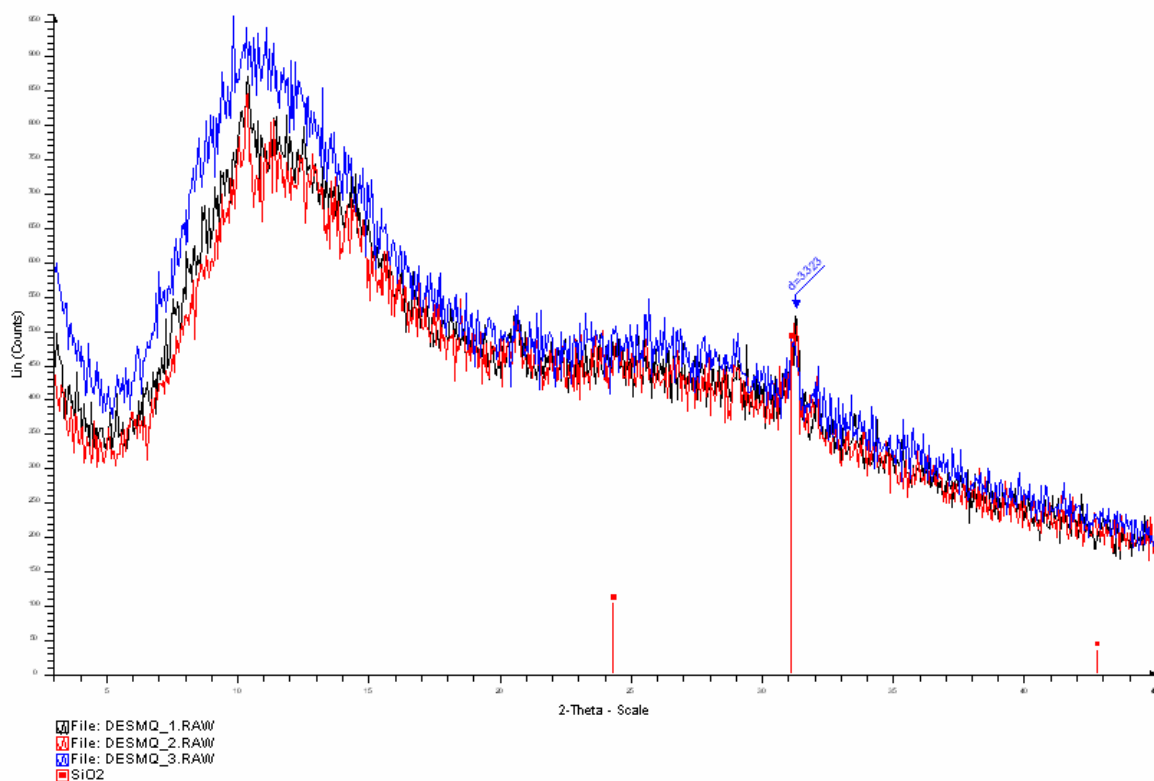


Figura 27: Difratoograma do caulim ESM queimado. Como nos demais caulins houve a perda da estrutura cristalina.

No difratograma do caulim RS 47 foram encontrados picos de quartzo, caulim e mica. Como pode ser observado no difratograma. A análise química no apêndice II mostra grande quantidade de SiO_2 no caulim 47 (Figura 28).

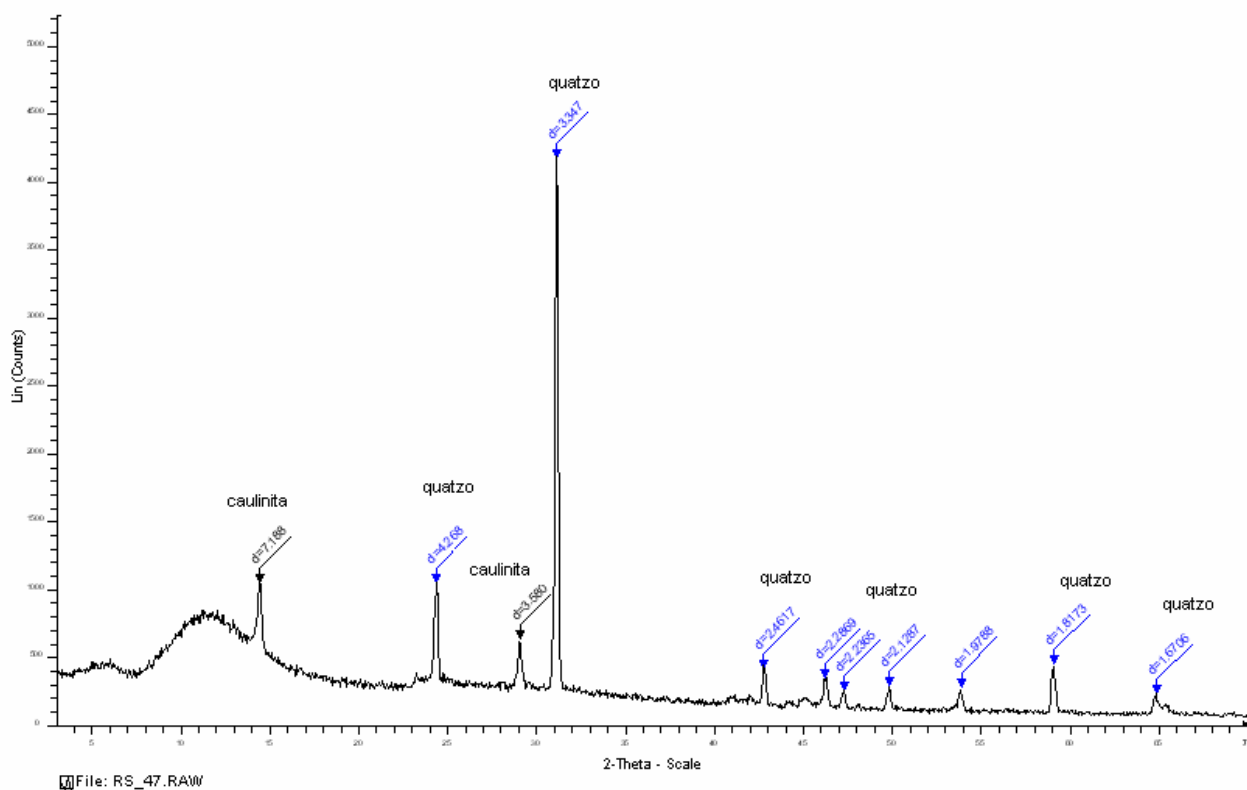


Figura 28: Difratoograma do caulim 47. Observa-se apenas a fração total do caulim RS 47, no qual foi observado Quartzo, fedspato e caulinite, além de clorita em traços.

O difratograma acima mostra que a caulinita está bem cristalizada pela grande organização dos picos do caulim.

O difratograma do caulim 49 mostrou picos de caulinite, quartzo, fedspato e argilomineral de 14^a

Nos difratogramas das amostras pipetadas observou-se pouca diferença nos difratogramas sobrepostos, existe uma diferença na parte amorfa, no início dos difratogramas ou presença de interestratificados nas primeiras porções pipetadas. A mineralogia nas partes separadas é praticamente a mesma das primeiras frações. Não foi observada a diferença de dickita e caulinite nestas separações.

10.2.3 Mineralogia por Microscopia óptica

Nas Micrografias a seguir podem ser observados grande quantidade de grãos de quartzo, refletindo a análise química (Tabela 9) que indica cerca de 80% de SiO_2 , bem como a distribuição granulométrica apresentada na Figura 14.

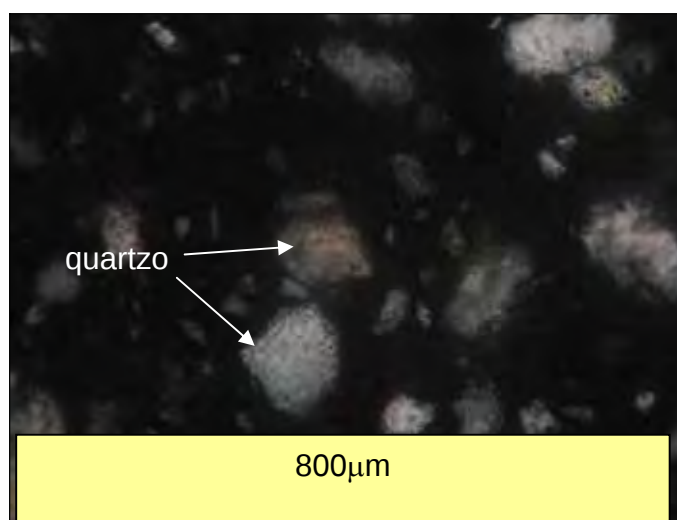


Figura 29: Grãos de quartzo observado com nicóis cruzados(caulim RS 47).



Figura 30: Grão de caulinita no centro e grãos de quartzo(caulim RS 47).

Na Figura 30 observa-se um leque de caulinita ao centro bem formado rodeado de grãos de quartzo, demonstrando a grande quantidade de quartzo do caulim 47(Mariana Pimentel proveniente de pelitos da Formação Rio do Sul). A grande quantidade de quartzo do caulim

bruto levou a amostra a um peneiramento o que não ocorreu com as fornecidas por empresas, as quais provavelmente já foram beneficiadas. As Figuras 31 e 32 mostram o mesmo caulim, os grãos de quartzo e caulinita apresenta-se até tamanho silte de granulometria.

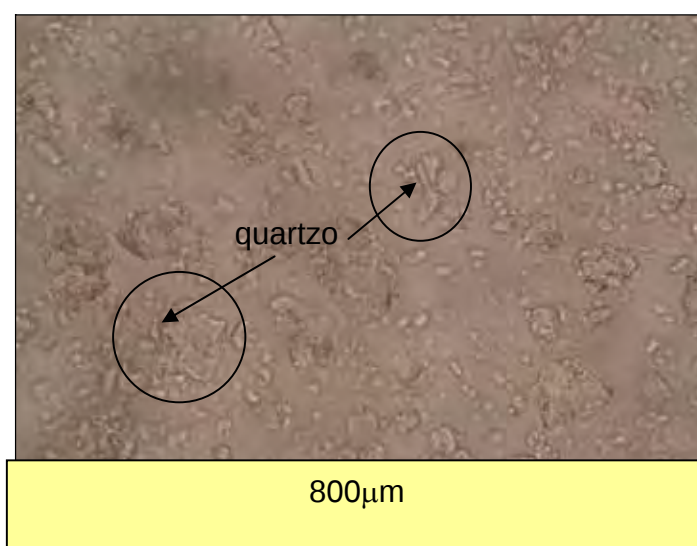


Figura 31: Grãos de quartzo na lâmina do caulim RS 47 (Mariana Pimentel-RS).

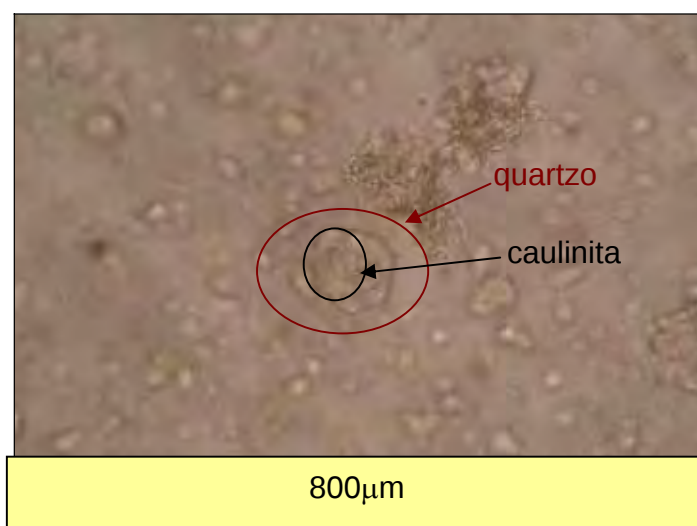


Figura 32: Grão de quartzo recoberto por grãos de caulinita (caulim RS 47).

A seguir na Figura 33 a presença de cristais de biotita mostrando impurezas de minerais ferrosos, que dá cor ao caulim Horii, além de apresentar películas ferruginosas.

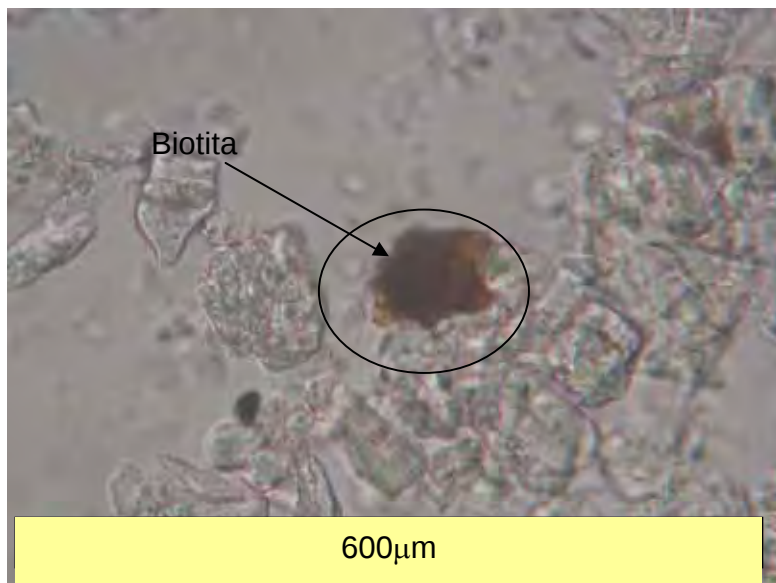


Figura 33: Caulim 154 – Horii/SP - com pequena porcentagem de biotita

Na Figura 34 podem ser observadas alteração de máficos no caulim proveniente de pegmatito o que colore o caulim sendo que este elemento(magnésio) é observado nas EDSs do caulim na microscopia de varredura.

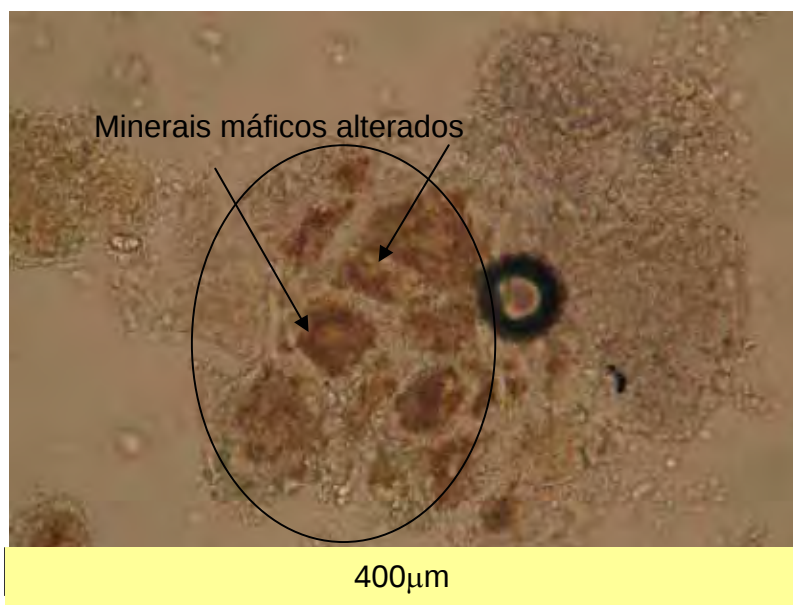


Figura 34: Alteração de mineral máfico no caulim RS 49-Pantano Grande- proveniente de anortosito.

Nas Figuras 35 e 36 seguem leques de caulinitas ,uma estrutura “*arcadeon*” de cristais bem formados na fração silte.

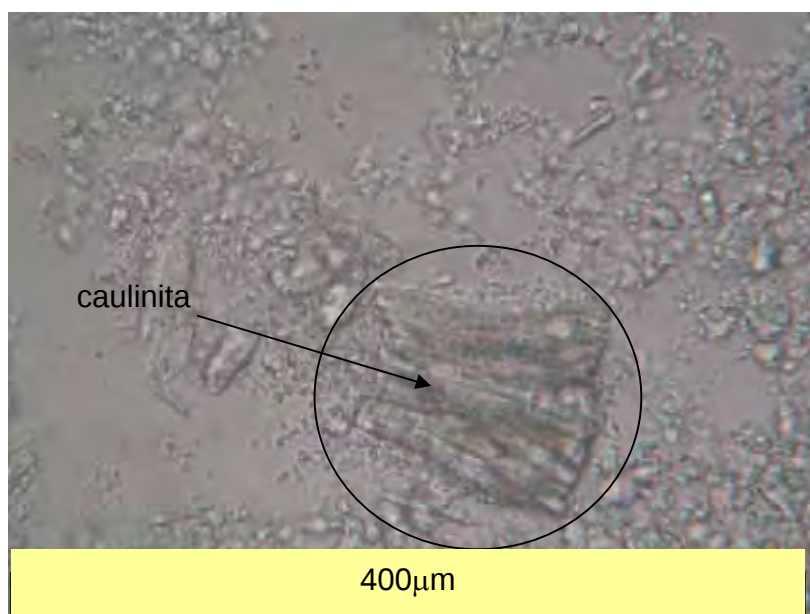


Figura 35: Folha de caulinita no caulim 151-Pegmatito/ Borborema- Seridó-Paraíba.

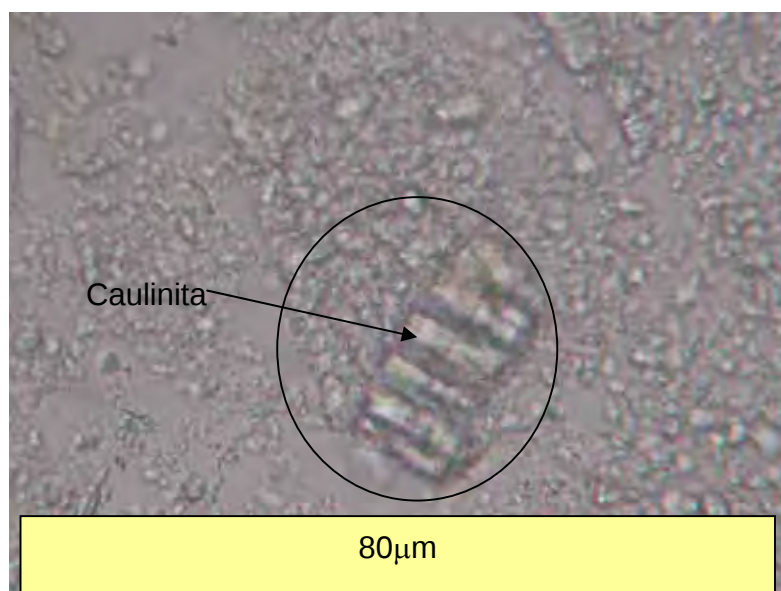


Figura 36: Folha de caulinita no caulim 153 (pegmatítico)

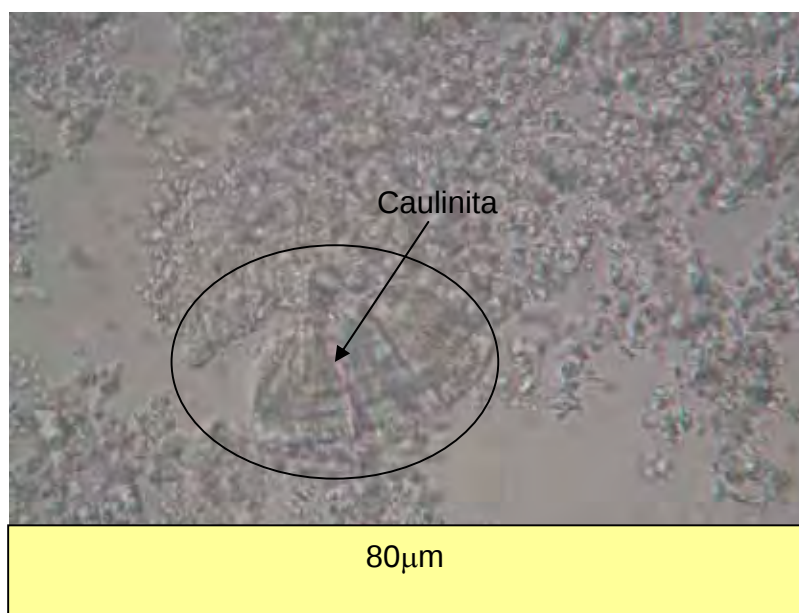


Figura 37: Folha de caulinita no caulim ESM (pegmatítico)

Na Figura 38 presença de muscovitas refletindo a análise química e de microscopia eletrônica de varredura, enriquecendo o caulim de potássio.

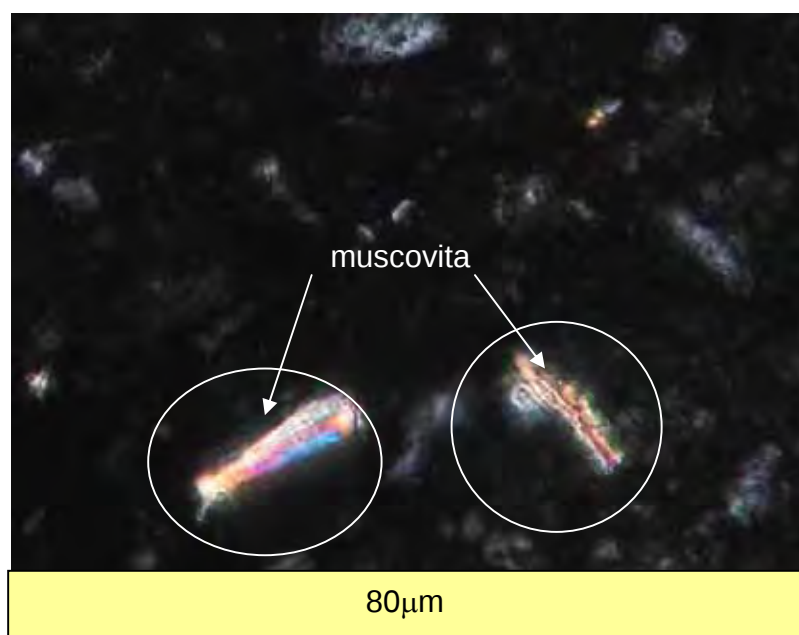


Figura 38: Muscovitas ocorrendo no caulim ESM.

10.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Nas análises de microscopia de varredura praticamente foram detectadas caulinitas, como pode ser observado nos gráficos a composição de elementos é praticamente silício e alumínio; sendo que em alguns casos foi detectada a presença do elemento potássio que pode ser proveniente de muscovita/sericita/illita.

A mostra RS 47 apresenta grande quantidade de silício concordando com sua análise química tendo por volta de 80% de óxido de silício, mostrando grande quantidade de quartzo, como também pôde ser visto na microscopia óptica.

O caulim RS 49 (Figuras 39, 40, 41 e 42) apresentou Mg que pode ser proveniente da alteração da rocha fonte que possuía diopsído (clinopiroxênio) ou opacos e/ou pseudomorfos de minerais máficos que continham ferro que são observados em lâminas em microscopia óptica com microscópio petrográfico. O potássio pode ser proveniente de muscovita/illita/sericita.

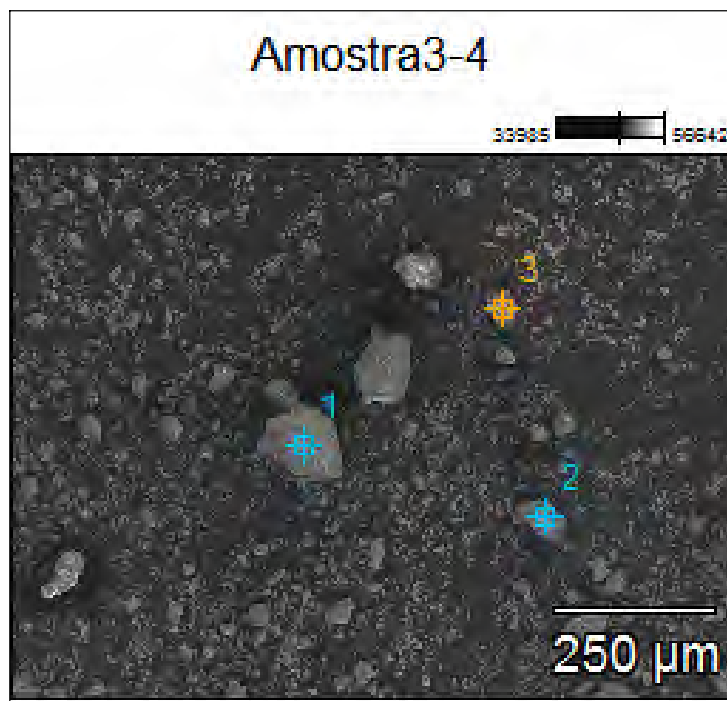


Figura 39: MEV do caulim RS 49 do anortosito Capivarita, seleção de alguns pontos para observar composição

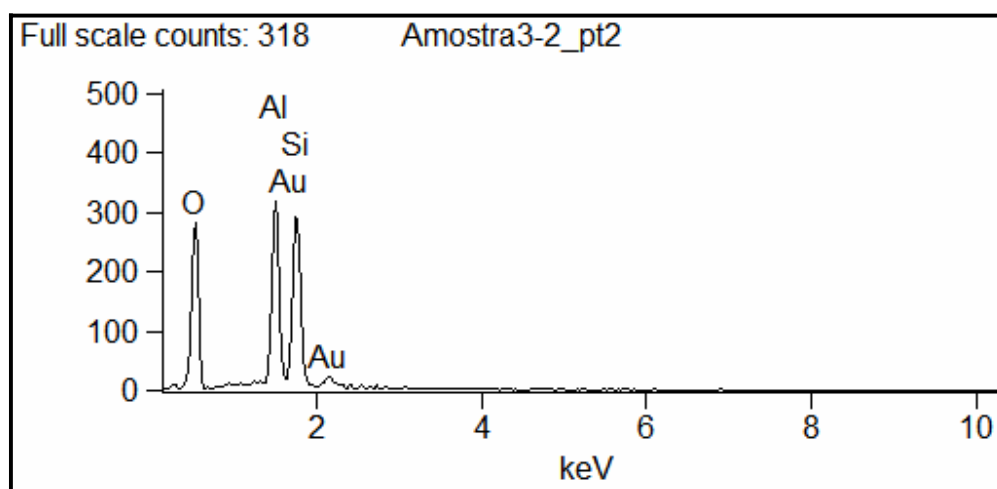


Figura 40: Elementos do grão do caulim RS 49- Ponto 2.

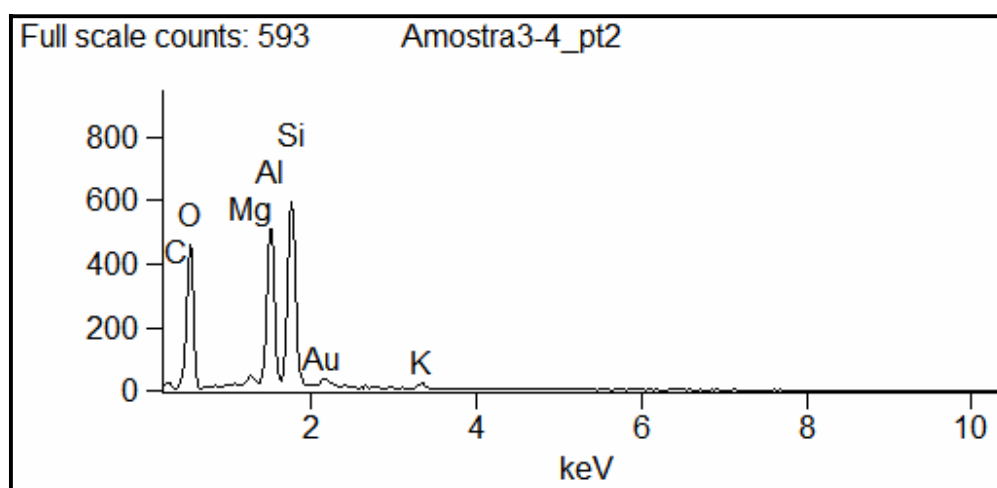


Figura 41: Elementos do grão do caulim RS 49.

A EDS acima mostra composição de alumínio e silício provenientes de caulinita, além de potássio proveniente de mica muscovita/illita/sericita e a presença de magnésio dos máficos alterados observados em microscopia óptica.

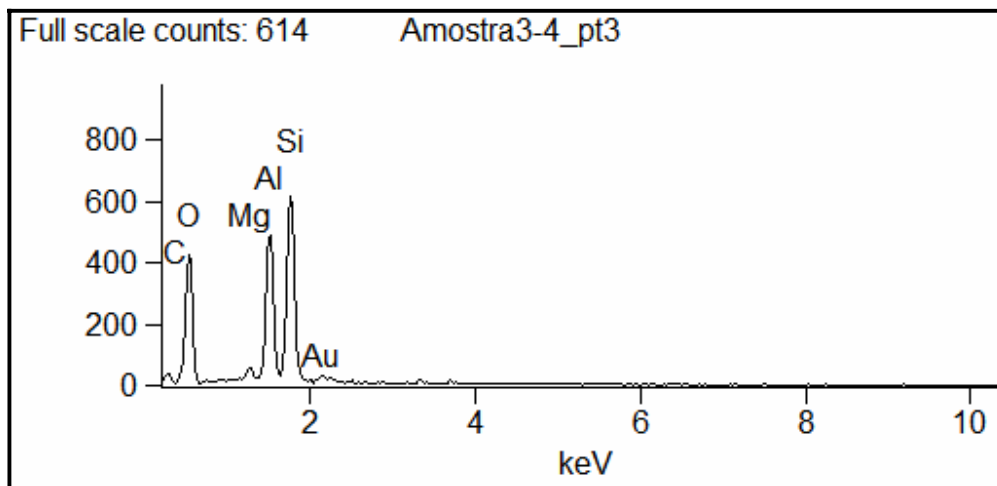


Figura 42: Elementos do grão do caulim RS 49 - Ponto 3

A estrutura da caulinita, na Figura 43, muito bem cristalizada na forma de “*arcadeon*” apresenta grãos na fração silte.

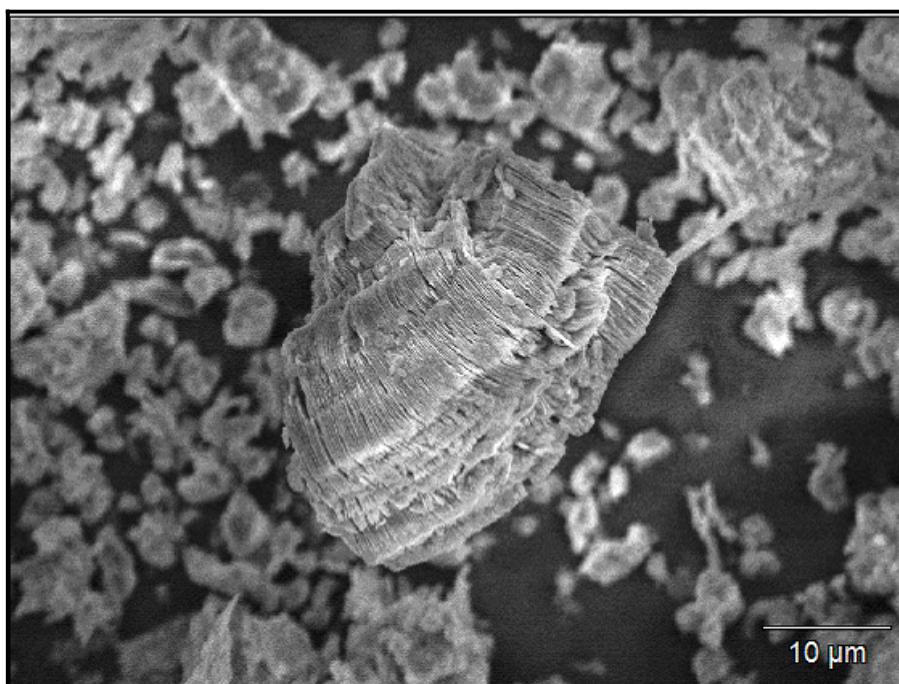


Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do caulim 151- Folhas de caulintas- caulim de pegmatito. Província Borborema-Seridó.

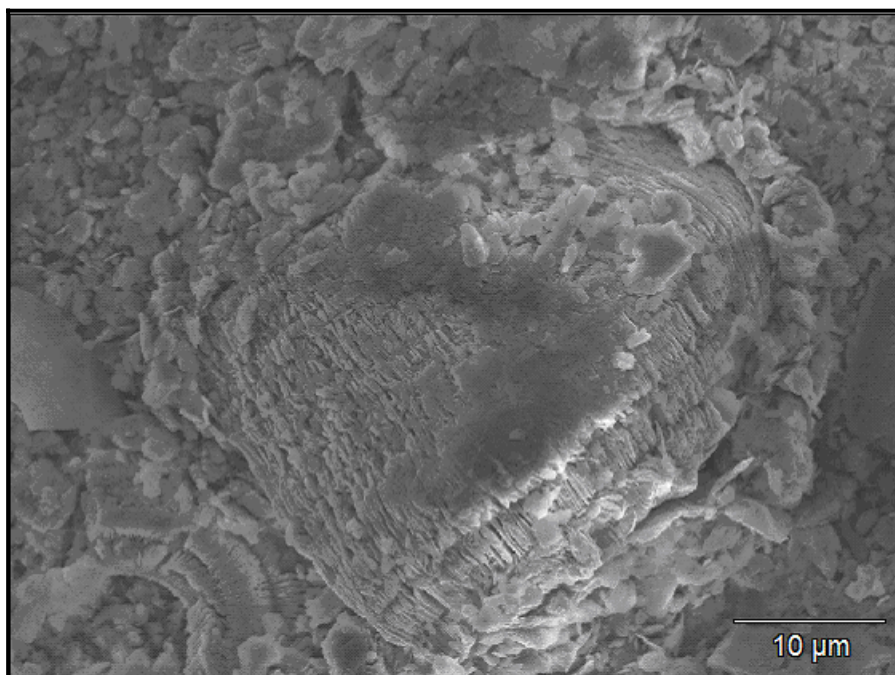


Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura do caulim 153-caulim de pegmatito.

10.3 Viscosidade/Curva de defloculação

O engobe bem como o esmalte são aplicados na forma de barbotina, daí a necessidade de uma perfeita caracterização reológica dos caulins ou argilas utilizadas na composição. Como já foi colocado anteriormente, neste trabalho não foi realizada uma caracterização completa da reologia, apenas foram confeccionadas as curvas de defloculação apresentadas nas Figuras abaixo (Figuras 45 a 56).

As curvas de Defloculação dos engobes foram obtidas com TPF 0,85%. A % de sólidos utilizada em engobes foi de 50% e nos esmaltes de 54,55% de sólidos moídos com água e passados em peneira de # 200(ABNT). A massa de sólidos para engobes foi de 300g para 300ml de água e de esmalte de 300g para 250ml de água. A concentração de defloculante foi de 0,85g para 100 ml de água, as gotas com valor por volta de 0,01ml. Esta quantidade foi escolhida para ter uma melhoria no sistema de retirada do material do moinho.

A seguir estão ilustrados os gráficos da curva de defloculação dos engobes, utilizando formulação da Tabela 5 (engobes) e Tabela 6(esmaltes):

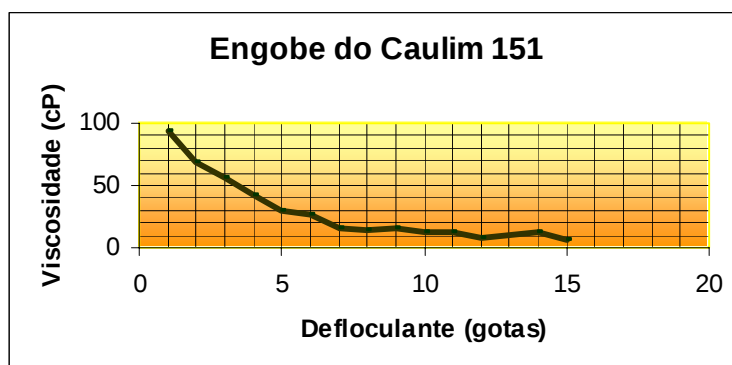


Figura 45: Curva de deflocação do caulim 151.

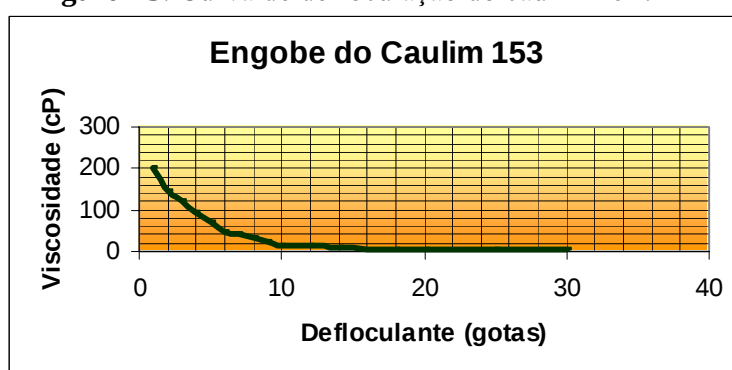


Figura 46: Curva de deflocação do caulim 153.

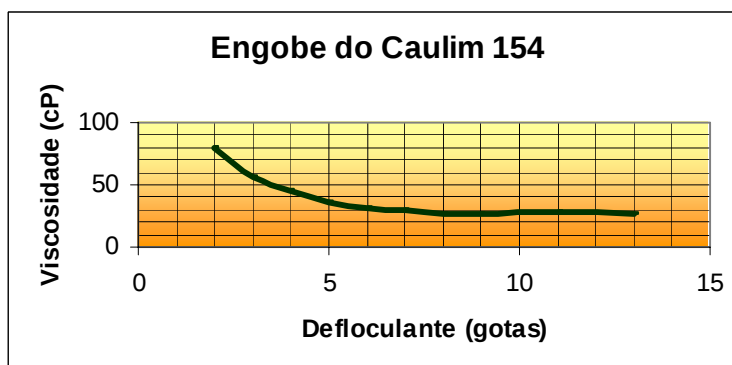


Figura 47: Curva de deflocação do caulim 154.

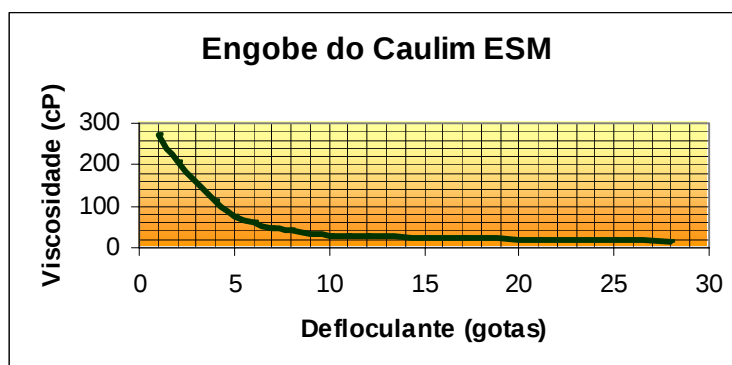


Figura 48: Curva de defloculação do caulim ESM.

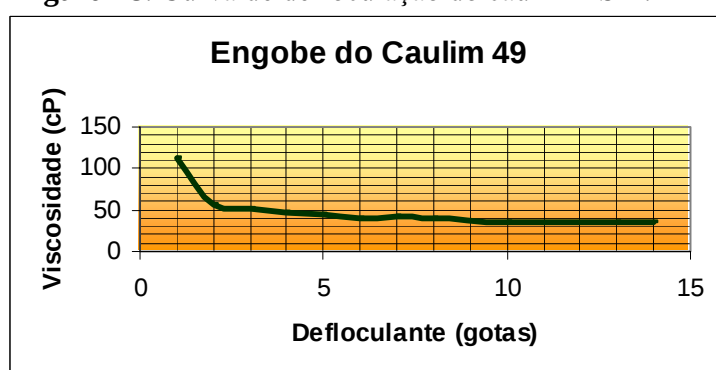


Figura 49: Curva de defloculação do caulim 49.

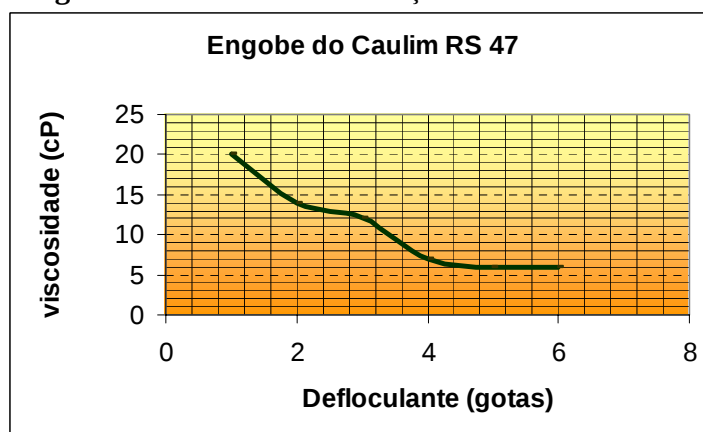


Figura 50: Curva de defloculação do engobe com o caulim RS 47.

Como foi observado nos gráficos anteriores os caulins 151 e 154 atingem uma assintótica na curva de defloculação com 5 gotas de defloculante, assim como o caulim ESM, enquanto o caulim 49 atinge uma assintótica com menos de 3 gotas de defloculante. O caulim 153 atinge esta assintótica com 10 gotas de defloculante. Assim o caulim 49 de anortosito é mais fácil de deflocular enquanto que o caulim 153 de pegmatito mais difícil de deflocular.

A seguir seguem as curvas (Figuras 51 a 56) de viscosidade dos esmaltes. Os esmaltes apresentam comportamento de diminuição da viscosidade conforme se aumenta o defloculante. Quando atinge um valor crítico a viscosidade aumenta, mas em alguns casos volta a cair novamente e não atingem uma assintótica como nos engobes. Isto pode ocorrer por desequilíbrio de cargas sendo que os esmaltes são formulados com grande quantidade de fritas (que contem grande quantidade de sódio).

A seguir seguem as curvas de defloculação dos esmaltes elaborados com os diferentes caulins .

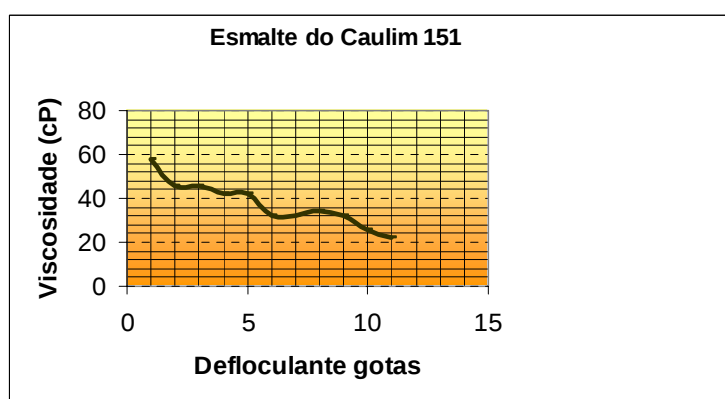


Figura 51: Curva defloculação do esmalte 151

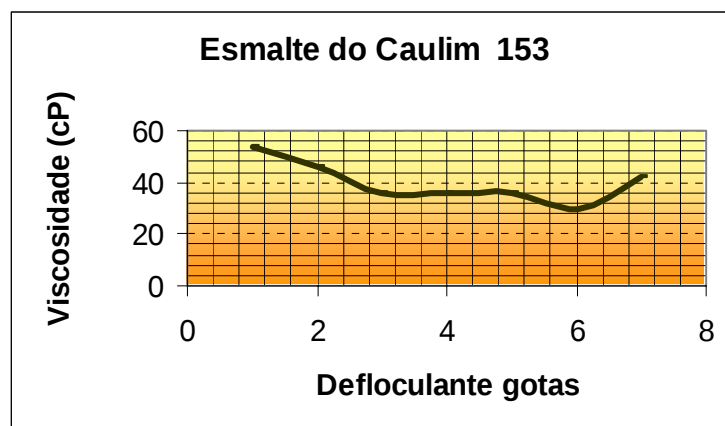


Figura 52: Curva de defloculação do esmalte 153

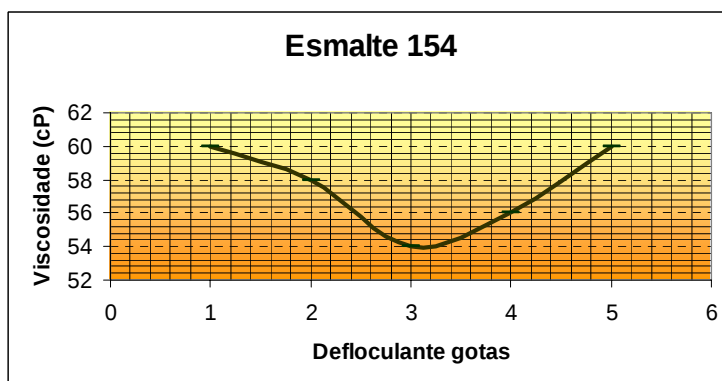


Figura 53: Curva de deflocuação do esmalte 154

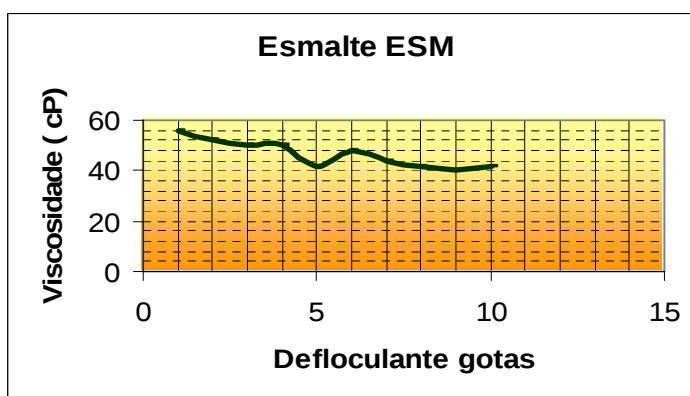


Figura 54: Curva de defloculação do esmalte ESM

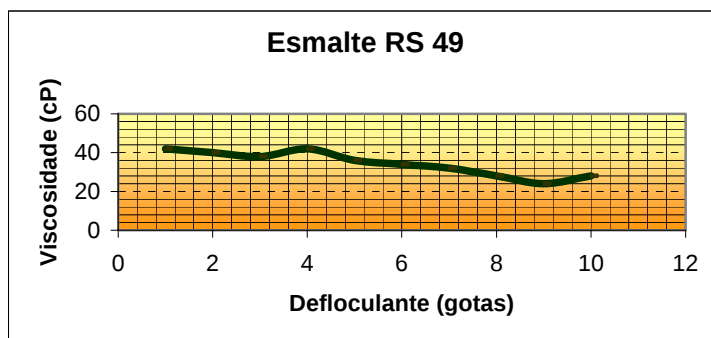


Figura 55: Curva de defloculação do esmalte RS 49

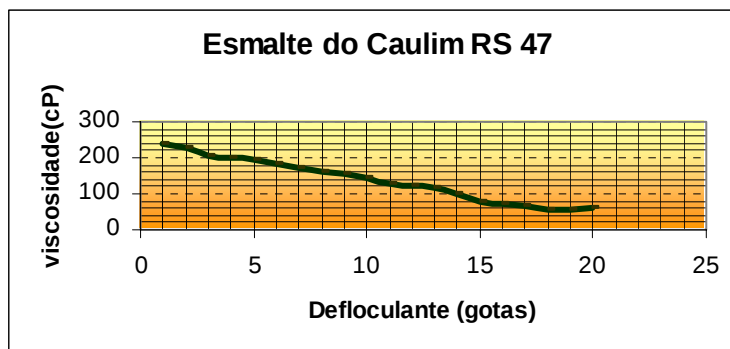


Figura 56:. Curva de defloculação do esmalte RS 47

Segundo Gomes et al. (2005), em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos em meio líquido, as forças de Van der Waals atuam no sentido de desestabilização do sistema de suspensão, pela formação de aglomerados. Com o objetivo de eliminar este fator, utilizam-se os defloculantes, que visa neutralizar a reatividade entre as partículas. Nos gráficos acima se observa a oscilação da viscosidade. A viscosidade sobe porque formam-se aglomerados com o excesso de defloculante o que reduz a carga das partículas em suspensão. O comportamento é diferenciado porque também depende da área superficial das partículas em contato com a água da suspensão. Pode voltar a aumentar por efeito de mudança de carga das partículas

10.4 Fusibilidade

Segue abaixo o ensaio de fusibilidade, feito com pastilhas dos esmaltes (Figura 57). Os esmaltes com fritas sem zinco entraram em total fusão, enquanto os com zinco formaram um fundido esbranquiçado, que contém microcristais de silicato de zinco, e apresenta viscosidade maior não escorrendo na placa. A Figura 12 mostra o aspecto de cristais em esmalte contendo zinco(PIMENTA, 2007). Como pode ser observada na análise química das fritas(tabela 13 no apêndice II), as sem zinco contém maior quantidade de sódio, o que influi na fusibilidade abaixando o ponto de fusão.



Figura 57: Pastilhas fundidas de esmaltes cerâmicas queimadas a 1050°C com 3 horas de patamar observam-se a diferença de fusibilidade das pastilhas de fritas.

10.5 Colorimetria



Figura 58: Corpos de prova de caulim (70%)+ albita (30%) queimados a 1150°C. Observa-se a diferença já na queima a 1150°C dos diferentes tipos de caulins

Na tabela a seguir pode-se observar a alvura dos caulins quanto maior a constante L^* mais alvo o caulim. O caulim ESM proveniente de pegmatito é o mais alvo, seguido do 153 e

151. Os demais seguem respectivamente a alvura RS 47 (Mariana Pimentel de pelito da Formação Rio do Sul), 154 (Granito) e RS 49 (anortosito Capivarita).

Tabela 7: Resultados do ensaio de colorimetria

Colorimetria				
151	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	94,38	0,8	4,01
	2	94,4	0,8	4,12
	Média	94,39	0,8	4,07
153	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	95,04	0,68	4,42
	2	93,72	0,69	4,52
	Média	94,38	0,69	4,47
154	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	90,23	1,53	5,1
	2	90,25	1,53	5,18
	Média	90,24	1,53	5,14
ESM	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	94,78	0,5	4,08
	2	94,89	0,48	4,21
	Média	94,83	0,49	4,15
RS 47	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	92,29	1,15	5,32
	2	91,15	1,07	5,28
	Média	91,72	1,11	5,3
RS49	corpos de prova	L*	a*	b*
	1	89,88	1,37	8,35
	2	89,5	1,34	8,46
	Média	89,69	1,36	8,4

A seguir segue uma comparação da amostra mais branca para a de menor alvura.

Tabela 8: Comparação da amostra caulim de mais alvura e os outros caulins.

Diferença das coordenadas de cor				
Amostras	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
ESM-151	-0,45	0,31	-0,08	0,5
ESM-153	-0,46	0,2	0,33	0,6
ESM-154	-4,6	1,04	1	4,8
ESM-RS47	-3,12	0,62	1,16	3,4
ESM-RS49	-5,15	0,87	4,26	6,7

10.6 Análise Química

Tabela 9: Análise química dos caulins

amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Soma
DMC-151	47,81	0,00	37,00	0,36	0,01	0,21	0,04	0,39	1,11	0,16	12,92	100,01
DMC-153	47,50	0,01	37,23	0,47	0,01	0,17	0,06	0,21	0,76	0,12	13,47	100,00
DMC-154	46,51	0,08	37,62	1,07	0,03	0,24	0,02	0,20	1,24	0,06	12,95	100,01
D ESM	47,34	0,02	37,51	0,48	0,01	0,20	0,05	0,29	0,76	0,07	13,27	100,01
RS-47	80,37	0,57	13,6	0,17	0,01	0,03	0,03	0,06	0,22	0,04	4,94	100,04
RS-49	50,33	0,11	32,96	0,72	0,01	1,46	0,51	0,07	1,31	0	12,56	100,03

Observando a análise química juntamente com a óptica visualiza-se a diferença dos caulins quanto, por exemplo, quantidade de ferro sendo maior no caulim RS 49, que como pode ser observado também na óptica possui minerais máficos alterando para óxido de ferro e visualmente o caulim 154 já tem coloração rosada. A grande quantidade de sílica é observada no caulim RS 47, também pode ser visualizada esta sílica na microscopia óptica e na Microscopia eletrônica de varredura, com grandes picos de SiO₂.

11 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os caulins de diferentes origens geológicas mostram grandes diferenças quanto a distribuição granulométrica, bem como diferenças na mineralogia e proporção mineralógica, refletindo nas propriedades tecnológicas dos mesmos.

O caulim gerado por alteração de anortosito apresenta uma distribuição granulométrica “mais normal”, em função da natureza da rocha, que não contém quartzo e é composto basicamente por plagioclásio cálcico (labradorita), aspecto que possibilita a geração de cristais de caulinita similares, com distribuição granulométrica mais estreita, ficando as impurezas em função dos minerais máficos presentes e de particularidades da evolução intempérica.

Caulins de origem sedimentares como os de Mariana Pimentel (RS47) apresentam grande variação na granulometria e mostram grande quantidade de quartzo, refletindo na quantidade elevada de sílica da análise química, pois sedimentos depositados em bacias, a exemplo da do Paraná, resultam da alteração de diversas rochas, não sendo monominerálicas, contendo muscovita, quartzo, feldspato e argilominerais, a exemplo da caulinita que, normalmente, provém de várias fontes de evoluções intempéricas diferentes, além de existir a possibilidade de formação desta fase mineral durante a diagênese, bem como durante o intemperismo superimposto.

Os caulins de pegmatito apresentam distribuição com certa uniformidade indo de 1 a 100µm, em função de particularidades texturais, mineralógica e evolução do processo de alteração. O caulim de granito apresenta concentração e uma curva normal, com elevada concentração entre 10 e 100µm. Estes caulins numerados de 151, 153, 154 e ESM já são utilizados em formulações pelas empresas com bons resultados .

O caulim 47 passou por uma etapa de peneiramento em malha 200 (abertura 75µm) para melhorar a distribuição granulométrica, comportando-se bem reologicamente (viscosidade) apenas após este peneiramento, pois anteriormente o caulim no engobe formulado e moído com água apresentou certa dificuldade de mistura devido à grande quantidade de quartzo em granulometria areia fina a média.

Analisando-se a viscosidade dos esmaltes o caulim RS 49 foi o que apresentou baixa viscosidade com a mesma quantidade de água que os outros esmaltes e mesma formulação. Esta diferença pode ser devida à distribuição dos grãos mais normal enquanto as outras mostraram-se com variação relativamente maior entre 1 e 100 μ m.

As viscosidades dos engobes vão diminuindo até atingir uma assintótica diferente dos esmaltes, os quais têm grande porcentagem de fritas. Os engobes apresentam menor viscosidade comparando-se aos esmaltes. O engobe RS 47 após peneiramento na malha 200 apresentou uma maior viscosidade comparando a este antes do peneiramento, verificando que anteriormente apresentava dificuldade em ficar em suspensão por influência de grãos de quartzo, como pode ser observado no item 10.2, grande quantidade de sílica.

Os caulins provenientes de pegmatitos (151,153,ESM) apresentam maior alvura como pode ser observado no ensaio de colorimetria, tabela 7, em função da natureza mineralógica (menor quantidade de minerais com ferro). Enquanto que o caulim 154 apresenta menor alvura, a olho nu este já apresenta coloração rosada. Comparando-se a alvura entre os caulins estudados o mais branco é o ESM, neste caso foram feitas comparações de tonalidade do caulim ESM com os demais, como é observado na tabela 8. O laboratório do IPT, onde foi realizado o ensaio forneceu uma tabulação de percepção de cor com base no ΔE . Tabela baseada segundo norma ABNT 13.818/97, esta norma não é específica para materiais cerâmicos.

Tabela 10: Percepção da diferença de cor com base no ΔE

Diferença ΔE	Percepção da diferença de cor
Até 0,2	Não perceptível
0,2-0,5	Muito fraca
0,5-1,5	Fraca, porém perceptível
1,5-3,0	Perceptível
3,0-6,0	Muito perceptível
6,0-12	Forte
Acima de 12,0	Muito forte

Como pode ser observado na Tabela 10 o caulim RS 49 (anortosito Capivarita) apresenta em relação ao caulim mais alvo(ESM) apresenta índice de percepção forte, e o 154 de granito muito perceptível, assim como o RS 47. Os demais caulins (153 e 151-pegmatíticos) apresentam índice fraco, porém perceptível.

Nas difrações os caulins apresentam composição congruente com as análises químicas com caulinita e muscovita. Além de apresentarem sódio que pode ser produto da alteração de feldspatos no caso dos caulins 151, 153, 154 e ESM. Os outros dois caulins apresentam pouca quantidade de sódio, no caulim 47, isto pode ser devido à origem sedimentar que lixivia o sódio enquanto que o caulim 49 de origem anortosítica com maior quantidade de óxido de cálcio e sódio.

A Figura 57 mostra a diferença da reação de caulins com a frita, notando-se nos caulins que foram formulados com frita contendo zinco uma cristalização, ocasionada pelo resfriamento lento.

Quanto à microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elementos encontrados nos grãos (dados visíveis em gráficos EDS e juntamente com as MEVs), têm-se composições de alumínio, silício, oxigênio e potássio, indicando composição caulinítica. O caulim RS 49 apresentou magnésio (Mg), podendo este ser residual do diopsídio da rocha fonte, conforme composição do anortosito Capivarita que consta em Formoso, 1973.

A seguir é ilustrada uma tabela síntese dos ensaios realizados.

Tabela 11: Síntese dos ensaios realizados:

AMOSTRAS	PROVENIÊNCIA GEOLÓGICA	GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	ENSAIOS TECNOLÓGICOS						
				CURVA DE DEFLOCULAÇÃO				COLORIMETRIA		
				Engobe		Esmalte		L*	a*	b*
				def.	visc(cP)	def.	visc.(cP)			
DA-152	Primário- Pegmatito	distribuição aberta de 1 a 100 μ m(16% <2 μ m)	caulinita +muscovita	8	14	7	32	94,39	0,8	4,07
DA-153	Primário- Pegmatito	distribuição aberta de 1 a 100 μ m com deslocamento da curva para esquerda, concentração abaixo de 10 μ m(25% <2mm)	caulinita	10	16	5	30	94,38	0,69	4,47
DA-154	Primário-Granito	distribuição concentrada de 10 e 100 μ m(mais siltoso)- (4,5% <2 μ m)	caulinita+ illita+(biotita)	8	26	5	56	90,24	1,53	5,14
DA-ESM	Primário- Pegmatito	distribuição aberta de 1 a 100 μ m, com deslocamento da curva para esquerda(24% <2 μ m)	caulinita+mus covita	21	18	11	40	94,83	0,49	4,15
DA-RS 47	Primário-Sedimentar	distribuição bimodal (35% <2 μ m)	caulinita+quart zo+feldsp+clor ita	8	7	33	54	91,72	1,11	5,3
DA-RS 49	Primário Anortosito	distribuição normal na faixa de 2 μ m a 20 μ m (15% < 2 μ m)	caulinita+mus covita+quartzo	6	40	16	24	89,69	1,36	8,4

Os pontos de viscosidade relacionados acima são aqueles antes da inflexão da curva ou já quando a suspensão fica mais constante. Observa-se que o caulim ESM possui maior alvura e o caulim RS 49 a menor alvura, entre as amostras estudadas.

12 CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que mesmo caulins de gênese similar, no caso caulins de origem primária, resultantes de alteração *in situ* basicamente de minerais feldspáticos podem ter propriedades físico-químicas e conseqüentemente tecnológicas diferenciadas. Este fato decorre da influência das características da rocha mãe no processo de alteração, entre outras - dimensões dos cristais, textura da rocha e presença de outros minerais ferrosos que podem influenciar na alvura dos caulins.

Os caulins com distribuição mais ampla de granulometria são aqueles utilizados nas formulações já consagradas (caulins pegmatíticos). Os caulins pegmatíticos são bem mais alvos, comparando com o proveniente de granitos (este contém ferro que reduz a alvura devido ao grau de oxidação que confere uma coloração avermelhada) e de anortositos (este contém magnésio, o qual é substituído pelo ferro colorindo o caulim). Isto pode ser observado na microscopia óptica que apresentou grãos impregnados com ferro, provavelmente pela alteração de minerais máficos.

Quanto à viscosidade, nas formulações de engobe, foi constatado que os caulins de granulometria mais fina tendem a apresentar menor viscosidade, merecendo destaque o caulim RS 47, após peneiramento, de alteração de rocha sedimentar. Já nos esmaltes, esta relação não é tão evidente.

No teste de fusibilidade de vidrados os caulins misturados com frita contendo maior quantidade de sódio fundiram mais rápido do que com a frita contendo menos álcalis, sendo que o sódio tem um grande poder de fusibilidade (diminui a temperatura de fusão). Nas microscopias eletrônicas de varredura, observou-se que a composição dos caulins praticamente cauliniticas, condizendo com a análise química. A presença de magnésio no caulim RS 49 é devido à presença de máficos em alteração como observado na microscopia óptica, e na análise química.

Os estudos permitem também deduzir que os dois caulins estudados – RS 47 e RS 49-, que não são ainda empregados em coloríficos, têm potencial para serem utilizados nas formulações de esmaltes, em especial o caulim RS 49, e engobes (caulim RS 47), recomendando-os para ensaios complementares em laboratório e escala piloto.

13 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACOLOR, **Principais necessidades minerais do setor de coloríficos**, Cerâmica Industrial, 9 (4) Julho/Agosto, 2004

ANFACER_ Disponível em: www.anfacer.org.br- acesso em: 15/01/2007

BIFF, G; **Tecnologia Cerâmica, Manulale per la produzione delle piastrelle**, Grupo editoriale faenza editrice s.p.a; 400p; 2002

CABRAL JÚNIOR, M.SILVA, R. W. S., AVENA, N. R.; SERRA, N.; **Bases para implantação de um Pólo Mineiro-Cerâmico no Estado da Bahia**; (4)Governo do Estado da Bahia/Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração(SICM/Companhia Baiana de Pesquisa Mineral(CBPM), Salvador 2006; 132p.

CHAPMAN AND HALL, **Introduction to Industrial Minerals**, DAC Maning, Department of Geology, University of Manchester, UK. London Glasgow Weinheim Ney York Tokyo Melbourne Madras, 1995

CHIEFLANE MITCHEL-DERCTOR AND PROFESSOR EMERITUS, **Industrial minerals and rocks**, 4th Edition, Stanley, Lefond, Editor-in School of ceramic engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga, 1995

COLOUR MANAGEMENT CONSULTANCY; **Introduction to Colour Spaces - CIE Lab & LCH**_ Disponível em: http://www.colourphil.co.uk/lab_lch_colour_space.html- acesso em 02/07/2007

DEER, W.A; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J.; **Minerais Constituintes das Rochas (uma Introdução)**, Longmans, Green and Co. Ltd.; London; 1966.

DUTRA E GOMES, 1984; **Difratometria de Raio X**_In: Técnicas analíticas instrumentais aplicadas a Geologia, Pró Minério, São Paulo, 1984

DNPM, **Sumário Mineral: Caulim**; Yara Kulaif- IG/UNICAMP_ Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/> acesso em: 28/04/2006

DNPM, **Sumário Mineral: Feldspato**; Carlos Antônio Gonçalves de Jesus- DNPM/MG_ Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/_acesso em: 28/04/2006

DNPM, **Sumário Mineral: Lítio**; Leonardo José Ramos- DNPM/MG_ Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/_acesso em: 28/04/2006

DNPM, **Sumário Mineral: Talco e Pirofilita**; Geól. José Mauro Martini- DNPM/PR_ Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/_acesso em: 28/04/2006

EL-DEFRAWI, S. A.; SERRY, M. A.; EL-FATTAH, W. I. A.; WEISWEILER, W.; **Microchemistry and microstructure of some opaque glaze/tile interfaces in relation to their physical properties**; Ceramic Internacional 21(1995)69-75

EMILIANI, G. P., CORBARA, F. 1999. **Tecnologia cerâmica**. Vol. 1 – le materie prime. . Gruppo Editoriale Faenza Editrice. Faenza. Italia. 198 p.

EPPLER, R. A.; **Selecionando matérias-primas para esmaltes**, Cerâmica Industrial, 7, (6) Novembro/Dezembro, 2002

FORMOSO, M. L. L.; **Geologia da folha Capivarita-RS, Anortosito de Capivarita**; Tese/Doutorado; Instituto de Geociências e astronomia; Universidade de São Paulo; 1973; 226p;

FORMOSO, M. L. L., **Difratometria de Raio X**_In: Técnicas analíticas instrumentais aplicadas a Geologia, Celso B Gomes, Pró Minério, São Paulo, 1984

GOMES, C. M.; REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D., **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas**; Cerâmica vol 51, no 320; São Paulo Oct/Dec. 2005.

HACHIRO, J. O., **O Subgrupo Itararé (Neopermiano) da Bacia do Paraná**, São Paulo, [s.n.], 1996; 196p

LUZ, A.B.; FREITAS LINZ, F. A.; CAP 11. Caulim_In: **Rocha e Minerais Industriais**; Centro de Tecnologia Mineral; Ministério da Ciência e Tecnologia,; Rio de Janeiro, 726p; 2005

MORAES, R. O.; HECHT, C.; **Geologia do feldspato**_In: Principais Depósitos Minerais do Brasil; DNPM; CPRM; Vol. IV, Brasília 1997.

MORENO, A; SÁNCHEZ, E; BOU, E.; MONFORT, E.; **Relação entre as características da água e o comportamento reológico das suspensões de esmalte durante a moagem**; Cerâmica Industrial, 7(6) Novembro/ Dezembro; 2002

MOTTA, J. F. M.; **As matérias-primas cerâmicas e o estudo de três casos de rochas fundentes**; Tese/Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas-Universidade Estadual Paulista; Rio Claro, São Paulo, 2000; 208p

MOTTA, J. F. M.; **As matérias-primas para cerâmica tradicional: argilas e caulins**; Cerâmica Industrial, 9 (2) Março/Abril, 33-46; 2004

NARDY, A.J.R; ENZWEILER, J., BAHIA FILHO, O.; OLIVEIRA, M.A.F. PENEIRO, M.A.V. **Determinação de Elementos Maiores e Menores em Rochas Silicáticas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X: Resultados Preliminares**. VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador (BA), Anais, 346-348;1997

OLIVEIRA, H. J.; LABRINCHA J. A.; **Esmaltes e Engobes para Monoporosa**; Cerâmica Industrial, 7 (2) Março/Abril, 2002

PIMENTA, S.; **Esmalte macro-cristalino**_ Disponível em: <http://www.ceramicanorio.com/miscelanea/spimentamacrocristalino/spimentamacrocristalino.htm>; acesso em :12/03/2007

PIVA, M. A.; PACHECO, A. C. **O que as Indústrias de Revestimento Cerâmico da Região de Santa Gertrudes Esperam das Instituições de Ensino**, Pesquisa e Desenvolvimento, Cerâmica Industrial, 2 (5/6) Setembro/Dezembro, 1997

QUINDICI, M. L. Z.; **Apostila Estudo das cores** , curso de especialização em colorimetria do Colégio Benjamin Constant, pág 29, 1998.

ROS, L. F.; HOLZ, M., **Geologia do Rio Grande do Sul**; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CIGO-Centro de Investigação do Gondwana, Porto alegre, 2000

SANTOS, S. S., **Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia**, Cerâmica, vol 44, nº 287-288, São Paulo, maio/Junho/Julho/ Agosto 1998

SÃO PAULO. **Cerâmica-manual de conhecimentos**; Governo do Estado. Secretaria de Estado da Fazenda. 1992.. São Paulo. 57p.

SHOBBENHAUS, C; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S.; **Principais depósitos minerais do Brasil**, Vol IV, parte C; Brasília 1997.

SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, Capítulo 1: Luce, colore e principi generali _In: **Colore, pigmenti e colorazione in cerâmica**, Verona, 2003

SOUZA Jr; INPE; **Coordenação-Geral de Observação da Terra-OBT**; Ministério da Ciência e Tecnologia_ Disponível em: <http://www.obt.inpe.br/pgsere/Sousa%20Jr-M-A-1998/capitulo4.PDF> acesso em 03/04/2007

SUGUIO, K; **Introdução a sedimentologia**, São Paulo, Edgar Blucher, 317p, 1973

TANNO, L. C.; MOTTA, J. F. M.; CABRAL JR, M; KASEKER, E.; PRESSINOTTI, M. M. N.; **Depósitos de argila para uso cerâmico no estado de São Paulo**_In: Principais depósitos minerais do Brasil, Vol IV, parte B; Brasília 1997.

ZANARDO, A.; **Pesquisa Geológica e de matérias-primas cerâmicas do Centro Nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças, Sistematização Crítica da Produção técnico científica**; Livre Docência-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Rio Claro, 2003

ZANDONADI, A. R. 1988. **Fundamentos da tecnologia cerâmica**. Programa de Treinamento para Terceiros Países: Curso de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica. São Paulo. IPT/JICA (Apostila do curso, inédito). 112p.

14 **REFERÊNCIAS CONSULTADAS**

- ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C.; **Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raio x**; Revista Matéria, ISSN 1517-7076; v. 11, n. 3. pp361-371; 2006.
- MORENO, A; SÁNCHEZ, E; BOU, E; MONFORT, E; **Relação entre as características da água e o comportamento reológico das suspensões de esmalte durante a moagem**; Cerâmica Industrial; 7(6), novembro/dezembro, 2002.
- MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G.; **Matérias-primas plásticas para cerâmica tradicional: argilas e caulins**; Cerâmica Industrial, Volume 9, N.2, março/abril 2004
- TOLEDO, S. P.; SANTOS, H.S., SANTOS, P. S.; **Caracterização dos argilominerais do grupo da caulinita em alguns caulins e “ball clays” de Santa Catarina**; Cerâmica Industrial, 8(4) Julho/Agosto, 2003.
- VARAJÃO, A. F. D. C.; MELFI, A. J.; BOULANGÉ, B.; **Caracterização morfológica mineralógica e química das fácies estruturais da jazida de caulinita de vargem dos olhos, Quadrilátero Ferrífero**; Revista Brasileira de Geociências; MG; 20(1-4): 75-82, março/dezembro; 1990.
- WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S.; **Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia**; Cerâmica, ISSN 0366-6913, vol. 44 n. 287-288, São Paulo May/June/July/Aug. 1998.

15 APÊNDICES

APÊNDICE I

GRANULOMETRIA

1-Caulim proveniente de pelito da Formação Rio do Sul-RS

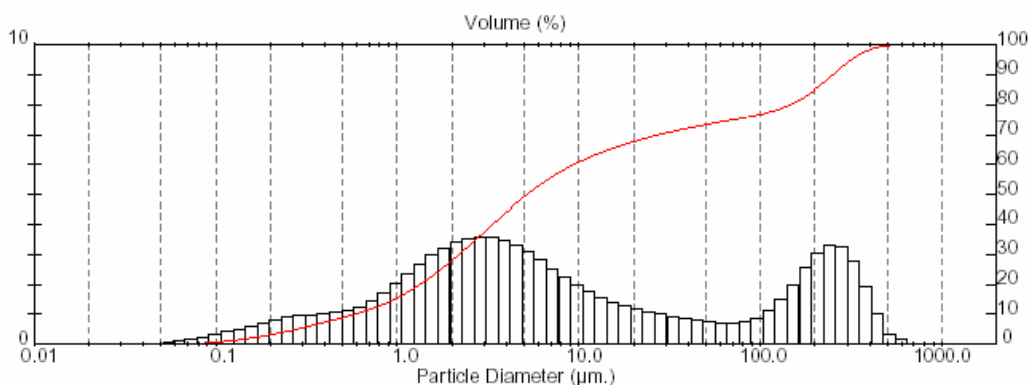
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Detalhes da Amostra			
Histórico: Certificado: 876/05	Run Number: 15	Medida:	
Arquivo: 876	Record Number: 64	Análise: 3 Oct 2005 15:07 PM	
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2005\		Fonte de Resultados: Média	
Notas: AMOSTRA: RS 47			
CLIENTE: JOSE FRANCISCO MARCIANO MOTTA			
Meio de Dispersão: água deionizada		Dispersante: calgon	
Veloc. bomba: 70%		ultrassom: 1 min.	

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 15.6 %
Presentation: 3QHD	[Particle R.I. = (1.7290, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.514 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0051 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Área Superf. Espec.= 1.6468 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 0.57 um	D (v, 0.5) = 5.22 um	D (v, 0.9) = 253.17 um
D [4, 3] = 65.10 um	D [3, 2] = 1.37 um	Span = 4.837E+01	Uniformidade = 1.209E+01

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%
0.05	0.05	0.06	0.05	6.63	2.54	7.72	57.06
0.06	0.10	0.07	0.15	7.72	2.25	9.00	59.31
0.07	0.17	0.08	0.32	9.00	1.99	10.48	61.30
0.08	0.25	0.09	0.57	10.48	1.75	12.21	63.05
0.09	0.34	0.11	0.91	12.21	1.55	14.22	64.60
0.11	0.43	0.13	1.33	14.22	1.40	16.57	65.99
0.13	0.52	0.15	1.85	16.57	1.27	19.31	67.27
0.15	0.62	0.17	2.47	19.31	1.18	22.49	68.44
0.17	0.71	0.20	3.19	22.49	1.09	26.20	69.53
0.20	0.81	0.23	3.99	26.20	1.01	30.53	70.55
0.23	0.89	0.27	4.89	30.53	0.94	35.56	71.48
0.27	0.95	0.31	5.84	35.56	0.86	41.43	72.35
0.31	0.98	0.36	6.82	41.43	0.80	48.27	73.15
0.36	1.01	0.42	7.83	48.27	0.75	56.23	73.90
0.42	1.06	0.49	8.90	56.23	0.70	65.51	74.60
0.49	1.15	0.58	10.04	65.51	0.71	76.32	75.31
0.58	1.26	0.67	11.30	76.32	0.75	88.91	76.07
0.67	1.44	0.78	12.74	88.91	0.89	103.58	76.96
0.78	1.74	0.91	14.48	103.58	1.13	120.67	78.09
0.91	2.04	1.06	16.52	120.67	1.51	140.58	79.60
1.06	2.36	1.24	18.88	140.58	2.00	163.77	81.60
1.24	2.68	1.44	21.56	163.77	2.55	190.80	84.15
1.44	2.97	1.68	24.54	190.80	3.03	222.28	87.18
1.68	3.22	1.95	27.75	222.28	3.32	258.95	90.50
1.95	3.42	2.28	31.17	258.95	3.25	301.68	93.75
2.28	3.54	2.65	34.71	301.68	2.77	351.46	96.52
2.65	3.59	3.09	38.30	351.46	1.94	409.45	98.46
3.09	3.56	3.60	41.86	409.45	1.01	477.01	99.47
3.60	3.46	4.19	45.32	477.01	0.34	555.71	99.81
4.19	3.30	4.88	48.62	555.71	0.15	647.41	99.96
4.88	3.08	5.69	51.70	647.41	0.04	754.23	100.00
5.69	2.82	6.63	54.52	754.23	0.00	878.67	100.00



2-Caulim proveniente de anortosito (Anortosito de Capivarita) RS

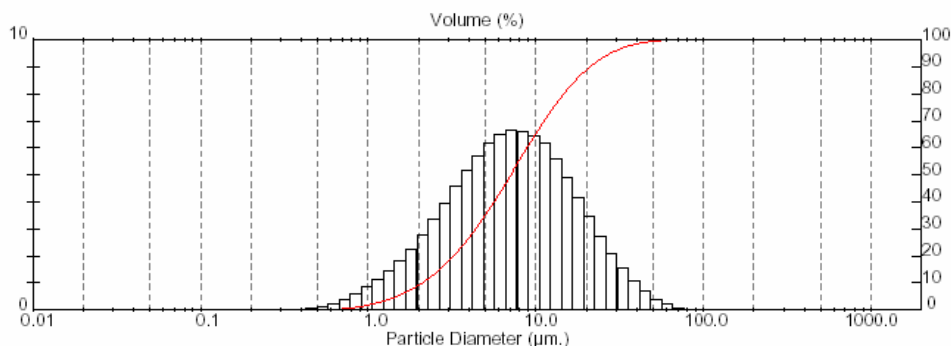
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Histórico: Certificado: 877/05		Detalhes da Amostra		Medida:	
Arquivo: 877		Run Number: 16		Análise: 3 Oct 2005 16:36PM	
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2005\		Record Number: 32		Fonte de Resultados: Média	
Notas: AMOSTRA: RS 49					
CLIENTE: JOSE FRANCISCO MARCIANO MOTTA					
Meio de Dispersão: água deionizada Dispersante: calgon					
Veloc. bomba: 70% ultrassom: 1 min.					

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 22.9 %
Presentation: 3QHD	[Particle R.I. = (1.7290, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.350 %
Modifications: None			

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0137 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Área Superf.Espec.= 0.4981 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 2.08 um	D (v, 0.5) = 7.07 um	D (v, 0.9) = 21.28 um
D [4, 3] = 9.89 um	D [3, 2] = 4.55 um	Span = 2.714E+00	Uniformidade = 8.580E-01

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo %	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo %
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	6.65	7.72	53.82
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	6.62	9.00	60.44
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	6.44	10.48	66.88
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	6.18	12.21	73.06
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	5.58	14.22	78.64
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	4.90	16.57	83.54
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	4.18	19.31	87.72
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	3.45	22.49	91.17
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	2.75	26.20	93.92
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	2.10	30.53	96.02
0.23	0.00	0.27	0.00	30.53	1.54	35.56	97.56
0.27	0.00	0.31	0.00	35.56	1.06	41.43	98.62
0.31	0.00	0.36	0.00	41.43	0.69	48.27	99.31
0.36	0.00	0.42	0.00	48.27	0.41	56.23	99.72
0.42	0.05	0.49	0.05	56.23	0.21	65.51	99.93
0.49	0.14	0.58	0.19	65.51	0.07	76.32	100.00
0.58	0.24	0.67	0.43	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	0.39	0.78	0.82	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	0.60	0.91	1.42	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	0.85	1.06	2.27	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.13	1.24	3.40	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.44	1.44	4.84	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	1.83	1.68	6.67	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.27	1.95	8.94	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.78	2.28	11.72	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	3.35	2.65	15.07	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.95	3.09	19.02	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	4.56	3.60	23.58	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	5.17	4.19	28.75	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	5.72	4.88	34.47	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	6.19	5.69	40.66	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	6.51	6.63	47.17	754.23	0.00	878.67	100.00



3-Caulim proveniente de pegmatito

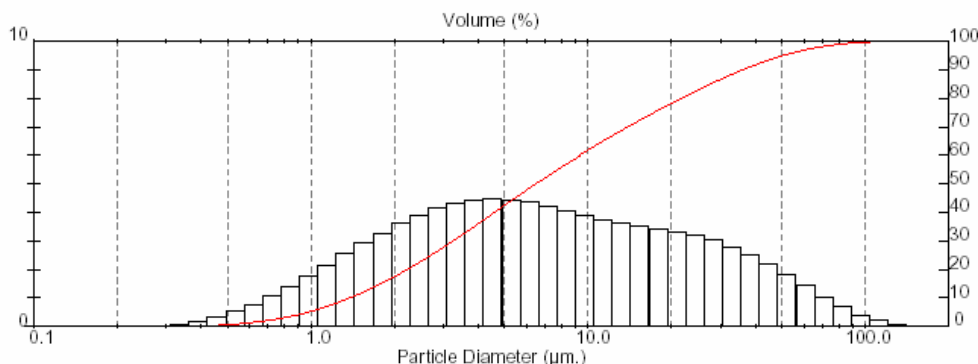
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Detalhes da Amostra		
Histórico: Certificado: 078/07	Run Number: 12	Medida:
Arquivo: 078	Record Number: 80	Análise: 22 Jan 2007 08:54PM
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2007\		Fonte de Resultados: Média
Notas: AMOSTRA: DAESM caulim		
CUENTE: JOSE FRANCISCO MARCIANO MOTTA		
Meio de Dispersão: água deionizada	Dispersante: calgon	
Veloc. bomba: 70%	ultrassom: 1 min.	

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 18.1 %
Presentation: 3QHD	[Particle R.I. = (1.7290, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.467 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0080 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Area Superf.Espec.= 0.6585 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 1.37 um	D (v, 0.5) = 6.45 um	D (v, 0.9) = 36.39 um
D [4, 3] = 13.64 um	D [3, 2] = 3.44 um	Span = 5.431E+00	Uniformidade = 1.659E+00

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.22	7.72	55.00
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.07	9.00	59.07
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	3.91	10.48	62.97
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	3.76	12.21	66.73
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	3.63	14.22	70.36
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	3.51	16.57	73.87
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	3.41	19.31	77.28
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	3.32	22.49	80.60
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	3.19	26.20	83.79
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	3.02	30.53	86.81
0.23	0.00	0.27	0.00	30.53	2.79	35.56	89.60
0.27	0.00	0.31	0.00	35.56	2.52	41.43	92.12
0.31	0.08	0.36	0.08	41.43	2.19	48.27	94.31
0.36	0.20	0.42	0.28	48.27	1.82	56.23	96.14
0.42	0.35	0.49	0.63	56.23	1.43	65.51	97.57
0.49	0.54	0.58	1.17	65.51	1.04	76.32	98.61
0.58	0.76	0.67	1.93	76.32	0.68	88.91	99.29
0.67	1.05	0.78	2.99	88.91	0.41	103.58	99.70
0.78	1.40	0.91	4.39	103.58	0.24	120.67	99.94
0.91	1.76	1.06	6.15	120.67	0.06	140.58	100.00
1.06	2.15	1.24	8.31	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.54	1.44	10.85	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.92	1.68	13.77	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	3.28	1.95	17.04	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	3.62	2.28	20.67	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	3.92	2.65	24.58	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	4.16	3.09	28.74	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	4.33	3.60	33.07	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	4.43	4.19	37.50	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	4.47	4.88	41.98	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.45	5.69	46.42	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.36	6.63	50.78	754.23	0.00	878.67	100.00



4-Caulim proveniente de pegmatito da Província Borborema -Seridó

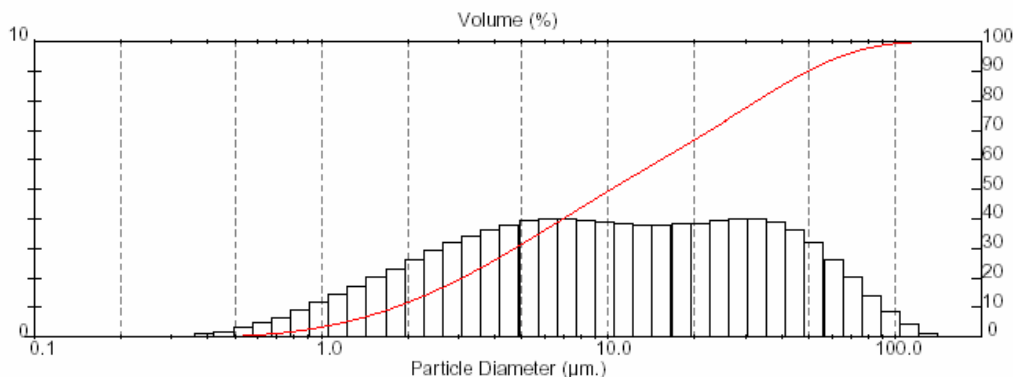
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Detalhes da Amostra		
Histórico: Certificado: 079/07	Run Number: 15	Medida:
Arquivo: 079	Record Number: 53	Análise: 22 Jan 2007 09:07PM
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2007\		Fonte de Resultados: Média
Notas: AMOSTRA: DA-151 caulim		
CLIENTE: JOSE FRANCISCO MARCIANO MOTTA		
Meio de Dispersão: água deionizada Dispersante: calgon		
Veloc. bomba: 70% ultrassom: 1 min.		

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 18.1 %
Presentation: 3QHD	[Particle R.I. = (1.7290, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.431 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0108 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Área Superf.Espec.= 0.4925 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 1.78 um	D (v, 0.5) = 10.16 um	D (v, 0.9) = 49.83 um
D [4, 3] = 19.09 um	D [3, 2] = 4.60 um	Span = 4.729E+00	Uniformidade = 1.455E+00

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	3.98	7.72	42.94
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	3.95	9.00	46.89
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	3.90	10.48	50.79
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	3.84	12.21	54.63
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	3.81	14.22	58.44
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	3.79	16.57	62.23
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	3.81	19.31	66.05
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	3.86	22.49	69.91
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	3.92	26.20	73.83
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	3.99	30.53	77.82
0.23	0.00	0.27	0.00	30.53	3.99	35.56	81.81
0.27	0.00	0.31	0.00	35.56	3.87	41.43	85.68
0.31	0.02	0.36	0.02	41.43	3.61	48.27	89.30
0.36	0.10	0.42	0.12	48.27	3.20	56.23	92.49
0.42	0.20	0.49	0.32	56.23	2.65	65.51	95.14
0.49	0.33	0.58	0.65	65.51	2.02	76.32	97.16
0.58	0.48	0.67	1.13	76.32	1.40	88.91	98.55
0.67	0.68	0.78	1.81	88.91	0.85	103.58	99.41
0.78	0.92	0.91	2.73	103.58	0.45	120.67	99.86
0.91	1.18	1.06	3.91	120.67	0.14	140.58	100.00
1.06	1.45	1.24	5.36	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.73	1.44	7.10	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.03	1.68	9.12	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.32	1.95	11.45	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.63	2.28	14.07	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.92	2.65	16.99	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.19	3.09	20.18	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.43	3.60	23.61	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.64	4.19	27.25	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.81	4.88	31.05	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.92	5.69	34.97	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.98	6.63	38.95	754.23	0.00	878.67	100.00



5-Caulim proveniente de pegmatito

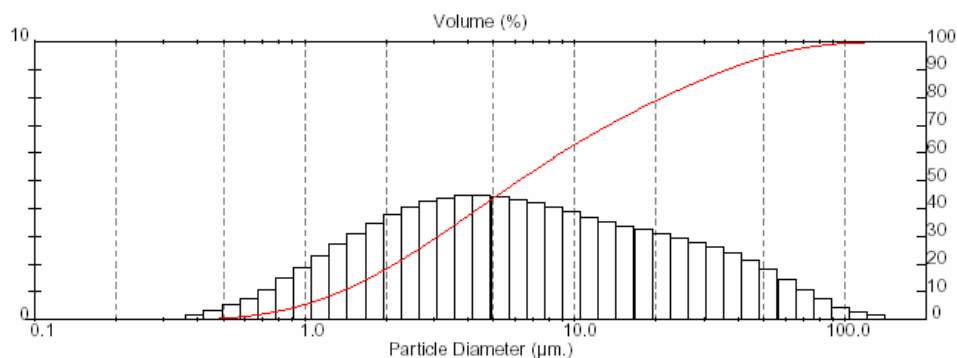
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Histórico: Certificado: 080/07		Detalhes da Amostra		Medida:	
Arquivo: 080		Run Number: 14		Análise: 22 Jan 2007 09:25PM	
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2007\		Record Number: 34		Fonte de Resultados: Média	
Notas: AMOSTRA: DA-153 caulim					
CLIENTE: JOSE FRANCISCO MARCIANO MOTTA					
Meio de Dispersão: água deionizada Dispersante: calgon					
Veloc. bomba: 70% ultrassom: 1 min.					

Detalhes do Sistema					
Range Lens: 300RF mm		Beam Length: 2.40 mm		Sampler:	
Presentation: 3QHD		[Particle R.I. = (1.7290, 0.1000);		Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse				Obscuration: 19.2 %	
Modifications: None				Residual: 0.485 %	

Resultados Estatísticos					
Tipo de Distribuição: Volume		Concentração= 0.0083 %Vol		Densidade= 2.650 g / cub. cm	
Diâmetros Médios:		D (v, 0.1) = 1.34 um		D (v, 0.5) = 6.17 um	
D [4, 3] = 13.74 um		D [3, 2] = 3.37 um		D (v, 0.9) = 36.91 um	
				Uniformidade = 1.767E+00	

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.20	7.72	56.21
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.04	9.00	60.25
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	3.87	10.48	64.12
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	3.70	12.21	67.82
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	3.54	14.22	71.36
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	3.39	16.57	74.75
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	3.23	19.31	77.98
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	3.09	22.49	81.08
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	2.94	26.20	84.02
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	2.78	30.53	86.80
0.23	0.00	0.27	0.00	30.53	2.60	35.56	89.40
0.27	0.00	0.31	0.00	35.56	2.38	41.43	91.78
0.31	0.04	0.36	0.04	41.43	2.12	48.27	93.90
0.36	0.16	0.42	0.20	48.27	1.81	56.23	95.71
0.42	0.33	0.49	0.53	56.23	1.46	65.51	97.17
0.49	0.54	0.58	1.07	65.51	1.09	76.32	98.26
0.58	0.78	0.67	1.85	76.32	0.75	88.91	99.01
0.67	1.10	0.78	2.95	88.91	0.47	103.58	99.48
0.78	1.49	0.91	4.44	103.58	0.28	120.67	99.76
0.91	1.88	1.06	6.32	120.67	0.17	140.58	99.93
1.06	2.30	1.24	8.62	140.58	0.02	163.77	99.95
1.24	2.71	1.44	11.33	163.77	0.02	190.80	99.97
1.44	3.09	1.68	14.42	190.80	0.02	222.28	99.98
1.68	3.45	1.95	17.87	222.28	0.01	258.95	99.99
1.95	3.78	2.28	21.65	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	4.05	2.65	25.70	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	4.25	3.09	29.95	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	4.39	3.60	34.33	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	4.46	4.19	38.79	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	4.47	4.88	43.26	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.43	5.69	47.68	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.33	6.63	52.01	754.23	0.00	878.67	100.00



6-Caulim proveniente de Granito (Caulim Horii)

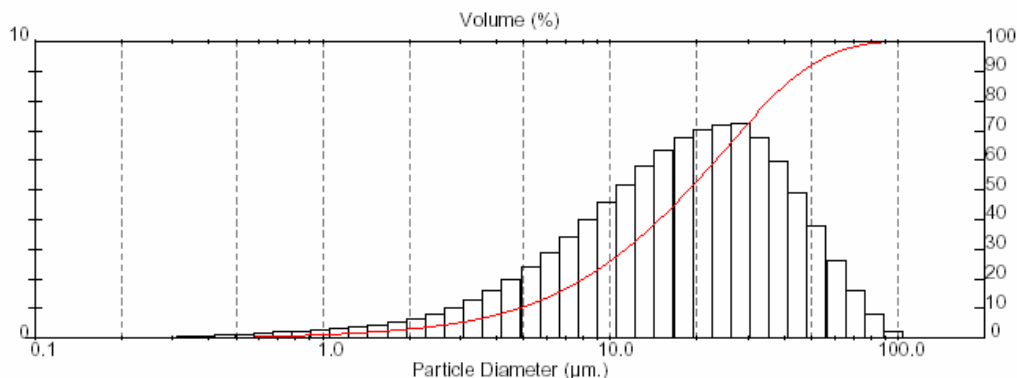
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Detalhes da Amostra			
Histórico: Certificado: 081/07		Run Number: 15	
Arquivo: 081		Record Number: 32	
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2007\		Medida: Análise: 22 Jan 2007 09:46PM	
Notas: AMOSTRA: DA-154 caulim		Fonte de Resultados: Média	
CLIENTE: JOSÉ FRANCISCO MARCIANO MOTTA			
Meio de Dispersão: água deionizada		Dispersante: calgon	
Veloc. bomba: 70%		ultrassom: 1 min.	

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm		Beam Length: 2.40 mm	
Presentation: 3QHD		Sampler:	
Analysis Model: Polydisperse		Obscuration: 17.2 %	
Modifications: None		Residual: 0.198 %	

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume		Concentração= 0.0214 %Vol	
Diâmetros Médios:		Densidade= 2.650 g / cub. cm	
D [4, 3] = 22.72 um		D (v, 0.1) = 4.73 um	
		D (v, 0.5) = 18.56 um	
		Span = 2.264E+00	
		Area Superf.Espec.= 0.2531 sq. m / g	
		D (v, 0.9) = 46.74 um	
		Uniformidade = 7.053E-01	

Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%	Diâm.Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm.Superior (um)	Acum.Abaixo%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	3.42	7.72	19.16
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	3.99	9.00	23.15
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	4.59	10.48	27.74
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	5.19	12.21	32.94
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	5.78	14.22	38.72
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	6.31	16.57	45.03
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	6.75	19.31	51.78
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	7.05	22.49	58.83
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	7.21	26.20	66.03
0.20	0.01	0.23	0.01	26.20	7.27	30.53	73.30
0.23	0.02	0.27	0.03	30.53	6.76	35.56	80.06
0.27	0.04	0.31	0.06	35.56	5.96	41.43	86.01
0.31	0.05	0.36	0.12	41.43	4.93	48.27	90.94
0.36	0.07	0.42	0.19	48.27	3.79	56.23	94.73
0.42	0.10	0.49	0.29	56.23	2.64	65.51	97.37
0.49	0.14	0.58	0.43	65.51	1.61	76.32	98.98
0.58	0.16	0.67	0.59	76.32	0.80	88.91	99.78
0.67	0.20	0.78	0.80	88.91	0.22	103.58	100.00
0.78	0.24	0.91	1.04	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	0.28	1.06	1.32	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	0.33	1.24	1.66	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	0.39	1.44	2.05	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	0.46	1.68	2.50	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	0.55	1.95	3.05	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	0.68	2.28	3.73	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	0.83	2.65	4.56	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	1.04	3.09	5.60	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	1.29	3.60	6.89	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	1.60	4.19	8.49	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	1.97	4.88	10.46	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	2.40	5.69	12.86	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	2.89	6.63	15.74	754.23	0.00	878.67	100.00



APÊNDICE II

ANÁLISE QUÍMICA

RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

.Material Entregue Declarado CAULIM.
Natureza Do Trabalho : MAIORES.

Referência : LABOGEO 9545a9548.

Resultados

Tabela 12: Análise Química

amostra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Soma
DMC-151	47,81	0,00	37,00	0,36	0,01	0,21	0,04	0,39	1,11	0,16	12,92	100,01
DMC-153	47,50	0,01	37,23	0,47	0,01	0,17	0,06	0,21	0,76	0,12	13,47	100,00
DMC-154	46,51	0,08	37,62	1,07	0,03	0,24	0,02	0,20	1,24	0,06	12,95	100,01
D ESM	47,34	0,02	37,51	0,48	0,01	0,20	0,05	0,29	0,76	0,07	13,27	100,01
RS-47	80,37	0,57	13,6	0,17	0,01	0,03	0,03	0,06	0,22	0,04	4,94	100,04
RS-49	50,33	0,11	32,96	0,72	0,01	1,46	0,51	0,07	1,31	0	12,56	100,03

RIO CLARO 02 DE JULHO 2006

Material Entregue Declarado FRITA E TALCO

Natureza Do Trabalho : MAIORES.

Referência : LABOGEO 9372a9375.

Resultados

Tabela 13: Análise Química da Frita e talco

amostra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Soma
BR-Zr	69,14	0,09	8,34	0,19	0,01	2,56	11,59	6,58	0,91	0,25	0,34	100,00
TR-C-Zn	63,27	0,03	11,92	0,14	0,01	1,10	13,79	4,21	4,96	0,12	0,43	100,00
TR-S-Zn	61,68	0,14	6,62	0,88	0,02	1,17	11,91	12,06	3,94	0,14	1,47	100,00
TALCO	62,97	0,00	0,41	0,10	0,06	31,69	0,02	0,09	0,01	0,01	4,64	100,00

APÊNDICE III

TABELA DE DEFLOCULAÇÃO

DEFLOCULANTE

TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)-(TPF)-0,85%

Tabela 14: Viscosidade do engobe do caulim 153

Engobe do Caulim 153	
defloculante(gotas)	viscosidade(cP)
sem defloculante	252
1	200
2	146
3	120
4	92
5	68
6	48
7	42
8	32
9	22
10	16
12	12
14	8
18	6
20	4
25	4
30	4

Tabela 15: Viscosidade do engobe do caulim 154

Engobe do Caulim 154	
defloculante(gotas)	viscosidade(cP)
sem	186
2	80
3	56
4	46
5	36
6	32
7	30
8	26
9	26
11	28
13	26

Tabela 16: Viscosidade do engobe do caulim 151

Engobe do Caulim 151	
defloculante(gotas)	viscosidade(cP)
sem	138
1	94
2	68
3	56
4	42
5	30
6	26
7	16
8	14
9	16
10	12
11	12
12	8
14	12
15	6

Tabela 17: Viscosidade do engobe do caulim ESM

Engonbe do Caulim ESM	
defloculante(gotas)	viscosidade(cP)
sem	306
1	270
2	204
4	114
5	76
6	60
7	48
8	40
10	30
11	28
12	28
15	24
17	22
21	18
25	20
28	14

Tabela 18: Viscosidade do engobe do caulim RS 49

Engobe do Caulim 49	
defloculante(gotas)	viscosidade(cP)
sem	204
1	112
2	56
3	52
4	46
5	44
6	40
7	42
8	40
10	36
13	36
14	34

Tabela 19: Viscosidade do esmalte 151

Esmalte do caulim 151	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	58
1	46
2	46
3	42
5	42
6	32
7	32
8	34
9	32
11	26
12	22

Tabela 20: Viscosidade do esmalte do caulim 154

Esmalte do Caulim 154	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	60
1	58
3	54
5	56
7	60

Tabela 21: Viscosidade do engobe do caulim RS 47

Engobe do Caulim RS 47	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	20
2	14
5	12
8	7
10	6
11	6

Tabela 22 Viscosidade do esmalte 153

Esmalte do Caulim 153	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	54
1	46
2	36
3	36
4	36
5	30
6	42

Tabela 23: Viscosidade do esmalte do caulim ESM

Esmalte do Caulim ESM	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	56
1	52
2	50
3	50
4	42
5	48
8	44
9	42
11	40
12	42

Tabela 24: Viscosidade do esmalte RS 47

Esmalte do Caulim RS47	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	238
1	228
2	208
3	200
4	194
5	184
6	170
8	160
10	154
11	144
12	128
14	120
16	116
18	98
22	80
25	72
29	64
33	54
37	58
39	60

Tabela 25: Viscosidade do esmalte RS 49

Esmalte do Caulim RS 49	
Defloculante (gotas)	Viscosidade (cP)
sem defloculante	42
2	40
4	38
6	42
8	36
10	34
11	32
15	28
16	24
20	28

APÊNDICE IV

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

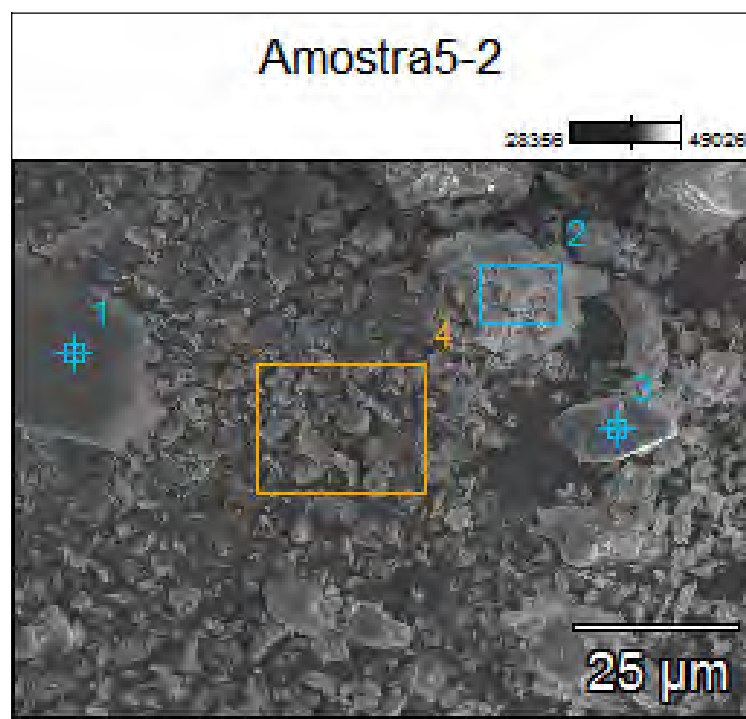


Figura 59: Detalhamento do MEV do caulim 153

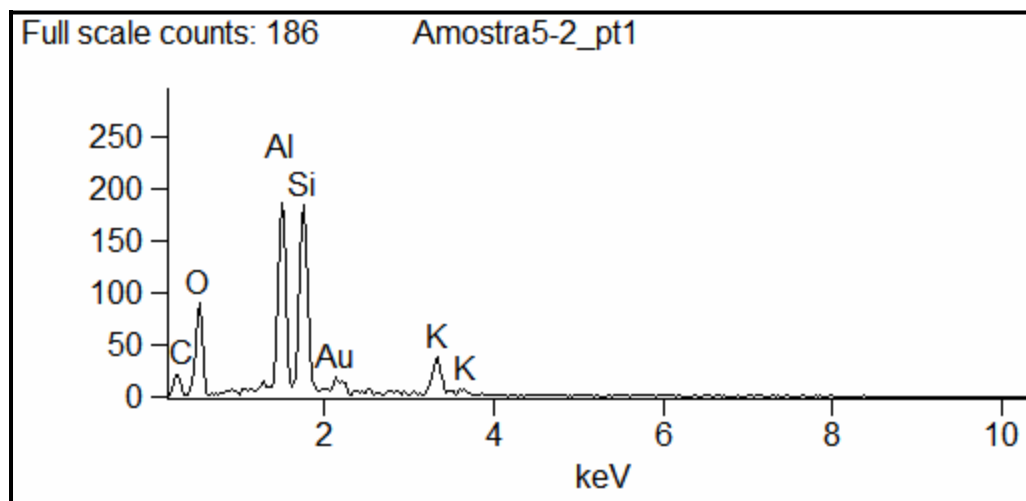


Figura 60: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto1. Picos de potássio indicando presença de muscovita/illita/sericita.

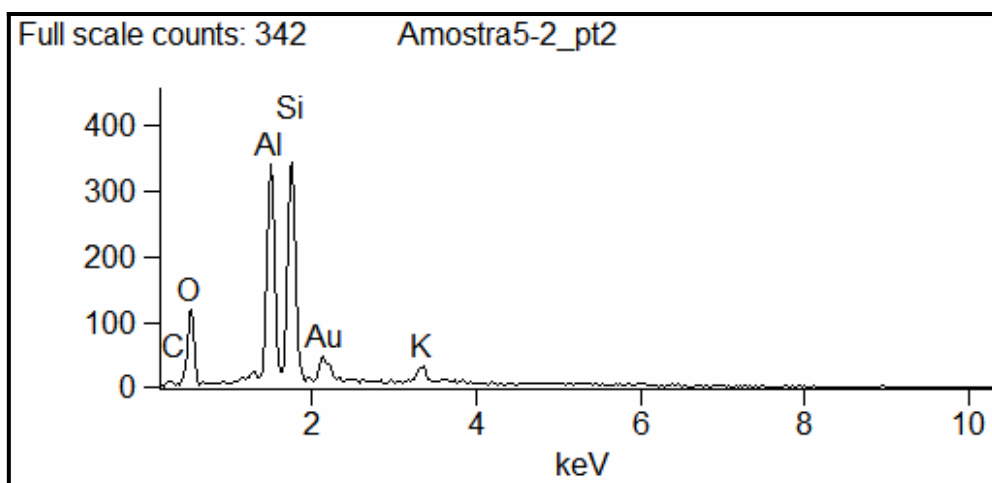


Figura 61: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 2. A composição indica caulinita(Al, Si) e muscovita/illita /sericita(K)

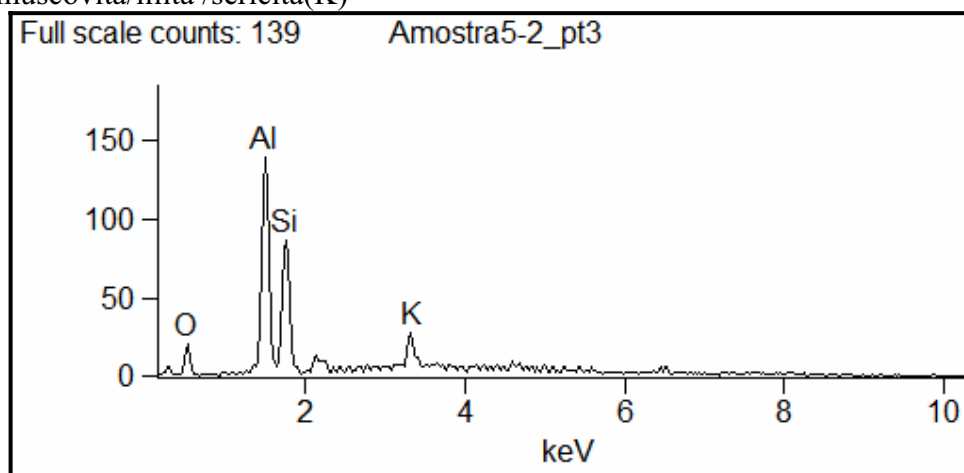


Figura 62: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 3- Pico de potássio indicando uma mineralogia de muscovita/sericita/illita além da caulinita

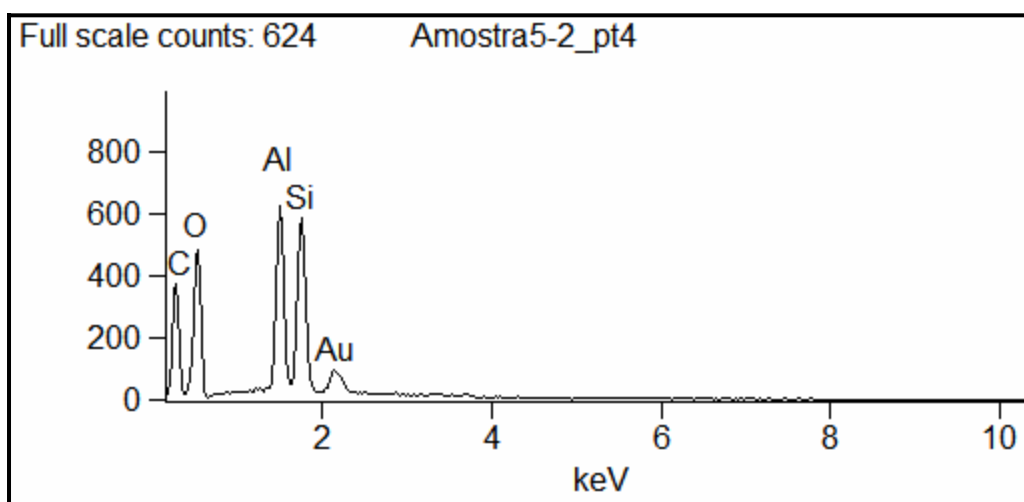


Figura 63: Elementos do grão do caulim 153 - Ponto 4

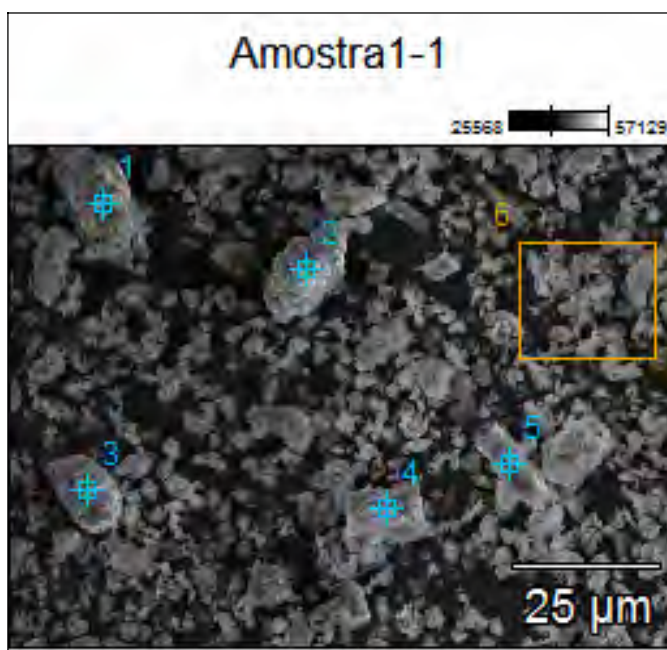


Figura 64: Detalhamento do caulim ESM de pegmatito

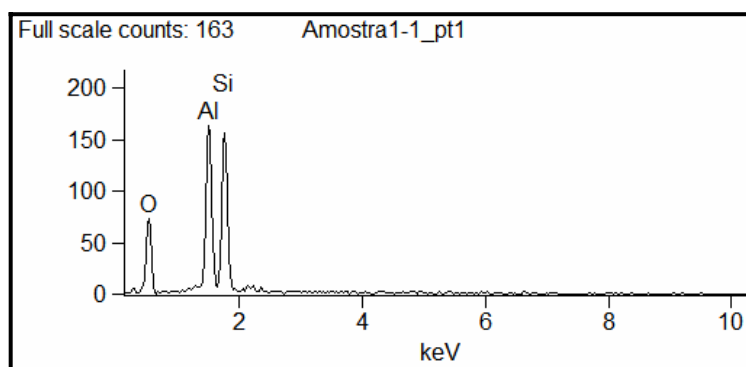


Figura 65: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 1- composição destes elementos indica caulinita

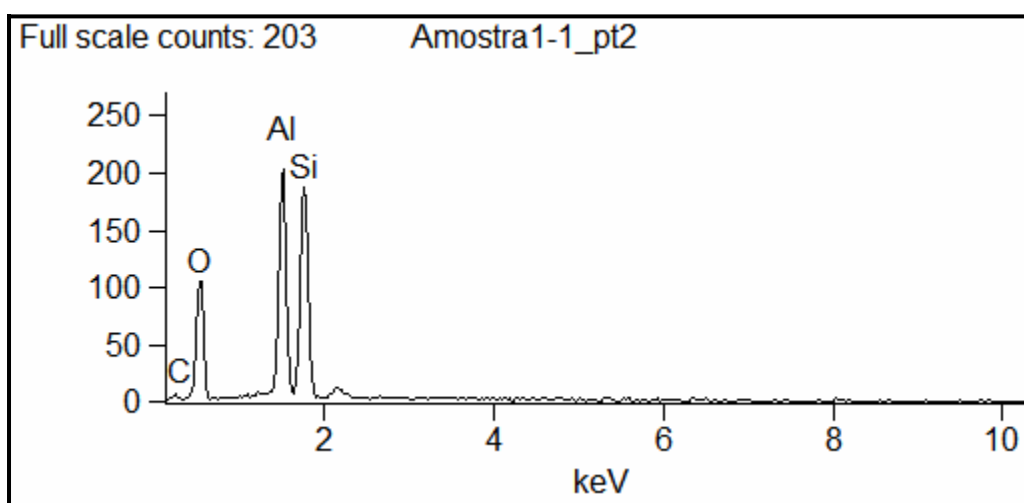


Figura 66: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 2- composição destes elementos indica caulinita

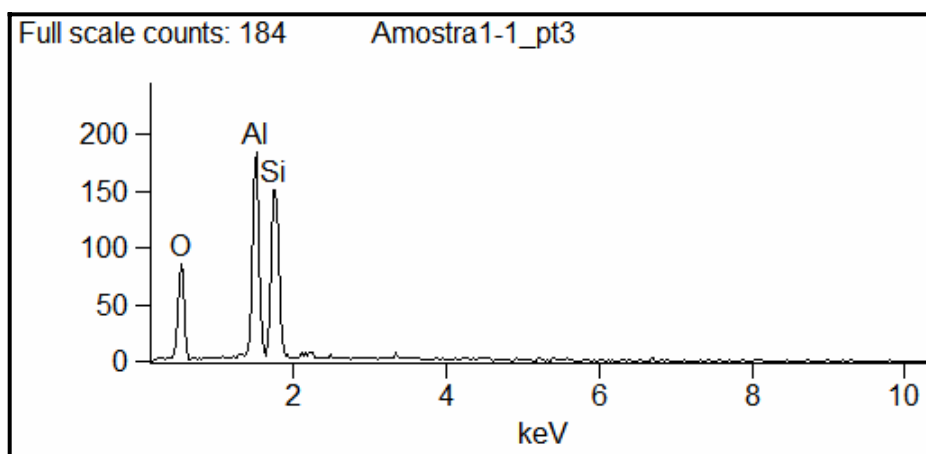


Figura 67: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 3. Composição destes elementos indica caulinita

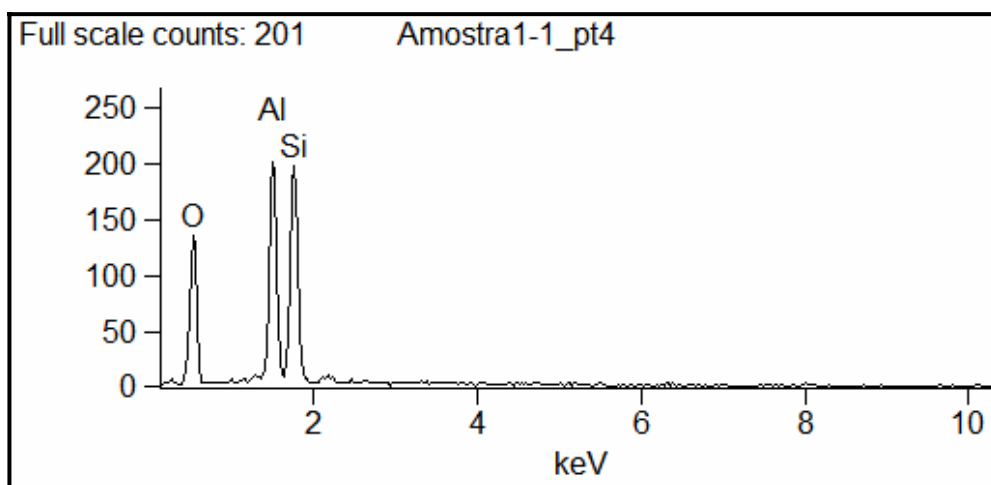


Figura 68: Elementos do grão do caulim ESM - Ponto 4. Composição destes elementos indica caulinita

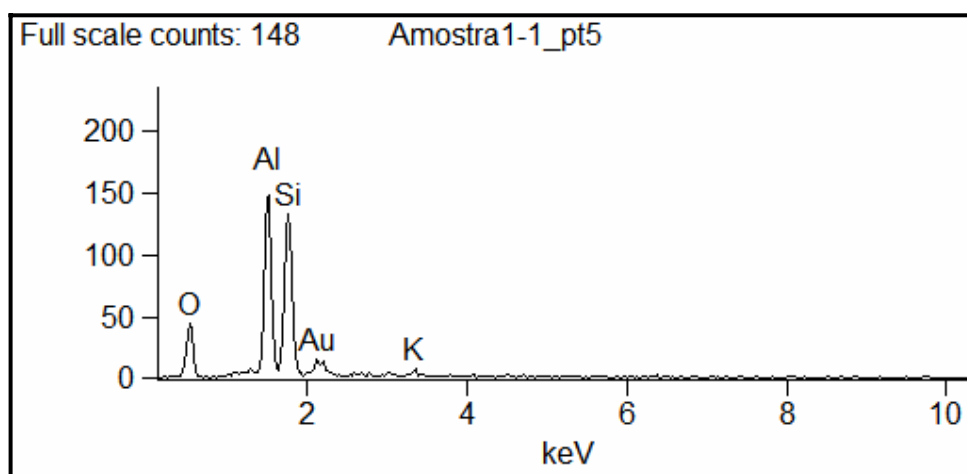


Figura 69: Elementos do ponto do caulim ESM - Ponto 5. A composição destes elementos indica caulinita e além desta pouca muscovita/sericita/illita, indicada pelo pico de potássio (K)

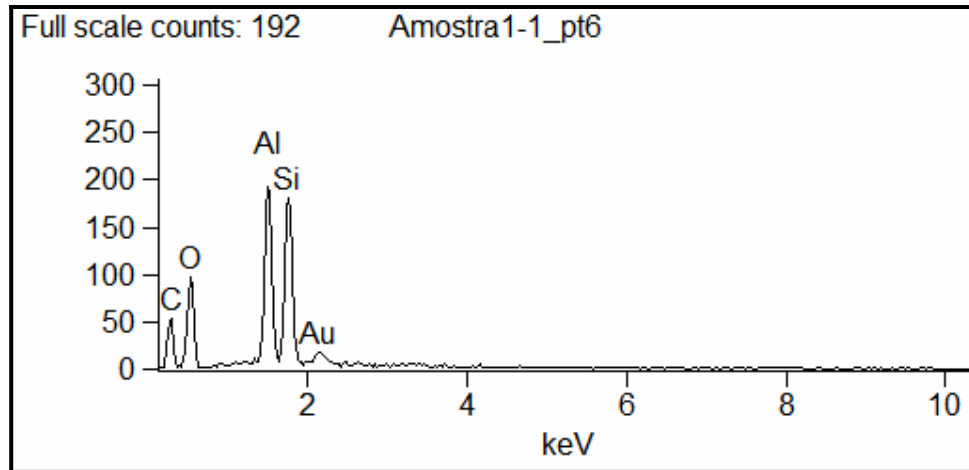


Figura 70: Elementos da região do caulim ESM - Região 6.

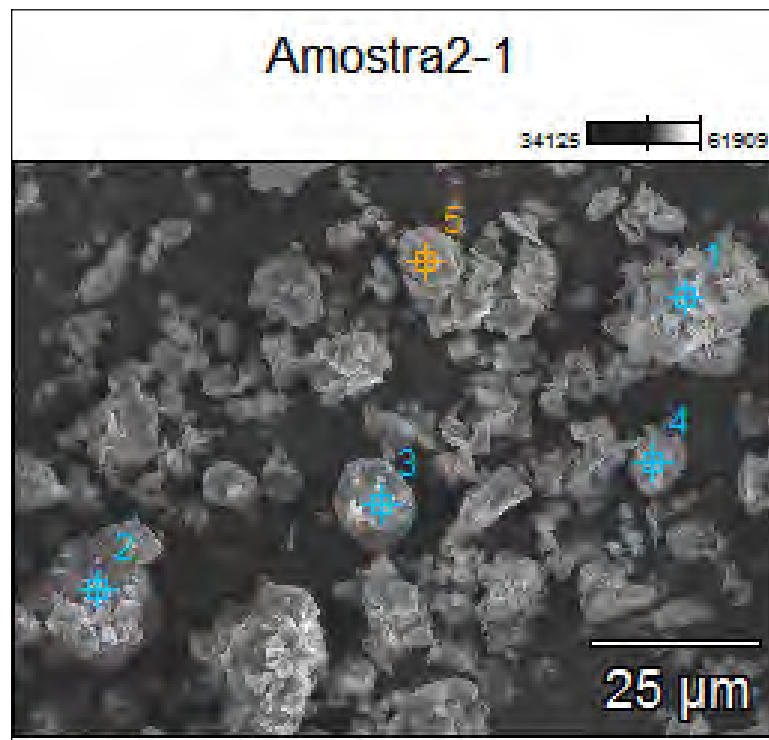


Figura 71: Detalhamento do caulim RS 47 de pelito da Formação Rio do Sul

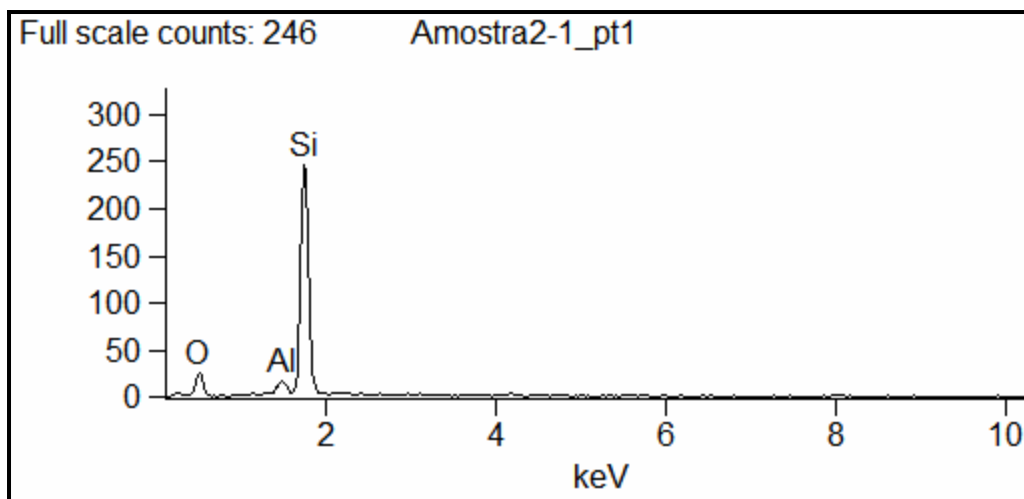


Figura 72: Elementos do grão do caulim 47- Ponto 1. Grande quantidade de Silício indicando grão de quartzo.

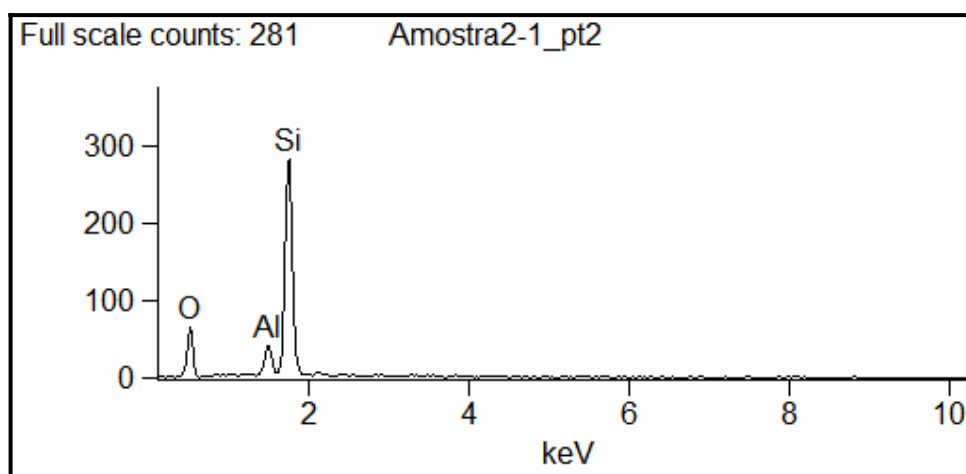


Figura 73: Elementos do grão do caulim 47 - Ponto 2. Grande quantidade de silício indicando quartzo.

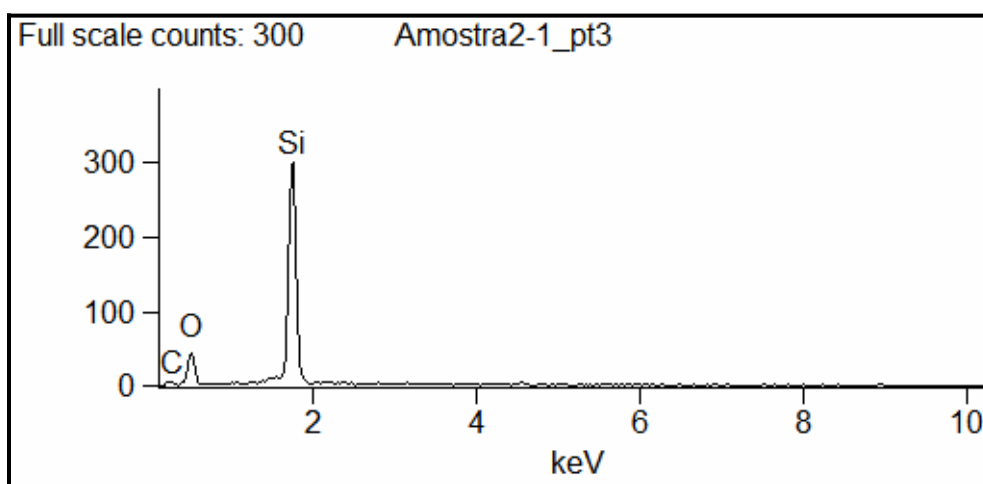


Figura 74: Elementos do Grão do caulim 47 - Ponto 3. Grão de Quartzo.

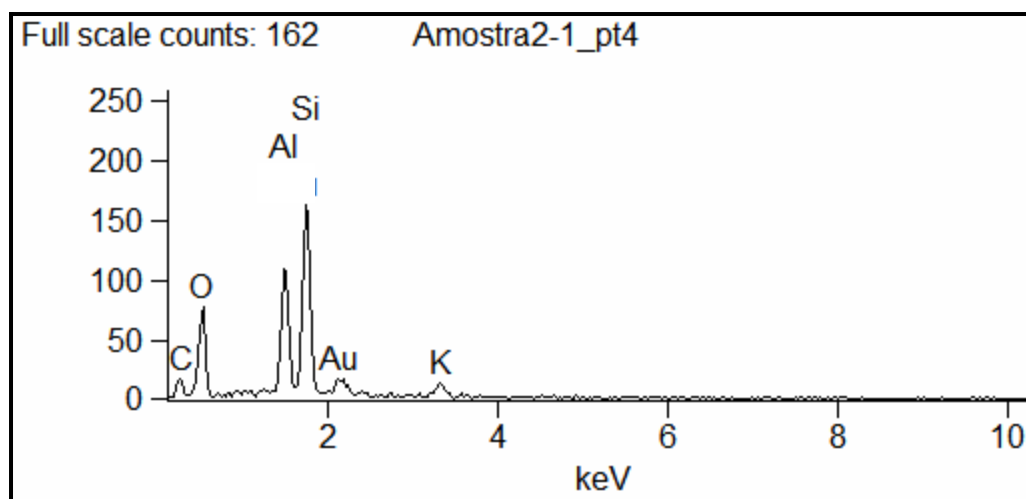


Figura 75: Elementos do grão do caulim 47 - Ponto 4.

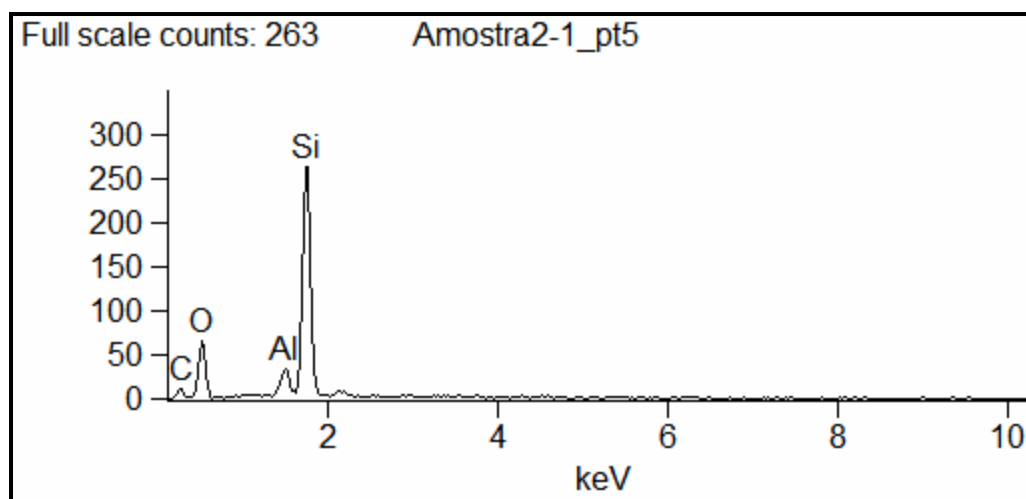


Figura 76: Elementos do grão do caulim 47 - Ponto 5.

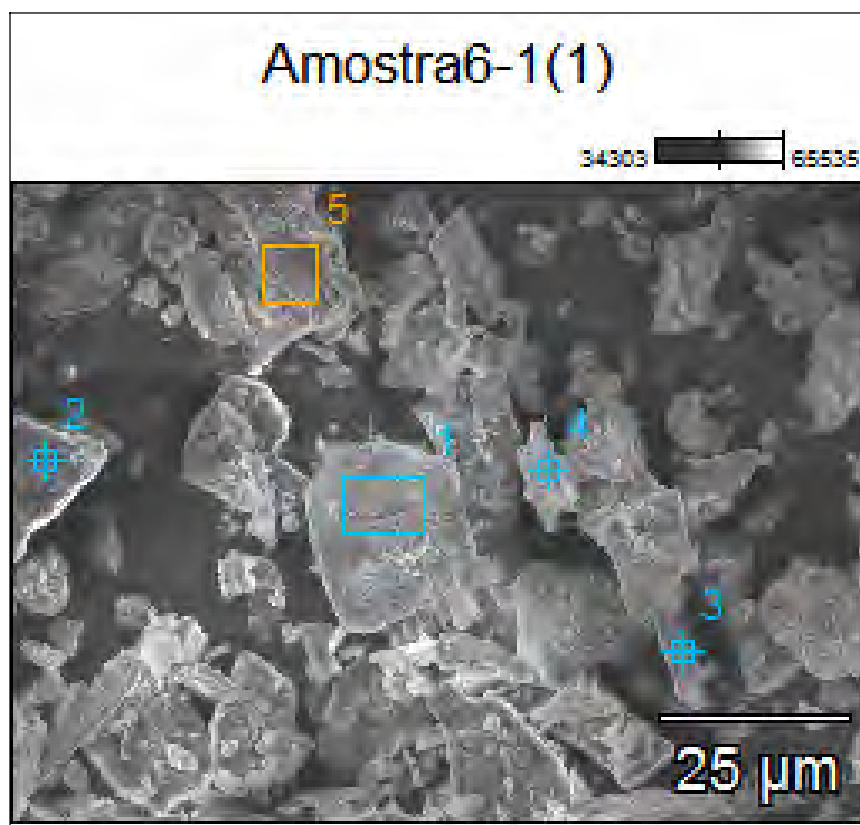


Figura 77: Detalhamento do MEV do caulim 154, caulim de granito.

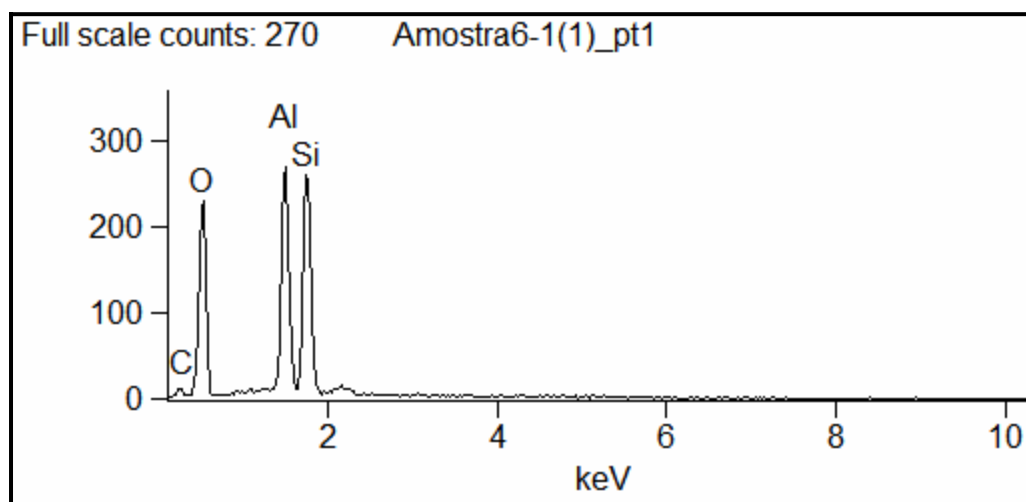


Figura 78: Elementos da região do caulim 154 - Região 1-composição indica caulinita.

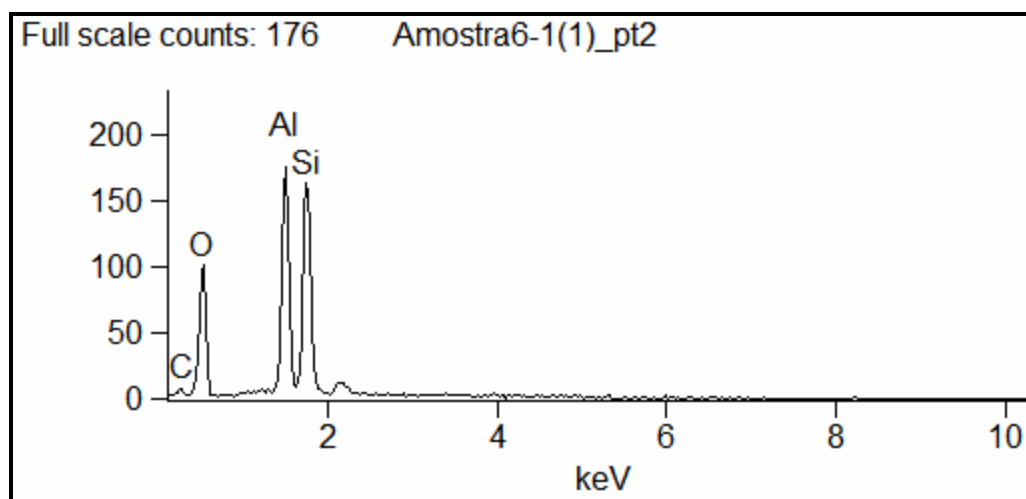


Figura 79: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 2

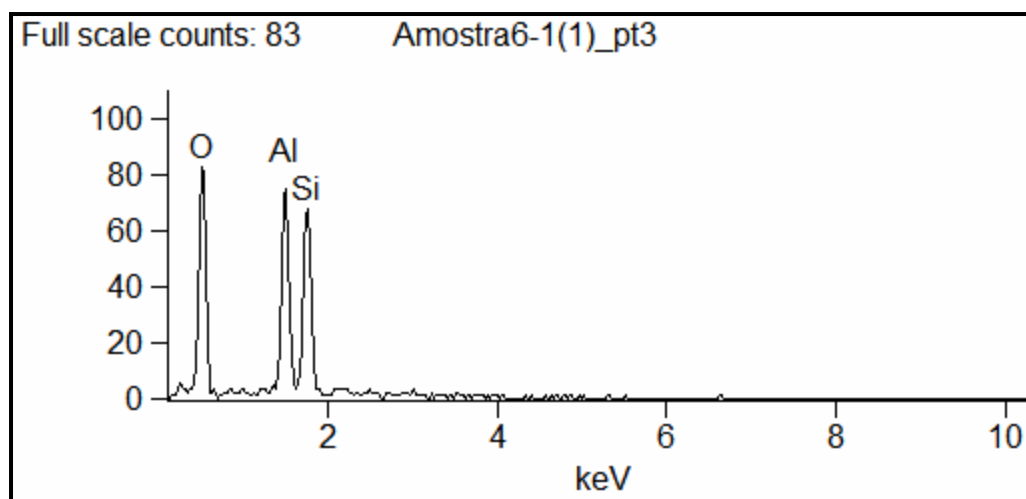


Figura 80: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 3

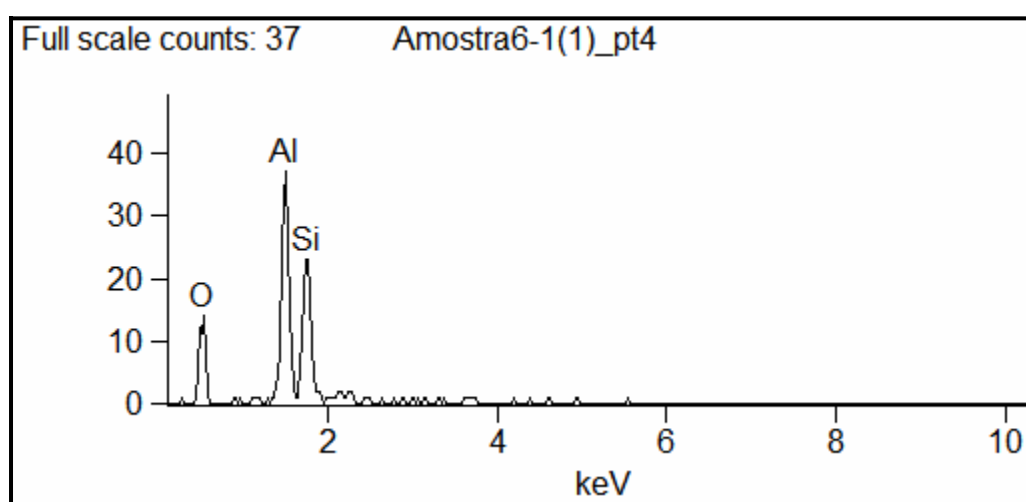


Figura 81: Elementos do grão do caulim 154 - Ponto 4

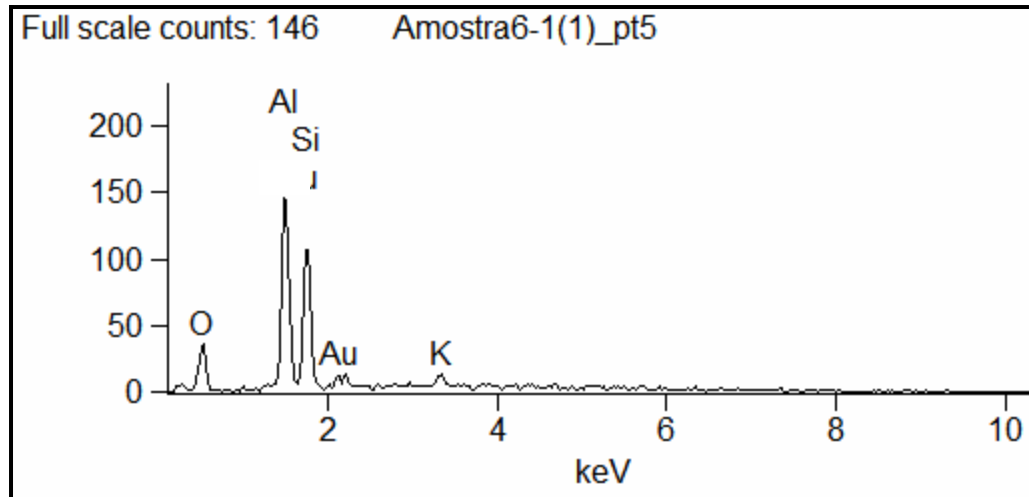


Figura 82: Elementos da região do caulim 154 - Região 5- Picos de potássio indicando presença de muscovita/illita/sericita.