

## Caracterização e Propriedades Cerâmicas de alguns Caulins e Argilas usados em Cerâmica Branca no Estado de São Paulo\*

**Sonia R.F. Cardoso<sup>1</sup>, Helena Souza Santos<sup>2</sup>, Antonio Carlos  
Vieira Coelho e Pêrsio de Souza Santos<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Pasom e Faria Cerâmica, São Paulo - SP*

<sup>2</sup>*Laboratório de Microscopia Eletrônica; Depto. de Física Geral  
Instituto de Física da USP*

<sup>3</sup>*Depto. de Engenharia Química - Escola Politécnica da USP  
Caixa Postal 61548 - São Paulo - SP*

### *Propriedades cerâmicas das "ball clays"*

As seguintes observações podem ser feitas quanto às propriedades cerâmicas das "ball clays" constantes da Tabela 8: (a) As "ball clays" são menos plásticas do que a argila São Simão, com valores menores de 10 a 15% da água de amassamento; em conseqüência, a retração de

secagem é também inferior. (b) A retração após queima a 1250 °C é cerca da metade daquela argila São Simão: enquanto a TRF após a queima são superiores à da São Simão, porém diferem entre si. (c) Os valores da absorção de água após a queima a 1250 °C são muito baixos e bem menores do que aquele da argila São Simão; entretanto, a "ball clay" I tem uma absorção de água próxima daquela

**Tabela 8.** Propriedades cerâmicas das amostras de "ball clays".

Amostra/Ensaio	H	I	J	K	L	M
(a) Resíduo em peneira n° 325	15,52%	7,35%	0,93%	1,00%	2,31%	1,87%
(b) Água de Amassamento (g/100g)	27,1%	31,5%	28,5%	32,1%	48,3%	43,1%
(c) Retração após secagem a 110 °C	5,00%	5,00%	4,00%	5,00%	5,00%	8,00%
(d) Retração após queima a 1250 °C	9,20%	9,20%	10,34%	11,76%	19,74%	19,96%
(e) Absorção de Água (1250 °C)	1,98%	6,30%	1,33%	0,70%	6,89%	7,83%
(f) TRF-Tensão de Ruptura à Flexão (110 °C)	38 kgf/cm <sup>2</sup>	79 kgf/cm <sup>2</sup>	46 kgf/cm <sup>2</sup>	42 kgf/cm <sup>2</sup>	32 kgf/cm <sup>2</sup>	39 kgf/cm <sup>2</sup>
(g) TRF (1250 °C)	395 kgf/cm <sup>2</sup>	395 kgf/cm <sup>2</sup>	514 kgf/cm <sup>2</sup>	514 kgf/cm <sup>2</sup>	214 kgf/cm <sup>2</sup>	140 kgf/cm <sup>2</sup>
(h) Dilatação Máxima	0,33% a 580 °C	0,33% a 580 °C	0,13% a 450 °C	0,13% a 450 °C	0,22% a 550 °C	0,30% a 520 °C
(i) Ângulo de Contração na Curva	82° *	108° Barriga a 650 °C	87°	76° Arco	70°	75°

\* Dilatação a partir de 700 °C.

**Tabela 9.** Propriedades reológicas de barbotinas dos Caulins.

Ensaio/Amostra	A	B	C	D	E	F	G
Densidade da barbotina (g/cm <sup>3</sup> )	1,560	1,560	1,560	1,560	1,480	1,560	1,560
Temperatura da barbotina (°C)	28	29	28	28	28	24	28
Consumo inicial de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /100g de material seco (ml)	3,4	3,3	2,5	6,5	6,4	2,5	3,0
Viscosidade por escoamento (s)	20,0 + 11,0	15,0 + 8,0	19,0 + 9,0	16,2 + 6,8	14,0 + 6,0	21,0 + 12,7	13,0 + 6,0
Fator alfa	0,645	0,652	0,679	0,704	0,700	0,633	0,722
Viscosidades Brookfield (Sprindley 1)	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
T = Tixotropia; D = Dilatância; N = Newtoniano	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
10/100rpm (cP)	não deu	não deu	não deu	não deu	não deu	não deu	não deu
0,5/5rpm (cP)	T-150	T-300	T-600	T-640	T-230	T-100	T-480
Viscosidade Fann	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
300/600 rpm (cP)	não deu	T-6,5	não deu	não deu	D-32,5	não deu	D-0,5
200/300 rpm (cP)	N-0	T-0,5	D-12,5	D-25	D-7	D-1,25	T-0,3
100/200 rpm (cP)	D-15	D-45	D-28,5	D-39	D-3	D-215,5	T-15
Velocidade de deposição em gesso-VD (gramas)	146,3	120,3	137,6	44,5	39,9	64,7	48,3
Tempo de secagem em gesso-TS (s)	22,0	20,0	16,0	36,0	38,0	25,4	39,0
Prova de tato	mole-mole	mole-mole	mole-mole	dura	boa-dura	dura para boa	dura
Destacamento	ruim	ruim	ruim	ótimo	ótimo	quebradiço	ótimo
Água de amassamento (%)	36,2	36,4	38,1	33,1	25,5	42,2	23,4

da argila São Simão. (d) As tensões de ruptura à flexão após secagem a 110 °C são da mesma ordem de grandeza daquela da argila São Simão, exceto a “ball clay” I que apresenta o dobro desse valor; a “ball clay” I é aquela que tem maior teor de partículas com diâmetro equivalente abaixo de 10,00 µm e o maior valor da CTC. (e) A “ball clay” I é aquela que apresenta o maior valor da TRF após queima a 1250 °C, valor esse 4,7 vezes maior do que aquela da argila de São Simão; ao mesmo tempo, a “ball clay” I apresenta o maior valor da soma de fundentes (Fe; Ca; Mg; Na e K); o maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o maior valor da CTC e o maior valor do cone Orton; todos esses fatores devem contribuir para a elevada TRF após queima a 1250°C da “ball clay” I. (f) É possível estabelecer uma correlação direta entre o valor da soma dos óxidos fundentes e o valor da TRF após queima a 1250 °C e a CTC das “ball clays” estudadas. (g) As dilatações térmicas máximas das “ball clays” são bastante diferentes, havendo próximas à argila São Simão ou metade do valor dessa como é o caso da “ball clay” I; a mesma observação vale para o ângulo de contração que pode ser igual ou bastante superior ao da curva de dilatação da argila de São Simão, como é o caso da “ball clay” I.

#### *Propriedades reológicas de barbotinas de caulins e “ball clays”*

Os ensaios de propriedades reológicas de barbotinas de caulins e “ball clays” para Cerâmica Branca, especialmente para Louça Sanitária, costumam ser feitos com barbotinas sempre com a mesma densidade de 1,560 g/cm<sup>3</sup>, defloculadas com solução de meta-silicato de sódio, no chamado “Ponto Ótimo”; é usada uma solução com densidade 1,40 g/cm<sup>3</sup> que contém 0,17% de Na<sub>2</sub>O por cm<sup>3</sup> da solução. Na curva de defloculação, determina-se primeiro o volume de silicato por 1000 gramas de caulim ou “ball clay” que permite deflocular a barbotina a ponto de poder fluir no viscosímetro Mariotte; esse volume determina o “Ponto Inicial”. Adicionando quantidades crescentes de silicato e medindo sucessivamente a viscosidade (tempo de escoamento) no viscosímetro Mariotte, chega-se ao volume de silicato que produz o valor mínimo (tempo mínimo de escoamento); esse volume determina o “Ponto Mínimo”. O “Ponto Ótimo” é definido como a viscosidade que corresponde ao ponto médio, ao longo da curva de defloculação, entre os Pontos Inicial e Mínimo; portanto, no “Ponto Ótimo”, a barbotina não está completamente defloculada. Esse fato faz com que duas possibilidades existam quanto

**Tabela 10.** Propriedades reológicas de barbotinas das “ball clays”.

Ensaio/Amostra	H	I	J	K	L	M
Densidade da barbotina (g/cm <sup>3</sup> )	1,560	1,560	1,560	1,560	1,560	1,560
Temperatura da barbotina (°C)	29	28	29	28	21	22
Consumo inicial de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /100g de material seco (ml)	3,8	5,0	5,0	4,0	3,0	1,2
Viscosidade por escoamento (s)	12,0 + 7,0	14,0 + 10,0	15,0 + 11,6	17,0 + 10,0	18,4 + 9,0	16,0 + 6,4
Fator alfa	0,631	0,564	0,564	0,629	0,672	0,714
Viscosidades Brookfield (Sprindle 1)	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
T = Tixotropia; D = Dilatância; N = Newtoniano	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
10/100rpm (cP)	T-140	T-1100	não deu	T-308	não deu	T-2
0,5/5rpm (cP)	T-1280	T-1520	T-4160	T-3120	T-1200	T-390
Viscosidade Fann	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--	--xx--
300/600 rpm (cP)	T-10,5	T-23,5	T-23,0	T-22,0	não deu	D-15,5
200/300 rpm (cP)	T-4,5	T-19,5	T-19,0	T-15,0	D-175	D-10,5
100/200 rpm (cP)	T-4,5	T-49,5	T-33,0	T-30,0	D-28,5	D-6,0
Velocidade de deposição em gesso-VD (gramas)	28,7	21,0	25,9	30,2	38,2	36,7
Tempo de secagem em gesso-TS (s)	70,0	202,0	150,0	115,0	41,2	33,0
Prova de tato	mole-boa	mole-mole	mole-boa	mole-mole	dura à boa	dura
Destacamento	ótimo	ótimo	ótimo	ótimo	quebradiço	ótimo
Água de amassamento (%)	27,1	31,5	28,5	32,1	38,7	39,5

ao “grau” de dispersão dos cristais de argilominerais nas barbotinas: (a) desde o início de adição do silicato de sódio, os cristais se separaram totalmente uns dos outros no meio aquoso (inclusive havendo delaminação total); os cristais são anisodiamétricos (placas), carregados eletricamente, com uma dupla camada iônica difusa de Gouy-Stern; entretanto, falta ainda silicato de sódio à dupla camada para que o potencial zeta atinja o valor que leva à repulsão máxima entre os cristais individualizados e ao valor mínimo da viscosidade da barbotina; assim os cristais lamelares de argilominerais podem ter uma interação eletrostática fraca e reversível, conhecida com o nome “face-aresta”; essas interações restringem o movimento da água da barbotina e se tem uma barbotina mais viscosa: essa viscosidade é chamada tixotrópica, porque tensões de cisalhamento, como as que ocorrem em um líquido em rotação num viscosímetro tipo Brookfield ou Fann, destroem as interações face-arestas e as placas se movem paralelamente às linhas de fluxo do líquido; assim, aumentando a tensão de cisalhamento numa barbotina desse tipo, pela rotação, a viscosidade diminui; voltando a tensão ao valor original, a viscosidade volta ao valor original; essa reversibilidade e o retorno ao valor original caracterizam a

viscosidade tixotrópica de uma barbotina típica de argilomineral caulinitico. (b) A segunda possibilidade é aquela em que a barbotina, no Ponto Ótimo, tem parte dos cristais individualizados e em interação face-aresta como no caso anterior, mas existem também pequenos agregados de cristais que não se separam, muito embora os cristais externos já tenham a dupla camada iônica; esses agregados prendem água nos interstícios e são rígidos; em um viscosímetro de rotação, a barbotina, com o aumento da velocidade de rotação, revela primeiro o comportamento tixotrópico, para, numa segunda etapa de maior velocidade de rotação, haver uma sedimentação por centrifugação dos agregados, que, não só se tangenciam, mas também prendem mais água; o resultado é que a rotação é diminuída, o que é registrado como aumento da viscosidade; esse caso é chamado, de viscosidade dilatante; obviamente, o aparecimento do comportamento dilatante irá aparecer somente nas velocidades de rotação que irão centrifugar os agregados e frear os rotores.

Esses dois comportamentos podem ser melhor observados em modelos mais recentes de viscosímetros de rotação como o Brookfield DVIII, operando com o rotor especial (special spindle) que permite uma variação cres-

**Tabela 11.** Variação da viscosidade com a velocidade de rotação de barbotina do caulim b\*.

rpm	Shear Stress (d/cm <sup>2</sup> )	Viscosity (cP)	Tipo
0,5	15,1	7680,0	--xx--
1,0	25,9	6580,0	T
2,5	34,2	3470,0	T
5,0	39,3	2000,0	T
10	46,1	1170,0	T
20	53,6	680,0	T
50	71,3	362,0	T
100	100,0	255,0	T
50	69,0	350,0	T
20	50,0	635,0	T
10	46,1	1170,0	T
5,0	44,9	2280,0	T
2,5	41,8	4240,0	T
1,0	37,4	9500,0	T
0,5	34,2	17400,0	T

\* Barbotina de densidade 1,560 g/cm<sup>3</sup> no ponto ótimo; viscosímetro Brookfield modelo DVII com rotor especial; T = viscosidade tixotrópica.

**Tabela 12.** Variação da viscosidade com a velocidade de rotação de barbotina do caulim c\*.

rpm	Shear Stress (d/cm <sup>2</sup> )	Viscosity (cP)	Tipo
2,5	1,38	140,0	--xx--
5,0	2,40	122,0	T
10	4,45	113,0	T
20	7,56	96,0	T
50	16,8	85,4	T
100	39,8	101,0	D
50	15,8	80,2	D
20	6,54	83,0	T
10	3,78	95,9	T
50	2,40	122,0	T
2,5	1,38	140,0	T

\* Barbotina de densidade 1,560 g/cm<sup>3</sup> no ponto ótimo.

cente-decrescente da velocidade de rotação com a medição simultânea de várias propriedades, como a tensão de cisalhamento e a viscosidade. A Tabela 9 ilustra o comportamento tixotrópico da barbotina do caulim B: notar que,

**Tabela 13.** Comparação entre os tipos de viscosidade medidas em três viscosímetros de rotação das barbotinas\* de caulins e "ball clays".

Viscosímetro/Amostra	Brookfield DVII	Brookfield Rvt	Fann
Caulim A	D	T	D
Caulim B	T	T	D-T**
Caulim C	D	T	D
Caulim D	T	T	D
Caulim E	D	T-D**	D
Filito G	T	T	T
"Ball Clay" H	T	T	T
"Ball Clay" I	T	T	T
"Ball Clay" J	T	T	T
"Ball Clay" K	T	T	T

\* Barbotinas com densidade 1,560 g/cm<sup>3</sup> no ponto ótimo; T = comportamento tixotrópico; D = comportamento dilatante.

\*\* Mudança do comportamento tixotrópico para dilatante com o aumento da velocidade de rotação.

diminuindo a velocidade de rotação, os valores anteriores da viscosidade são reproduzidos razoavelmente; p. ex. a 5,0 rpm, 2000 e 1170 cP. Esse mesmo comportamento é observado no caulim D e no filito G e nas "ball clays" H; I; J e K. A Tabela 10 ilustra o comportamento dilatante da barbotina do caulim C: notar primeiro o comportamento tixotrópico a baixas rpm's e depois o aumento da viscosidade aparente com o aumento das rpm's e depois a volta ao comportamento tixotrópico com a diminuição das rpm's. Esse mesmo comportamento é observado nos caulins A e E; contudo, nesses dois caulins, a dilatância apareceu antes do máximo de 100 rpm; essas observações podem indicar que o fenômeno de transição de tixotrópica para dilatância e vice-versa em barbotinas de caulins é mais complexo do que a hipótese proposta de centrifugação de agregados pequenos de cristais de caulinita e haloisita. As Tabelas 7 e 8 mostram as viscosidades medidas em viscosímetros Mariotte (escoamento) e de rotação (Brookfield RVT) e Fann; o viscosímetro Fann possui as maiores velocidades de rotação e, por isso, pode revelar com maior precisão a tendência à dilatância de uma barbotina; a Tabela 11 compara os comportamentos das três barbotinas segundo os três viscosímetros de rotação; é interessante notar que os três viscosímetros mostraram comportamento tixotrópico no filito G e nas "ball clays" H; I; J e K; o Brookfield RVT não é coerente com o Fann no sentido que o RVT mostrou sempre tixotropia nos caulins e, apenas, no E, a passagem à dilatância; o Fann sempre revelou neles a dilatância; o Brookfield DVII foi coerente com o Fann em três caulins (A; C e E) e tixotrópico nos caulins B e D; esses fatos

recomendam o uso dos vários tipos de viscosímetros citados para o controle de qualidade de barbotinas de caulins e "ball clays". As curvas de defloculação dos caulins (não reproduzidas no texto), por silicato de sódio de densidade  $1,560 \text{ g/cm}^3$ , apresentaram o formato de U característico da defloculação de cristais de caulinita; os valores mínimos das viscosidades estão na faixa de 80 a 120 cP; a curva do filito Bambuí é decrescente e torna-se paralela ao eixo dos X; o caulim E somente pôde ser testado em densidade mais baixa devido à elevada viscosidade inicial para a densidade de  $1,560 \text{ g/cm}^3$ . O viscosímetro de Mariotte, de operação simples, permite ter uma idéia do tipo de viscosidade da barbotina nas velocidades variáveis de escoamento do aparelho; mede-se os tempos para o escoamento, primeiro de  $200 \text{ cm}^3$  e depois para os últimos  $50 \text{ cm}^3$  contidos no cilindro; chamando  $t_{200}$  e  $t_{50}$  a esses dois tempos, se o escoamento fosse newtoniano,  $t_{200} = 4t_{50}$  ou  $t_{50} = t_{200}/4$ ; se fosse tixotrópico (velocidade menor),  $t_{50} > t_{200}/4$  e se for dilatante  $t_{50} < t_{200}/4$ ; uma forma usual de avaliar a tixotropia é o uso do Fator Alfa que é:  $\alpha = t_{200}/t_{50} + t_{50}$ ; se for newtoniano, tem-se  $\lambda = 4t_{50}/4t_{50} + t_{50} = 4/5 = 0,8$ ; assim, quanto mais próximo for de 0,800 ou mais distante, o comportamento no Viscosímetro Mariotte é newtoniano ou tixotrópico. Usando o critério que  $t_{50} > t_{200}/4$  é comportamento tixotrópico no Mariotte, conclui-se que as barbotinas apresentam todos os comportamentos tixotrópicos nesse escoamento.

#### *Difração de raios-X (DRX) dos caulins e "ball clays"*

Os componentes mineralógicos presentes foram caracterizados pelas linhas mais intensas de suas curvas de difração de raios-x pelo método do pó; os dados serão apresentados por amostra.

(A) Caulim A:- caulinita do tipo "bem cristalizada" ou, mais precisamente, com ordem ao longo do eixo b; pequeno teor de mica moscovita e traços de quartzo.

(B) Caulim B:- caulinita com ordem no eixo b; pequenos teores de mica moscovita e de quartzo.

(C) Caulim C:- caulinita com ordem no eixo b; ausência de mica moscovita; pequeno teor de quartzo.

(D) Caulim D:- caulinita com ordem no eixo b; traços de mica moscovita; pequeno teor de quartzo.

(E) Caulim E:- caulinita com ordem no eixo b; traços de mica moscovita e de quartzo.

(F) Filito Bambuí:- traços de mica moscovita e de caulinita; quartzo.

(G) "Ball Clay" H:- caulinita com desordem no eixo b; mica moscovita; traços de gibsita e de quartzo.

(H) "Ball Clay" I:- caulinita com desordem no eixo b; traços de mica moscovita e de quartzo.

(I) "Ball Clay" J:- caulinita com desordem no eixo b; traços de mica moscovita; traços de gibsita; traços de quartzo.

(J) "Ball Clay" K:- caulinita com desordem no eixo b; traços de gibsita, de mica moscovita e de quartzo.

A caracterização por DRX pelo método do pó de um caulim implica o emprego simultâneo da microscopia de transmissão para verificar a presença de haloisita-7Å de morfologia tubular ou esférica que, acima de determinados teores (35), pode transformar a curva de DRX de um caulim da forma considerada "bem cristalizada" para "mal cristalizada".

#### *Análise térmica diferencial (ATD) dos caulins e "ball clays"*

A ATD é útil em Cerâmica para indicar as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações de energia com a elevação de temperatura; de outro lado, a ATD não é um método preciso para caracterizar minerais, especialmente de misturas; contudo, é excelente para confirmar a maioria das caracterizações feitas por DRX: (a) o caulim A apresenta o pico endotérmico de desidroxilação da caulinita e o exotérmico de nucleação do espinélio alumínio/silício; os outros minerais detectados por DRX não são revelados pela ATD. (b) As mesmas observações valem para os caulins B; C; D; E; G; o filito Bambuí apresenta o pico endotérmico a  $573 \text{ }^\circ\text{C}$  da transformação térmica reversível quartzo alfa-quartzo beta. (c) As curvas de análise térmica diferencial das "ball clays" apresentam todos os picos da caulinita; além disso, entre  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentam uma banda exotérmica de combustão da matéria orgânica que dá cor cinzenta às "ball clays"; as "ball clays" H; J e K apresentam pequeno pico endotérmico com máximo a cerca de  $320 \text{ }^\circ\text{C}/330 \text{ }^\circ\text{C}$  de desidroxilação do hidróxido de alumínio -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - gibsita, detectado por DRX; os outros minerais não são revelados pela ATD.

#### *Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos caulins e "ball clays"*

A MET permite o exame de dispersões aquosas bem diluídas (após secagem) de caulins e "ball clays"; dessa forma, sob aumentos na faixa de 20 a 50 kX, é possível se ter uma imagem qualitativa simultânea das morfologias e dimensões relativas dos cristais de argilominerais cauliniticos e haloisíticos constituintes dos caulins e "ball clays"; outros componentes mineralógicos podem ser caracterizados pelo uso de procedimentos especiais, como é o caso da gibsita<sup>93</sup>; é possível assim, ter-se uma galeria de "retratos" dos caulins e "ball clays", a qual mostra semelhanças e diferenças muitas vezes não detectáveis por outros procedimentos experimentais; assim, as Fig. 1 a 13 mostram micrografias eletrônicas de transmissão dos caulins e "ball clays" sob o mesmo aumento; as seguintes observações podem ser feitas: (a) o caulim A (Fig. 1) é constituído por placas hexagonais de caulinita e por tubos de haloisita-7Å, longos e de diâmetro espesso do tipo C (35); esses tubos grandes talvez sejam os responsáveis pelo

comportamento fortemente dilatante desse caulim. (b) O caulim B, apesar de ser da mesma região de Embu-Guaçu, é constituído, na maioria, por placas de caulinita grandes, de perfil irregular, pouco espessas, com tendência a enrolar nas bordas das placas (Fig. 2); é bem diferente da Fig. 1. (c) O caulim C é constituído por placas de espessura variável e perfil hexagonal não-regular de caulinita; nota-se a presença frequente de cristais hexagonais alongados de caulinita. Na Fig. 3 pode ser também observado um cristal de mica moscovita apresentando franjas de interferência. (d) A Fig. 4 é do caulim D constituído por placas hexagonais de caulinita, de perfil não regular, mas muito finas; o que chama a atenção, em comparação com as Figuras anteriores é o número grande de pequenas partículas escuras (de poder de espalhamento elevado), que são provavelmente de um hidróxido de ferro-III responsável pela cor amarela do caulim. (e) A Fig. 5 é do caulim E; é bastante semelhante à Fig. 4; nota-se a presença de um cristal com forma de X típica de goetita-FeOOH (96). (f) A Fig. 6 é do caulim F; é constituído por placas hexagonais de caulinita, frequentemente ainda não-delaminadas na forma de “livros”, tubos de haloisita-7Å são muito raros, como o mostrado na Fig. 6. (g) A Fig. 7 mostra cristais lamelares de caulinita e de mica moscovita de perfil irregular, constituintes do Filito Bambuí. (h) As Fig. 8; 9; 10 e 11 respectivamente das “ball clays” H; I; J e K são muito semelhantes entre si e bastante diferentes das micrografias dos caulins; as partículas de caulinita são lamelares e, raramente, têm perfil hexagonal; nas Figuras não é possível caracterizar morfologicamente os cristais de gibsitita (93); as partículas mais escuras são, provavelmente, de óxidos e/ou hidróxidos de ferro; as partículas lamelares finas podem se apresentar enroladas como pequenos tubos, o que leva a poder confundí-las com haloisita-7Å<sup>97</sup>.

## Conclusões

1) Os caulins e “ball clays” estudados têm propriedades cerâmicas bastante diferentes entre si; nenhum dos caulins possui propriedades iguais às da amostra de caulim Horii usada como referência; o mesmo acontece com as “ball clays” estudadas em relação à amostra de argila São Simão. Esse fato, contudo, não deve ser interpretado como se essas matérias-primas sejam “melhores” ou “piores” do que as amostras de caulim e de “ball clay” usadas como referência; de fato, elas oferecem faixas amplas dos valores das propriedades cerâmicas, o que permite a utilização de proporções ou misturas adequadas de duas ou mais das matérias-primas de forma a satisfazer diferentes especificações de massas cerâmicas para uso em Cerâmica Branca.

2) É importante assinalar alguns valores notáveis de algumas propriedades cerâmicas desse grupo de caulins e “ball clays”, tais como: (a) o valor elevado da TRF após secagem a 110 °C do caulim B; (b) os valores elevados da TRF após a queima a 1250 °C dos caulins D e E; (c) os

caulins A, C e E produzem barbotinas aquosas dilatantes, mesmo sob tensões de cisalhamento baixas, enquanto os outros caulins e “ball clays” produzem barbotinas tixotrópicas nas mesmas condições.

## Bibliografia

1. Paiva, G. Províncias pegmatíticas do Brasil, Boletim no 78 do Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, 1946.
2. Barzaghi, L. Características de caulins nacionais, Anais Assoc. Bras. Quim. 1947, 6, 50-58.
3. Angeleri, F.B. Matérias-primas para a indústria cerâmica - Cerâmica 1959, 5(18), 30-36.
4. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C.; Souza Santos, H.L. Característicos físico-químicos e tecnológicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. II - Caulim rosa do bairro do Sacomã, São Paulo - Cerâmica 1960, 6(23), 2-14.
5. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E.; Nascimento, A.C.; Souza Santos, H.L. Característicos físico-químicos e tecnológicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. III - Caulim creme-rosa da localidade de Taboão, Município de Diadema, Estado de São Paulo - Cerâmica 1960, 6(24), 2-19.
6. Santos, H.L.; Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E.; Nascimento, A.C. Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. IV - Caulim rosa da Fazenda Floresta, Município de Juiz de Fora, Minas Gerais - Cerâmica 1961, 7(26), 2-17.
7. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E.; Nascimento, A.C.; Souza Santos, H.L. Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas usados na indústria de São Paulo. V - Argilas plásticas da Fazenda Manhumbará, Município de Suzano, Estado de São Paulo - Cerâmica 1962, 8(30) 22-29.
8. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Santini, P.; Souza Santos, H.L. Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. VI - Caulins rosa e creme-amarelado da Fazenda Providência, Município de Mar de Espanha, Estado de Minas Gerais - Cerâmica 1963, 9(33), 33-40.
9. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E.; Nascimento, A.C.; Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. VII - Caulim creme-amarelado de Parelheiros, Estado de São Paulo - Cerâmica 1963, 9(35), 19-25.
10. Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Paiva Neto, J.E.; Nascimento, A.C. - Características físico-químicas e

- tecnológicas de materiais cerâmicos designados usualmente por "filitos" - *Cerâmica* 1960, 6(22), 2-12.
11. Angeleri, F.B. Argilas, caulins e filitos para grês sanitário - *Cerâmica* 1966, 12(47/48), 223-234.
  12. Angeleri, F.B.; Manzo, I.; Mazzucato, P.; Matheus, M.; Faria, S.R.; Souza Santos, H.; Souza Santos, P. Características mineralógicas e tecnológicas da argila de São Simão, SP, aplicadas às barbotinas de louça sanitária; apresentado ao Congresso Internacional de Cerâmica, Buenos Aires, Novembro de 1972.
  13. Angeleri, F.B. Caracterização de argilominerais para a indústria de louça sanitária - *Cerâmica* 1975, 21(82), 85-92.
  14. Angeleri, F.B.; Cardoso, S.R.F.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H. - Correlação entre a dilatação térmica e propriedades cerâmicas de caulins e argilas brasileiras - *Cerâmica* 1985, 31(181), 4-13.
  15. Angeleri, F.B.; Cardoso, S.R.F.; Monteiro, E.; Souza Santos, P. - Diminuição da tixotropia de barbotinas de argilas de Suzano e Ribeirão Pires, SP - *Cerâmica* 1988, 34(217), 44-47.
  16. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B. Rochas encaixantes de jazida de caulins de Mar de Espanha, MG - *Cerâmica* 1978, 24(98), 43-50.
  17. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B.; McLaren, M.G. Efeito de fases micáceas em louça sanitária - *Cerâmica* 1979, 25(113), 107-112.
  18. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B. Presença de sais solúveis em argilas para louça sanitária - *Cerâmica* 1979, 25(115), 171-180.
  19. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B. Cálculo das formulações e reformulações de barbotinas sanitárias - *Cerâmica* 1981, 27(139), 269-278.
  20. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B.; Souza Santos, P. Sais solúveis em argilas e caulins do Nordeste; efeitos em barbotinas para sanitários - *Cerâmica* 1985, 31(183), 39-45.
  21. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B. Complexo coloidal: matéria orgânica reativa e sulfato nas propriedades reológicas de barbotinas de sanitários - *Cerâmica* 1989, 26(126); 105-110.
  22. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B.; Souza Santos, H.; Aumond, J.; Souza Santos, P. Caracterização mineralógica e cerâmica de algumas argilas plásticas da Bacia de Tijucas do Sul, Paraná - *Cerâmica* 1992, 38(254), 21-30.
  23. Amarante Jr., A. Estudos térmicos de argilas e caulins brasileiros - *Cerâmica* 1980, 26(131), 313-320.
  24. Amarante Jr., A.; Lucci, S.A.; Neves, L.M.; Pracidelli, S. Monoqueima de matérias-primas para azulejos - *Cerâmica* 1980, 26(130), 293-301.
  25. Amarante Jr., A.; Santos, P.R. Estudo comparativo entre argilas de Ribeirão Pires e Jacupiranga, SP - *Cerâmica* 1980, 26(128), 217-224.
  26. Amarante Jr., A.; Neves, L.M.; Pierro, J. - Caulim Horii de Mogi das Cruzes, SP, como padrão - *Cerâmica* 1981, 27(138), 219-224.
  27. Amarante Jr., A.; Boutros, F.A. Plasticidade de algumas argilas do ESP - *Cerâmica* 1981, 27(135), 117-121.
  28. Amarante Jr., A. "Filito" brasileiro na Indústria Cerâmica - 1º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Vol. II, p. 781, 1982.
  29. Amarante Jr., A.; Corrêa, W.L.P. Massas cerâmicas dolomíticas para queimar a 1000 °C/1050 °C - *Cerâmica* 1983, 29(168), 353-360.
  30. Amarante Jr., A. Aumento de plasticidade dos caulins Horii, Mogi das Cruzes, SP - *Cerâmica* 1984, 30(171), 69-75.
  31. Amarante Jr., A. Efeito de várias substâncias químicas na fluidificação de massa de porcelana - *Cerâmica* 1987, 33(204), 19-26.
  32. Amarante Jr., A. Argilas alcalinas de Poços de Caldas, MG - *Cerâmica* 1988, 34(222), 111-117.
  33. Sukatschaw, W. Novas matérias-primas para a indústria de louça vitrificada - *Cerâmica* 1961, 7(26), 45-49.
  34. Santini, P.; Souza Santos, P.; Alves, V.F. Determinação de carbono e da matéria orgânica em argilas. *Cerâmica* 1962, 8(30), 46-51.
  35. Brindley, G.W.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part I - Identification problems - *American Miner.* 1963, 48, 897- ; Part. II Some Brazilian Kaolins - *American Miner.* 1964, 49, 1563-1570.
  36. Calil, S.F.; Angeleri, F.B.; Souza Santos, P.; Mazzucato, P.; Cristino, E. Estudo das propriedades dilatantes e tixotrópicas de diversas argilas e caulins brasileiros usados em Cerâmica Sanitária - *Cerâmica* 1971, 17(66), 149-154.
  37. Calil, S.F. Propriedades reológicas de barbotinas de algumas argilas e caulins brasileiros utilizados em Cerâmica Sanitária - Dissertação de Mestrado, Depto. de Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, 1972.
  - 37a. Calil, S.F.; Souza Santos, P. Estudo sistemático de argilas e caulins utilizados em Cerâmica Branca - *Cerâmica* 1974, 20(80), 347-360.
  38. Pimentel, C.A. Distribuição geográfica de caulins caulíníticos e haloisíticos no Brasil - *Cerâmica* 1966, 12(47/48), 161-172.
  39. Campos, T.W. Desenvolvimento de mulita a partir de caulinita especial de Piedade ESP - Dissertação de Mestrado, Laboratório de Microscopia Eletrônica, Instituto de Física, USP, 1974.
  40. Liu, V.M.; Orosz, J.M. MEV de matérias-primas cerâmicas - *Cerâmica* 1975, 21(84), 220-228.

41. Salomão, J.R.; Souza Santos, P. Efeito de aditivos em argilas para sanitários - Cerâmica 1976, 22(87), 101-107.
42. Rodrigues, S.; Souza Santos, P. Efeito de carbonato de amônio no tempo de secagem de argilas e caulins para Cerâmica Branca - Cerâmica 1977, 23(92), 51-58.
43. McLaren, M.G.; Phelps, G.W. Parâmetros de controle para barbotinas para louça sanitária - Cerâmica 1977, 23(92), 64-70.
44. Corrêa, W.P.; Souza Santos, P. Caulins do Estado de São Paulo como matéria-prima - Cerâmica 1978, 24(101), 169-176.
45. Campos, T.W.; Souza Santos, H. Mulitas formadas a partir de haloisita de Capão Bonito e de argilominerais especiais de Piedade, SP - Cerâmica 1978, 24(97), 77-82.
46. Giardullo, P. Caulins de Minas Gerais e Espírito Santo - Cerâmica 1978, 24(103), 279-286.
47. Casale Filho, A. - Efeito da granulometria de não-plásticos em barbotinas para louça sanitária - Cerâmica 1979, 25(110), 42-49.
48. Monteiro, E.J.; Angeleri, F.B. Curva de pH pelo hidróxido de sódio e propriedades reológicas de argilas para sanitários - Cerâmica 1980, 26(125), 104-110.
49. Casarini, J.R. Cordierita a partir de serpentina e caulim - Cerâmica 1980, 26(127), 143-150.
50. Casarini, J.R. Queima de corpos cerâmicos à base de cordierita - Cerâmica 1982, 28(154), 385-392.
51. Dias, E.G.C.S. Matérias-primas para cerâmica no ESP - Cerâmica 1982, 28(153), 347-352.
52. Trawinski, H.; Eisenlohr, V. Beneficiamento de caulim - Cerâmica 1980, 124(122), 25-37; (124), 85-93.
53. Carabolante, M.R. Beneficiamento de filito cerâmico de Itapeva, ESP - Cerâmica 1981, 27(39), 251-256.
54. Pereira, C.G.; Pracidelli, S. Cordierita através de diagramas ternários - Cerâmica 1981, 27(42), 397-406.
55. Wilson, I.R.; Souza Santos, P. Ceramic properties of kaolin from Varinhas; M. Cruzes, SP, Brasil - Int. Clay Conf., Bologna 1982 1, 711-720.
56. Lopes, F.P.; Souza Santos, H. MET e SAD das fases de alta temperatura de caulinita especial de Piedade, SP - Cerâmica 1982, 28(145), 25-30.
57. Casarini, J.R. Desenvolvimento de fases de cordierita em função da composição - Cerâmica 1982, 28(145), 31-37.
58. Wilson, I.R.; Souza Santos, P. - Propriedades para Cerâmica Branca do caulim Horii, Varinhas, Mogi das Cruzes, ESP - Cerâmica 1982, 28(147), 109-116.
59. Gusmão, A.M. Matérias-primas para Cerâmica Branca no 4o Distrito do DNPM - Cerâmica 1982, 28(153), 353-360.
60. Wilson, I.R. "Ball clays" inglesas; origem, propriedades e usos em cerâmica - Cerâmica 1983, 29(265), 217-227.
61. Correa, W.L.P. ATD de argilas aluminosas do Alto Tietê, M. Cruzes - Cerâmica 1983, 29(161), 127-138.
62. Correa, W.L.P.; Amarante Jr., A. Influência de água em barbotinas cerâmicas - Cerâmica 1984, 30(175), 169-176.
63. Correa, W.L.P. Argilas da bacia do Alto Tietê, SP - Cerâmica 1985, 32(188), 177-184 e 1987, 33(204), 27-36.
64. Graça, V.F.; Amarante, Jr., A.; Pierro, J. Fases líquidas obtidas de 1250 °C/1280 °C em massas cerâmicas contendo sericita - Cerâmica 1983, 29(164), 191-193.
65. Almeida, E.E.; Santos, L.M.N.; Fernandes, S.F. Revisão de propriedades de argilas e caulins usados na Indústria Cerâmica - Cerâmica 1986, 32(201), 227-238..
66. Campos, T.W.; Souza Santos, H. Estudo de caulins brasileiros por MET - Cerâmica 1986, 32(203), 355-362.
67. Rodrigues, S. Formulação e reformulação de corpos cerâmicos por microcomputador - Cerâmica 1987, 33(214), 231-237.
68. Kiyohara, P.K.; Souza Santos, P. Estudo por MEV de haloisita em caulins brasileiros - Cerâmica 1987, 33(215), 246-255.
69. Grandi, A. Queima rápida de sanitários - Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1987, 2, 564-570.
70. Tomasi, R. Massas de Cerâmica Branca para queima rápida - Anais do 31o Congresso Brasileiro de Cerâmica 1987, 2, 592-601.
71. Manguiera, I. Caulim do Nordeste - Cerâmica 1988, 34(222), 20A-22A.
72. Souza, J.V.; Souza Santos, P. Ensaio preliminares de argilas visando a utilização cerâmica - Cerâmica 1964, 10(38), 2-31.
73. Souza, J.V.; Souza Santos, P. Considerações sobre a aplicação da análise térmica diferencial no estudo de argilas cerâmicas do Brasil - Cerâmica 1964, 10(39), 2-28.
74. Souza Santos, P. Considerações sobre a possibilidade de uma pdrionização de caulins para cerâmica branca - Cerâmica 1960, 6(24), 15-22.
75. Souza Santos, P. Situação atual dos estudos sobre argilas e caulins no Brasil - Cerâmica 1961, 7(27), 29-35.
76. Souza Santos, P. Matérias-primas de origem mineral - Cerâmica 1966, 12(46), 72-79.



77. Souza Santos, P.; Pimentel, C.A. Estudos sobre a presença de caulinita e haloisita em caulins brasileiros - *Cerâmica* 1971, 17(67), 258-263.
78. Souza Santos, P.; Souza Santos, H. Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil - *Cerâmica* 1969, 15(57/58), 21-49.
79. Souza Santos, P.; Souza Santos, H. Presença de haloisita-4H<sub>2</sub>O ou endelita em caulins primários brasileiros - *Cerâmica* 1968, 14(68), 53-60.
80. Souza Santos, P.; Souza Santos, H.; Moniz, A.C. Estudo de algumas argilas e caulins de diversos Estados do Brasil - *Cerâmica* 1962, 8(30), 2-13.
81. Souza Santos, H. Microscopia eletrônica de argilas brasileiras utilizadas na indústria cerâmica de São Paulo - *Cerâmica* 1966, 12(47/48), 173-194.
82. Souza Santos, H. Técnicas de preparação de argilas para microscopia eletrônica - *Cerâmica* 1964, 10(39), 28-32.
83. Souza Santos, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. II, p. 468 - Edgard Blücher, São Paulo, 1992.
84. Robertson, R.H.S.; Plesch, A. Adsorption of methylene blue by clays - *Nature* 1948, 161, 1020-1030.
85. Ward, R.M. Assay of pharmaceutical clays - *J. Pharm. Pharmacol.* 1951, 3; 27-32; Survey of ceramic raw materials - *Science of Ceramics* 1961, 1, 77-84.
86. Phelps, G.W. Specific surface and dry strength by methylene blue adsorption - *Bull. Amer. Cer. Soc.* 1968, 47, 1146-1155.
87. Georgia Kaolin Co. Surface area determination by methylene blue sorption - Elizabeth, New Jersey, 1970; Cation exchange capacity by methylene blue procedure, 1970, New fast accurate test measures methylene blue adsorption, 1970.
88. Johnson, C.E. Methylene blue adsorption and surface area measurements - California Research Corporation, La Habra, California, EUA. 1971.
89. Ferreira, H.C.; Chen, T.J.; Souza Santos, P. Áreas específicas de caulins e argilas pelo azul de metileno - *Cerâmica* 1972, 18(71), 333-340; 1974, 20(79), 305-310.
90. Faruqui, F.A.; Okuda, S.; Williamson, W.O. Chemical sorption of methylene blue by kaolinite - *Clay Minerals* 1967, 7, 19-25.
91. Aumont, J.J.; Scheibe, L.F. O fonolito de Lages SC, um novo fundente cerâmico brasileiro - *Cerâmica Industrial* 1996, 1(2), 17-21.
92. Aumont, J.J. Aspectos geológicos de algumas argilas para Cerâmica Branca da Bacia de Tijucas do Sul, Paraná - *Cerâmica* 1993, 39(260), 24-26.
93. Campos, T.W.; Souza Santos, H. Transformações térmicas de uma argila aluminosa de Suzano, SP - *Cerâmica* 1993, 39(263), 91-96.
94. Wilson, I.R. Constituição, avaliação e propriedades cerâmicas de caulins de alta qualidade - *Cerâmica* 1995, 41(270), 81-100.
95. Biscaro, E.J.; Santos, L.A.; Boschi, A.O. Efeitos da adição de calcita às massas de azulejo - *Cerâmica* 1996, 42(175), 198-201.
96. Stucki, J.W.; Goodman, B.A.; Schwertmann, V. Iron in soils and Clay Minerals, p. 216, Reidel Publishing, Dordrecht, 1988.
97. Silveira, M.; Souza Santos, P. Correlação entre a morfologia e a estrutura cristalina na série caulinita/haloisita - *Cerâmica* 1959, 5(19), 25-36.
98. Cardoso, S.R.F.; Morgado, A.F.; Souza Santos, P. Propriedades reológicas de algumas argilas e caulins de Santa Catarina - *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica* 1995, 1, 306-311.