

Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e “Ball Clays” de Santa Catarina

**Simone Perche Toledo^a, Helena de Souza Santos^{a*},
Pérsio de Souza Santos^b**

^a*Laboratório de Microscopia Eletrônica, Depto. de Física Geral, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 318, 05315-970 São Paulo - SP, Brasil*
e-mail: helenas@fge.if.usp.br

^b*LMPSol, Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

Resumo: Cinco caulins e oito “ball clays” do Estado de Santa Catarina, usados industrialmente para a fabricação de louça doméstica e outras aplicações, foram caracterizados em relação aos argilominerais constituintes, especialmente aqueles relacionados com o grupo da caulinita. Os seguintes métodos experimentais foram usados: difração de Raios-X; análise térmica diferencial; microscopia eletrônica de transmissão; microscopia eletrônica de varredura e microanálise elementar por EDS. O objetivo principal foi o de provar que os métodos óptico-eletrônicos são necessários para detectar pequenos teores de haloisita -7Å em presença de caulinita, porque eles são mascarados nas curvas de difração de Raios-X. Concluindo, cinco caulins e três “ball clays” são misturas de caulinita (do tipo com poucos defeitos ou bem cristalizada ou do tipo com muitos defeitos ou com desordem no eixo b), com diferentes porcentagens de haloisita -7Å (quer de tubos longos, quer de tubos curtos), enquanto as outras cinco “ball clays” são constituídas apenas por caulinita com muitos defeitos na estrutura cristalina.

Palavras-chaves: caulinita, haloisita, caulim, “ball clay”, Cerâmica Branca, Santa Catarina

1. Introdução

Recentemente, vem sendo feitas publicações sobre caulins e argilas plásticas para Cerâmica Branca (usualmente designadas como “ball clays”) do Estado de Santa Catarina descrevendo a geologia das ocorrências e as propriedades cerâmicas dessas argilas; nessas publicações a natureza dos argilominerais presentes nesses dois tipos de argilas tem sido identificada como sendo caulinita; às vezes a presença de haloisita é também assinalada. Contudo, a caracterização precisa da presença e das variedades desses dois argilominerais não tem sido descrita nessas publicações. Como essa caracterização não é possível ser feita apenas pelo exame de uma única curva de difração

de raios-X¹, é importante que essas publicações sejam revistas e / ou complementadas por caracterizações precisas, devido à necessidade de um bom conhecimento da dependência das propriedades cerâmicas dos corpos de Cerâmica Branca, bem como outras propriedades tecnológicas²⁻⁹, ou geológicas¹⁰⁻¹⁵, em relação ao argilomineral caulinita (nas duas variedades estruturais cristalográficas) e a haloisita-7Å (nas duas variedades estruturais cristalográficas), quer isoladamente, quer em mistura entre si em diferentes proporções, quer ainda na forma de haloisita-10Å.

O objetivo do presente artigo é o de caracterizar, quali-

tativamente, quais os argilominerais do grupo da caulinita que estão presentes em alguns caulins e “ball-clays” de Santa Catarina.

2. Revisão da Literatura sobre Caulins e Argilas Plásticas para Cerâmica Branca (Ball-Clays) de Santa Catarina

As publicações mais antigas sobre argilas cauliniticas de Santa Catarina são aquelas referentes à argila caulinitica refratária existente sob camadas de carvão, da chamada Formação Barro Branco, nome esse que foi atribuído a essa argila de cor cinza; além dos primeiros trabalhos^{16,17}, alguns dados cerâmicos e de microscopia eletrônica de transmissão encontram-se nas referências¹⁸⁻²¹.

A geologia da Bacia de Campo Alegre foi reestudada recentemente por Citroni *et al.*²²; a publicação contém extensa lista de publicações de caráter geológico sobre a região.

Argilas muito plásticas apresentando cor branca, após queima em atmosferas oxidantes na faixa de 1200-1250 °C, são chamadas “ball-clays”. Os exemplos mais importantes são aquelas dos condados de Devon e Dorset na Inglaterra (U.K.); dos Estados de Tennessee, Texas, Kentucky e Mississipi nos Estados Unidos; eles são os maiores produtores e exportadores dessas argilas; nesse grupo entrou recentemente a Ucrânia. Devido à ocorrência relativamente rara de “ball-clays verdadeiras”, outros tipos de argilas plásticas cauliniticas, com características de cor não muito branca após a queima naquela faixa de temperaturas, vem sendo utilizadas na fabricação de muitos produtos de Cerâmica Branca em grande número de países.

Caulins e “ball-clays” catarinenses, especialmente aqueles da Formação Campo Alegre, foram descritos dos pontos de vista geológico e cerâmico por Teixeira²³: Aumont *et al.*²⁴⁻²⁶; Poener *et al.*²⁷; Morgado *et al.*²⁸⁻³³; Wilson *et al.*³⁴⁻³⁶; Melchiades *et al.*³⁷ e, mais recentemente, por Biondi *et al.*³⁸⁻⁴⁰.

Rocha⁴¹ estudou três caulins de Santa Catarina como carga (“filler”) para borracha vulcanizada. Micrografias eletrônicas de alguns caulins catarinenses ensaiados como carga de cobertura de papel foram apresentadas por Kiyohara⁴². Resultados preliminares da caracterização de argilominerais em alguns caulins e “ball-clays” de Santa Catarina foram apresentados por Toledo *et al.*⁴³⁻⁴⁵.

3. Revisão sobre a Caracterização de Caulinita e Halosita-7Å em Caulins e Argilas Cauliniticas

A caracterização de minerais de dimensões microscópicas é, muitas vezes, baseada apenas na difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó; infelizmente, no caso de argilominerais, podem ser cometidos erros se houver desconhecimento de alguns fatos fundamentais estruturais específicos da DRX de argilominerais. No caso deste arti-

go, em relação à caracterização das espécies mineralógicas dentro do grupo da caulinita, os fatos seguintes devem ser bem conhecidos e utilizados:

a) Reflexões basais iguais não caracterizam apenas um dado grupo do argilomineral.

Exemplos: a reflexão basal de 7Å é tanto do grupo da caulinita como do grupo das serpentinas. Portanto, com apenas uma única curva de DRX, não é possível caracterizar especificamente um dado membro (isto é, uma espécie mineralógica = um dado argilomineral) dentro de um grupo, pois todos possuem a mesma reflexão basal nas mesmas condições experimentais. Do desconhecimento desse fato resulta um erro muito comum nas publicações: é o de concluir que foi identificada a espécie mineralógica ou argilomineral (por exemplo: caulinita, se a reflexão basal de 7,15 Å foi medida na amostra), quando na melhor das hipóteses (isto é, **supondo** que a amostra é um silicato de Al hidratado e não de Mg), o máximo que se pode concluir é que a amostra contém o “grupo da caulinita”. Em outras palavras, é preciso realizar mais ensaios específicos, geralmente por outros métodos experimentais, para caracterizar a espécie mineralógica dentro do grupo.

b) Dois grupos diferentes de argilominerais podem ter a mesma reflexão basal.

Portanto, é preciso mais ensaios específicos para distinguir entre os grupos de mesmo valor da reflexão basal.

c) A reflexão basal de 7,1Å - 7,2Å ocorre tanto para o grupo da caulinita (também chamado das “canditas” - “kandites”) como para o grupo das serpentinas; como distingui-las (supondo não haver misturas entre os grupos)?

A primeira forma de caracterização, mais cara e mais demorada, é a análise química elementar, de preferência completa ou mesmo qualitativa: o grupo da caulinita contém silicatos de alumínio hidratado, enquanto o grupo das serpentinas contém silicatos de magnésio hidratados. O segundo método de caracterização é o de análise térmica diferencial (ATD): é mais rápido (1,5 h) e mais barato: o grupo da caulinita apresenta pico exotérmico com máximo a 980 °C, enquanto o grupo das serpentinas apresenta o pico exotérmico com máximo a 700 °C. Esse é o método mais recomendável frente às vantagens que apresenta. Caracterizado o grupo por ATD, passa-se à caracterização da espécie mineralógica dentro do grupo, neste caso, do grupo da caulinita.

Entretanto, é importante assinalar que existem ainda silicatos de ferro hidratados, de estrutura cristalina 1:1, apresentando também reflexão basal de 7Å; eles não foram considerados nesta discussão porque não costumam ocorrer em caulins e ball-clays; contudo, podem ser componentes de solos ricos em ferro; lateritos-ferríferos e serem minerais acessórios em minérios de ferro. São eles:

amesita (cronstedtita); chamosita (bertierina); greenalita; devido à presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina, obviamente, os cristais não são brancos como os da caulinita e haloisita.

d) O grupo da caulinita contém os seguintes argilominerais ou espécies mineralógicas:

caulinita com ordem no eixo **b**; caulinita com desordem no eixo **b**; haloisita-7Å de tubos longos; haloisita-7Å de tubos curtos; haloisita-10Å; nacrita e diquita. Haloisita-10Å pode existir em caulins e o valor de seu basal é 10Å, o qual contrae para 7,2Å com aquecimento acima de 75 °C; por essa propriedade é facilmente caracterizável por DRX após aquecimento a 105 °C por uma hora. Nacrita e diquita são argilominerais raros e ainda não haviam sido encontrados no Brasil*. A caulinita com elevado grau de ordem ou de perfeição ao longo do eixo **b** é imprópriamente chamada “bem-cristalizada”; a caulinita com desordem ou imperfeição ao longo do eixo **b** é, imprópriamente chamada “caulinita mal-cristalizada”. Os quatro primeiros argilominerais apresentam a reflexão basal de 7Å e, portanto, com apenas essa reflexão obtida de uma única curva de DRX, mesmo sabendo por outro método complementar, como ATD ou análise química elementar, que se trata do grupo da caulinita, não há informação suficiente para caracterizar especificamente qual dessas quatro espécies mineralógicas está presente na amostra. É importante assinalar que o Prof. Brindley não recomendava o emprego das expressões “bem cristalizada” (well crystallized) e “mal cristalizada”, aplicadas à caulinita, apesar de serem usadas por van Olphen e Fripiat⁴⁷, mesmo até 1997⁴⁸: ele preferia usar os termos “highly ordered” e “highly disordered”^{49,50}, os quais foram amplamente utilizados até 1999; por exemplo, Frost *et al.*⁵¹⁻⁵³, Aparício e Galan⁵⁴. A partir de 1998, por sugestão do Prof. R. F. Giese, a Comissão de Nomenclatura da AIPEA passou a recomendar as expressões “low-defect kaolinite” e “high-defect kaolinite”, as quais vem sendo usadas nas revistas sobre argilas e argilominerais (55,56); a oficialização desses termos pela Comissão é esperada para 2002.

e) Segundo Brindley *et al.*¹, a caulinita com elevado grau de ordem no eixo **b** (BC-bem cristalizada) apresenta um tipo de curva de DRX, obtida sem orientação preferencial, que foi chamada de tipo A; o mesmo ocorre com as curvas dos outros três tipos: a caulinita com elevado grau de desordem (muitos defeitos) no eixo **b** (MC-mal cristalizada) foi chamada do Tipo B; a haloisita-7Å de tu-

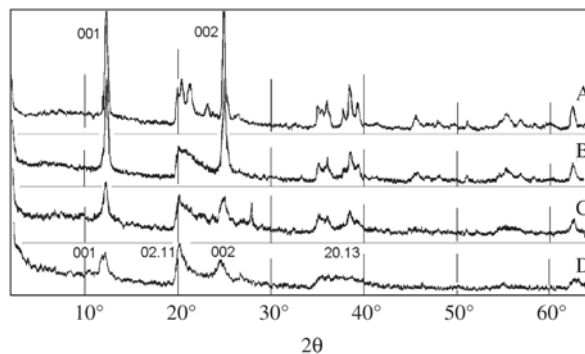


Figura 1. Curvas de DRX de: (A) caulinita bem-ordenada ou “bem cristalizada” (low-defect kaolinite); (B) caulinita com desordem no eixo-**b** ou “mal cristalizada” (high-defect kaolinite); (C) haloisita -7Å de tubos longos; (D) haloisita -7Å de tubos curtos. Adaptada de Brindley *et al.*¹.

bos longos (TL) foi chamada do Tipo C; a haloisita-7Å de tubos curtos (TC) foi chamada do Tipo D. As curvas respectivas de DRX estão apresentadas na Fig. 1, adaptadas da referência (1).

f) Como pode ser observado nessa Fig. 1, comparativamente, as quatro curvas são morfologicamente diferenciáveis entre si. Assim, se caulim ou uma argila caulinitica contém somente um único desses quatro argilominerais de basal de 7Å, sua curva de DRX apresenta-se como a de um dos quatro tipos de A a D.

g) Infelizmente, a maior dificuldade de caracterização ocorre quando se tem, no caulim ou na argila caulinitica, uma mistura natural ou sintética de dois argilominerais do grupo da caulinita com curvas de DRX diferentes entre si; várias possibilidades podem ocorrer como, por exemplo, a mistura de:

- (a) 25% de caulinita A (BC) + 75% de haloisita C (TL) apresenta curva de DRX de caulinita B (MC);
- (b) 40% de caulinita A (BC) + 60% de haloisita D (TC) apresenta curva de DRX de caulinita B (MC);
- (c) Pequenos teores (abaixo de 5%) de haloisita C ou D ou de caulinita A ou B não são detectados por DRX em misturas com mais de 95% de outro tipo de argilomineral caulinitico;
- (d) Haloisita-7Å dos tipos C e D apresenta-se como microcristais tubulares e pode ser detectada em qualquer proporção em caulim ou “ball-clay” por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em preparações bem dispersas; em pequenos teores (abaixo de 5%) não é fácil ser detectada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porque os poucos tubos podem ficar ocultos entre as placas de caulinita.

h) Critérios para Caracterização de Ordem (Low-Defect) e Desordem (High-Defect) em Caulinita:

* Curiosamente, reflexões de diquita e nacrita foram observadas recentemente em frações do atualmente famoso caulim caulinitico do Rio Capim, Pará por Murray *et al.* (H.H. Murray, J. Elzea-Kogel and C.A. Alves - The Brazil Rio Capim kaolins - Their genesis and properties - Book of Abstracts, p. 10; 12th International Clay Conference; Bahia Blanca, Argentina, July 2001).

A origem dessas quatro curvas é a seguinte: segundo Brindley e repetido nas duas edições seguintes do seu livro clássico⁴⁹ sobre caracterização de argilominerais; as reflexões agudas e nítidas da caulinita “bem cristalizada” ou do tipo A: 020 (4,45Å), 110 (4,35Å), 111 (4,17Å), 111 (4,12Å), 021 (3,837Å) e 021 (3,734Å) são menos intensas do que as reflexões basais 001 (7,15Å) e 002 (3,566Å). Essas reflexões menos intensas se “fundem” na banda difusa de formato triangular 02,11 (4,45Å-4,422Å) que ocorre no intervalo $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ nos tipos B, C e D. As reflexões basais são agudas e um pouco mais intensas ou de igual intensidade do que 02,11 na curva de DRX na haloisita de tubos longos ou Tipo C. As reflexões basais são bandas de menor intensidade do que a banda 02,11 na haloisita de tubos curtos ou do Tipo D.

A caulinita do Tipo A também apresenta uma boa resolução dos dois “triplets” (“trincas de picos”): (2,553Å; 2,521Å; 2,486Å) e (2,374Å; 2,331Å; 2,284Å). Na caulinita do Tipo B tem-se apenas dois “doublets” (pares de picos): (2,55Å; 2,50Å) e (2,375Å; 2,325Å), os quais também permanecem na curva de DRX da haloisita-7Å do Tipo C.

Na curva de DRX da haloisita-7Å do Tipo D não há “triplets” e “doublets” e sim uma banda 20,13 com um máximo a 2,559Å, o qual ocorre no intervalo $34^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

i) Um caulim ou uma “ball clay” podem ser constituídos apenas por caulinita. Os microcristais de caulinita do Tipo A, no MET, são placas, espessas ou finas, cujos perfis podem ser: hexagonal regular; hexagonal irregular ou totalmente irregular. Os microcristais de caulinita do Tipo B podem ter exatamente as mesmas morfologias. Portanto, não existe, no caso dos microcristais de caulinita, quer do Tipo A, quer do Tipo B, uma correlação direta entre a perfeição do formato externo das placas dos cristais lamelares e o grau de ordem (ou de perfeição) cristalográfica interna desses cristais. Em outras palavras: sem uma análise cuidadosa da curva de DRX (para diferenciar dos outros argilominerais caulínicos) e dos resultados do MET, é errado afirmar que: sempre “placas hexagonais regulares” (cristais bem formados ou euédricos), apresentando o valor de 7,15Å para a reflexão basal d(001) são de caulinita do tipo A, “bem cristalizada” ou com elevado grau de ordem ao longo do eixo **b** (low-defect).

Concluindo: - A DRX e a ATD (ou a análise química elementar), usadas em conjunto, permitem caracterizar especificamente a presença do grupo da caulinita em caulins e argilas caulínicas. A curva de DRX da amostra mostra se ela se aproxima de um dos quatro tipos: A, B, C e D. Contudo, apenas o aspecto da curva de DRX não garante se a amostra é monomineralica ou se é uma mistura de argilominerais do grupo da caulinita. A MET permite caracterizar, qualitativamente, nos caulins e argilas caulínicas, a presença de placas (caulinita A ou B) e de tubos (haloisita C ou D).

“Graus de Cristalinidade” da Caulinita”

As diferenças entre a perfeição ou a ordem e os defeitos ou a desordem ao longo do eixo **b** da estrutura cristalina da caulinita, detectadas pela primeira vez em filmes fotográficos de DRX por Brindley e Robinson⁵⁷, foram visualizadas posteriormente em curvas desenhadas automaticamente como aquelas designadas por A e B na Fig.1. Posteriormente, pesquisadores observaram, em argilas caulínicas, curvas de DRX que se classificaram como intermediárias entre as curvas A e B. Essas observações, naturalmente, levaram à idéia de “graus de cristalinidade” diferentes entre essas caulinitas intermediárias; assim suas estruturas cristalinas poderiam ser classificadas entre os tipos A e B, com “graus de cristalinidade” decrescente entre A e B, porém ainda sem atribuir valores numéricos a esses diferentes “graus de cristalinidade”. Segundo Brindley⁵⁸, o melhor “grau de cristalinidade” corresponde ao tipo A, no qual ocorre a resolução (isto é, a separação dos picos na curva de DRX) do “doublet” das reflexões muito próximas $d = 4,18\text{Å}$ e $d = 4,13\text{Å}$ e dos “triplets” $d = 2,56\text{Å}$; $2,53\text{Å}$; $2,49\text{Å}$ e $d = 2,38\text{Å}$; $2,34\text{Å}$ e $2,29\text{Å}$. No mínimo do “grau de cristalinidade”, a qual corresponde o Tipo B, não há resolução e cada grupo de picos funde-se em um menor número de picos abaulados, com os valores: $4,15\text{Å}$; $2,55\text{Å}$ e $2,50\text{Å}$; $2,38\text{Å}$ e $2,33\text{Å}$, respectivamente.

Em paralelo a essas observações, surgiu o interesse em medir, isto é, atribuir um valor numérico ao “grau de cristalinidade”, que seria o grau de ordem ou de perfeição da estrutura dos cristais de caulinita. Daí surgiram os assim chamados “índices de cristalinidade”, muito embora não se tivesse uma definição precisa de “cristalinidade”. O primeiro “índice de cristalinidade” foi proposto por Hinckley (HI) em sua tese de doutoramento sobre os caulins da Georgia, USA^{59,60}, utilizando as reflexões anteriormente usadas por Brindley⁵⁸; esse índice rapidamente se popularizou e vem sendo utilizado até o presente. Valores normais do HI variam usualmente abaixo de 0,5 (desordem) a 1,5 (ordem), às vezes podendo atingir valores superiores⁵⁰. Por exemplo: caulinitas “bem cristalizadas” em caulins da Georgia, USA podem ter valores do HI superiores a 0,9^{50,60}, enquanto caulinitas “mal cristalizadas”, de granulometrias muito finas, de caulins do Norte Queensland, Australia têm o índice de Hinckley de 0,33⁶¹.

Outros índices foram propostos para a caulinita e receberam os nomes de seus autores; são eles: (a) Índice de Stoch; (b) índice de Liènard; (c) índice de Range e Weiss; (d) índice de Brown e Hughes; além do (e) índice de Plançon e Tchoubar^{62,63}, além do (f) índice de Hinckley; todos esses índices baseiam-se na hipótese de que a argila contém apenas caulinita e de um único tipo; esses índices, exceto o de Stoch, são afetados pela presença e teor dos minerais associados⁵⁴. Plançon e Zacharie⁶⁴⁻⁶⁶ propuseram um novo índice baseado em um “expert system”

que descreve os defeitos estruturais da caulinita baseando-se nas medidas diretamente obtidas a partir do formato ou perfil da curva de DRX. Esses estudos de Plançon, Bookin e colaboradores⁶⁷ mostraram que existem caulins constituídos apenas por caulinita, porém que os cristais do argilomineral são uma mistura de uma caulinita com poucos defeitos (low-defect or BC kaolinite) e uma caulinita com um número moderado de defeitos (moderate-defect or MC kaolinite); um exemplo é o caulim de Twiggs County, Georgia, USA: o índice de Hinckley é 0,30 e a caulinita é mistura de 30% BC + 70% MC^{64,65}.

As conclusões principais dos estudos de Plançon⁶² e de Tchoubar *et al.*⁶³ foram as de que os defeitos primários nas caulinitas são deslocamentos ao acaso do sítio octaédrico vazio da folha gibsítica e não das translações $\pm nb / 3$ ao longo do eixo **b** mencionadas anteriormente⁵⁷, nem das rotações $\pm 2P / 3$ ⁶⁸, como havia sido proposto por Murray⁶⁹. De outro lado, os estudos de Plançon e Tchoubar^{64,65} mostraram que o Índice de Hinckley é uma avaliação válida para teores de defeitos presentes em uma única variedade (ou fase) de caulinita somente para valores baixos do índice, isto é, entre 0,18 e 0,43. Para caulinitas com valores maiores do índice (acima de 0,43), ele é somente uma avaliação das quantidades relativas presentes de uma caulinita essencialmente livre de defeitos em **mistura** com uma caulinita muito rica em defeitos: isso torna enganosa (misleading) a interpretação de valores do índice de Hinckley maiores do que 0,43 para argilas contendo somente caulinita⁷⁰.

Estudos sobre “índices de cristalinidade” em caulinitas de vários caulins e argilas caulínicas brasileiras foram apresentados por Vieira Coelho e Souza Santos em congresso recente da AIPEA⁷¹.

Foge ao objetivo deste artigo uma discussão sobre os resultados que vem sendo obtidos nos estudos por métodos espectroscópicos (espectroscopia no infravermelho especialmente com Transformador de Fourier - FTIR; ressonância paramagnética eletrônica - EPR; ressonância magnética nuclear do ângulo mágico do spin - MASNMR); sobre os defeitos estruturais da caulinita.

Concluindo: - a interpretação dos valores dos vários “índices de cristalinidade” medidos em curva de DRX de uma argila caulínica (tal como um caulim ou uma “ball-clay”) necessita a caracterização prévia de todas as fases presentes, quer sejam argilominerais, minerais associados e materiais inorgânicos e orgânicos não-cristalinos.

O Índice de Hinckley é semiquantitativo⁵⁰, enquanto que o Índice de Plançon e Tchoubar é quantitativo^{62,68}; o Índice de Plançon e Zacharie⁶⁵ é muito afetado pela presença de outras fases cristalinas⁵⁴ e deve ser usado para uma única fase caulínica (caulinita com muitos defeitos) ou para uma amostra de caulinita pura.

Discussão sobre outros Aspectos da Caracterização de Caulinita e Haloisita

Intercalação Diferencial:- Churchman e Carr⁷² assinalaram o fato de que haloisita-7Å pode ser diferenciada da caulinita com base no número, posição e nitidez (sharpness) dos picos característicos nas respectivas curvas de DRX e espectroscopia no infravermelho, bem como pela assimetria nos picos de análise térmica diferencial. Contudo, eles enfatizaram que tais diferenças são muito sutis para serem úteis em situações onde haloisita-7Å e caulinita ocorrem juntas. Para esses casos, eles propuseram a intercalação de formamida, em função do tempo, controlada por DRX⁷³, procedimento que foi adotado pelo New Zealand Soil Bureau. Assim, na impossibilidade do uso da MET associada à DRX no caso de argilas contendo caulinita e haloisita-7Å (com teores significativos dessa última – acima de 10%), procedimentos de intercalação diferencial de substâncias químicas entre as camadas basais desses argilominerais 1:1, acompanhados por DRX podem ser utilizadas para caracterização. Dois exemplos: (a) acetato de potássio expande o basal de ambas a 14Å; lavando com água destilada, caulinita volta a 7Å e haloisita-7Å para 10Å⁷⁴; (b) formamida expande o basal de haloisita-7Å para 10Å em meia hora e da caulinita somente após 4 h⁷³. Esses dois métodos podem ser aplicados, tanto em argilas monominerálicas como naquelas contendo misturas de argilominerais caulínicos, isto é, caulinita e haloisita-7Å.

Apesar do uso do MET haver sido adotado oficialmente para Taxonomia de Solos pelo U.S. Dept. Agriculture em 1975 para caracterizar esses dois argilominerais, o procedimento muitas vezes não tem sido usado porque requer equipamentos muito caros e experiência profissional muito grande para operação desses equipamentos; além disso, tem sido levantadas questões sobre as variações morfológicas desses dois argilominerais.

As duas morfologias dos cristais isolados, placas para caulinita e tubos para haloisita-7Å, são as mais frequentemente encontradas em caulins “ball-clays” e outras argilas contendo esses dois argilominerais do grupo da caulinita. Contudo, existe na literatura, a descrição de cristais desses dois argilominerais com morfologias diferentes, diferenças essas usualmente relacionadas com condições especiais de gênese na Natureza ou então de síntese em laboratório.

Variações Morfológicas dos Cristais da Caulinita:

- A morfologia usual dos microcristais de caulinita é a de placas de perfil hexagonal regular, às vezes com alongamento paralelo aos planos (010) ou (110); é usual também a morfologia de placas de perfil irregular, muito finas. Sbík e Smart⁶¹ mostraram diferenças na organização morfológica das superfícies de cristais lamelares de caulinita “bem cristalizada” da Georgia, USA e de caulinita “mal cristalizada” de North Queensland, New

Zealand. Cristais de caulinita com morfologia esférica foram sintetizados por Tomura *et al.*⁷⁵ a partir de géis de aluminossilicatos não-cristalinos em condições hidrotérmicas. Caulinita “bem-cristalizada” lamelar pode ser transformada em haloisita-10Å tubular pela intercalação repetida de substâncias químicas⁷⁶. Placas muito finas de caulinita, especialmente da variedade “mal-cristalizada”, bem como placas de esmectitas sódicas, apresentam tendência a enrolar nas bordas devido a secagem no alto-vácuo do MET (são as “rolled forms”) e assim podem ser confundidas com tubos de haloisita quando examinadas por TEM por observadores pouco experientes; nesses casos, a estrutura de caulinita é mantida. Churchman e Gilkes⁷⁷ caracterizaram uma caulinita tubular em argila de Janrahdale, Western Australia; Souza Santos *et al.*⁷⁸, Hughes e Brown⁷⁹ caracterizaram argilominerais cauliniticos tubulares do grupo da caulinita em Piedade, SP e Nigéria, África, respectivamente. Um fato importante que não pode ser esquecido no Brasil é o seguinte: o trihidróxido de alumínio gibsita, componente usual das argilas altamente aluminosas brasileiras, ocorre nessas argilas refratárias como microcristais lamelares de perfil hexagonal regular, indistinguíveis no MET, com as mesmas dimensões da caulinita euédrica: portanto, é necessário o emprego de procedimentos especiais para distinguir entre si os microcristais desses dois minerais⁸⁰.

Variações Morfológicas da Haloisita: - Ambas haloisitas, 7Å e 10Å, ocorrem como tubos quando observadas no MET; contudo, devido ao efeito de secagem produzindo as bordas enroladas da caulinita e das esmectitas sódicas, foi levantada a dúvida se a morfologia tubular não seria um artefato de secagem e as haloisitas teriam uma morfologia lamelar. Essa questão foi resolvida por Kohyama *et al.*⁸¹, pelo uso da sua “célula ambiental” (environmental cell), que permitia o exame dos cristais em presença de água líquida; foi então confirmada a morfologia tubular usual de ambas, especialmente da haloisita-10Å.

Contudo, a morfologia lamelar (“tabular” ou “platy”) de haloisita-10Å e 7Å existe, muito embora não seja frequente^{82,83}; semelhante a essa morfologia lamelar, outras morfologias foram descritas: “crumpled lamellae” (lamelas amarrotadas) e “crinkled films” (películas ou filmes enrugados) em haloisita-10Å de Hokkaido, Japão⁸⁴ e de Vaté, Vanuatu⁸⁵ e lamelares (platy) com bordas enroladas^{86,87}. Muitos autores descreveram haloisita-10Å com partículas arredondadas (round); como bolas (ball-like); esféricas (spheroidal), glóbulos (globules) e semelhantes a repolho (cabbage-like)^{88,89}. Esse tipo de morfologia parece ser comum em produtos de alteração de vidro vulcânico e pedra-pomes; em alguns casos, tubos saem das esferas; em outros casos, as camadas tangenciais mais externas são lamelares (platy). A estrutura interna das esferas é formada pelo encurvamento de camadas como em uma cebola.

A secagem dos esferóides leva à formação de faces poliédricas (poligonais)⁹⁰. Outras formas de partículas de haloisita-7Å e 10Å tem sido descritas: salva-vidas (life-savers); cilindros rechonchudos (squat cylinders) e discos (disks); fitas (ribbons); nozes (walnut-leaf-shaped); acicular; tubo quadrado (square-tube); lamelar com perfil hexagonal (hexagonal platy); glóbulos achatados (flattened globules)⁹¹. Existe evidência de que haloisitas-7Å do tipo C ou de tubos longos possuem menos Fe³⁺ do que as haloisitas de tubos curtos e lamelares⁹². Algumas partículas alongadas de haloisita-7Å podem aparentemente apresentar faces prismáticas paralelas aos comprimentos das partículas e as secções transversais perpendiculares ao comprimento aparecem com a forma hexagonal e, frequentemente, sólida, isto é, não-tubular⁹³.

Concluindo: Ao MET, as morfologias mais frequentes de haloisita-7Å e 10Å são a tubular e a esférica (se a origem for de vidro vulcânico). Se outras morfologias pouco comuns forem observadas em teores significativos no MET, é recomendável a confirmação da presença dos argilominerais caulinita e haloisita-7Å por intercalação diferencial de substâncias químicas específicas.

Materiais e Métodos

Amostras: Neste estudo foram utilizadas amostras industriais cerâmicas catarinenses; os caulins e “ball clays” já haviam sofrido um processamento para eliminar minerais residuais grosseiros e seriam utilizados diretamente nos processos industriais de fabricação. A nomenclatura utilizada para designar as amostras é aquela utilizada pelos usuários cerâmicos.

Caulins: Serra de São Miguel (Ibirama); Rio Molha (Urussanga); Kowalski (região de Campo Alegre; Floresta Padrão (região de Campo Alegre); Floresta Queijo (região de Campo Alegre).

Ball Clays: Linha Três Ribeirões (Içara); Rio das Pacas (Vidal Ramos); Rio Azul Branca; Rio Azul Marrom; Rio Azul Padrão (região de Rio Azul, PR); Rio Turvo Arenosa (região de Campo Alegre); Rio Turvo Verde (região de Campo Alegre). As argilas de Rio Azul foram utilizadas para comparação por serem também usadas na fabricação de louça doméstica.

Preparação das Amostras: Cerca de 50 g do caulim ou “ball clay” foram dispersas em 1 L de água destilada com 10 cm³ de hidróxido de amônio a 28% em um béquer de 2 L. A dispersão foi fervida por duas horas à ebulição e resfriada; foi floclada com gotas de solução saturada de cloreto de cálcio e deixada sedimentar. O sobrenadante transparente foi decantado e o sedimento foi posto a dialisar contra água destilada até reação negativa de cloreto. O saco contendo o sedimento foi seco a 70 °C e depois a 105-110 °C. O caulim (ou “ball clay”) foi homogeneizado e colocado em frasco para os ensaios de caracterização dos argilominerais. Uma alíquota de cada amostra (de cer-

ca de 10 g) foi passada a seco na peneira ABNT nº 325; a fração fina foi recolhida para exame.

Difração de Raios-X (DRX): Os ensaios de DRX foram executados em equipamento Philips modelo X'Pert operando a 40 KV e 40 mA, entre 2θ (1°) e 2θ (90°).

Análise Térmica Diferencial (ATD): Os ensaios de ATD foram executados em equipamento da BP Engenharia, Campinas, SP, até 1050°C .

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração Eletrônica de Área Seleccionada (DEAS) e Microanálise (EDS / MET): Os estudos foram todos realizados em equipamento Philips CM200 operando a 200 KV.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Os estudos foram realizados em equipamento Jeol 840 A operando a 25 KV.