CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DE CAULINS DE DIFERENTES REGIÕES DO ESTADO DO PARÁ

Santos, S.C.A.[2]; Rocha Junior, C.A.F.[1]; Souza, C.A.G.[1]; Angélica, R.S.[2]; Neves, R.F.[1].

Rua Dois de Dezembro - Passagem Rozinha n° 71, Belém, Icoaraci,

CEP: 66810-040, scarimatea@gmail.com

[1]Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFPA).

[2]Instituto de Geociências (IG-UFPA)

RESUMO

Caulim é um produto originado pela alteração de intemperismo de silicatos de alumínio como os feldspatos, que na região amazônica é favorecida pelo clima quente e úmido. Usado na fabricação de materiais refratários, cimentos, fármacos, catalisadores, cobertura e enchimentos de papel e outras diversas finalidades. Este trabalho objetiva a caracterização e a comparação de caulins de diferentes regiões do Pará (região do Rio Capim, Jarí e Vila do Conde) com caulins de referência. Para a realização das caracterizações foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica. Os resultados mostraram como principal fase mineral em todos os caulins estudados a caulinita, com diferentes graus de cristalinidade. Os caulins com baixa cristalinidade tem propriedades semelhantes comparando com os referencia, porém os caulins de alta cristalina tiveram melhores propriedades que materiais padrão e podem ser usados como padrões.

Palavras-chave: Caulim, caulinita, caracterização

INTRODUÇÃO

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca [1, 2, 5]. O principal constituinte mineralógico do caulim é a caulinita. Caulinita é o nome dado ao argilomineral do grupo caulinita que é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1(T-O) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$ de fórmula mínima $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ou Al_2O_3 $2SiO_2.2H_2O$ [1-3], a caulinita é o argilomineral mais importante e o mais abundante do grupo caulinita. Outros argilominerais formam o grupo da caulinita como a halloysita, dickita e nacrita [2-4,5]. O filossilicato caulinita tem como composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3, 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição [2,5]. Apresenta uma clivagem perfeita de {001} e simetria triclínica P1, dureza 2, densidade 2,6 g/cm^3. Usualmente untoso e plástico, índice de refração variando 1,553 a 1,570, 2V varia de 24º a 50º. A distancia entre camadas (d_{001}) varia de 7,1 a 7,3 Á [3,6,7]. Visto ao microscópio eletrônico de varredur as caulinitas ocorrem em uma variedade de formas, mudando a partir de pequenas placas pseudo-hexagonais desorientadas, passando por pequenas pilhas de placas, para largas pilhas de espiral de placas, sendo elas individuais e tendo um contorno irregular [6, 8].

O caulim é transformado, quando é aquecido a altas temperaturas, para uma forma não cristalina que é chamada de metacaulim ou metacaulinita. E a sua temperatura teórica de queima é cerca de 550ºC por uma reação endotérmica de dehidroxilização [1, 2,10], como verificada na reação (A):

$$Al_2O_3\,2SiO_2.2H_2O\ (\text{Caulim}) \rightarrow Al_2O_3\,2SiO_2 + 2\,H_2O\ (\text{Metacaulim}) \qquad (A)$$

Caulim é um produto originado mais comumente pela alteração de intemperismo de silicatos de alumínio como os feldspatos, que na região amazônica é favorecida pelo clima quente e úmido de zona equatorial. Estes são ditos como caulins primário, assim como, os caulins fruto de processos hidrotermais e solfataras. O processo de caulinização por intemperismo de uma rocha ocorre devido à hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis, conforme a reação (B) [2,5, 8].

$$2KAlSi_3O_8 + 3H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2KOH \quad (B)$$

As principais ocorrências deste tipo de depósito estão localizadas em Saint Austell e Cornwall, na Inglaterra, Maungaparerua (Nova Zelândia), Suzhou e Shangai (China), entre outros [4,5].

Já caulins secundários são oriundos de depósitos de sedimentos e ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. As diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica [2]. Geralmente, os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas apresentam uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original [2,8]. Uma das principais características dos caulins secundários é a granulometria mais fina dos argilominerais e são clasificados como: sedimentares, areias cauliníticas e argilas plásticas, refratárias e silicosas. Depósitos secundários são comuns na Geórgia (EUA); Rio Jari-AP e Rio Capim-PA no norte do Brasil [8].

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários [2]. E também, em menor proporção, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, cimentos, inseticidas, farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades [7,9,10].

No estado do Pará estão localizadas três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Enquanto as minas da PPSA e IRCC estão localizadas no mesmo estado, na bacia do rio Capim, a mina da CADAM tem sua instalação no Estado do Amapá [10]. A industria do caulim gera um grande volume de rejeito, como este é constituído principalmente por caulinita com pouquíssimas impurezas, vem sendo utilizado como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicação [10-15].

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram caulins de referencias do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT) que são chamados de IPT 28 (Argila Pará), IPT 32 (Argila Plástica) proveniente saracaruna e IPT 42 (Argila São Simão). A referencia da china é representada pelo *China Clay* AN-41 da empresa Ceram Research e referencias da Georgia (EUA) se chamam KGa- 1b e KGa-2; já os caulins brasileiro de comparação são os da região Rio Jari-AP que é beneficiado para cobertura de papel pelas empresa CADAM e os do Rio Capim-PA que é beneficiado pelas empresas IMERYS e PPSA todas situada no norte do Brasil, representados respectivamente, pelo caulim de cobertura CADAM (C. CADAM), Caulim Tube Press (T-P), Caulim Cobertura PPSA (C. PPSA) e Caulim Century-PPSA(CENTURY-P), Caulim Duro Ferruginoso- PPSA (CDFP), Caulim Duro Branco- PPSA (CDBP) ; e por fim caulins coletados na praia de Vila do Conde situada na cidade de Barcarena cerca de 150 Km da capital do estado do Pará que foram chamados de Caulim Vila do Conde Afloramento (CVCA) e Caulim Vila Do Conde Fundo (CVCF).

Os caulins foram pulverizados em gral de ágata, até textura de pó de talco e em seguida caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Termodiferencial-temogravimétrica (ATD-TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Difração de Raios-X (DRX)

As análises para identificação de fases minerais foram feitas por um difratômetro de raios-x de modelo X´Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ- θ) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}$= 1,540598 Å) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro K_{β} de Ni, detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *active length* 2,122º. Foram usadas as seguintes as condições instrumentais: varredura 4° a 75° 2θ, 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2θ e tempo/passo de 30 s, fenda divergente 1/8° e anti-espalhamento 1/4°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X´Pert HighScore versão 2.1b, consultando o banco de dados PDF do ICDD.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise elementar, identificação e quantificação dos elementos presentes numa amostra e é constituída de quatro sistemas: a produção de RX, excitação da amostra, sistema ótico e de detecção. A análise é realizada através da medida das intensidades das linhas do espectro característico de cada elemento existente na amostra. As analises foram feitas no programa IQ+, por um aparelho que utiliza espectrômetro sequencial *Axios Minerals* e tubo de raios-X cerâmico com ânodo de Rh de 2,4 kW da PANalytical. A aquisição dos dados foram feitas com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical. Os caulins foram fundidos com tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) até formarem um disco de vidro (material não cristalino) próprio para analise da fluorescência para a identificação dos elementos (maiores e traços).

Análise Termodiferencial-temogravimétrica (ATD-TG)

Análise Térmica (ATD-TG) é feita em equipamento modelo *PL Thermal Sciences* analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltd, equipado com um programador de temperatura e uma microbalança eletrônica permite a realização simultânea de ATD e TG. O equipamento tem um programador de perfil de temperatura com 8 segmentos; a resolução da balança melhor que 0,01 mg; e até 4 materiais de cadinho podem ser usados para cada tipo de amostra; com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1500 ℃ e velocidade de aquecimento é de até 40 ℃/min, sob atmosfera estática ou dinâmica (analisa sob vácuo ou com fluxo de gás nitrogênio de ~50 ml/min com ajuste fino); apresenta uma alta reprodutibilidade da linha base devido a um posicionamento muito exato do forno; tem refrigeração por água da parte externa do forno, que permite intervalos entre corridas mais curtos. O cadinho utilizado para as amostras de caulins foi o de alumina com cerca de 16 mg de amostra com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1100 ℃, e velocidade de aquecimento de 10 ℃/min, sob atmosfera estática.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV é um equipamento utilizado para a obtenção de informações texturais entre fases minerais de uma grande variedade de amostras no estado sólido. O MEV com microscópio Zeiss modelo LEO 1430. As

amostras foram posta em um porta-amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e em seguida foram levadas a metalização que é uma película de platina de espessura media 15 nm e foram feitas com equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas os difratogramas dos caulins de referencias e os caulins amazônicos. Dando destaque a região de 18-24° [2θ] referentes aos graus de cristalinidade. Na Figura 1 pode ser observado que os caulins KGa-2, IPT-28, IPT-32, C.CADAM, CVCA, CDFP,CVCF são os que apresentam mais baixo grau de ordem cristalina.

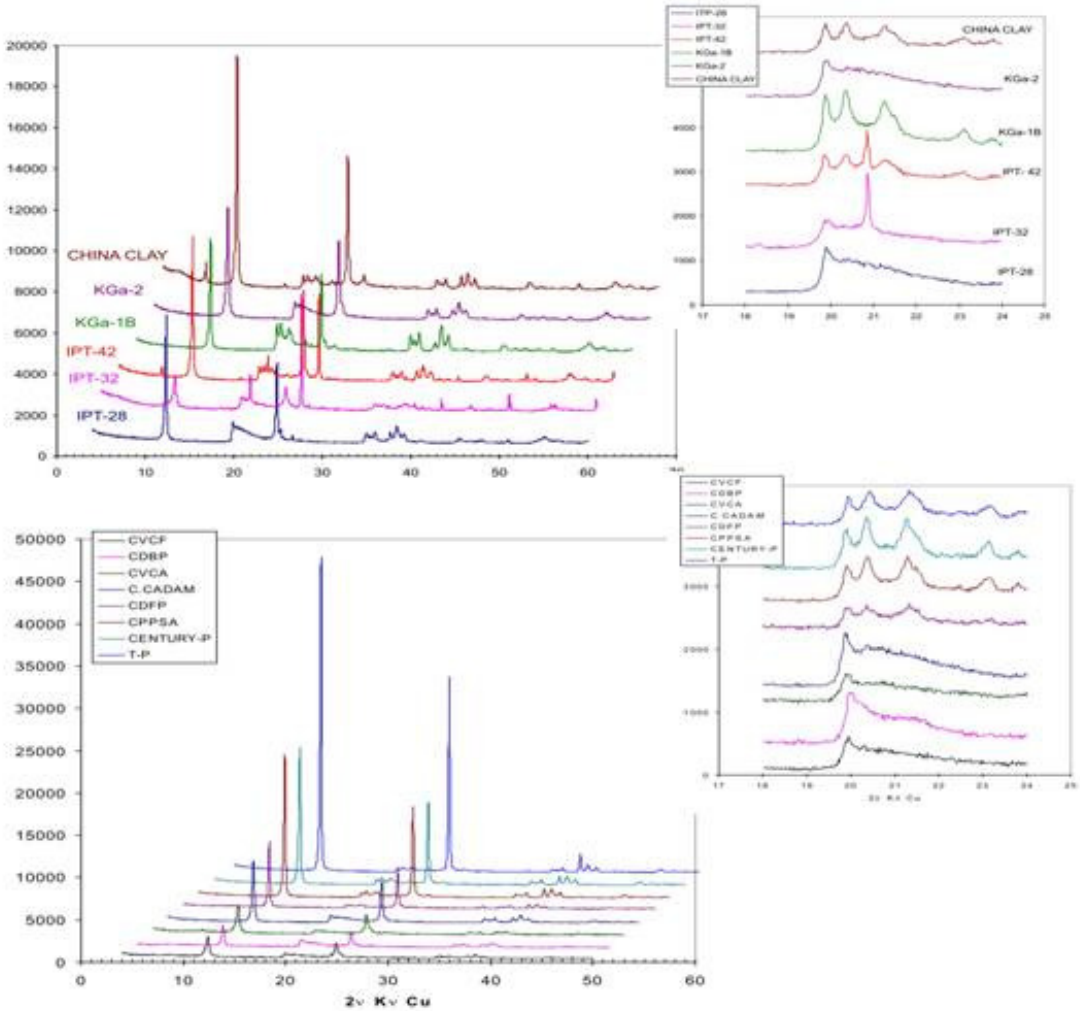

Figura 1 – Difratogramas dos caulins amazônicos e dos caulins de referencias

Os resultados da análise química e da perda ao fogo dos caulins amazônicos e de referencia são apresentados na Tabela 1 e 2, respectivamente. Os valores destas tabelas estão próximos aos valores estequiométricos teóricos de alumina, sílica e da perda ao fogo. Nos teores de sílica encontram-se os teores da caulinita, em grande quantidade, e os de quartzo. Os valores para Fe_2O_3 e TiO_2 apresentados pela analise do caulim T-P e KGa-1b, nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, estão abaixo dos teores médios normalmente encontrados no demais caulins.

Tabela 1 - Análise química do caulins amazônicos.

Óxidos	**T-P**	**Century**	**C.PPSA**	**CDFP**	**CDBP**	**C. CADAM**	**CVCA**	**CVCF**
SiO_2	46,71	46,19	46,9	42,24	45,06	45,58	45,32	45,40
Al_2O_3	37,99	38,15	37,44	34,55	36,96	36,54	35,09	35,04
Fe_2O_3	0,53	0,62	0,51	7,34	0,86	1,87	2,40	2,69
TiO_2	0,27	0,69	0,69	2,27	2,28	1,00	2,06	1,88
CaO	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BaO	0,15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na_2O	0,22	ND	ND	ND	ND	0,35	0,21	0,21
K_2O	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	0,59	0,53
ZrO2	0,01	0,02	0,01	0,16	0,21	ND	0,03	0,03
P_2O_5	0,02	0,05	0,17	0,22	0,05	0,15	0,23	0,17
CuO	ND	ND	ND	ND	ND	0,17	ND	ND
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,14	0,10
Outros	0,04	ND	0,03	ND	ND	0,03	ND	0,10
PF	13,98	14,28	14,25	13,22	14,58	14,31	13,93	13,94
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

ND = Não detectado pela fluorescência de raios-X

Tabela 2 – Análise química dos caulins de referencia.

Óxidos	**KGa-1B**	**KGa-2**	**IPT-42**	**China Clay**	**IPT-32**	**IPT-28**
SiO_2	46,58	44,69	52,04	48,41	52,72	46,42
Al_2O_3	37,32	37,10	31,74	34,98	27,07	36,39
Fe_2O_3	0,16	1,12	1,02	0,66	3,46	0,76
TiO_2	1,44	1,97	0,84	0,03	1,48	1,93
CaO	ND	ND	0,02	0,09	0,24	0,09
BaO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na_2O	0,29	0,40	0,76	ND	1,32	0,34
K_2O	ND	0,05	0,39	1,19	0,67	ND
ZrO_2	0,04	ND	ND	ND	ND	ND
P_2O_5	0,08	0,06	0,07	1,97	0,13	0,17
CuO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MgO	ND	ND	0,2	0,27	0,28	ND
Outros	ND	0,01	0,02	ND	0,03	ND

PF	14,09	14,60	12,90	12,40	12,60	13,90
Total	100	100	100	100	100	100

ND = Não detectado pela fluorescência de raios-X

Nas Figuras 2 e 3 tem-se os ATD/TG comparativo entre alguns caulins estudados.Observa-se que em todos os casos ocorre um comportamento típico do mineral caulinita. No caso da análise termodiferencial, os picos endotérmicos acontecem entre 534 ℃ a 536 ℃ que correspondem a desidroxilação da caulinita [1,2,10] e os picos exotérmicos entre 983 ℃ e 1001 ℃ correspondem a decomposição da metacaulinita. Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa em torno de 13,90% e 14,00% para as amostras, aproximando-se ao valor teórico da caulinita (13,96%). Pode se notar também, o alargamento dos picos endotermicos da Figura 5 devido apresentarem uma caulinita com maior cristalinidade.

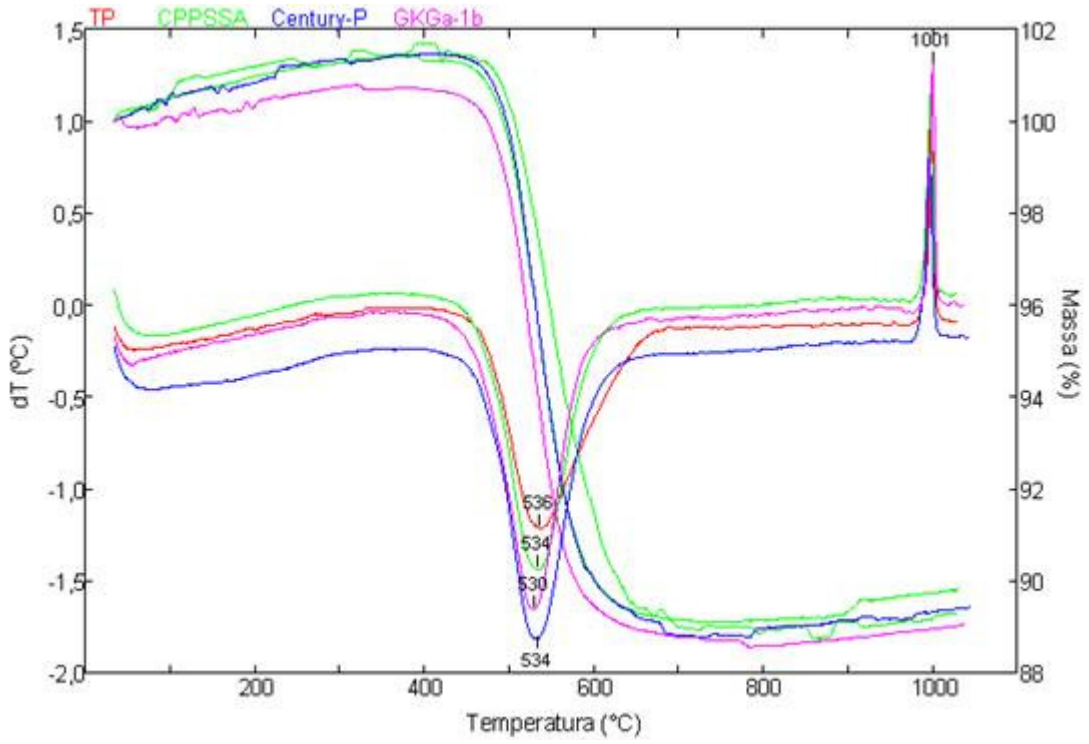

Figura 2 – ATD/TG comparativo entre os caulins TP, CPPSA, Century-P e GKGa -1b

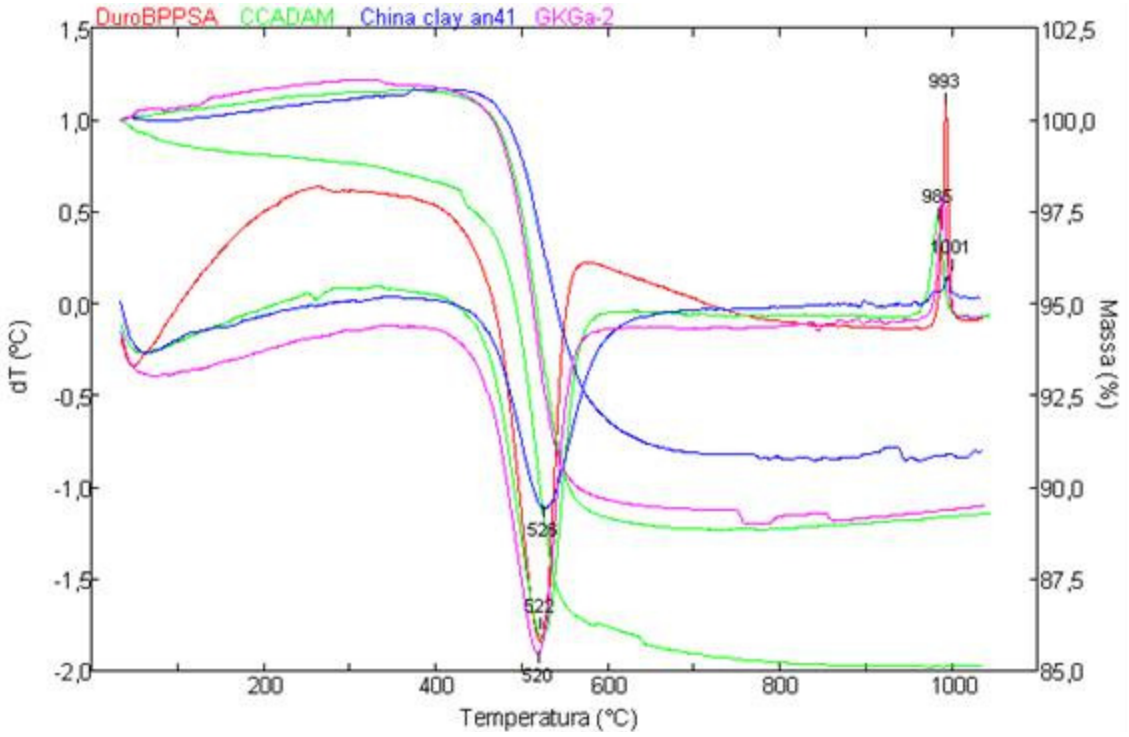

Figura 3 - ATD/TG comparativo entre o caulins estudados

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura dos caulins apresentaram muitas partículas aglomeradas e sem formas definidas (Figura 5 a-b), porém em sua maioria em alguns casos é possível observar a morfologia bem definida de pseudo-hexagonal (Figura 4-a) que a caulinita possui e também se ressalta a presença de *booklets* (Figura 4-b). Observa-se claramente as diferenças de textura entre os caulins.

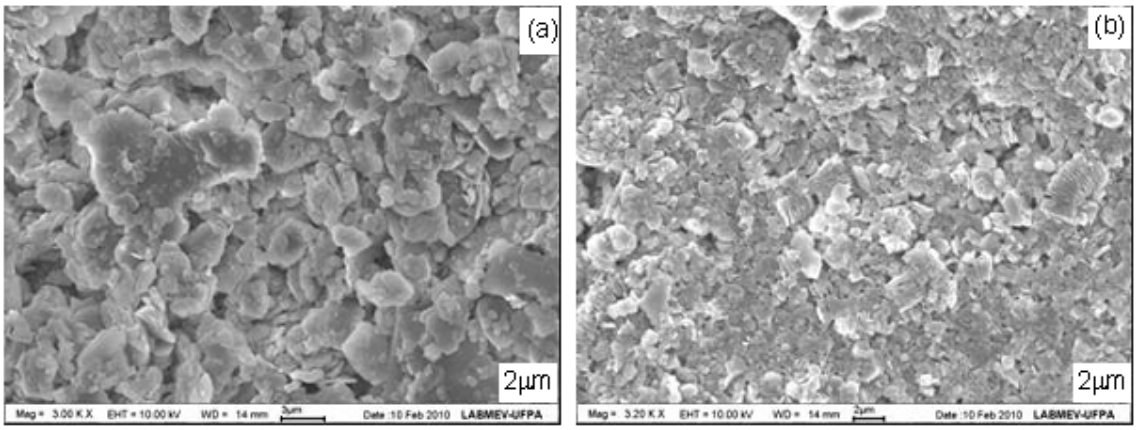

Figura 4 – MEV dos caulins T-P (a) e China Clay AN-41 (b)

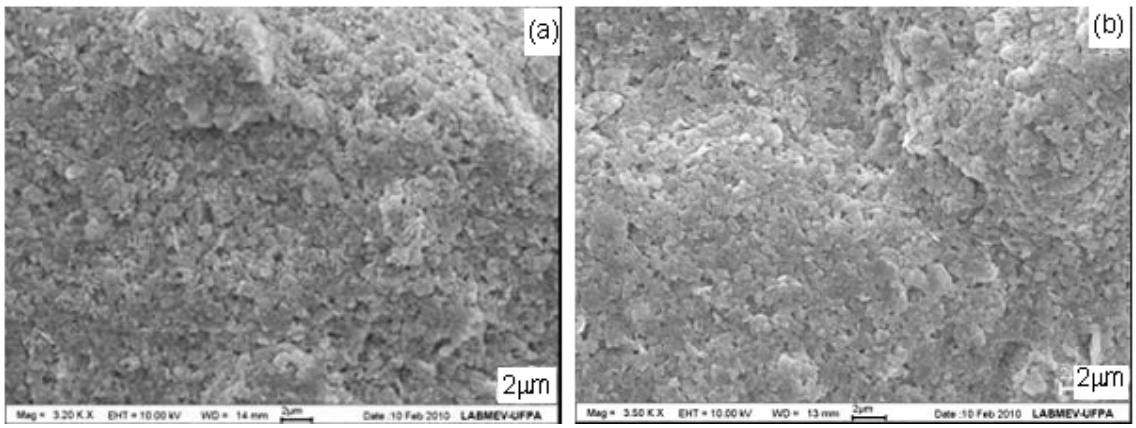

Figura 5 – MEV dos C.CADAM (a) e KGa- 2 (b)

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que os caulins amazônicos são essencialmente cauliníticos com poucas contaminações e se dividem em dois tipos: um com alto grau de ordem cristalina e outro com baixo grau de ordem cristalina. Os caulins beneficiados pelas empresas IRCC e PPSA possuem um elevado grau de ordem cristalina, já o caulim beneficiado pela CADAM possui um baixo grau. Com isso os caulins amazônicos podem servir de referencia tanto como caulim de alto grau ordem de cristalina como caulim de baixo grau de ordem cristalina, portanto, torna-se necessário que laboratórios com certificação ou instituições invistam tecnologia que os garantam como caulins referencias.

REFERÊNCIAS

1. GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw- Hill, 1953.
2. SANTOS, P. S**.; Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v. 1.
3. MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr.; X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, New York: Oxford University Press, 1989.
4. LUZ, A. B. 1995. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. *Série Tecnologia Mineral*. n. 68.
5. CORNELIS, K.; DUTROW, B. 2007. *Mineral Science.*USA, John Wiley & Sons.

6. SOUZA, D. J. L. 2000. Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA). Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.116p. (Dissertação de Mestrado em Geoquímica).
7. BRISTOW, C. M. 1987. World kaolins. Genesis, Exlpoitation, and Application. *Industrial Minerals***, 238**: 45-59.
8. SILVA, S. P. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2001.
9. BRINDLEY, G. W.; GIBBON, D. L. 1968. Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science*, **162**: 1390- 1391.
10. MAIA, A. A. B. 2007. *Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação como Adsorvente.* Belém: Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 93p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).
11. MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. 2008. Estabilidade Térmica da Zeólita A Sintetizada a partir de um Rejeito de Caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345- 350.
12. BARATA, M. S. 2007. *Aproveitamento dos Resíduos Caulinítico*s *das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas).* Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.396p. (Tese de Doutorado em Geoquímica).
13. BARATA, M. S. **Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim.** 1998. 165 f. Dissertação(Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil,Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
14. BARATA M. S.; DAL MOLIN D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulinítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, **2**: 69-78.
15. FLORES, S. M. P. 2000. *Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria.* Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.191p. (Tese de Doutorado em Geoquímica).

PHYSICO-CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF KAOLINS FROM PARÁ STATE

ABSTRACT

The kaolin is a very used raw material in white ceramic industry and in the production of refractory materials, cements, drugs, catalysts, paper industry among other applications. In this work were characterized kaolin from several regions of Pará state (Rio Capim, Jarí e Vila do Conde) and the results was compared with standards kaolin (China Clay-AN41, Georgia- KGA1-B, Georgia- KGA2, IPT-28, IPT-32 and 1PT-42). The materials were characterized using the following techniques: X-ray fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG/DTA) and X-ray Diffraction (XRD). The results showed that main mineral phase in all studied kaolins were kaolinite with different degree of crystallinity. The results also indicated that studied kaolins with low crystallinity had similar properties when compared with the standarts, however the high crystalline kaolins had better properties that standard materials and can be used as standards.

Key- words: kaolins, kaolinite, characterization