

PURIFICAÇÃO DE UMA ARGILA CAULINITICA

C.M.Matos¹, V.F. Justo¹, I.J. Sayeg², C.G. Bastos Andrade¹, M.G. Silva-Valenzuela^{1,3}, F.R. Valenzuela-Díaz¹.

¹Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

²Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

³Centro Universitário Estacio Radial, São Paulo, Brasil.

e-mail: camilamartini@usp.br

Resumo

Nas argilas são encontrados diferentes minerais como: argilominerais, quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos metálicos além de matéria orgânica; por essa razão é interessante purificar as argilas, especialmente quando elas se destinam a aplicações tecnológicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características de argila purificada em relação a argila bruta. A argila utilizada foi um caulim procedente de Vitória da Conquista (BA). A amostra foi submetida ao processo de purificação por via úmida e caracterizada através de DRX, MEV, análise química (AQ), microscopia ótica e quanto ao teor de matéria orgânica foi efetuado segundo o método Walkley-Black. As argilas bruta e purificada são constituídas principalmente de caulinita e quartzo, sendo que a argila purificada apresenta menos quartzo. As amostras apresentaram estrutura tipicamente lamelar, conforme observado por MEV. A análise por microscopia ótica mostrou que a argila purificada apresentou cor e tamanho de grãos mais regulares e menores em relação a argila bruta.

Palavras – chaves: caulinita, quartzo, purificação.

INTRODUÇÃO

As argilas são formadas por partículas cristalinas pequenas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais, que são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro e possui certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, apresentam uma baixa granulometria natural e adquirem plasticidade quando em contato com a água^{1,2,3}.

Também estão presentes nas argilas impurezas como: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e alguns minerais amorfos, além de matéria orgânica. Essas impurezas variam em teor e espécie, de acordo com o tipo de argila e depósito. Por esta razão muitas vezes a purificação da argila se torna necessária, pois algumas impurezas podem interferir negativamente em algumas das propriedades das argilas^{4,5}.

O objetivo deste trabalho é submeter uma argila caulinitica a processo de purificação e estudar os componentes em cada fase.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATÉRIA- PRIMA: ARGILA

Para a realização deste trabalho foi utilizada uma argila caulinitica proveniente de Vitória da Conquista (BA). A argila recebeu a sigla CAM 01 e foi caracterizada em seu estado bruto e peneirada até passagem na peneira ABNT nº 200 (abertura 0,075 mm).

CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

No Laboratório de Matérias Não Metálicas Pérsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Metalurgia e Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), foram realizadas as seguintes caracterizações:

- Purificação da argila

A argila em seu estado bruto, depois de peneirada até passagem em peneira ABNT nº 200, foi submetida a processo de purificação que consiste em pesar 30g de argila e adicionar 300 mL de água destilada, em seguida essa dispersão é agitada em agitador mecânico Hamilton Beach por 20 minutos, em seguida a dispersão é transferida para um béquer, e deixada de repouso por 24 horas para que ocorra a separação das fases. Com as fases separadas ocorre a transferência quantitativa para diferentes béqueres. O material de cada béquer é lavado em Funil de Buchner com Kitassato em bomba a vácuo com 1500 ml de água destilada. Em seguida as fases obtidas são colocadas em uma estufa a 60°C para secar por 24 horas.

- Difração de raios X (DRX)

O difratograma de raios X foi obtido pelo método do pó, utilizando aparelho Philips, modelo X'pert MPD, operando em radiação Cu K α , em 40 kV e 40 mA, com uma velocidade de passo $2\Theta / s = 0,020$ e passo de 1s.

- Microscopia estereoscópica

A microscopia estereoscópica foi realizada na argila em pó no aparelho da marca Zeiss STEMI – 2000 C.

- Quantificação do teor de matéria orgânica da amostra CAMo1 bruta.

A quantificação do teor de matéria orgânica foi realizada segundo a adaptação do método proposto por Walkley – Black, que consiste em secar 1 g de argila, passada em peneira ABNT nº 200, por 48 horas em estufa de 60°C, pesar o material seco para verificar a perda de umidade, depois colocar em um erlenmeyer 0,2000 g da argila seca e adicionar 20 mL de dicromato de potássio 1N e a seguir 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Caso a solução apresente traços da cor verde, devem ser acrescentadas quantidades crescentes de solução de dicromato de potássio 1N: 20, 30, 40 ou 50 mL, até que a coloração da solução permaneça sem traços de verde, ou seja, a solução deve manter a coloração alaranjada. Em seguida a solução deve ser levada para agitação magnética por 1 minuto e deixada em repouso por 30 minutos. Após o repouso a solução deve ser diluída em volumes de 100, 150, 200 e 250 mL de acordo

com a quantidade de dicromato de potássio 1N adicionado anteriormente. Depois retirar 50 mL da solução diluída, transferi-la para outro erlenmeyer e adicionar 150 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico a 95% e como indicador a difenilamina a 0,5% diluída em ácido sulfúrico. Para finalizar titula-se a solução com sulfato ferroso 0,25 N até viragem para a cor verde. Os cálculos foram feitos de acordo com a equação (A) e (B):

$$\% C = \frac{(\text{meq.g de Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{meq.g de Fe}^{2+}) \times 0,003 \times (\% \text{ umidade}) \times \text{fd (A)}}{M}$$

M

$$\text{Teor de M.O} = C \times 100/58 \text{ (g/kg) (B)}$$

Onde:

meq.g de Cr₂O₇²⁻ = Volume de dicromato pipetado x normalidade da solução de dicromato

meq.g de Fe²⁺ = Volume de sulfato ferroso gasto na titulação x normalidade determinada pela prova em branco.

% umidade = Percentagem de matéria seca a 60 ° C

M = Peso da amostra tomado para a oxidação

fd = fator de diluição;

No Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo foi realizada a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscopio 440 LEO, equipado com detector de estado sólido Si (Li) em espectrometria de raios X de energia dispersiva, a amostra de argila foi revestida com ouro em EMITECH K550 revestido por crepitação.

No Instituto de Química da Universidade de São Paulo foi realizada a Análise Química (AQ) da amostra CAM01 bruta.

A análise química foi realizada para os elementos menores: Arsênio (As), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn), para a verificação da quantidade dos contaminantes acima citados. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, com os seguintes

comprimentos de onda As: 189,042 nm; Cu: 324,754 nm; Ni: 231,604 nm; Pb: 220,353 nm e Zn: 213,856 nm. De acordo com o método utilizado (com base no método EPA 3052), 1,0 g de amostra de argila foi misturado com 25 mL de uma mistura de HNO₃, HF e HCl em 250 mL proveta, e digerida a 100 ° C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PURIFICAÇÃO DAS ARGILAS

Através do método descrito na seção de materiais e métodos foram obtidas duas fases para a argila CAM 01, uma fase aparentemente mais grossa, chamada de fase 1 e uma fase aparentemente mais fina, chamada de fase 2. A fase mais grossa ficou depositada no fundo do béquer enquanto que a fase mais fina ficou suspensa na água, como mostra a figura 1:

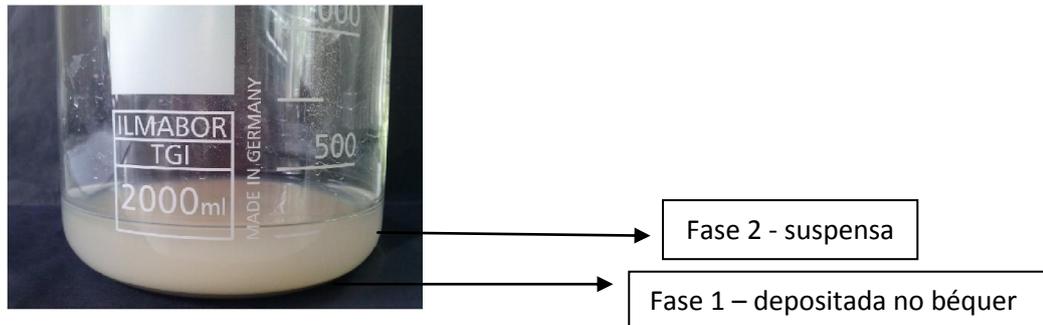


Figura 1: Argila CAM 01 purificada.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na figura 2 estão as curvas obtidas para a difração de raios X através do método do pó, para as argilas CAM 01 bruta e purificada (fase 1 e fase 2).

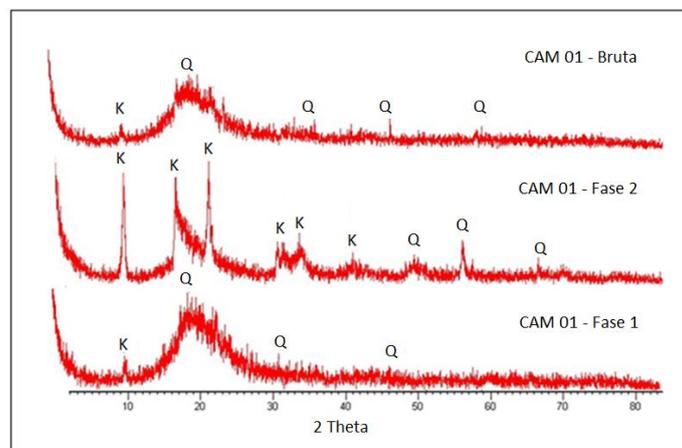


Figura 2: Difração de raios X para argila CAM 01 bruta e suas fases.

A argila CAM 01 bruta é formada pelo argilomineral caulinita (K) e pelo mineral acessório quartzo (Q). O pico característico para o argilomineral caulinita (K) está na distância interplanar $d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$ e para o mineral acessório quartzo (Q) o pico característico está na distância interplanar $d_{001} = 4,05 \text{ \AA}$.

A fase 1 apresenta um pico para o argilomineral caulinita e três picos para o mineral acessório quartzo, o pico característico da caulinita com $d_{001} = 7,13 \text{ \AA}$ assim como o primeiro pico característico de quartzo com $d_{001} = 4,08 \text{ \AA}$ estão na mesma posição em relação a argila bruta, os outros picos referentes ao quartzo com $d_{001} = 2,67 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,88 \text{ \AA}$ estão deslocados em relação a argila bruta e também é possível observar que a fase 1 apresenta um pico de quartzo a menos que a argila bruta.

Na fase 2 é possível observar o surgimento de cinco picos de caulinita com $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,57 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,33 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,94 \text{ \AA}$ e também apresentou o desaparecimento de um pico de quartzo em relação a argila bruta em $d = 4,08 \text{ \AA}$, o desaparecimento deste pico de quartzo também pode ser devido à perda de material durante a lavagem.

Os deslocamentos entre os picos da argila bruta e suas fases podem ocorrer devido a uma provável diferença de granulometria apresentada, sendo possível observar que a fase 2 apresenta uma maior quantidade de picos referentes ao argilomineral caulinita, e provavelmente esta fase contenha uma maior quantidade do argilomineral, enquanto que a fase 1 apresenta mais picos do mineral acessório quartzo o que indica provavelmente que esta fase está com a maior quantidade de quartzo.

MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA

A microscopia estereoscópica foi realizada na argila CAM 01 bruta e purificada (fase 1 e fase 2). A figura 3 apresenta a micrografia da argila CAM 01 bruta, CAM 01 fase 1 e CAM 01 fase 2 respectivamente e todas com aumento de 100X.



Figura 3: A) Micrografia da argila CAM 01 bruta, B) Micrografia da argila CAM 01 purificada fase 1, C) Micrografia da argila CAM 01 purificada fase 2.

A micrografia **A** apresenta a argila CAM 01 bruta com coloração branca e cristais de quartzo, alguns grãos de coloração laranja e alguns aglomerados de caulinita; a argila possui tamanho e forma variados.

A micrografia **B** apresenta a argila CAM 01 purificada fase 1 com coloração marrom claro, cristais de quartzo, alguns grãos de coloração laranja, aglomerados de caulinita e apresenta grãos opacos com tamanho e forma variados.

A micrografia **C** apresenta a argila CAM 01 purificada fase 2, nesta fase a argila apresenta coloração marrom, possui grãos translúcidos e opacos com tamanho e forma variados.

As diferenças entre a argila CAM 01 bruta e purificada (fase 1 e fase 2) estão na coloração e formato dos grãos. A argila CAM 01 bruta apresenta grãos opacos e mais arredondados e coloração branca, enquanto que a argila purificada fase 2 apresenta grãos translúcidos e opacos, com formato de placas e coloração marrom, enquanto que a fase 1 apresenta coloração marrom claro, os cristais de quartzo possuem formato tubular e os grãos possuem tamanho variado e formato de grãos mais arredondados e opacos assim como na argila CAM 01 bruta

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias da argila CAM 01 bruta, CAM 01 fase 1 e CAM 01 fase 2 estão apresentadas na figura 4 com aumento de 1000X, 1000X e 2000X respectivamente.

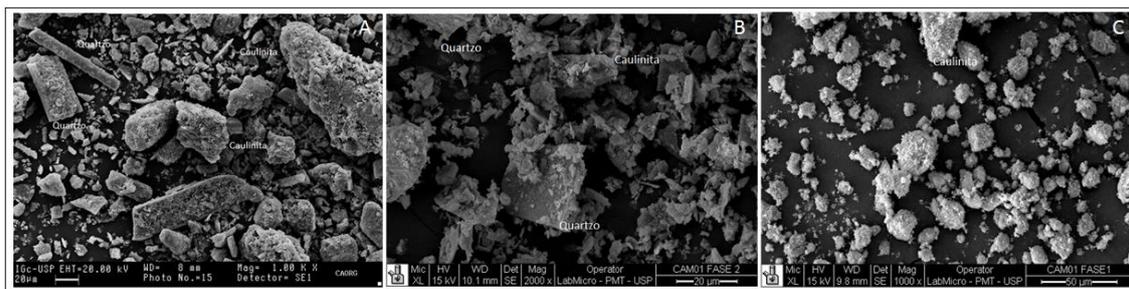


Figura 4: A) Micrografia da argila CAM 01 bruta com aumento de 1000X, B) Micrografia da argila CAM 01 fase 1 com aumento de 1000X e C) Micrografia da argila CAM 01 fase 2 com aumento de 2000X.

Através das micrografias é possível observar que a argila CAM 01 bruta apresenta estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos. Outra estrutura presente na argila CAM 01 bruta é a estrutura tubular, que pode ser atribuída para o quartzo.

Nas micrografias da argila CAM 01 purificada fase 1 e fase 2 é possível observar a estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares e aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos.

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

Para a quantidade de matéria orgânica presente na argila CAM 01 bruta obtida usando o método de Walkley-Black é de teor de 1,36% de matéria na argila CAM 01 bruta. Este teor a enquadra na classificação de solo como devendo ter sido retirada de solo arenoso, com alto teor de sílica⁶.

ANÁLISE QUÍMICA

A análise química foi realizada na argila CAM 01 bruta; foram analisados os níveis dos elementos tóxicos arsênico (As), níquel (Ni), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobre (Cu). A tabela 1 apresenta os resultados obtidos e os limites máximos para cada um dos elementos recomendado pela ANVISA para alimentos.

Tabela 1: Comparação das quantidades dos elementos tóxicos encontradas na argila CAM 01 bruta com o limite recomendado pela ANVISA para alimentos.

Elemento tóxico	Limite dos elementos tóxicos encontrados na argila CAM 01 Bruta (ppm)	Limite dos elementos tóxicos recomendado pela ANVISA (ppm)
As	0,04	0,1
Ni	0,02	0,1
Zn	0,02	5,0
Cu	0,01	5,0
Pb	0,01	0,2

A análise química dos elementos tóxicos analisados mostra que na argila CAM 01 bruta esses elementos estão presentes em quantidades menores que as quantidades estabelecidas pela ANVISA para alimentos.

CONCLUSÃO

A argila CAM 01 é uma argila composta por caulinita e quartzo como mostrado pela difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, porém esta argila possui grande quantidade de quartzo, que foi comprovada pela quantificação da matéria orgânica, pois esta argila foi classificada como uma argila retirada de solo arenoso. Através da microscopia estereoscópica também é possível observar a grande quantidade de quartzo e de acordo com a análise química esta argila não apresenta risco a saúde, quanto aos metais analisados. O método utilizado para a purificação não foi eficiente para separar todo o quartzo da argila. O método utilizado será modificado visando a retirada completa do quartzo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] SANTOS, P.S. Tecnologia de Argilas. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. v. 1. P. 408

[2] VIEIRA, C.M.F; MONTEIRO, S.N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ. Cerâmica, 2003, v. 49, p. 6-10.

[3] COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas Especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma Revisão. Química Nova, 2007, v. 30, p. 1282-1294.

[4] MURRAY, H.H.; KELLER W. Kaolins, kaolins, and kaolins. In Kaolin Genesis and Utilization, H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, Editors, The Clay Minerals Society: Boulder, 1993, p. 1-24.

[5] MURRAY, H.H. Overview – Clay Mineral Applications. Applied Clay Science, 1991, p. 379-395.

[6] RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C. A. Interpretação de resultados de análise de solo. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação para calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: IAC, 1997. p. 8-13.

PURIFICATION OF A CLAY KAOLINITIC

C.M.Matos¹, V.F. Justo¹, I.J. Sayeg², C.G. Bastos Andrade¹, M.G. Silva-Valenzuela^{1,3}, F.R. Valenzuela-Díaz¹.

¹Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.

²Institute of Geosciences, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.

³Radial Estacio University Center, São Paulo, Brazil.

e-mail: camilamartini@usp.br

ABSTRACT

Several minerals are found in clays such as clay minerals, quartz, feldspar, carbonates, metal oxides and organic matter; therefore, it is interesting to purify the clays, especially when it is intended to technological applications. The

objective of this study was to evaluate the characteristics of purified clay in relation to crude clay. The clay used was a kaolin from Vitória da Conquista (BA). The sample was subjected to a purification-wet process and characterized by XRD, SEM, chemical analysis, optical microscopy and content of organic matter according to the Walkley-Black method. The raw and purified clays consist mainly of kaolinite and quartz and the purified clay has less quartz. Samples showed typical lamellar structure, as observed by SEM. Analysis by optical microscopy showed that the purified clay has grains that are more regular and smaller than those of the raw clay.

Key - words: kaolinite, quartz, purification.