

CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS CAULINS BRASILEIROS

(CHARACTERIZATION OF THREE BRAZILIAN CAULINS)

C.M.Matos¹, R.F.Neves¹, M.G. Silva-Valenzuela¹, F.R. Valenzuela-Díaz¹.

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

e-mail: camilamartinimatos@yahoo.com.br

RESUMO

O caulim é um importante mineral industrial constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, é um mineral muito utilizado pela indústria devido as suas propriedades tais como inercia química em uma ampla faixa de pH, é pouco abrasivo, apresenta baixas condutividades de calor e eletricidade entre outras. Possui importantes depósitos pelo mundo, entre os quais o Brasil ocupa um lugar de destaque. As principais aplicações industriais do caulim são: porcelanas, azulejos, esmaltes, cimento branco, concreto, pesticidas, vidros, adesivos, plásticos, fármacos, cosméticos, também pode ser usado como carga de reforço em borrachas e aplicado como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matriz para catalisadores, isolantes elétricos entre outros. Para este trabalho três argilas provenientes de diferentes regiões do Brasil foram submetidas às seguintes técnicas de caracterização: *difração de Raios-X (DRX)*, espectroscopia na região do infravermelho (IV), fluorescência de Raios-X (FRX), capacidade de troca catiônica (CTC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área específica superficial (BET) e análise térmica (ATG/ATG). Os resultados apresentados comprovam que são caulins com quantidades não elevadas de impurezas.

Palavras – chaves: Caulins brasileiros, caracterização, difração de Raios-X (DRX).

ABSTRACT

Kaolin is an important industrial mineral composed mainly of clay mineral, Kaolinite. It is a raw material widely used by industry due to its properties such as chemical inertia in a wide range of pH, is low abrasive, low conductivities of heat and electricity, among others. It has important deposits around the world, among which Brazil occupies a prominent place. The main industrial applications of kaolin are: porcelain, tiles, enamels, white cement, concrete, pesticides, glazes, adhesives, plastics, pharmaceuticals, and cosmetics. It can also be used as filler in rubbers and applied as pigment, filler and coating in the paper industry, matrix for catalysts, electrical insulation and others. For this work three clays from different regions of Brazil were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, X-ray fluorescence (FRX), cation exchange capacity (CEC), scanning electronic microscopy (SEM), surface area (BET) and thermal analysis (ATG / ATG). The results presented prove that they are kaolins with no high amounts of impurities.

Key words: Brazilian kaolin, characterization, X - ray diffraction (XRD).

INTRODUÇÃO

Caulim é o termo usado para denominar a rocha constituída por material argiloso, que possui granulometria fina, geralmente apresenta baixo teor de ferro e possui coloração branca ou quase branca¹.

O caulim é composto por argilominerais, sendo que o principal deles é a caulinita, que apresenta estrutura formada por uma folha de tetraedros ligada à outra folha de octaedros^{2,3,4,5,6}.

As folhas octaédricas são formadas por dois planos de átomos de oxigênio e hidroxila, no qual o Al^{3+} está centralizado nas posições octaédricas de forma equidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas. Enquanto que as folhas tetraédricas são formadas por tetraedros com silício no centro deles, que estão equidistante de quatro átomos de oxigênio ou hidroxila. Entre as folhas tetraédricas e octaédricas ocorre o compartilhamento dos átomos de oxigênio, estando as folhas estão ligadas por ligações fortes^{7,8,9}. Tanto as folhas tetraédricas como as folhas octaédricas estão ligadas na forma de folhs hexagonais, formando uma camada de composição $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ⁴.

O empilhamento das folhas tetraédricas e octaédricas formam as camadas do tipo 1:1 que estão ligadas por forças de Van der Waals, a distância entre uma camada e a superfície da camada seguinte é conhecida como espaçamento basal^{7,8,9}.

Na estrutura da Caulinita os oxigênios do plano que unem as bases dos tetraedros encontram-se em frente às hidroxilas dos octaedros, gerando uma estrutura fortemente polar³. Como resultado disso na caulinita existem ligações do tipo pontes de hidrogênio, e por isso são chamados de “não expansivos”.⁸

Sua estrutura define suas características físico-químicas, o que o torna uma matéria-prima de alto valor tecnológico para diversos setores da indústria, sendo que suas principais características tecnológicas são: único mineral industrial quimicamente inerte em um grande intervalo de pH; branco ou quase branco; capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações como carga; fácil dispersão; compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína, por exemplo), devido à sua insolubilidade e inércia química; baixa condutividade térmica e elétrica; maciez e pouca abrasividade e competitividade em preço com materiais alternativos¹⁸. Devido a elas o caulim é uma matéria-prima muito utilizada nas

indústrias de: papel, cerâmica branca, plásticos, tintas, indústria da borracha, catalisadores, na indústria do petróleo, concreto de alto desempenho e refratários¹⁹. O objetivo do presente trabalho é caracterizar três amostras de caulins de diferentes regiões do Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizadas três argilas de diferentes estados brasileiros, a CAM 02 é proveniente do estado de São Paulo, a GED 02 é proveniente do estado do Pará e a P08 é proveniente da Paraíba, Eles foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Capacidade de Troca Catiônica (CTC, método do acetato de amônio) e a Caracterização Textual – Método BET, infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análises térmicas (ATD/ATG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de raios X (FRX)

A análise da composição química semiquantitativa foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, os resultados obtidos são em % de óxidos, normalizados a 100%.

A argila CAM02 apresenta 1,17% de sílica livre que é calculado pela razão da porcentagem de SiO_2/Al_2O_3 . Esse resultado é proveniente da elevada porcentagem de Al_2O_3 de 38,69 %, e também da alta porcentagem de SiO_2 de 45,27%, esses dois elementos fazem parte da fórmula estrutural da caulinita e estão muito próximos da composição teórica da caulinita, 39,5% para o Al_2O_3 e 46,54% para o SiO_2 .

Os elementos K_2O e Fe_2O_3 são agentes fundentes, apresenta 0,83% de K_2O e 0,55% de Fe_2O_3 que não influenciam significativamente na coloração da argila, o P_2O_5 não apresenta influência significativa nas propriedades tecnológicas da argila CAM02, pois está em baixa concentração.

A perda ao fogo desta argila é de 13,76% e está próximo do valor teórico para caulins de 13,96%.

A argila P08 apresenta 1,09% de sílica livre que é calculado pela razão da porcentagem de SiO_2/Al_2O_3 . Esse resultado é proveniente da elevada porcentagem de Al_2O_3 de 40,50 %, e também da alta porcentagem de SiO_2 de 44,18%, esses dois

elementos fazem parte da fórmula estrutural da caulinita e estão muito próximos da composição teórica da caulinita, 39,5% para o Al_2O_3 e 46,54% para o SiO_2 .

Os elementos K_2O e Fe_2O_3 são agentes fundentes, apresenta 1,24% de K_2O e 0,38% de Fe_2O_3 que não influenciam significativamente na coloração da argila, o P_2O_5 presentes na argila P08 não apresentam influência significativa nas propriedades tecnológicas da argila, pois está em baixa concentração.

A perda ao fogo desta argila é de 13,45% e está próximo do valor teórico para caulins de 13,96%.

A argila GED02 apresenta 1,23% de sílica livre que é calculado pela razão da porcentagem de SiO_2/Al_2O_3 . Esse resultado é proveniente da elevada porcentagem de Al_2O_3 de 37,52%, e também da alta porcentagem de SiO_2 de 46,37%, esses dois elementos fazem parte da fórmula estrutural da caulinita e estão muito próximos da composição teórica da caulinita, 39,5% para o Al_2O_3 e 46,54% para o SiO_2 .

Os elementos K_2O e Fe_2O_3 são agentes fundentes, apresenta 0,05% de K_2O e 0,71% de Fe_2O_3 que não influenciam significativamente na coloração da argila, o P_2O_5 presentes na argila GED02 não apresentam influência significativa nas propriedades tecnológicas da argila, pois está em baixa concentração.

A perda ao fogo desta argila é de 13,55% e está próximo do valor teórico para caulins de 13,96%.

Os valores obtidos na fluorescência de raios X (FRX) estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: fluorescência de raios X (FRX)

Amostra	CAM 02	P08	GED 02
SiO₂	45,27	44,18	46,37
Al₂O₃	38,69	40,50	37,52
Fe₂O₃	0,55	0,38	0,71
K₂O	0,83	1,24	0,05
MgO	<0.01	---	0,01
TiO₂	0,033	---	1,15
CaO	0,05	---	0,03
MnO	0,019	0,03	0,002
Na₂O	0,08	---	0,02
P₂O₅	0,352	---	0,11
PF	13,76	13,45	13,55

Difração de Raios X (DRX)

A caracterização por Difração de Raios X foi realizada na amostra em pó com o objetivo de verificar a existência de argilominerais e de minerais acessórios. Analisando

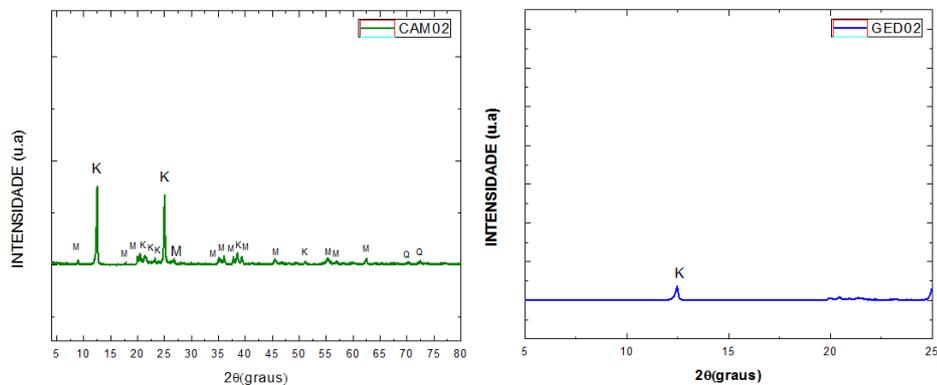
o difratograma na Figura 1 é possível observar que a argila CAM02 é formada pelo argilomineral caulinita (K) e pelos minerais acessórios mica (M) e quartzo (Q). O pico característico para o argilomineral caulinita (K) está na distância interplanar $d_{001} = 7,09 \text{ \AA}$, além de outros de menor intensidade $d_{001} = 4,33 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,16 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,84 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$, e $d_{001} = 1,84 \text{ \AA}$. O pico característico para o mineral acessório mica (M) está na distância interplanar $d_{001} = 9,94 \text{ \AA}$ e picos secundários em $d_{001} = 4,97 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,32 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,49 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,29 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,99 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,58 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,54 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,48 \text{ \AA}$. O pico característico para o mineral acessório quartzo (Q) está na distância interplanar $d_{001} = 1,33 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,30 \text{ \AA}$.

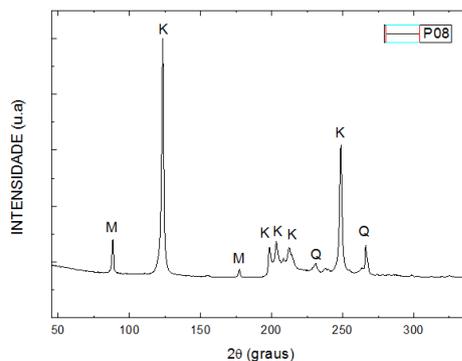
Analisando o difratograma na Figura 2 é possível observar que a argila P08 é formada pelo argilomineral caulinita (K) e pelos minerais acessórios muscovita (M) e quartzo (Q). O pico característico para o argilomineral caulinita (K) está na distância interplanar $d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$, além de outros de menor intensidade $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 3,59 \text{ \AA}$, o pico característico para o mineral acessório muscovita (M) está na distância interplanar $d_{001} = 9,99 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 5,04 \text{ \AA}$, o pico característico para o mineral acessório quartzo (Q) está na distância interplanar $d_{001} = 4,05 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 3,35 \text{ \AA}$.

Analisando o difratograma na Figura 3 é possível observar que a argila GED02 é formada pelo argilomineral caulinita (K) sendo o pico característico na distância interplanar $d_{001} = 7,13 \text{ \AA}$.

A figura 1 apresenta os difratograma de raios X das argilas CAM 02, GED 02 e P08.

Figura 1: Difratograma de raios X das argilas CAM 02, GED 02 e P08.





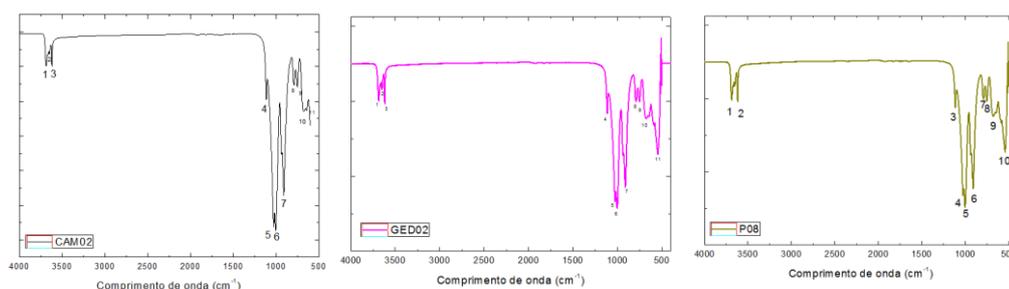
Espectroscopia na região do infravermelho

A amostra CAM02 apresenta bandas compreendidas entre 3696, 3669 e 3620 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, a ligação Si - O apresentam bandas em 1115, 1031, 1007 e 697 na faixa dos 911 cm^{-1} está a banda de deformação do Al - OH, em 790, 755 e 538 correspondem a banda da ligação Si-O-Al.

A amostra P08 apresenta bandas compreendidas entre 3687 e 3619 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, a ligação Si - O apresentam bandas em 1115, 1027, 1003 e 678 cm^{-1} , na faixa dos 909 cm^{-1} está a banda de deformação do Al - OH, em 796, 751 e 540 cm^{-1} correspondem a banda da ligação Si-O-Al.

A amostra GED02 apresenta bandas compreendidas entre 3687, 3649 e 3619 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, a ligação Si - O apresentam bandas em 1115, 1027, 1003 e 678 cm^{-1} , na faixa dos 909 cm^{-1} está à banda de deformação do Al - OH, em 796, 751 e 540 cm^{-1} correspondem à banda da ligação Si-O-Al. A figura 2 apresenta as bandas correspondentes para cada argila:

Figura 2: Espectroscopia na região do infravermelho das argilas CAM 02, GED 02 e P08.



Capacidade de troca catiônica (CTC)

Para argilas cauliníticas os valores da capacidade de troca catiônica (CTC) estão na faixa de 3 á 15 mEq/100g de argila, a baixa substituição isomórfica apresentada pelas argilas cauliníticas é uma consequência de sua estrutura ser do tipo 1:1. Neste trabalho

todas as argilas apresentaram CTC dentro desta faixa a argila CAM 02 apresentou 11,6 mEq/100 g de argila, a argila P08 apresentou 3,6 mEq/100 g de argila e a argila GED 02 apresentou 11,0 mEq/100 g de argila.

Caracterização textural – Método BET

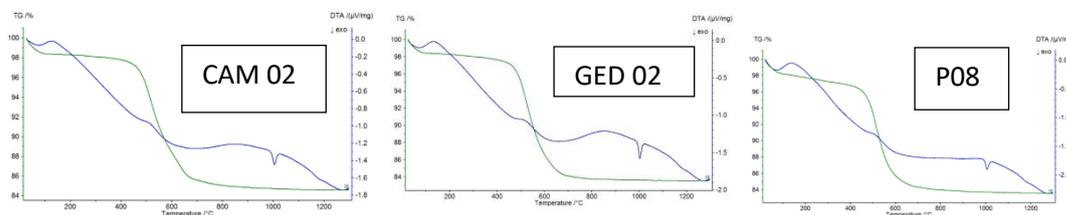
As argilas caulínicas apresentam área superficial variando de 5 a 40 m²/g, as três argilas estudadas neste trabalho apresentaram resultado dentro deste intervalo. Neste trabalho todas as argilas apresentaram área superficial dentro desta faixa a argila CAM 02 apresentou 5,18 m²/g, a argila P08 apresentou 9,67 m²/g e a argila GED 02 apresentou 7,99 m²/g.

Análises Térmicas (ADT/TGA)

No resultado da curva termogravimétrica (TG) para a argila CAM 02 é possível observar uma perda de massa de 11,61% na faixa de temperatura de 327,5°C a 739,9°C. A argila GED 02 é possível observar uma perda de massa de 14,24% na faixa de temperatura de 316,6°C a 749,5°C. A argila P08 onde é possível observar uma perda de massa de 13% na faixa de temperatura de 307,5°C a 799,9°C. Essas perdas de massa estão relacionadas com a desidroxilação da caulinita, ou seja, a perda de grupos OH⁻ que ligam as folhas tetraédricas com as octaédricas na estrutura da caulinita, ocorrendo assim a amorfização da caulinita, obtendo assim a fase conhecida por meta ou metacaulim.

As três argilas apresentam um pico exotérmico entorno de 110°C a 230°C, outro leve pico exotérmico entorno de 480°C a 570°C e um pico endotérmico entorno de 998°C a 1010°C. A figura 3 apresenta as análises térmicas para as argilas CAM 02, GED 02 e P08.

Figura 3: análises térmicas para as argilas CAM 02, GED 02 e P08.

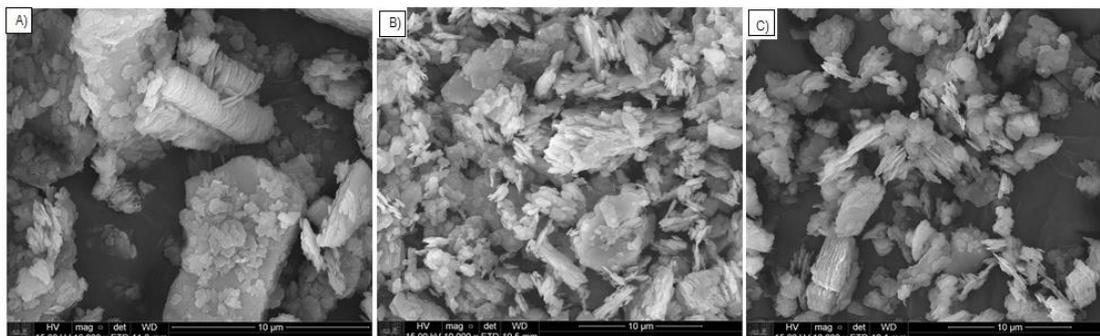


Microscopia de Varredura (MEV)

Nas três argilas é possível observar estruturas na forma de *booklets*, que são estruturas típicas para o argilomineral caulinita, esta estrutura é formada devido ao empenhamento de placas hexagonais espessas com fortes ligações entre as camadas Si-Al. As argilas também apresentam estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e

bordas irregulares, além de apresentar aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.

Figura 4: Microscopia de Varredura (MEV) das argilas CAM 02, GED 02 e P08.



Conclusão

Apesar de serem argilas provenientes de diferentes regiões brasileiras as argilas CAM 02, GED 02 e P08 apresentaram comportamento semelhante, as análises mostraram que essas argilas possuem todas as características de argilas cauliníticas, não contendo quantidade elevada de impurezas.

REFERÊNCIAS

- [1] DA LUZ, A.B; LINS, F.F. Rochas e Minerais Industriais: Uso e especificações. **Editora CETEM**. Rio de Janeiro, 2005.
- [2] BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 1. ed. [S.l.]: Developments in Clay Science, 2006. 1-1224 p.
- [3] BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Cristal structures of clay mineral and their identification**. [S.l.]: Mineralogical Society, 1980.
- [4] SANTOS, P. D. S. **Tecnologia de argilas**. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, v. 1, 1975.
- [5] UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. [S.l.]: Rapra Technologi Ltd, v. 2, 2004.
- [6] GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamneto térmico da caulinita hidratada. **Química nova**, v. 26, p. 30-35, 2003.
- [7] MOTTA, J. F. M. et al. As matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 33-46, 2004.

- [8] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- [9] GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1968.
- [10] CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, p. 1083-1094, 2001.
- [11] PAIVA, L.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: Características, metodologia de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.
- [12] JAREK, F. et al. Characterization of Natural and Modified Clay to the Development of Polymeric Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, p. 124-131, 2011.
- [13] SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectita organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de materiais e processos.**, v. 3, p. 1-11, 2008.
- [14] METH, S.; MAURICIO, P. Partially exchanged organophilic bentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.**, v. 105, p. 915-920, 2011.
- [15] JOSÉ, C. L. V. et al. Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica.**, p. 1685-1695, 2002.
- [16] WEISS, A.; THIELEPAPE, W.; ORTH, H. Proc. Int. Clay Conf. **Israel University Press**, v. 1, p. 277-293, 1966.
- [17] LAGALY, G. Clay-organic interactions. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, p. 311-332, 1984.
- [18] MURRY, H.H.; KOBEL, J.E. “Engineered clay products for the paper industry”. **Applied Clay Science**, v.28, p.99-206. 2005.
- [19] FARIAS, J.O.G. Relatório técnico 39 perfil do caulim. Projeto Estal. **Projeto de assistência técnica ao setor de energia**. Agosto de 2009. 61f.