

Caracterização Química de Caulins de Junco do Seridó-PB

Isabella Oliveira Araújo^a, Antonio Gouveia de Souza^b,

Iêda Maria Garcia dos Santos^b, Marcelo Rodrigues do Nascimento^{c*}

^aDepartamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58429-900, Campina Grande, PB, Brasil

^bLaboratório de Combustíveis e Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Cidade Universitária, CEP 58059-900, João Pessoa, PB, Brasil

^cInstituto Federal da Paraíba – IFPB, Rua Tranquilino Coelho Lemos, 671, Jardim Dinâmica, CEP 58432-300, Campina Grande, PB, Brasil

*e-mail: marceloquimica@gmail.com

Resumo: Caulim é o termo utilizado para designar o silicato hidratado cujo mineral é a caulinita ou a haloisita. Geralmente ocorre com presença de impurezas, o que dificulta o seu beneficiamento e afeta diretamente na sua utilização. Possui inúmeras propriedades: é quimicamente inerte, praticamente branco, possui alvura elevada, baixa condutividade térmica e elétrica, é macio e pouco abrasivo, facilmente disperso em água e compatível com praticamente todos os tipos de adesivos, por isso possui diversas aplicações, tais como, papel, tintas, cerâmicas, cimento branco, etc. As amostras foram coletadas em quatro empresas distintas, que beneficiam o caulim, no município de Junco do Seridó. Após a uma intensa revisão bibliográfica, seguida de análise química, caracterização estrutural, utilizando-se difratometria de raios-X, BET e Análise Térmica, fez-se uma comparação entre as amostras, a fim de definir qual o melhor produto beneficiado e qual seria sua melhor aplicação na indústria.

Palavras-chave: caulim, caracterização, DRX, Junco do Seridó.

1. Introdução

O termo caulim é usado para denominar a rocha que contém a caulinita, assim como para o produto resultante do seu beneficiamento. É formado essencialmente pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. É um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, secundariamente por diquita e nacrita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40-50% em volume, consistindo, de modo geral, de quartzo, micas, feldspatos, óxidos de ferro, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4¹. Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos desde carga e cobertura para papel, até fertilizantes e outros. No entanto, para ser empregado industrialmente, diversos processos de beneficiamento são requisitados, de modo a proporcionar o aumento de propriedades como alvura, opacidade, pureza, entre outras, o caulim necessita ser branqueado utilizando outros processos químicos, quando este tem presença de minerais que impedem seu branqueamento temos, por exemplo, o Ferro, seja como hematita (Fe_2O_3) ou goethita, $FeO(OH)^2$. Os caulins são resultantes da alteração de silicatos de alumínio, particularmente dos feldspatos, como é o caso do caulim produzido nas rochas pegmatíticas de Junco do Seridó na Paraíba. O Brasil é o segundo maior produtor de caulim do mundo, junto com os EUA detém cerca de 80% da produção mundial. As principais aplicações industriais do caulim incluem: cerâmicas, cargas para tintas, borrachas, plásticos e cobertura para papel, refratários e inseticidas, adubos químicos e outras aplicações³. O mercado mundial de caulim tem se mostrado cada vez mais competitivo, considerando-se o investimento crescente no desenvolvimento de novos processos e produtos de maior qualidade pelos fornecedores. As pesquisas científicas tornaram possível o desenvolvimento de novos caulins para cobertura e carga, conferindo propriedades ao papel, como:

opacidade, alvura, capacidade de cobertura, facilidade de impressão, maciez e flexibilidade, maior massa específica superficial e ser quimicamente inerte numa faixa de considerável de pH⁴.

Dada a relevância dos caulins para o setor cerâmico, a literatura científica apresenta uma série de trabalhos de avaliação das propriedades de caulins de diferentes regiões do mundo⁵⁻⁸. No Brasil, os caulins provenientes do Nordeste (sobretudo do Estado da Paraíba) são os mais requisitados para aplicações no setor cerâmico, especialmente onde se exige baixas concentrações de elementos cromóforos, tais como na fabricação de porcelanatos de elevada brancura, esmaltes, engobes e fritas destinadas ao setor de revestimentos cerâmicos. Neste sentido, esse trabalho tem por objetivo avaliar as características estruturais de amostras de caulim, proveniente de distintas empresas do Município de Junco do Seridó-PB.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados quatro tipos de caulins, já beneficiados, denominados de "A", "B", "C" e "D". As amostras foram secas em estufas a uma temperatura média de 70 °C e desagregadas, homogeneizadas em pilha e quarteadas. A classificação granulométrica não foi necessária, haja vista que as amostras já estavam numa granulometria inferior a 74 mm (peneira ABNT #200). As amostras seguiram para o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB – Campus I, onde passaram pela caracterização estrutural (DRX), área superficial (BET) e análise térmica da estabilidade (TG/ATD). Enquanto que a análise química foi realizada no Laboratório de Análises Mineraias, (LAM) da UFCG – Campus I.

A composição química foi determinada por diferentes métodos, descritos a seguir: SiO_2 e Perda ao Fogo (PF), por gravimetria; Al_2O_3 por compleximetria (EDTA); Ferro total por colorimetria; e Ca, Mg, Na, K, foram analisados por espectrometria de absorção atômica, em espectrômetro Analyst 100, Perkin Elmer, com chama de C_2H_2/N_2O (2600-2800 °C) e Ar/C_2H_2 (2100-2400 °C). Para abertura da amostra

foi empregado o método de fusão com metaborato e dissolução em ácido nítrico⁹.

Para caracterizar a estrutura cristalina, foi utilizada a difração de raios X, usando-se um difratômetro Siemens D-5000, na faixa de $2\theta = 5-80^\circ$, com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação K α do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, a temperatura ambiente. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi realizada com ajuda das fichas catalográficas JCPDS e em software apropriado.

As curvas de TG/DTA foram obtidas em uma termobalança, marca SDT, Modelo TGA-50, em intervalo de temperatura entre 0 e 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de O₂. Nesta análise, foram utilizados cadinhos de alumina, massa da amostra de $10,0 \pm 0,5$ mg.

Os dados de adsorção de N₂(g) a 77 K foram obtidos em um analisador de área ASAP 2000 da Micromeritics. Foram utilizados para determinar a área Superficial, tamanho e volume dos poros, utilizando-se o método BET¹⁰.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise química

Os resultados obtidos nas análises químicas das amostras do caulim estão apresentados na Tabela 1.

As amostras do caulim apresentaram teores médios de SiO₂ e Al₂O₃, de 47,34 e 38,45%, respectivamente. Esses valores se aproximam dos especificados na literatura¹¹, de 46,5% para o SiO₂ e 39,5% para o Al₂O₃ e próximos dos valores teóricos, que são de 39,50% m/m de Al₂O₃ e 46,55% m/m de SiO₂, corroborando o resultado de DRX e indicando que o caulim da região Borborema-Seridó é essencialmente caulinitico. A soma dos percentuais de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ é de 86,25%, em média, superando os valores mínimos de 70% propostos pela C-618 ASTM¹² e NBR 12653 ABNT¹³, relativas a materiais com propriedades pozolânicas. O teor máximo de potássio, com 0,48% m/m de K₂O, indica a presença de material feldspático

Tabela 1. Análise química dos caulins.

Compostos (%)	Caulim A	Caulim B	Caulim C	Caulim D
PR	13,14	10,36	12,67	12,88
SiO ₂	45,18	49,56	47,03	47,60
Al ₂ O ₃	38,50	38,00	38,80	38,50
Fe ₂ O ₃	0,40	0,40	0,64	0,40
TiO ₂	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
CaO	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
MgO	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
K ₂ O	0,11	0,38	0,14	0,21
Na ₂ O	0,07	0,34	0,05	0,12
RI	0,88	0,96	0,07	0,04

PR = perda ao rubro. n. d. = não-detectável.

Tabela 2. Áreas específicas das amostras de caulim in natura e calcinadas determinadas pelo método de BET.

Amostras	Área específica (m ² .g ⁻¹)
CAULIM A	7,9388
CAULIM B	5,208
CAULIM C	9,6995
CAULIM D	3,4923

ou esse elemento está presente como impureza. O quartzo apresenta teor de SiO₂ da ordem de 99%.

Os resultados obtidos para as áreas específicas das amostras dos caulins encontram-se na Tabela 2. As amostras de caulim indicaram valores variando de 3,49 a 9,70 m².g⁻¹ para os caulins #200. A literatura relata estudos de caulim da cidade de Juazeirinho-PB com áreas superficiais de 2,13 m².g⁻¹, enquanto que, para caulins da região do Seridó PB/RN a área foi de 4,69 m².g⁻¹, para mesma granulometria^{11,14}.

Estudos realizados em 1995¹⁵ mostram áreas calculadas para caulins de mesma procedência e finura variando de 2,03 e 2,36 m².g⁻¹. O aumento das áreas superficiais para os caulins desse trabalho podem demonstrar que houve um avanço nos métodos empregados para o beneficiamento do minério, que leva a tamanhos de partículas menores.

3.2. Análise mineralógica

A análise mineralógica do caulim visa detectar a presença de impurezas minerais que poderão comprometer os seus usos potenciais. Com o uso da técnica de difração de raios-X, estudos comprovaram que os depósitos de caulim do Nordeste do Brasil são essencialmente cauliniticos, uma vez que não foram evidenciados picos característicos de haloisita e diquita². Analisando-se os difratogramas (Figura 1), para as amostras de caulim menor que 200 mesh, nota-se a presença de um pico, de alta intensidade, em 7,14 Å, aproximadamente, característico da caulinita, além de outros de menor intensidade (3,58 e 1,66 Å). Outras fases, minoritárias, são a muscovita (9,99 e 5,04 Å) e o quartzo (4,20, 3,35 e 2,56 Å), demonstrando que o caulim é essencialmente caulinitico.

3.3. Análise térmica

A Figura 2a, b apresenta as curvas das análises: Termogravimétrica (TG) e Térmica diferencial (DTA) das amostras de caulins. Podem ser observadas três etapas de termodecomposição, características deste material: a 76 °C ocorre a perda de água adsorvida; em torno de 500 °C, é iniciada a perda de água constitucional, apresentando perda máxima em 700 °C, correspondendo a 13,2% m/m para as amostras A, C e D. A quantidade de água estrutural teórica da caulinita é de 13,96% m/m.

Não é identificada a transformação da caulinita em mulita. Alguns pequenos picos exotérmicos podem ser vistos em diferentes

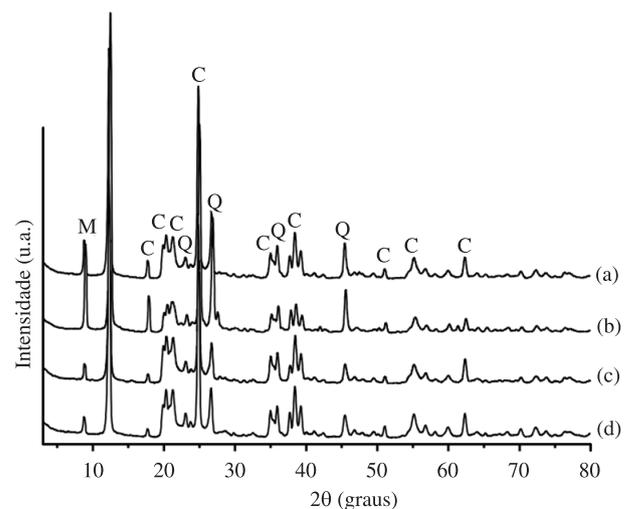


Figura 1. Difratogramas das amostras do caulim in natura C-Caulinita; M-Muscovita; Q-Quartzo.

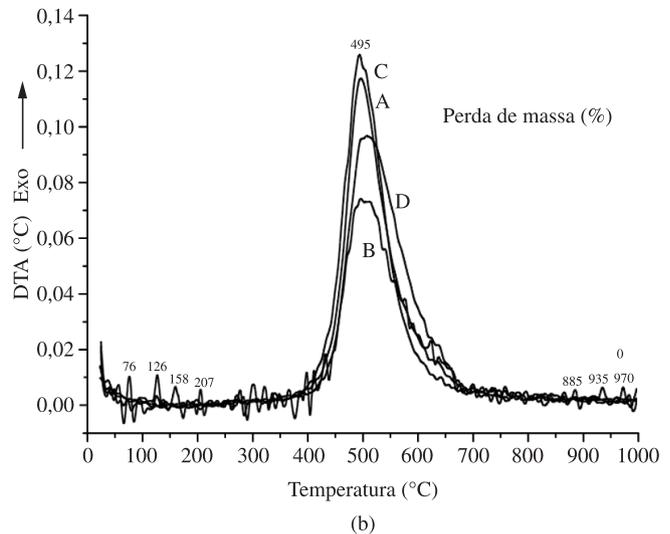
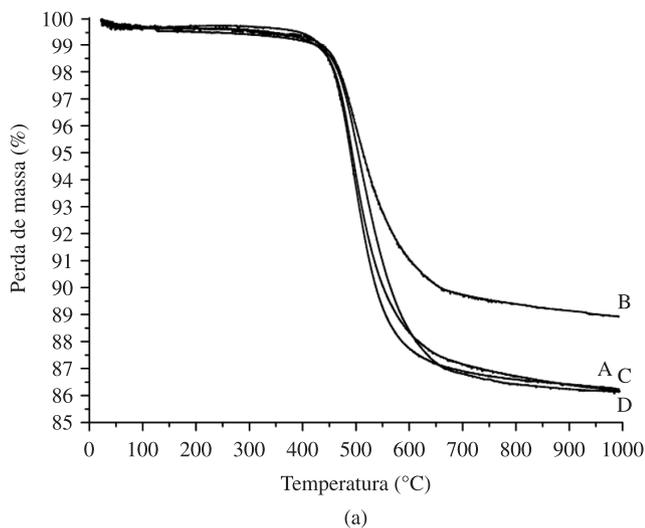


Figura 2. Curvas de análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) do caulim 200 mesh.

temperaturas: 970; 935 e 885 °C, o que pode estar relacionado à diferença na composição química das amostras.

4. Conclusões

O caulim da região Borborema-Seridó é de origem primária. As análises por difratometria de raios X das amostras brutas apresentam picos característicos da caulinita e quartzo, e secundariamente picos da muscovita, demonstrando que o caulim é essencialmente caulinitico. A baixa concentração relativa de óxido de ferro encontrada nas amostras, não interfere na alvura do material, portanto não compromete a aplicação do caulim beneficiado. Analisando-se a área superficial, pode-se dizer que os caulins A e C podem ser utilizados nas indústrias de papel (carga e cobertura), tinta, cerâmica, borracha, entre outras. A análise termogravimétrica indica que as amostras analisadas possuem o teor de água compatível com o teórico, dessa forma é possível controlar as perdas de massa e as transformações das outras fases derivadas da caulinita.

Referências

- LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do Caulim**: ênfase na indústria de papel. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000. (Série Rochas e Minerais Industriais, v. 1).
- SILVA, F. A. N. G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; TRIGUEIRO, F. E. **Técnicas alternativas para a modificação do Caulim**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 48 p. (Série Rochas e Minerais Industriais, v. 8).
- SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E.; LEITE, J. Y. P. Rejeito de Caulim de APL de pegmatito do RN/PB: uma fonte promissora para cerâmica branca. **Holos**, ano 23, v. 3, 2007.
- CARDOSO, S. R. F. et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de

alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no Estado de São Paulo. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 39-57, 1998.

- EMINOV, A. M.; HJAMBERDIEV, M. I. Comparison of characteristics and prospects for using kaolins from Uzbekistan in ceramic production. **Tile & Brick International**, v. 19, n. 3, p. 147-151, 2003.
- DOMINGUEZ, E.; IGLESIAS, C.; DONDI, M. The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). **Applied Clay Science**, v. 40, p. 124-142, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.009>
- CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 237-244, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132003000400008>
- INGAMELLS, C. O. Absorptiometric Methods in Rapid Silicate Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 1228-1234, 1966. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60241a024>
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corp, 1997.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C618**: Specifications for fly ash or raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement. ASTM, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ALBUQUERQUE, F. R. et al. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. **Cerâmica**, v. 53, p. 300-308, 2007.
- OLIVEIRA, D. F. **Estudo da reação pozolana artificial e cal**: Influência do tipo de pozolana, tempo de cura, temperatura de reação e temperatura de calcinação sobre a resistência mecânica das argamassas. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.