

Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência

(Amazon kaolin: possible reference materials)

S. C. A. dos Santos¹, C. A. F. Rocha Junior¹, L. N. da Silva¹, R. S. Angélica¹, R. F. Neves^{1,2}

¹Instituto de Geociências (IG-UFFPA), ²Instituto de Tecnologia (ITEC-UFFPA)

Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa 1, Belém, PA 66075-110

scarimatea@gmail.com

Resumo

Caulim é um produto originado pela ação do 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 tem como objetivo a caracterização e a comparação de caulins de coberturas e *in natura* de diferentes regiões do Pará (Rio Capim, Jari e Vila do Conde) de origens sedimentares com caulins utilizados como materiais de referência (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). Nas caracterizações foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Análise de tamanho de partícula, Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmica Diferencial. Os resultados mostraram como principal fase mineral em todos os caulins estudados a caulinita, com diferentes graus de “cristalinidade”. Os caulins amazônicos apresentaram-se com alto e baixo grau de ordem estrutural, assim como os materiais de referências. No que se referem às propriedades de composição química, ambos os materiais apresentaram teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 90%, teores de Na_2O e TiO_2 muito baixos, em média 0,6% e 1,92%, respectivamente para os materiais de referência, e para os amazônicos foram de Na_2O 0,3% e 1,62% para TiO_2 . Quanto à análise de tamanho de partícula, observaram-se variações de $D_{50} = 0,7$ a $9 \mu\text{m}$ para os da Amazônia e $D_{50} = 1,7$ a $6 \mu\text{m}$ para os de referência. Os caulins amazônicos sedimentares por mostrarem baixos teores de impurezas e por serem encontrados em grandes quantidades, sugerem um forte potencial para utilização como caulins de referência.

Palavras-chave: caulim, caulinita, caracterização, grau de ordem estrutural.

Abstract

Kaolin is a product originated by the weathering action of aluminum silicates, such as feldspars, which in the Amazon region is favored by warm and humid climate. Used in fabrication of refractory, cement, pharmaceuticals, catalysts, paper coating and filler and other several purposes. This study aims to characterization and comparison of kaolins for paper coating and in natura from different regions in Pará (Rio Capim, Jari and Vila do Conde) of sedimentary origin with kaolins used as reference materials (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). The characterizations were carried out by methods of chemical, physical and mineralogical analyses: Particle size distribution, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, Differential Thermal Analysis. The results showed as main mineral phase in all kaolin studied the kaolinite, with different degrees of “crystallinity”. The Amazon kaolins presented high and low degree of structural order as well as reference materials. With respect to the properties of chemical composition, both materials showed levels of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ above 90%, low levels of Na_2O and TiO_2 , with average of 0.6% and 1.92%, respectively for the reference materials, and for amazon kaolins were 0.3% and 1.62% to TiO_2 . The particle size analysis showed variances of the D_{50} from 0.7 to $9 \mu\text{m}$ to the amazon kaolins and from 1.7 to $6 \mu\text{m}$ to the reference materials. The sedimentary amazon kaolins, with low levels of impurities and found in large quantities, suggest a strong potential for use as reference kaolins

Keywords: kaolin, kaolinite, characterization, degree of structural order.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2.400 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total [1, 2]. Pela magnitude financeira e pelo potencial mineral tem-se desenvolvido muitas pesquisas no setor. O caulim no mundo todo tem sido alvo de estudos durante anos devido a sua importância na indústria de papel e em outros seguimentos [3]. Atualmente, no Brasil tem-se realizado vários trabalhos com caulins,

especialmente na região Amazônica, por esta região possuir aproximadamente 97% das reservas desse mineral, situadas no Pará, Amapá e Amazonas [4]. A principal característica do caulim amazônico é sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais acessórios por se tratarem de caulins secundários (sedimentares), como já verificado em literatura [2-7]. No entanto, na parte superior da formação argilosa encontram-se caulins primários que se formam *in situ* pela ação do intemperismo favorecido pelo clima amazônico [8].

No norte do Brasil, estados do Pará (Rio Capim) e Amapá (Rio Jari), assim como nos Estados Unidos (caulins

da Geórgia), as caulinitas contidas nos caulins secundários possuem características distintas no que se refere a sua ordem ao longo do eixo “b”, podendo ser divididos como caulinitas de alto grau, médio e de baixo grau de ordem estrutural [2, 9-12]. Segundo Souza Santos (1989), as diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica.

No Rio Jarí foi verificado que a área se divide em um substrato predominantemente arenítico alterado, espesso pacote caulínico, subdividido em caulim inferior e caulim superior separado por um nível arenoso de crosta ferruginosa, horizonte bauxítico nodular, horizonte bauxítico nodular 2 e Argila de Belterra [8, 13, 14]. Esse caulim, em seu topo de 8 m, é laterizado e contém uma quantidade considerável de gibbsita. O caulim próximo a laterita é fino, aproximadamente 90% menor que 2 μm e de tal modo é conhecido como caulim duro, no qual as partículas da caulinita são pequenas placas não apresentando forma de *booklets* ou pilhas [15, 16]. Já no Rio Capim, existem dois horizontes: um inferior, no qual o caulim apresenta granulometria relativamente grossa, e um superior de caulim com granulometria fina. O caulim da camada fina é conhecido como caulim *soft* bem cristalizado com o tamanho de partículas variando entre 50 a 60% menor que 2 μm . Na camada superior, as partículas de caulim são mais finas e denominado de caulim duro, *flint* ou *semi-flint*, este é estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura de papel e tem mais de 80% das partículas com tamanho de 2 μm ou menor [10-12, 14-16].

Essas diferenças geológicas dos caulins do Rio Jarí e nos caulins do Rio Capim fazem com que a caulinita, principal constituinte mineralógico do caulim, possua substituições isomórficas no sítio do Al^{+3} pelo $\text{Fe}^{+3,+2}$, como verificado na Fig. 1 [10, 11].

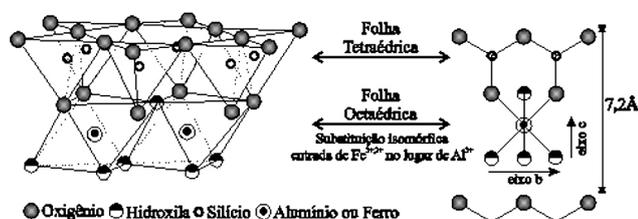


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da caulinita (Adaptado de [14]).

[Figure 1: Schematic representation of the structure of kaolinite (Adapted from [14]).]

Esse elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição é chamado impropriamente de “bem cristalizadas” ou “mal-cristalizadas”, respectivamente. É observado através de DRX, no qual as reflexões são nítidas e agudas nos ângulos 4,45 Å; 4,35 Å; 4,17 Å; 4,12 Å; 3,837 Å; e 3,734 Å para caulinitas “bem cristalizadas” e são menos intensas e se “fundem” na banda difusa de formato triangular nos ângulos 4,45 Å-4,42 Å para caulinitas “mal cristalizadas”. Essa verificação de nitidez ocorre no intervalo $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ e também podem ser analisadas

pela boa resolução dos dois “triplets” (“trincas de picos”): (2,553 Å; 2,521 Å; 2,486 Å) e (2,374 Å; 2,331 Å; 2,284 Å) nas caulinitas “bem cristalizadas”, enquanto que na “mal-cristalizada” tem-se apenas dois “doublets” (pares de picos): (2,55 Å; 2,50 Å) e (2,375 Å; 2,325 Å) [18]. Por meio de microscopia eletrônica de varredura também pode ser visto o grau de ordem estrutural devido à ordem de grandeza das partículas das caulinitas [3].

As diferenças de ordem estrutural da caulinita não afetam em nada a principal utilização do caulim que é na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicos e refratários. Ele também é utilizado em menor proporção em plásticos, borrachas, cimentos, diluentes de inseticidas, farmacêuticos, catalisadores, dentifrícios, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades [2, 17-20]. O que afeta sua principal utilização é a presença de uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original [2, 20].

O caulim por apresentar composição teórica percentual de 39,50% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 14,00% de H_2O , atualmente é utilizado na síntese de zeólitas por ser fonte de silício e alumínio [2, 21]. Os teores elevados de Al e Si são observados também no caulim calcinado e no rejeito do processamento do caulim e por esse fato também é utilizado em síntese de zeólitas [22-27].

No Brasil as maiores empresas produtoras de caulim estão situadas no estado do Pará. São elas: Imerys Rio Capim Caulim SA (52%), Caulim da Amazônia S. A. (CADAM/Vale) (24%), Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys) (19%) e outras (5%), estes percentuais representam as quantidades de caulim beneficiado para o uso na indústria do papel [1, 14]. As minas da IRCC e PPSA estão localizadas no mesmo estado, na bacia do rio Capim; a mina da CADAM tem sua instalação no Estado do Amapá [14]. A indústria do caulim gera um grande volume de rejeito, constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita com pouquíssimas impurezas, o qual está fora das especificações de caulim para cobertura de papel [14, 22-24]. O caulim, o caulim calcinado e o rejeito vêm sendo utilizados como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações e estudos por vários pesquisadores da região e do país [22-43].

Apesar da importância industrial, científica e do número de estudos realizados com os caulins amazônicos, até hoje para estes caulins não foram estabelecidos parâmetros químicos e mineralógicos confiáveis como os caulins KGa-1b e KGa-2 da Geórgia (EUA) que são empregados e comercializados como referências pela *The Clay Minerals Society* no valor de US\$ 65,00 por unidade de 125 g [44].

O presente artigo, que representa mais um trabalho de caracterização dos caulins amazônicos, apresenta os principais métodos mais utilizados na literatura para caracterização de caulins, bem como os resultados de caulins (caulinitas) amazônicos (produtos-caulins de cobertura e *in natura*), comparados com caulins de referências internacionais e nacionais (KGa-1b e KGa-2, IPT-28, IPT-3 e IPT-42), com a finalidade de verificar e confirmar se há

possibilidade de utilização dos caulins amazônicos como material de referência de um caulim com alto e baixo grau de ordem estrutural e/ou referências químicas. Contudo, vale ressaltar que os requisitos para certificação são muito complexos. As definições de material de referência (MR) e material de referência certificado (MRC), bem como aspectos da produção, certificação, transporte, usos de MR e MRC são abordados nos ISO Guias, elaborados pelo ISO/REMCO (*Committee on Reference Materials* da ISO). Este comitê se reúne anualmente e tem vários grupos de trabalho que no Brasil é representado pela ABNT. Embora a ISO/REMCO-ABNT desenvolva as normas internacionais, não estão envolvidas no processo de certificação para qualquer um dos padrões que desenvolve. A certificação é realizada por organismos de certificação externos, que são em grande parte privados que realizam todos os procedimentos seguindo os ISO/REMCO guias. Essas instituições externas são obrigadas a expressar uma garantia por escrito que o material está em conformidade com requisitos especificados. Por meio do consenso dessa rede de instituições externas e/ou laboratórios especialistas, após utilização de diversas metodologias (abrangendo análises qualitativas e quantitativas), este material é certificado [45, 46]. Materiais de referência certificados são fundamentais para a garantia da qualidade de medições realizadas na pesquisa, desenvolvimento e controle da qualidade de matérias-primas e produtos. E empregar os caulins amazônicos nesta função sugere uma nova linha de pesquisa e utilização para os mesmos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os caulins de referências foram: IPT-28 (argila Pará), IPT-32 (argila plástica - Saracuruna) e IPT-42 (argila São Simão), do IPT, que são comercializados em embalagens de 180 g com 50 g de amostra. O IPT estuda a viabilidade e desenvolve materiais de referência certificados conforme as rigorosas recomendações internacionais, apresentadas pelas guias ABNT/ISO 30 a 35 [46]; KGa-1b e KGa-2, que são referências bastantes utilizadas da Georgia (EUA), que são comercializados em embalagens de 125 g [44]. Os caulins de referências foram armazenados em ambiente seco, com baixa umidade e mantidos em suas respectivas embalagens. Os caulins amazônicos utilizados foram fornecidos por duas indústrias paraenses, uma na região Rio Jari (Cadam S.A.), representada pelo Caulim Cobertura Rio Jari (CRJ) e as outras duas localizadas na região Rio Capim (IRCC - Imerys Rio Capim Caulim), representadas pelo Caulim Cobertura Rio Capim (CRC). Os caulins amazônicos do tipo produto de cobertura foram enviados pelas empresas para em *big bag* (1 ton) e foram armazenados em tambores revestidos de saco plástico. Esses caulins passaram por processos industriais inerentes à indústria do papel, que estão descritos em [7, 47]. Dentre os caulins amazônicos também foram utilizados caulins não beneficiados representados pelo

Caulim Duro Branco, Rio Capim (CDB), Caulim Duro Ferruginoso, Rio Capim (CDF) e o caulim coletado na praia de Vila do Conde, Barcarena, 50 km de Belém, PA, que foi denominado Caulim Vila do Conde (CVC). Os 2 primeiros caulins foram enviados ao Laboratório de Engenharia Química da UFPA em tambores de plástico de 100 L. Os caulins constituíam-se de pedaços de torta agregados de aproximadamente 10 cm. O último citado foi coletado na praia de Vila do Conde. Os três caulins foram submetidos a um processo de desagregação em moinho de bolas por 2 h e posteriormente passados em peneira de 325 Tyler (45 μm) para a separação da fração argila.

Caracterização dos materiais

Análise de distribuição de tamanho de partículas: para a análise de distribuição de tamanho de partículas pesou-se 2 g das amostras secas e posteriormente foram adicionadas em meio aquoso junto ao defloculante (pirofosfato de sódio - $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) na proporção de, aproximadamente 0,2% em relação a massa de amostra. As amostras foram submetidas a ultrassom e em seguida analisadas em equipamento Laser Particle Sizer analysette 22 da Fritsch GmbH, com uma unidade de medição central para a abertura angular de medição da intensidade de luz dispersa e de dispersão de módulos diferentes de dois lasers semicondutores de luz verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 7 mW linear polarizado) e infravermelho ($\lambda = 940 \text{ nm}$, 10 mW) com faixa de medição de 0,08-2000 μm e lentes de Fourier 260 mm e 560 mm de comprimento focal (verde e infravermelho, respectivamente), 10 mm de diâmetro de feixe de laser. Ciclo de medição total de 2 min com reprodutibilidade ISO 13320. Os dados foram obtidos com o auxílio do software MaScontrol também da Fritsch GmbH para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição do tamanho de partículas. E em seguida foi gerado um gráfico com uma curva de distribuição do tamanho de partículas dos materiais.

Difração de raios X: as análises para identificação de fases minerais foram feitas em um difratômetro de raios X 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 ($k_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$) 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* 2,122°. Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura 4° a 45° 2 θ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo 30 s, fenda divergente 1/4° e anti-espalhamento 1/2°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o programa 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.

Cálculo do grau de ordem estrutural da caulinita: a ordem estrutural das caulinitas foi avaliada por meio dos métodos dos Índices de Hinckley - IH (1963) e Stoch - IK

Tabela I - Classe de grau de ordem estrutural da caulinita dos métodos de Hinckley e Stoch.

[Table I - Class degree of structural order of kaolinite methods of Hinckley and Stoch.]

Grau de ordem estrutural	Índice de Hinckley	Índice de Stoch
Alto	0,90 – 1,15	< 0,7
Moderado	0,50 – 0,90	0,7 – 1,0
Baixo	< 0,50	> 1,0

(1974) com difração de raios X para ambos os métodos, ângulos baixos de varredura de 20° a 23° 2 θ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passos 30 s. As classes de grau de ordem estrutural estão dispostas na Tabela I [48].

Espectrometria de fluorescência de raios X: as análises químicas foram feitas por fluorescência de raios X (FRX) em aparelho de espectrômetro sequencial Axios Minerals e tubo de raios X cerâmico com ânodo de Rh de 2,4 kW. A aquisição dos dados foi feita com o programa SuperQ Manager, e o tratamento dos dados com o programa IQ+. Os caulins foram fundidos com tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇) até formarem um disco de vidro, próprio para análise da fluorescência e identificação de elementos maiores e traços.

Espectroscopia na região do infravermelho: essas análises foram feitas com espectrofotômetro Thermo Electron Corp. IR 200, com transformada de Fourier, na região 4000-400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras, produzidas com mistura de amostra e KBr, na proporção 1:200 (m/m). As bandas foram obtidas por meio do programa Omnic.

Análise térmica diferencial-termogravimétrica: a análise térmica diferencial foi feita em equipamento PL analisador térmico simultâneo STA Thermal Sciences 1000/1500 equipado com programador de temperatura e uma microbalança eletrônica que permite a realização simultânea de análises térmica diferencial e termogravimétrica. Foi utilizado cadinho de alumina com ~ 16 mg de amostra com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1100 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min, sob atmosfera estática.

Microscopia eletrônica de varredura: as micrografias foram obtidas no microscópio Zeiss LEO 1430. As amostras foram colocadas em um porta-amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e em seguida foram recobertas com película de platina de espessura média 15 nm em equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV e registradas em alta resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação de tamanho de partícula e frequências dos caulins amazônicos e de referência estão apresentadas nas

Figs. 2 e 3, respectivamente. Dentre os caulins estudados apenas quatro tipos apresentam características bimodais: CVC, CDB, KGa-1b e IPT-28, que são características passíveis de serem atribuídas a aglomeração de partículas muito finas do material caulínico que não sofreram separação pelo processo de defloculação, como observado no microscópio eletrônico de varredura (Figs. 10 e 11) das amostras CDB e IPT-28. Os caulins CDB, KGa-1b, IPT-28 e IPT-32 mostraram características bastantes heterogêneas, apresentando uma ampla faixa de tamanho de partículas de ~0,1-100 μ m, como verificado nas Figs. 2 e 3. Nestas também se observa que o caulins amazônicos apresentam uma maior concentração de partículas nas faixas de maiores

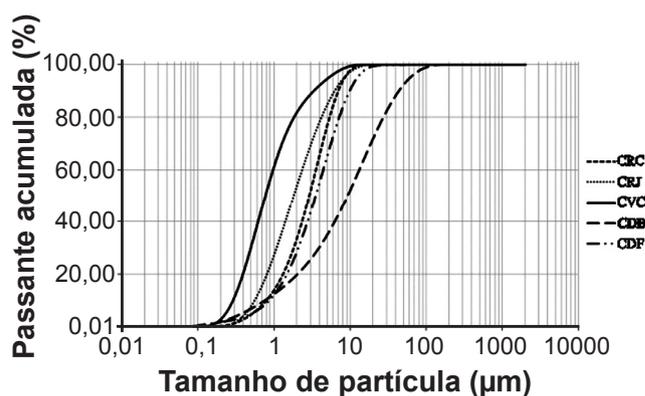


Figura 2: Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos caulins amazônicos.

[Figure 2: Particle size distribution curves of Amazon kaolins.]

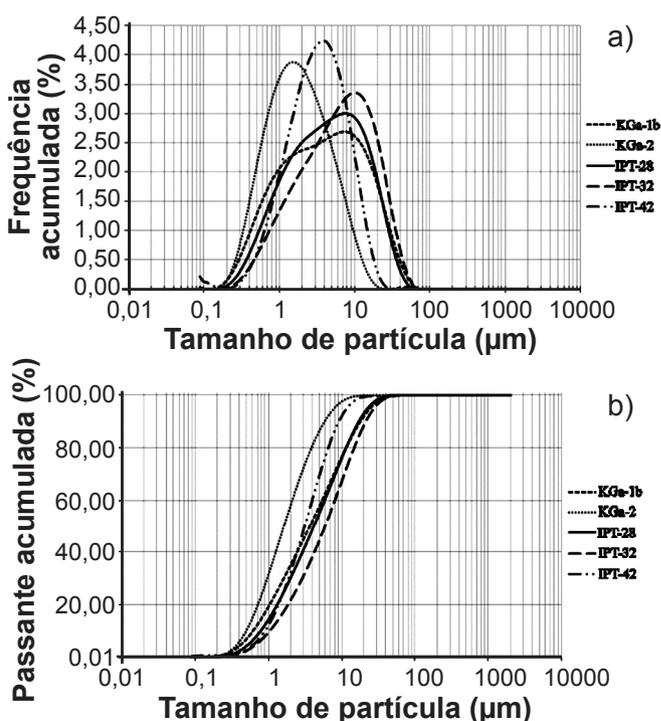


Figura 3: Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos caulins de referência.

[Figure 3: Particle size distribution curves of reference kaolins.]

diâmetros, enquanto que os caulins de referência apresentam uma uniformidade ao longo da sua variação. Vale ressaltar que o caulim amazônico CVC, dentre todos os caulins

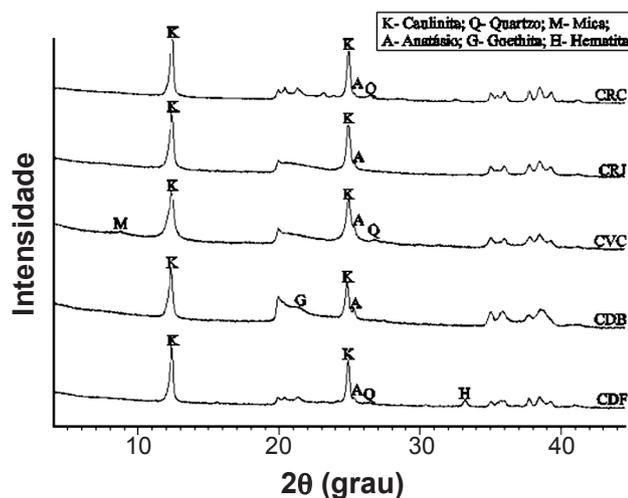


Figura 4: Difratomogramas de raios X dos caulins amazônicos.
[Figure 4: X-ray diffraction patterns of the Amazon kaolins.]

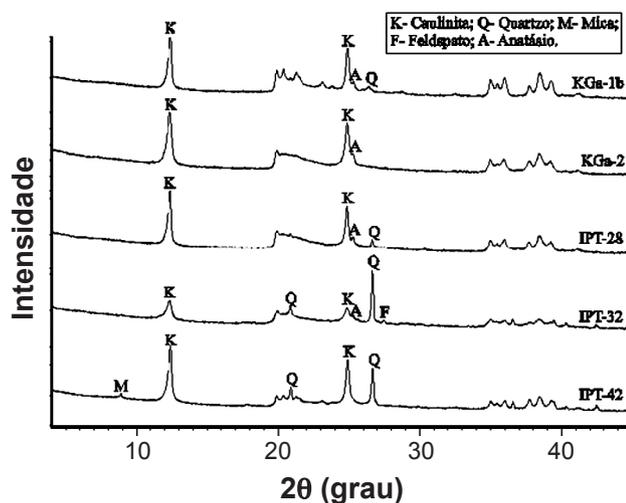


Figura 5: Difratomogramas de raios X dos caulins de referência.
[Figure 5: X-ray diffraction patterns of the reference kaolins.]

estudados, foi o único que apresentou mais de 80% de suas partículas abaixo de 2 μm , o que configura este como excelente matéria-prima para cobertura de papel, uma vez que para esta utilização o caulim deve apresentar de 75-95% de suas partículas menores que 2 μm [3].

A composição mineralógica dos caulins de referências e dos caulins amazônicos pode ser observada nos difratogramas de raios X das Figs. 4 e 5. Os caulins são classificados como caulins secundários, pois se formam pela sedimentação de materiais transportados por correntes de água doce, e podem apresentar pequenas concentrações de quartzo, mica, assim como contaminação de óxidos de ferro e titânio [47].

Os resultados da difração de raios X mostram que as amostras apresentam como mineral predominante o argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), no qual suas principais distâncias basais de 7,14 Å, em (001) e 3,57 Å, em (002) estão presentes. Esses materiais também apresentam baixos teores de quartzo e anatásio, representados pelos picos principais de baixa intensidade em 3,34 Å e em 3,52 Å, respectivamente. As amostras IPT-42 e CVC mostram reflexões em 10 Å, indicando a presença do mineral do grupo das micas. Em duas amostras observam-se ainda minerais de ferro, que normalmente são encontrados em depósitos de caulim na região amazônica [49], em CDB pico de goethita e em CDF pico de hematita como verificado [10].

Na Tabela II estão apresentados os resultados do grau de ordem estrutural dos caulins amazônicos e dos caulins de referências, nesta ordem. Os valores de todos os índices determinados sugerem a presença dominante de caulinitas com baixo grau de ordem estrutural, para ambos os índices utilizados (Tabela I) [11, 48, 50], o que é mostrado também pela baixa clareza da separação dos picos do triplete da caulinita, como verificado nas Figs. 2 e 3 nos ângulos de 18 a 23° [2 θ]. Entretanto, para o índice de Hinckley os caulins CRC, CDF e KGa-1b são considerados caulins de alto grau de ordem estrutural e o IPT-42 de grau moderado. Já em relação ao índice de Stoch CRC, CDF e KGa-1b são considerados caulins de moderado grau de ordem estrutural e o IPT-42 de baixo grau de ordem estrutural.

Os resultados da análise química e da perda ao fogo

Tabela II - Resultados dos cálculos dos índices de Hinckley e Stoch para os caulins amazônicos e de referências.
[Table II - Results of the calculations of rates of Hinckley and Stoch for Amazon kaolin and references.]

Amostras	índice de Hinckley	grau de ordenamento	índice de Stoch	grau de ordenamento
CRC	1,0697	Alto	0,8095	Moderado
CRJ	0,2931	Baixo	1,3158	Baixo
CVC	0,1556	Baixo	1,4468	Baixo
CDB	0,2467	Baixo	1,4416	Baixo
CDF	1,12	Alto	0,9800	Moderado
KGa-1b	0,9153	Alto	0,9487	Moderado
KGa-2	0,1733	Baixo	1,2533	Baixo
IPT-28	0,2432	Baixo	1,2192	Baixo
IPT-32	0,2381	Baixo	1,3571	Baixo
IPT-42	0,8769	Moderado	1,0161	Baixo

Tabela III - Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins amazônicos.
 [Table III - Results of the chemical analysis by fluorescence spectrometry of the X-ray Amazon kaolins.]

Óxidos	CRC	CRJ	CVC	CDB	CDF	Caulinita teórica
SiO ₂	46,9	45,58	45,40	45,06	42,24	46,51
Al ₂ O ₃	37,44	36,54	35,04	36,96	34,55	39,53
Fe ₂ O ₃	0,51	1,87	2,69	0,86	7,34	
TiO ₂	0,69	1,00	1,88	2,28	2,27	
CaO	-	-	-	-	-	
Na ₂ O	-	0,35	0,21	-	-	
K ₂ O	-	-	0,53	-	-	
ZrO ₂	0,01	-	0,03	0,21	0,16	
P ₂ O ₅	0,17	0,15	0,17	0,05	0,22	
CuO	-	0,17	-	-	-	
MgO	-	-	0,10	-	-	
Outros	0,03	0,03	0,10	-	-	
PF	14,25	14,31	13,94	14,58	13,22	13,96
Total	100	100	100	100	100	100

(-) Não detectado pela FRX; (PF) Perda ao Fogo.

Tabela IV - Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins de referência.
 [Table IV - Results of the chemical analysis by X-ray fluorescence spectrometry of the reference kaolins.]

Óxidos	KGa-1b		KGa-2		IPT-28		IPT-32		IPT-42		Caulinita teórica
	(*)	FRX									
SiO ₂	44,2	46,58	43,9	44,69	45,1	46,42	51,8	52,72	51,9	52,04	46,51
Al ₂ O ₃	39,7	37,32	38,5	37,10	37,6	36,39	28,5	27,07	32,2	31,74	39,53
Fe ₂ O ₃	0,13	0,16	0,98	1,12	0,83	0,76	3,46	3,46	1,09	1,02	
TiO ₂	1,39	1,44	2,08	1,97	2,04	1,93	1,49	1,48	0,96	0,84	
CaO	-	-	-	-	0,09	0,09	0,17	0,24	0,05	0,02	
Na ₂ O	0,013	0,29	<0,005	0,40	0,02	0,34	0,16	1,32	0,02	0,76	
K ₂ O	0,05	-	0,0065	0,05	0,03	-	0,80	0,67	0,47	0,39	
ZrO ₂	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	
P ₂ O ₅	0,034	0,08	0,045	0,06	0,15	0,17	0,13	0,13	0,07	0,07	
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MgO	0,03	-	0,03	-	0,04	-	0,39	0,28	0,19	0,2	
Outros	0,095	-	0,17	0,01	-	-	-	0,03	-	0,02	
PF	13,11	14,09	13,14	14,60	13,9	13,90	12,6	12,60	12,9	12,90	13,96
Total	98,752	100	98,852	100	99,80	100	99,50	100	99,85	100	100

(-) Não detectado pela FRX; (PF) Perda ao Fogo; (*) Valores apresentados nos certificados

dos caulins amazônicos e de referências são apresentados nas Tabelas III e IV, respectivamente. Sílica e alumina são predominantes nestes materiais, compondo em média 81,8% das amostras, que em sua maioria correspondem ao argilo mineral caulinita como confirmado por difração de raios X; contudo, parte dos altos valores de sílica (acima do teórico da caulinita) correspondem também ao mineral quartzo encontrado na maioria das amostras. Quanto à perda ao fogo, todas as amostras apresentaram valores próximos aos valores da caulinita teórica. Os caulins CRC e KGa-1b apresentaram teores de Fe₂O₃ e TiO₂ abaixo dos teores médios

normalmente encontrados nos demais caulins (Tabelas III e IV). Para os caulins amazônicos, apenas os caulins CVC e CDF apresentam valores elevados de impurezas de Fe e Ti, 4,57% e 9,61%, respectivamente, que correspondem à presença de minerais acessórios como anatásio e hematita, que estão presentes nesses caulins (*in natura*) [10].

Vale ressaltar que na Tabela IV também estão apresentados os valores das análises químicas descritos nos certificados dos materiais de referência. Sobre isto é possível observar que os materiais analisados por método instrumental (FRX) estão de acordo com os resultados obtidos nas certificações

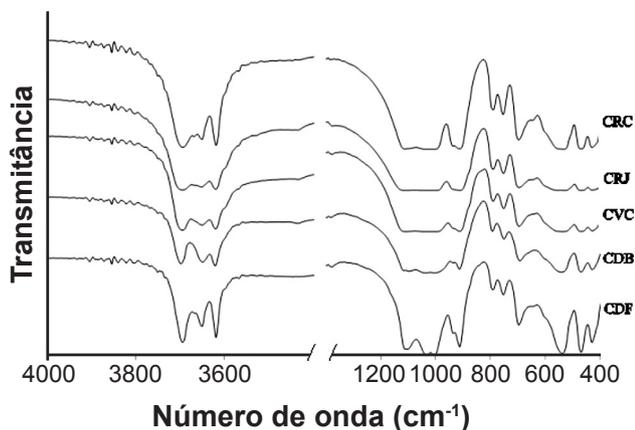


Figura 6: Espectros de absorção no infravermelho dos caulins amazônicos.

[Figure 6: Infrared absorption spectra of Amazon kaolins.]

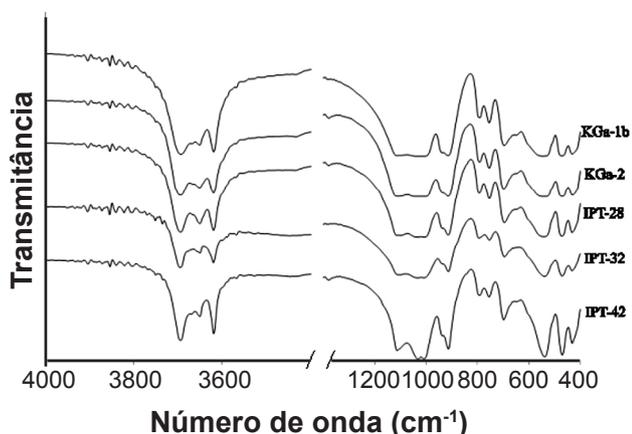


Figura 7: Espectros de absorção no infravermelho dos caulins de referência.

[Figure 7: Infrared absorption spectra of reference kaolins.]

(vários métodos analíticos). No entanto, verificou-se uma grande diferença nos teores de Na_2O , que representam problemas em análises realizadas por FRX, pois o elemento Na sofre interferência em seus resultados devido aos limites de detecção do aparelho e manipulação das amostras.

Os resultados da análise dos caulins amazônicos e de referências por espectroscopia vibracional na região do infravermelho estão apresentados nas Figs. 6 e 7, respectivamente, nos quais mostram bandas semelhantes àquelas observadas para caulinita [14, 50]. A característica típica da caulinita é observada em uma banda larga e intensa entre 3695 e 3619 cm^{-1} , que corresponde à vibração perpendicular e vibração paralela ao plano *ab* do OH [26]. Estas bandas estão de acordo com os caulins da região do Rio Capim [10]. Todos os caulins apresentaram bandas entre 1116 e 1006 cm^{-1} , que correspondem à vibração da ligação Si-O; bandas a 913 e 912 cm^{-1} são bandas de deformação da ligação Al-OH; a 752 cm^{-1} , bandas de vibração de ligação Si-O-Al; em 693, 469, 429 cm^{-1} , bandas características da ligação Si-O. De modo geral os perfis dos espectros vibracionais dos caulins amazônicos e dos de referências

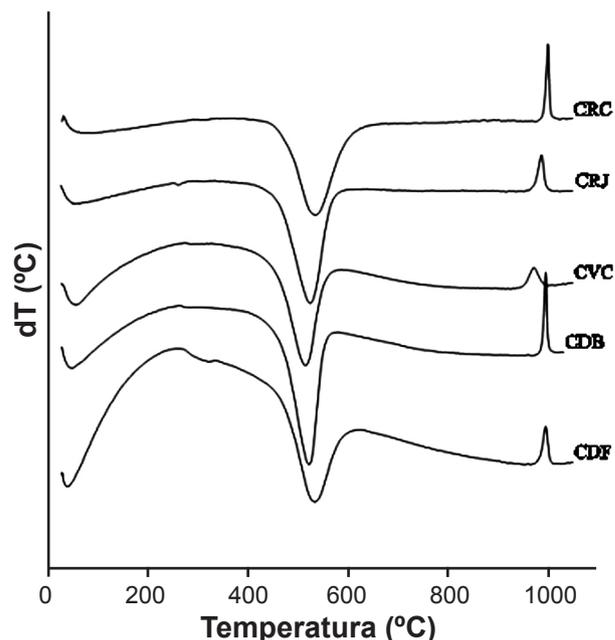


Figura 8: Curvas de ATD dos caulins amazônicos.

[Figure 8: DTA curves of the Amazon kaolins.]

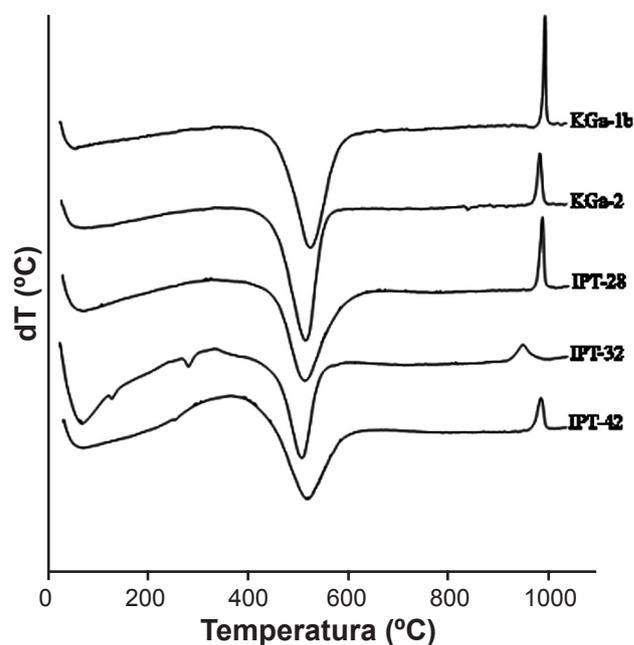
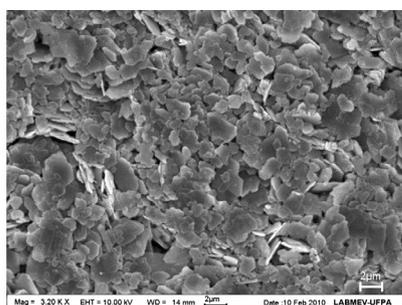


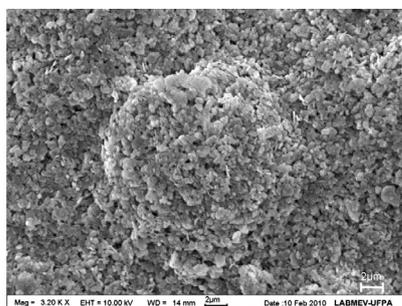
Figura 9: Curvas de ATD dos caulins de referência.

[Figure 9: DTA curves of the reference kaolins.]

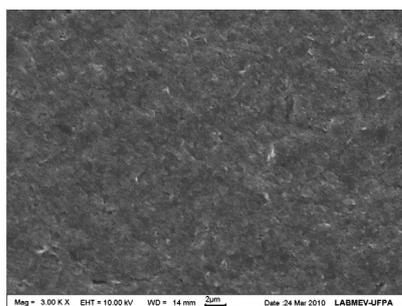
são semelhantes. A diferença entre os perfis está nas regiões próximas a 3695-3619 cm^{-1} , nas quais as intensidades elevadas e alta definição das bandas correspondem à caulinita “bem cristalizada” [51, 52], como verificado nos caulins amazônicos CRC e CDF (Fig. 6) e nos caulins de referência KGa-1b e IPT-42 (Fig. 7); já as baixas intensidades e baixa resolução nessas regiões indicam caulinitas com graus de desordem ou parcialmente ordenadas em sua estrutura, como no caso dos caulins amazônicos CDB, CVC e CRJ (Fig. 6) e caulins de referências IPT-32, IPT 28 e KGa-2 (Fig. 7), que



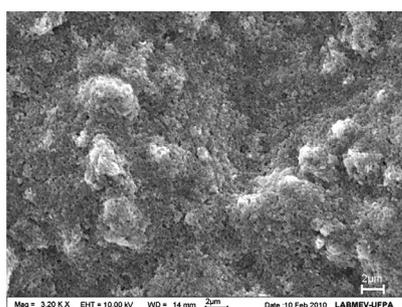
a) CRC



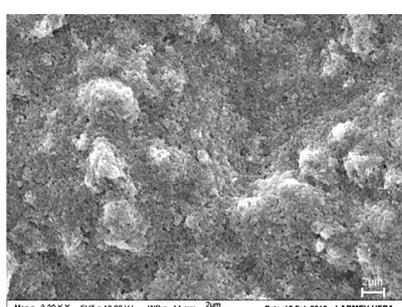
b) CRJ



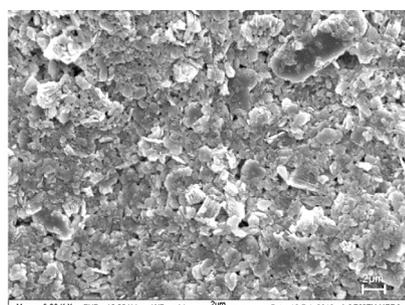
c) CVC



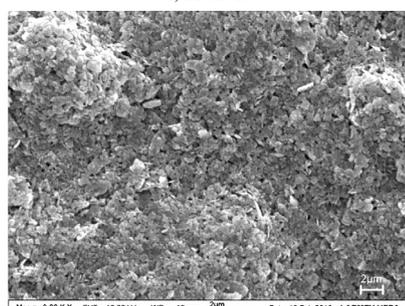
d) CDB



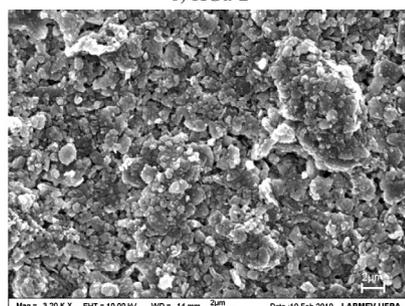
e) CDF



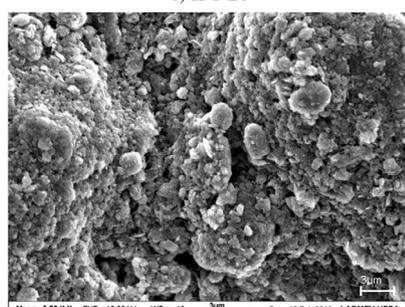
a) KGa-1b



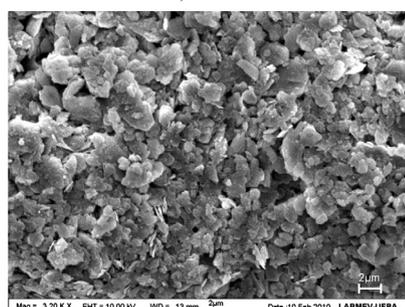
b) KGa-2



c) IPT-28



d) IPT-32



e) IPT-42

Figura 10: a, b, c, d e são imagens de microscopia eletrônica de varredura dos caulins amazônicos.
[Figure 10: a, b, c, d and e are scanning electron microscopy micrographs of the Amazon kaolins.]

Figura 11: a, b, c, d e são imagens de microscopia eletrônica de varredura dos caulins de referência.
[Figure 11: a, b, c, d and e are scanning electron microscopy micrographs of the reference kaolin.]

apresentaram pelo menos uma banda, que podem indicar a presença de Fe estrutural [50, 52].

As Figs. 8 e 9 demonstram os DTA comparativos entre os caulins amazônicos e os caulins de referência. Em todos os casos ocorre um comportamento típico do mineral caulinita, que é a presença de pico endotérmico entre ~430 °C e 650 °C, que correspondem à desidroxilação da caulinita [3, 5, 14], com as intensidades máximas variando de 510 °C a 535 °C, e picos exotérmicos entre ~970 °C e 1050 °C, que correspondem à recristalização da metacaulinita para uma fase cristalina denominada espinélio Al:Si ou mulita [3, 10, 23, 41]. Esses picos exotérmicos possuem intensidades variando entre 957 °C e 1001 °C. Verificam-se ainda nos caulins CDF (Fig. 8) e IPT-32 (Fig. 9), picos endotérmicos de baixa intensidade a 315 °C e 286 °C, respectivamente, referentes à decomposição da goethita [10]. Pode-se notar também o alargamento dos picos endotérmicos nas amostras CRC e CDF da Fig. 8 e KGa-1b e IPT-42 da Fig. 9. Esse alargamento expressa caulinitas que apresentam um alto grau de ordem estrutural, Tabela II e [9].

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura dos caulins amazônicos e caulins de referências estão nas Figs. 10 e 11, respectivamente. Nas Figs. 10a, 10e, 11a e 11e observa-se a morfologia típica da caulinita com placas pseudo-hexagonais, empilhadas ou não. Estas placas mostraram espessuras variáveis e diâmetros que correspondem a uma caulinita de alto grau de ordem estrutural [3]. Nas Figs. 10b-d e 11b-d observou-se que o material constitui-se de partículas muito finas aglomeradas, que se mantiveram mesmo após o processo de defloculação como verificado pela análise de distribuição de partículas. Estas partículas apresentaram-se sem forma definida de perfis irregulares com espessuras variáveis e placas mais finas com diâmetros < 1 µm, que determinam caulinitas de baixo grau de ordem estrutural [3], como já verificado na Tabela II e nas figuras de ATD.

CONCLUSÕES

Os caulins amazônicos (região Rio Capim e região Rio Jarí) são essencialmente caulíníficos com basicamente ausência de quartzo e anatásio, como pode ser constatado pelo pico principal do quartzo (3,34 Å) e em 3,52 Å anatásio, ambos de baixíssima intensidade em todos os difratogramas de raios X, bem como pelas análises das micrografias de microscopia eletrônica de varredura. No que diz respeito aos caulins utilizados como materiais de referência, observaram-se três tipos de materiais: um com a presença significativa de quartzo (pico intenso a 3,34 Å) IPT-28, IPT-32 e IPT-42; outro com ausência de quartzo KGa-2; e o caulim KGa-1b com a presença de quartzo em níveis equivalentes aos amazônicos. Referente aos resultados de microscopia eletrônica de varredura, também observa-se que os mesmos são essencialmente caulíníficos e de morfologia típica pseudo-hexagonal e de diâmetros que correspondem a uma caulinita de alto grau de ordem estrutural, grau moderado e baixo grau de ordem estrutural, como comprovado pelos cálculos dos Índices de Hinckley e Stoch. Sob o ponto de

vista de composição química no que se refere a Fe e Ti verifica-se que para os caulins amazônicos apenas os caulins CVC e CDF apresentam valores elevados de impureza 4,57% e 9,61%, respectivamente, que podem ser atribuídas ao processo de tratamento a que foram submetidos, eliminação apenas da fração maior que 325 Tyler (45 µm de abertura de malha), este valor elevado também foi observado no caulim de referência IPT-32 (4,94%). Os valores de Na e K baixos para os caulins da região amazônica, bem como os de referência estão de acordo com o seu tipo de formação sedimentar, com exceção do caulim IPT-32 que apresentou aproximadamente 2% dos óxidos de Na e K, sugerindo que o mesmo seja possivelmente de origem residual como comprovado pela presença de feldspato na difração de raios X. Os caulins amazônicos podem servir como referências químicas assim como os caulins do IPT, e mineralógicas de alto grau ordem estrutural e de caulim de baixo grau de ordem estrutural, bem como os caulins da Georgia. Contudo, torna-se necessário que laboratórios com certificação ou instituições invistam tecnologia que os garantam como referências, abrindo assim novas perspectivas de exploração dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), onde este trabalho foi desenvolvido e ao Instituto de Geociências (IG) pelo suporte laboratorial.

REFERÊNCIAS

- [1] IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração, disponível em <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001452.pdf>>, acesso em 20/08/2012.
- [2] SIMINERAL, Sindicato das Indústrias Minerárias do Estado do Pará, disponível em <<http://simineral.org.br/mineracao/?id=5>>, acesso em 20/08/2012.
- [3] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Ed, vol. 1, Ed. Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1989) 397p..
- [4] G. L. S. Sena, A. C. Mártires, *Caulim. Sumário Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2007).
- [5] R. E. Grim, *Appl. Clay Mineralogy* (Int. Series Earth Planetary Sci.), McGraw Hill, New York, EUA (1962) 422p..
- [6] D. M. Moore, R. C. Reynolds Jr, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford Univ. Press, New York, EUA (1989).
- [7] A. B. Luz, A. R. Campos, E. A. Carvalho, L. C. Bertolino, *Rochas & Minerais: usos e especificações*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, RJ (1995) 231-262.
- [8] C. R. Montes, A. J. Melfi, A. Carvalho, A. C. V. Coelho, M. L. L. Formoso, *Clays and Clay Minerals* **50** (2002) 494-503.
- [9] R. J. Pruet, H. L. Webb, *Clays and Clay Minerals* **41** (1993) 514-519.

- [10] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. de Castro, R. F. Neves, *Cerâmica* **49** (2003) 237-244.
- [11] B. S. Carneiro, “O Caulim duro da região do Rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica e avaliação das propriedades cerâmicas”, Diss. Mestrado, Geol. e Petro., UFPA, Belém, PA (2003) 194p.
- [12] D. J. L. Souza, “Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC - Rio Capim Caulim (PA)”, Diss. Mestrado, Geol. e Petro., UFPA, Belém, PA (2000) 116p.
- [13] B. Kotschoubey, A. L. S. Duarte, W. Truckenbrodt. *Rev. Bras. Geoci.* **29** (1999) 331- 338.
- [14] A. A. B. Maia, “Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e sodalita a partir de rejeito de caulim da Amazônia com aplicação em adsorção”, Tese Dr. Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2011) 148 p..
- [15] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier, Amsterdam, Holanda (2007).
- [16] H. H. Murray, C.A. Alves, C.H. Bastos, *Clay Minerals* **42** (2007) 145-151.
- [17] C. A. F. Rocha Junior, “Desenvolvimento de Processo para Obtenção de Zeólita do Tipo Faujasita a partir de Caulim de Enchimento Utilizado em Papel, Caulim Duro e Tube Press: Aplicação como Adsorvente”, Qual. Tese Dr. Geoquim., Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2012) 96p.
- [18] S. P. Toledo, H. S. Santos, P. S. Santos, *Cerâm. Ind.* **8** (2003) 4.
- [19] C. M. Bristow, *Ind. Min.* **238** (1987) 45-59.
- [20] S. P. Silva. *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral*, DNPM (2001).
- [21] K. Cornelis, B. Dutrow, *Mineral Science*, John Wiley & Sons, EUA (2007).
- [22] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **53** (2007) 319-324.
- [23] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **54** (2008) 345- 350.
- [24] A. A. B. Maia, “Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente”, Diss. Mestrado Eng. Química, UFPA, Belém, PA (2007) 93p.
- [25] E. Saldanha, “Síntese e caracterização da analcima a partir do rejeito de caulim e aplicação como adsorvente”, Diss. Mestrado, Eng. Química, UFPA, Belém, PA (2006) 131 p.
- [26] S. P. A. Paz, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Química Nova* **33** (2010) 579-583.
- [27] D. L. Santana, A. C. F. Saraiva, R. F. Neves, D. L. Silva, *Cerâmica* **58** (2012) 238-243.
- [28] S. C. A. Santos, C. A. F. Rocha Junior, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Anais 54º Cong. Bras. Ceram., Foz do Iguaçu, PR* (2010) 104.
- [29] M. S. Barata, “Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas)”, Tese Dr. Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2007) 396p..
- [30] M. S. Barata, “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”. Diss. Mestrado Eng. Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS (1998) 165 p.
- [31] M. S. Barata, D. C. C. Dal Molin, *Ambiente Construído* **2** (2002) 69-78.
- [32] S. M. P. Flores, “Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria”, Diss. Mestrado Geol. e Petro., UFPA, Belém, PA (2000) 191p.
- [33] M. C. Martelli, “Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins da região do Rio Capim e do Rio Jarí - Brasil”, Tese Dr. Geoquim. Petrol., Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2006) 148 p..
- [34] I. R. Wilson, H. S. Santos, P. S. Santos, *Cerâmica* **44** (1998) 287-288.
- [35] P. S. Santos, *Clay Minerals* **28** (1993) 539.
- [36] R. A. C. Mártires, *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), (2010).
- [37] F. A. N. G. Da Silva, F. M. S. Garrido, M. E. Medeiros, J. A. Sampaio, A. B. Da Luz, L. S. Mello, F. T. Da Silva. *Química Nova* **34** (2011) 262-267.
- [38] M. V. Gerotto, S. S. Cabo, M. D. M. Innocentini¹, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* **46** (2000) 200-209.
- [39] M. S. Barata, R. S. Angélica, *Cerâmica* **58** (2012) 36-42.
- [40] E. A. Carvalho, S. L. M. D. Almeida, *Caulim e carbonato de cálcio: Competição na indústria de papel*, Estudos e Documentos, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, RJ (1997) 41.
- [41] G. W. Brindley, D. L. Gibbon, *Science* **162** (1968) 1390- 1391.
- [42] BNDES. Banco Nacional do desenvolvimento, disponível em <http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/caulim.pdf>, acesso em 20/08/2012.
- [43] SIMINERAL, Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará, disponível em: <<http://www.simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>> acesso em 20/08/2012.
- [44] The Clay Minerals Society, disponível em <<https://cms.clays.org/sourceclayproforma.html>>. acesso em 30/08/2012.
- [45] Committee on Reference Materials (ISO/REMCO). Disponível em <http://www.iso.org/iso/standards_development/technical_committees/other_bodies/isotechnical_committee.htm?commid=55002>, acesso em 11/12/2012.
- [46] IPT, disponível em <<http://www.ipt.br/nmr.htm>>.

acesso em 11/12/2012.

- [47] A. B. Luz, E. C. Damasceno, *Caulim: um mineral industrial importante*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, RJ (1994) 4.
- [48] D. A. Ishida, “Caracterização e gênese de solos e de depósitos de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira - AM”, Tese DR. Geoquim. Geotectônica, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (2010) 192p.
- [49] M. L. Costa, D. J. L. Sousa, R. S. Angélica, J. South Am. Earth Sci. **27** (2009) 219-234.
- [50] A. A. B. Maia, R. F. Neves, R. S. Angélica, Clay Minerals **46** (2011) 127-136.
- [51] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Appl. Clay Sci. **20** (2001) 73-80.
- [52] L. Vaculíková, E. Plevová, S. Vallová, I. Koutník, Acta Geodyn. Geomater. **8** (2011) 59-67.
(*Rec. 31/10/2012. Rev. 05/02/2013, Ac. 22/02/2013*)