

Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará

(Mineralogical and geochemical characterization of the hard kaolin from the Capim region, Pará, northern Brazil)

B. S. Carneiro¹, R. S. Angélica², T. Scheller², E. A. S. de Castro¹, R. F. Neves³

¹Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, CPGG

²Departamento de Geoquímica e Petrologia – CG

³Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Centro Tecnológico
Universidade Federal do Pará, UFPA.
brunosc@ufpa.br

Resumo

A região do Rio Capim (Nordeste do Estado do Pará), destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. O minério extraído está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por sedimentos argilo-arenosos da Formação Barreiras, e de um nível de caulim duro, também conhecido como flint ou semi-flint, considerado como estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura. Este trabalho objetiva a caracterização mineralógica e geoquímica do caulim duro além de acompanhar as transformações mineralógicas sofridas em função da temperatura de queima, com vistas a sua possível utilização como matéria-prima cerâmica. Foram utilizados dois tipos de caulim duro como material de partida, em função dos teores de ferro: o Caulim Duro Branco (CDB) e o Caulim Duro Ferruginoso (CDF), este último com teor de Fe₂O₃ de 10,36%. Os resultados indicam composição mineralógica dominada por caulinita, além de anatásio como acessório. No CDF ocorrem ainda goethita e hematita. Os estudos das transformações térmicas indicam que o início de formação de mullita se dá em temperaturas diferentes para as amostras estudadas.

Palavras-chave: caulim, caulim duro, mullita.

Abstract

The Capim region (Pará State, northern Brazil) is the most important kaolin district in the Amazon region, with the largest Brazilian reserves of high whiteness kaolin for the paper coating industry. The main ore (soft kaolin horizon) is located at a depth of about 20 m, being covered by a hard, iron-rich kaolin level, also called flint or semi-flint kaolin, besides a sandy-clay overburden. The beneficiation of this kaolin produces large volumes of wastes, composed mainly of coarse-grained kaolinite, deposited in basins that occupy extensive areas. The main objective of this work is to carry out mineralogical and geochemical studies of the hard kaolin, and to evaluate its thermal transformations through calcination up to 1500 °C. The results show a mineralogical composition dominated kaolinite. The evaluated thermal transformations allows us to describe a series of chemical reactions from kaolinite to metakaolinite and further development of spinel, cristobalite and mullite. For the two analyzed samples, such transformations can start at different temperatures as a result of the different chemical compositions, mainly the iron contents.

Keywords: kaolin, hard kaolin, mullite, thermal transformations.

INTRODUÇÃO

O Nordeste do estado do Pará, região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. Ela está localizada entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim (Fig. 1). O principal nível do minério (caulim macio) está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argilo-arenosos sotopostos (Formação Barreiras). No caso os estêreis representam um custo adicional para retirada e separação do mesmo. Atualmente o caulim do Rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S/A (PPSA) e Imerys – Rio Capim Caulim S.A (IRCC).

A geologia da área em questão restringe-se a litotipos que afloram ao longo da rodovia Belém - Brasília, desde São Miguel do Guamá até as proximidades da cidade de Ipixuna. São observados os Arenitos Guamá, Formação Itapecuru, Formação Ipixuna, Formação Pirabas e o Grupo Barreiras [1].

O caulim está inserido no contexto da Formação Ipixuna (Fig. 2), onde na região do Rio Capim, é possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva [1].

A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo *soft*, macio com uma alvura elevada, no topo o caulim é do tipo *flint* ou semi-flint [2], que tem como principal característica baixa alvura. A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos

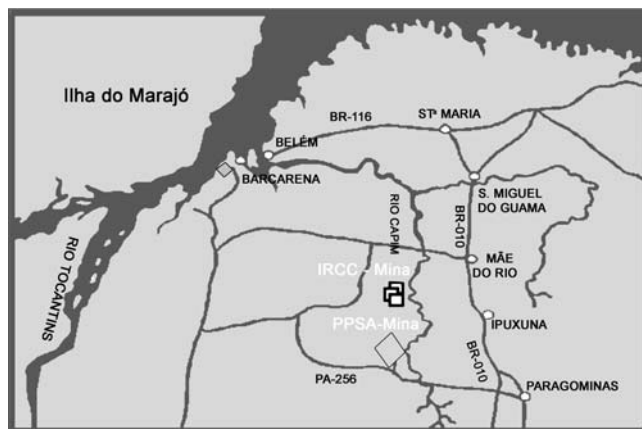


Figura 1: Mapa de localização.

[Figure 1: Location map with the main Kaolin operations at the Capim region.]

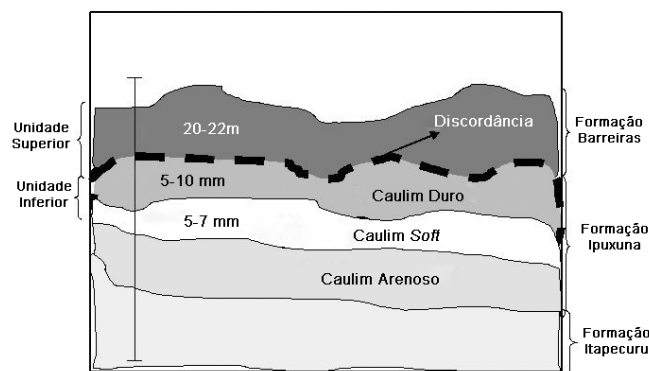


Figura 2: Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim.

[Figure 2: Schematic geological profile structuration.]

siltosos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo. Na base, geralmente ocorrem conglomerados ou brechas basais constituídos por fragmentos da unidade inferior (caulim *flint*, principalmente) [1].

Este trabalho tem como objetivos a caracterização mineralógica e geoquímica do caulim duro da região do Rio Capim, assim como, realizar ensaios de sinterização com a finalidade de acompanhar as transformações químicas e físicas sofridas por este material, em função da temperatura de queima. Espera-se, com esses estudos, chegar a algum tipo de aplicação a um material até então considerado rejeito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais de partida utilizados neste trabalho constituíram-se de caulim duro, dos perfis da região do rio Capim. Foram coletados 60 kg de amostras, sendo 30 kg de um caulim duro com teor de alvura inferior, e 30 kg de um teor de alvura mais elevado aqui denominados de **CDF** (Caulim Duro Ferruginoso) e **CDB** (Caulim Duro Branco), respectivamente (Fig. 3).

Métodos

A preparação das amostras consistiu em secagem a 110 °C em estufa elétrica até massa constante, britagem em Britador de Mandíbulas e desagregação em moinho de martelo modelo MA 090 CF.

Para temperaturas < 1100 °C, as amostras foram levadas ao forno-mufla em um cadinho de porcelana e para temperaturas superiores, foram confeccionados corpos de prova em moldes de aço, sob a forma de prismas com dimensões médias de 10,0 x 5,0 x 1,3 cm³ e prensados a 200 kgf/cm².

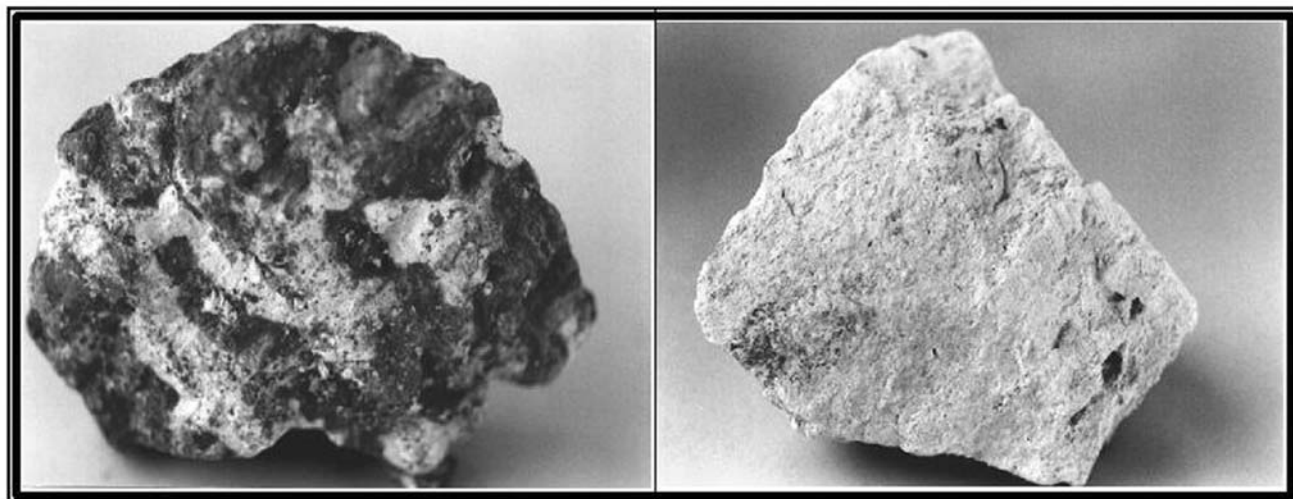


Figura 3: Amostras de caulim duro CDF e CDB.

[Figure 3: Representative photos of the samples used in this work: Ferruginous Hard Kaolin (CDF) and White Hard Kaolin (CDB).]

Caracterização dos materiais e estudo das transformações de fases

A composição química foi determinada por diferentes métodos, descritos a seguir: SiO_2 e Perda ao Fogo (PF), por gravimetria; Al_2O_3 por complexiometria (EDTA); Fe_{total} e TiO_2 por colorimetria; e Ca, Mg, Na, K, foram analisados por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram submetidas a análises por DRX – Método do pó, utilizando difratômetro Philips (PW 3710), com ânodo de cobre ($\text{Cu K}\zeta_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 40 mA, respectivamente. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 2θ 5° a 65° , passo de 2θ $0,02^\circ$. A análise por espectroscopia do infravermelho foi realizada em equipamento Perkin-Elmer, FTIR-1760 X, com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e medições a cada 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado para as análises conjugadas TG e DTA foi o modelo PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda. com cadinho de platina, e velocidade de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do Centro de Geociências da UFPa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

Na Tabela I estão apresentados os resultados da análise química realizada nos materiais objeto deste trabalho bem como os valores teóricos da caulinita para efeito de comparação.

Tabela I - Resultados da análise química
[Table I - Total chemical composition of the samples.]

Constituintes (%)	Amostras		
	CDB	CDF	Caulinita Teórica
SiO_2	43,16	38,54	46,54
Al_2O_3	39,03	36,81	39,50
Fe_2O_3	1,29	10,37	-
TiO_2	1,26	1,12	-
H_2O^+	14,41	13,01	13,96
CaO	<0,01	<0,01	-
MgO	0,01	0,03	-
Na_2O	0,13	0,15	-
K_2O	0,01	0,07	-
Σ	99,34	100,11	100,00

Na amostra CDB, os valores encontrados para SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O^+ aproximam-se dos valores teóricos da caulinita o que pode caracterizar o material como sendo principalmente constituído por este argilomineral. Os valores encontrados para Fe_2O_3 e TiO_2 , estão relacionados, a: 1) a presença de minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), anatásio ou rutilo (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3), dentre outros, ou 2) a substituição isomórfica do Al em ambos os casos. Na amostra CDF, a diminuição nos valores de SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O^+ está relacionada a presença elevada de Fe_2O_3 (10,37%), na forma dos minerais ferrosos supracitados.

A Fig. 4 apresenta os difratogramas das amostras CDB e CDF.

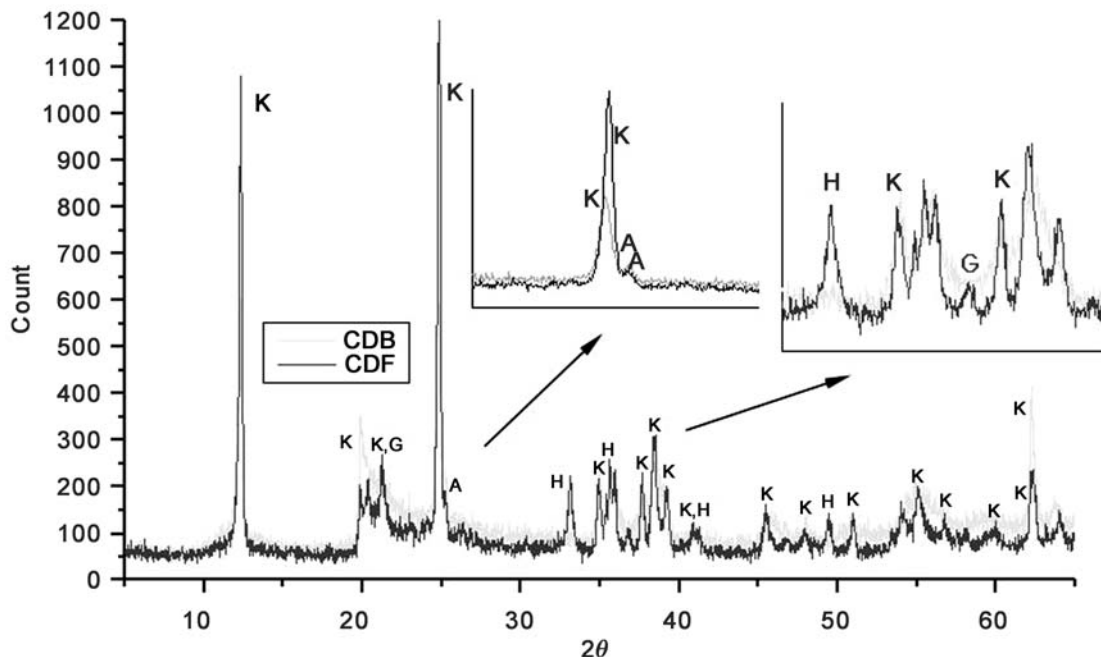


Figura 4 : Difratogramas das amostras CDB e CDF.
[Figure 4: XRD patterns of the samples CDF and CDB.]

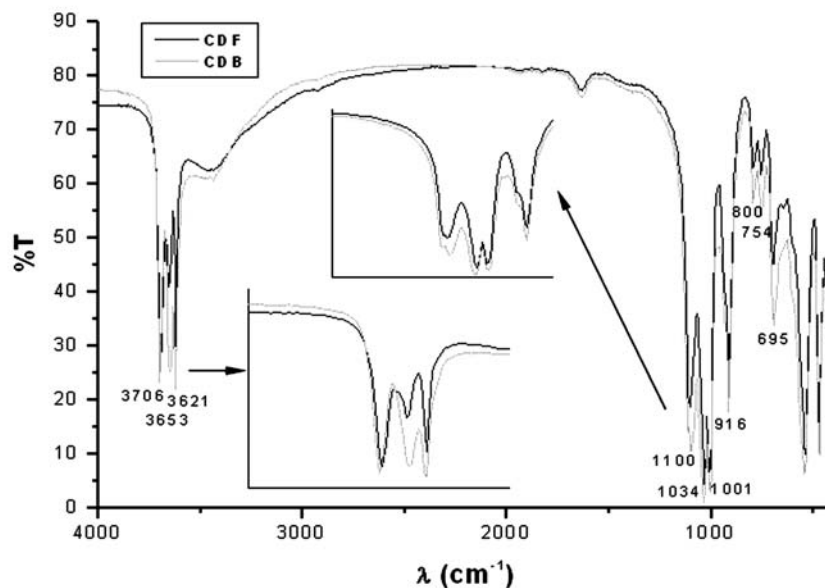


Figura 5: Espectros de infravermelho das amostras CDB e CDF.
[Figure 5: Infrared spectra of the samples CDF and CDB.]

Os resultados demonstram que as duas amostras apresentam principalmente o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), cujos principais picos situam-se a $12,24^\circ$ e $24,76^\circ$ (2χ). Em 2χ $25,26^\circ$ e $47,96^\circ$, os picos presentes em ambas as amostras são característicos do mineral anatásio (TiO_2) mineral este comumente encontrado como acessório nos caulins da região do Capim [1] assim como em outros caulins [12]. Já os picos 2χ $36,94^\circ$ e $33,12^\circ$, presentes unicamente na amostra CDF, indicam a existência dos minerais goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) respectivamente. Na Fig. 5, observa-se o espectro de absorção no infravermelho de ambas as amostras.

As bandas presentes em 3706 , 3653 e 3621 cm^{-1} correspondem aos estiramentos OH, assim como a banda em 916 cm^{-1} refere-se a deformação da hidroxila. Em 695 , 754 e 800 cm^{-1} , as bandas estão associadas a deformações de SiO, enquanto as bandas em 1001 , 1034 e 1100 cm^{-1} são estiramento de SiO. Todas essas vibrações são características principalmente do mineral caulinita.

O resultado das análises térmicas (TG e DTA) de ambas as amostras estão apresentados na Fig. 6. Pode-se observar nos dois casos um comportamento típico do mineral caulinita. No caso da análise termodiferencial, os picos endotérmicos a 537°C e

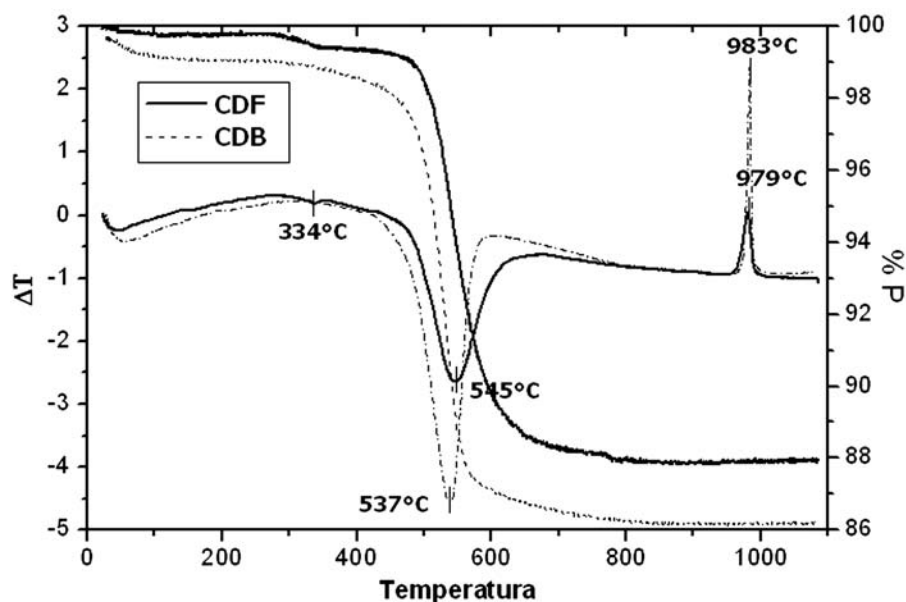


Figura 6: Curvas de TG e DTA das amostras CDB e CDF.
[Figure 6: TG and DTA of the CDF and CDB samples.]

545 °C, amostras CDB e CDF respectivamente, correspondem a desidroxilação (formação da metacaulinita [3]) e os picos exotérmicos a 983 °C e 979 °C (CDB e CDF, respectivamente), correspondem a decomposição da metacaulinita em sílica amorfa e espinélio [4]. Percebe-se ainda na amostra CDF um pequeno pico endotérmico a 350 °C (decomposição da goethita [5]). Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa em torno de 13,80% e 12,15% para as amostras CDB e CDF, respectivamente, aproximando-se ao valor teórico da caulinita (13,96%).

Estudo das transformações de fases

Na Fig. 7 observa-se os espectros na região do

infravermelho para as duas amostras estudadas, em várias temperaturas. Nos espectros CDB e CDF, à temperatura ambiente, pode-se notar os estiramentos Al-OH entre 3700-3620 cm^{-1} característicos do mineral caulinita, os quais desaparecem quando da formação da metacaulinita, na curva a 800 °C. A ausência da banda em 541 cm^{-1} , e a presença de outra em torno de 807 cm^{-1} , confirmam a passagem de caulinita para metacaulinita, nos espectros CDB 800 °C, CDF 800 °C, CDB 1000 °C e CDF 1000 °C, sumindo nos espectros CDF 1200 °C e CDB 1500 °C, em que a fase mullita predomina. A transformação de caulinita para metacaulinita é confirmada pela ausência da banda em 914 cm^{-1} . Este fato, associado com a redução da bandas a 540 cm^{-1} e o surgimento de uma nova banda a 808 cm^{-1} podem estar relacionados a mudança na

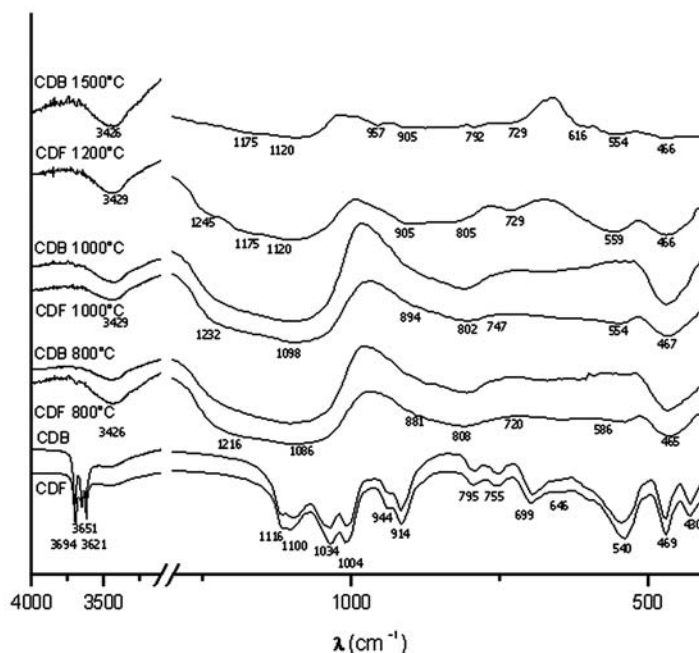
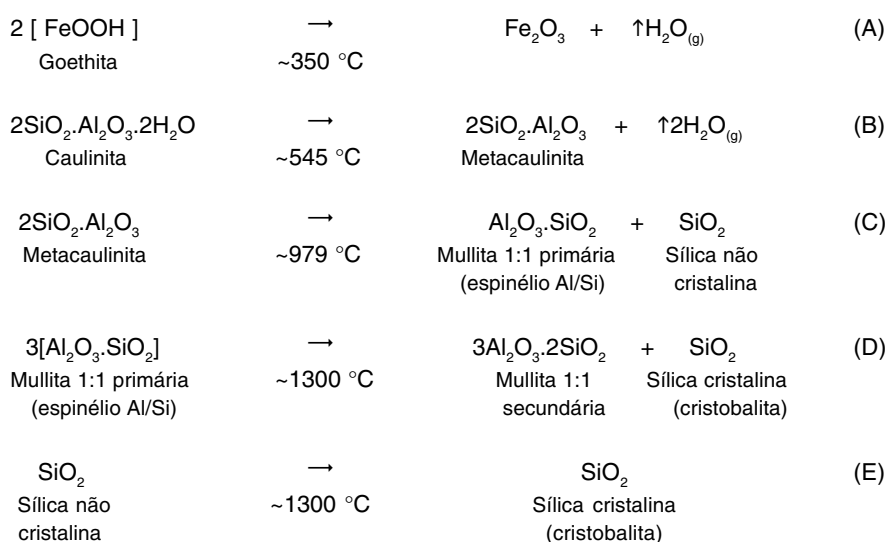


Figura 7: Espectro infravermelho das amostras CDB e CDF nas diversas temperaturas. [Figure 7: Infrared spectra of the CDF and CDB samples at different temperatures.]

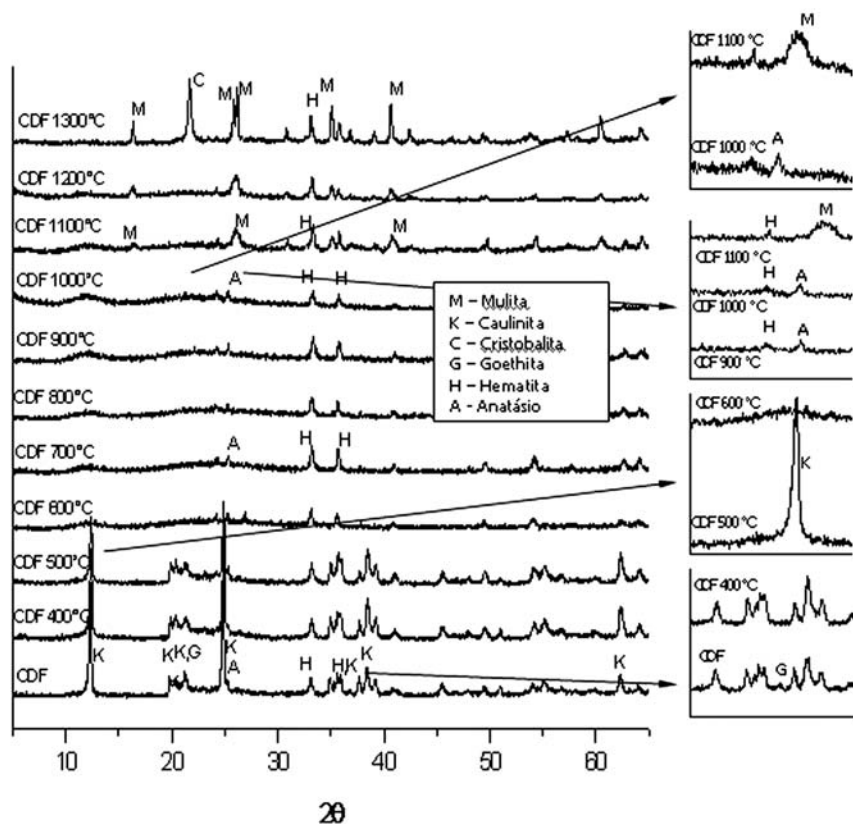


Figura 8: Difratomogramas de raios X da amostra CDF nas diversas temperaturas.
 [Figure 8: XRD patterns of the CDF sample at different temperatures.]

coordenação octaédrica do Al^{3+} na caulinita para coordenação tetraédrica na metacaulinita [6]. Uma banda larga entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente, referente a $-OH$, sugere a presença de água, o que é confirmado pela banda em 1650 cm^{-1} , sendo de muito fraca intensidade na amostra à temperatura ambiente. Os conjuntos de bandas em $586, 720, 883\text{ cm}^{-1}$ e em 1087 e 1213 cm^{-1} , podem estar relacionados às fases amorfas $\nu-Al_2O_3$ e SiO_2 , respectivamente [7]. Para os espectros CDF $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e CDB $1500\text{ }^\circ\text{C}$ essas bandas praticamente desaparecem. Já as bandas em $1175, 1120, 905$ e 466 cm^{-1} destes espectros sugerem a presença de mullita, que encontra-se ausente nos outros espectros.

Os resultados de DRX da amostra CDF nas diversas temperaturas estão mostrados na Fig. 8. Observa-se uma série de transformações de fases minerais que seguem as seguintes reações [3-5, 8, 9]:

No difratograma CDF $400\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se a ausência do pico a $2\chi\ 36,94^\circ$ e uma redução na intensidade do pico a $2\chi\ 21,24^\circ$, confirmando o previsto na equação (A) (decomposição da goethita [5]).

No difratograma CDF $600\text{ }^\circ\text{C}$ os picos característicos do mineral caulinita, presentes em CDF, CDF $400\text{ }^\circ\text{C}$ e CDF $500\text{ }^\circ\text{C}$ já não estão mais presentes. Pode-se salientar ainda a presença de uma banda larga em torno de $2\chi\ 10,00^\circ$ a $2\chi\ 15,00^\circ$ de baixa intensidade, característica de materiais de baixa cristalinidade. Esta transformação está representada pela equação (B).

No difratograma CDF $1100\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se o surgimento de alguns picos de baixa intensidade nas regiões características da mullita, aumentando sua intensidade nos difratogramas CDF $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300\text{ }^\circ\text{C}$, diferente do encontrado na literatura [10] onde a formação de mullita se dá acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, este fato pode estar relacionado com a diferença na composição química deste material (alto teor de Fe_2O_3). Esta transformação está representada pelas equações (C) e (D).

Observa-se, no difratograma CDF $1300\text{ }^\circ\text{C}$, a presença do pico a $2\chi\ 21,61^\circ$, relacionado a cristobalita (equações D e E). Neste patamar de temperatura ocorre a cristalização da sílica não cristalina proveniente da estrutura original da caulinita \rightarrow metacaulinita a qual transforma-se em cristobalita. Isto pode ser evidenciado pela diminuição da banda localizada entre $2\chi\ 10,00^\circ$ e $15,00^\circ$ e principalmente pelo intenso pico a $2\chi\ 21,61^\circ$.

Na Fig. 9, estão os resultados da difração de raios X da amostra CDB nas diversas temperaturas. Pode-se verificar, como na amostra CDF, uma série de transformações que ocorrem segundo as reações F até I [3-5, 8, 9].

Como acontece na amostra CDF a $600\text{ }^\circ\text{C}$, os picos característicos do mineral caulinita, presentes em CDB, CDB $400\text{ }^\circ\text{C}$ e CDB $500\text{ }^\circ\text{C}$, já não estão mais presentes no difratograma da amostra CDB $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar a presença de um pico largo em torno de $2\chi\ 10,00^\circ$ a $15,00^\circ$ de pouca intensidade, característico de baixa cristalinidade, conforme indicado na equação (F).

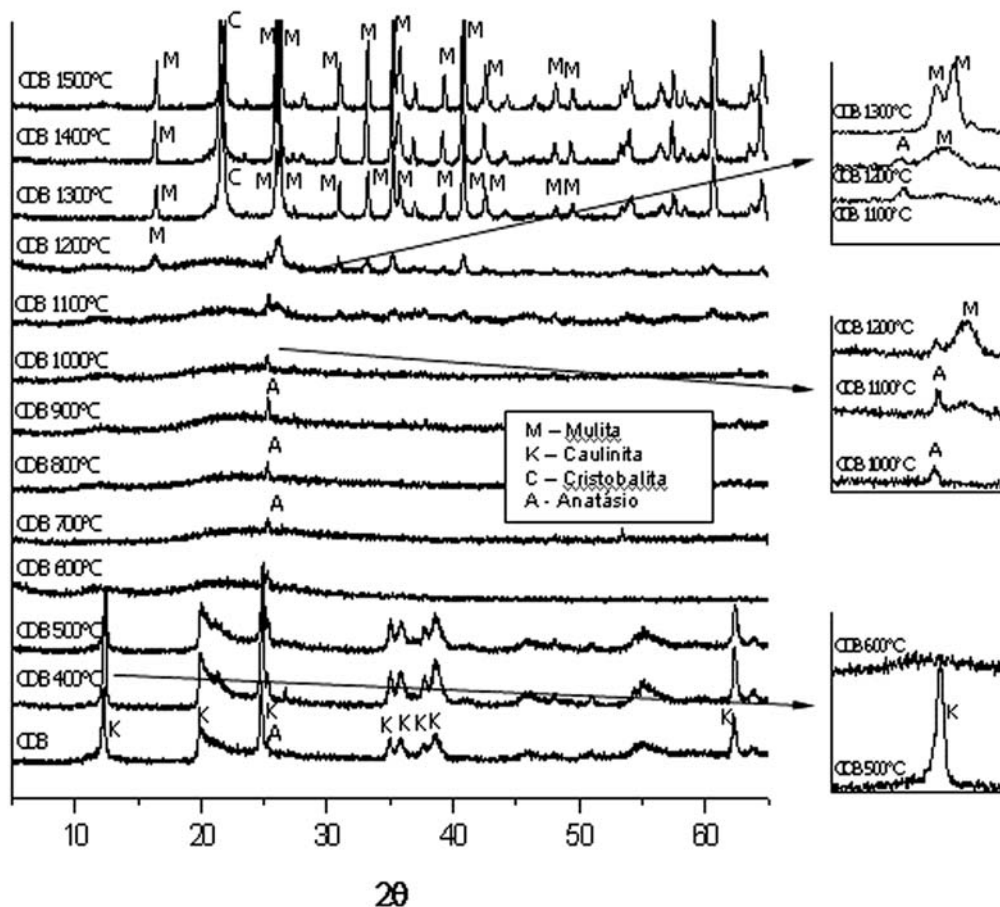
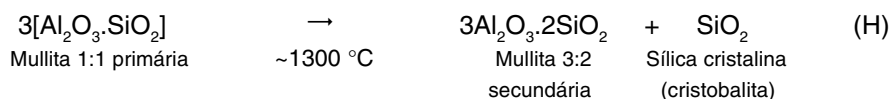
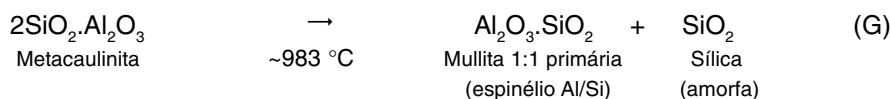
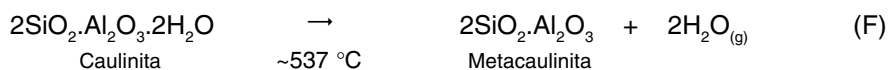


Figura 9: Difratogramas de raios X da amostra CDB nas diversas temperaturas.
[Figure 9: XRD patterns of the CDB sample at different temperatures.]

Para CDB 1200 °C, observa-se o aparecimento de alguns picos pouco intensos, característicos da mullita, que tornam-se mais intensos a partir do difratograma CDB 1300 °C (equações G e H) comportamento este observado [10], onde a formação de mullita se dá acima de 1100 °C. Observa-se ainda

o aparecimento do pico a $2\chi=21,61^\circ$, cristobalita (equações H e I). Nesta faixa de temperatura ocorre, como na amostra CDF, a cristalização da sílica não cristalina proveniente da estrutura original da caulinita \rightarrow metacaulinita, a qual transforma-se em cristobalita. Isto pode ser evidenciado pela diminuição da

banda localizada entre 2χ 10,00° e 15,00° e principalmente pelo intenso pico a 2χ 21,61°.

Pode-se observar ainda nas duas amostras (CDF e CDB) o pico 2χ 25,26° do mineral anatásio (TiO₂), presente em todos os difratogramas até 1100 °C para o CDF e até 1300 °C para o CDB. A ausência da fase anatásio a partir destas temperaturas pode ser atribuída a solubilidade do Ti numa fase não cristalina ou a possibilidade de incorporação do Ti na estrutura da mullita, que pode alcançar até cerca de 6% em peso [11].

Não foi detectada através de DRX a possível formação do espinélio nas amostras estudadas, o que havia sido levantado em função da transformação exotérmica ocorrida em torno de 980 °C observada através da ATD. Este fato pode estar relacionado a duas possibilidades: a formação de uma pequena quantidade de fase cristalina, abaixo do limite de detecção da DRX ou que esta fase formada não é cristalina [3].

CONCLUSÕES

As técnicas analíticas utilizadas (ATD, DRX e IV) possibilitaram o acompanhamento das transformações térmicas ocorridas nas duas amostras, ressaltando-se que as mesmas complementam-se para uma melhor avaliação das transformações ocorridas.

A formação de um possível espinélio nas duas amostras, não foi possível ser detectada através de DRX e IV. Entretanto, através da ATD, detecta-se uma transformação exotérmica em torno de 980 °C que pode ser atribuída a formação do espinélio, como descrito na literatura.

A formação de cristobalita ocorreu em ambas as amostras, entre 1200 °C e 1300 °C, o que mostra que a diferença na composição química das amostras não interfere na formação deste mineral.

O início de formação de mullita nas amostras CDF e CDB se dá em temperaturas diferentes: 1100 °C para a amostra CDF e 1200 °C para amostra CDB, o que pode estar relacionado à diferença na composição química das amostras. A amostra CDF possui teores elevados de Fe₂O₃ (10,31%), neste caso podendo se comportar como fundente, haja visto os baixos teores de Na₂O e K₂O para ambas as amostras.

Estudos de aplicação para fins cerâmicos do caulim duro da região do Capim encontram-se em andamento.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor, e bolsa de produtividade em pesquisa ao segundo. Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG), onde este trabalho foi desenvolvido e ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (DEQAL) pelo suporte laboratorial para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] D. J. L. Souza, "Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)", Diss. Mest. em Geoq. e Petro, UFPA, Belém (2000) 116p.
 - [2] B. Kotschoubey, W. Truckenbrodt, B. Hieronymus, "Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do Estado do Pará", Rev. Bras. Geociências **26**, 2 (1996) 71-80.
 - [3] P. Sousa Santos. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., Vol. 1 (1989).
 - [4] G. W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series. Parts I, II, III, IV, J. Am. Ceram. Soc. **42**, 311 (1959) 314-319.
 - [5] R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, Acad. Press. Inc., Vol. 1 (1970).
 - [6] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science **20** (2001) 73–80.
 - [7] H. J. Percival, J. F. Duncan, P. K. Foster, Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra, J. Am. Ceram. Soc. **57**, 2 (1974).
 - [8] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, Ceram. Int. **26** (2000) 715-720.
 - [9] V. F. J. Kozievitch, F. V. Diaz, H. Wiebeck, C. Xavier. P. S. Santos, Avaliação das propriedades da mullita sintetizada a partir de caulim e alumina, Anais 46º Cong. Bras. Ceram., S. Paulo, SP (2002) 1722-1731.
 - [10] C. Y. Chena. W. H. Tuanb, The processing of kaolin powder compact, Ceram. Int. **27** (2001) 795–800.
 - [11] H. Schneider, K. Okada, J. A. Pask, Mullite and mullite ceramics, John Wiley & Sons (1994).
 - [12] R. E. Grim, Applied Clay Mineralogy, New York, McGraw Hill, 422p. (International Series in the Earth Planetary Sciences) 1962.
- (Rec.07/04/03, Ac.02/08/03)