

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

**ESFOLIAÇÃO E ATIVAÇÃO TÉRMICA DE
CAULINITAS COM INTERCALADOS ORGÂNICOS
E INORGÂNICOS**

LEONARDO PERUSI PORTO

SÃO PAULO, 15 DE FEVEREIRO DE 2002.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

**ESFOLIAÇÃO E ATIVAÇÃO TÉRMICA DE
CAULINITAS COM INTERCALADOS ORGÂNICOS
E INORGÂNICOS**

LEONARDO PERUSI PORTO

Trabalho apresentado à disciplina PMT
0596 - Trabalho de Formatura II.

SÃO PAULO, 15 DE FEVEREIRO DE 2002.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	<hr/> 3
ÍNDICE DE FIGURAS	<hr/> 4
ÍNDICE DE TABELAS	<hr/> 6
RESUMO	<hr/> 7
1. INTRODUÇÃO	<hr/> 8
1.1. ARGILAS	<hr/> 8
1.2. CAULIM	<hr/> 9
1.2.1. <i>Estrutura da caulinita</i>	<hr/> 11
1.2.2. <i>Obtenção da caulinita</i>	<hr/> 15
1.3. REVISÃO DA LITERATURA	<hr/> 18
2. OBJETIVOS	<hr/> 21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	<hr/> 22
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	<hr/> 22
3.2. MÉTODOS	<hr/> 23
4. RESULTADOS	<hr/> 24

5. DISCUSSÃO	37
5.1. INTERCALAÇÃO	37
5.2. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS AMOSTRAS	38
5.3. AUMENTO DE ÁREA SUPERFICIAL	38
6. CONCLUSÃO	40
7. BIBLIOGRAFIA	42

Errata referente à tabela 4, pág. 35.

Tabela 4 – Resultados das análises de área específica pelo processo BET

Amostras analisadas no BET (área em m ² /g)	
Caulim Horii puro 400°C 2h	5,93 ± 0,11
Horii puro 800°C "flash"	7,94 ± 0,23
Horii+Uréia 1:1 10' 400°C 2h	10,75 ± 0,07
Horii+Uréia 1:1 30' 400°C 2h	16,05 ± 0,16
Horii+Uréia 1:2 10' 400°C 2h	17,21 ± 0,23
Horii+Uréia 1:1 30' 700°C 30min	21,54 ± 0,15
Horii+Uréia 1:1 30' 800°C 15min	37,38 ± 0,82
Horii+Kac 1:2 30' 400°C 2h	3,51 ± 0,03
Caulim PPA puro 400°C 2h	9,94 ± 0,09
PPA+Kac 1:2 30' 400°C 2h	5,71 ± 0,06
PPA+Kac 1:1 30' 400°C 2h	6,92 ± 0,06

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sempre estarem juntos comigo a cada conquista.

Ao meu orientador, Prof.dr. Antonio Carlos Vieira Coelho, por sua atenção e ajuda todo o tempo.

A Valquíria, que sempre estava disposta a me ajudar a operar algum equipamento mais delicado, por me ajudar a obter os resultados do raio-x e do BET, mesmo quando estava atarefada, principalmente quando eu estava atarefado com as provas e meu emprego.

À minha noiva Fernanda, que suportou minhas noites em claro sem muita conversa, e meu mau humor de vez em quando por causa dos prazos.

Ao pessoal do Semi Industrial do departamento de Engenharia Química da Poli, que sempre davam uma mãozinha para me tirar de algum apuro.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, na pessoa do Prof.dr. Stephan Wolyne, coordenador da disciplina de Trabalho de Formatura, por entender meus problemas.

Aos meus amigos, que me faziam esquecer do stress do dia a dia para me divertir e recarregar as energias para a semana de trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Projeção da folha tetraédrica de SiO_4 sobre o plano das folhas tetraédricas	12
Figura 2 - Direções de clivagem a 120° perpendiculares ao plano basal.	13
Figura 3 - Unidade estrutural da caulinita e da haloisita.	13
Figura 4 - Unidade estrutural da caulinita e da haloisita, mostrando o espaçamento interplanar e o plano de clivagem.	14
Figura 5 - Micrografia eletrônica de transmissão (MET) de caulim proveniente do Rio Jari.	15
Figura 6 - Localização dos principais depósitos de caulim no Brasil.	16
Figura 7 - Localização de depósitos de caulim sedimentar explorados na Região Amazônica.	17
Figura 8 - Fotografia no MEV de uma partícula de caulinita com tratamento "flash" de queima a 750°C por 2s, mostrando um espaçamento entre os planos basais.	20
Figura 9 – Difratogramas das misturas de caulim PPA selecionadas para o estudo.	26
Figura 10 – Difratogramas das misturas de caulim PPA selecionadas para o estudo.	27
Figura 11 – Espectros de difração de raio-x do caulim PPA (esq.) e Horii (dir.) das misturas com acetato de amônio, indicando que não houve intercalação no tratamento.	29
Figura 12 – Gráficos no raio-x das amostras tratadas "flash".	30
Figura 13 – Gráficos do raio-x das amostras tratadas "flash". PPA+Kac 1:2 30' 500°C (acima à esq.), PPA+Kac 1:1 10' 620°C (acima à dir.) e Horii+Kac 1:2 30' 620°C (abaixo).	31
Figura 14 – Amostas de caulim PPA em solução de azul de metileno. (a) solução pura (padrão), (b) PPA+Uréia 1:2, (c) PPA+Uréia 1:1, (d) PPA+Kac 1:2, (e) PPA+Kac 1:1. (todas amostras queimadas a 400°C por 2h)	32

Figura 15 – Amostas de caulim Horii em solução de azul de metileno. (a) solução pura (padrão), (b) Horii+KAc 1:1, (c) Horii+KAc 1:2, (d) Horii+Uréia 1:2, (e) Horii+Uréia 1:1. (todas amostras queimadas a 400°C por 2 h) _____ 33

Figura 16 – Fotos das amostras queimadas em solução de azul de metileno. (a) solução pura, (b) Horii+Uréia 1:1 (sem queima), (c) PPA+Kac 1:2 500°C “flash”, (d) Horii+Kac 1:2 620°C “flash”, (e) PPA+Kac 1:1 620°C “flash”. _____ 33

Figura 17 – Amostras misturadas com óleo de soja por 24h. (a) óleo de soja puro, (b) Horii+Kac, (c) Horii+Uréia, (d) PPA+Kac, (e) PPA+Uréia. (todas amostras queimadas a 400°C por 2 horas) _____ 34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados do raio-x para as misturas de caulim Horii.	24
Tabela 2 – Resultados do raio-x para as misturas de caulim PPA.	25
Tabela 3 – Valores dos espaçamentos basais após os diversos tratamentos “flash” empregados.	29
Tabela 4 – Resultados das análises de área específica pelo processo BET.	35

RESUMO

A facilidade de obtenção, o uso e principalmente o baixo custo de caulinins têm impulsionado diversas pesquisas ao redor do mundo com vista a melhorar as propriedades físicas e químicas para melhorar o uso industrial.

Dentre diversos estudos sobre caulinitas, destacam-se aqueles que falam sobre intercalação de sais orgânicos e comportamento com a temperatura.

O presente trabalho visa determinar um sal e um tratamento adequados para obtenção de materiais que tenham alta área específica e capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos a partir de dois caulinins brasileiros, um de origem sedimentar, da Região Amazônica, e outro derivado de rochas graníticas, provenientes da região da Grande São Paulo.

Com base em tratamentos consolidados pela literatura, os testes verificaram o aumento da reflexão basal dos planos (001) por difração de raios-x, experimentaram diversos tratamentos térmicos com objetivo de retirar as moléculas orgânicas intercaladas de maneira quase explosiva, visando destruir a estrutura cristalina, de modo a criar superfícies livres para adsorção de materiais.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Argilas

O termo “argila” é usado como termo petrográfico para designar uma rocha e também para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise de rochas sedimentares e solos¹. Em estudos de granulometria, uma argila é uma fração que contém partículas com menores diâmetros, abaixo de $2\mu\text{m}$.

A argila é um material de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

A importância das argilas está em diversas áreas da tecnologia, como em geologia, agricultura, mecânica dos solos, indústria (metalúrgica, petróleo, papel e cerâmica, principalmente). O estudo das argilas é relativamente recente; apenas a partir de 1925 aparecem estudos mais relevantes para a determinação da estrutura e propriedades dos principais constituintes das argilas.

Modernamente sabe-se que as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um pequeno número de minerais conhecidos (os argilominerais). Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além destes há a presença de matéria orgânica, sais solúveis e partículas residuais de outros minerais, como quartzo, mica, feldspato, calcita e dolomita, entre outros.

O Brasil possui atualmente indústrias que utilizam diversos tipos de argilas, para muitos usos, entre elas:

Cerâmica vermelha (telhas e tijolos);

Cerâmica branca (louças sanitárias, revestimentos cerâmicos);

materiais refratários;

indústria de borrachas e plásticos, onde as cerâmicas são usadas como carga;
indústria de papel, como carga e coberturas;
metalurgia, para uso como aglomerantes em areias de fundição;
produção de petróleo, onde são agentes tixotrópicos em lamas para perfuração de poços;
indústria de combustíveis, como catalisadores no craqueamento do petróleo na produção da gasolina;

Dentre os principais tipos de argilas, destacam-se pelo uso os caulins, bentonitas, argilas refratárias e *ball-clays*, sendo que todas possuem definições particulares que podem variar conforme o emprego tecnológico.

Um ponto importante a respeito das argilas é a grande área específica resultante das pequenas dimensões das partículas constituintes.

Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} , Al^{3+} e ferro ocasionalmente, nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ nos grupos octaédricos. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas. O empilhamento de uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica forma uma camada 1:1.

Muito embora os íons dentro das folhas estejam ligados entre si por ligações fortes (iônicas/covalentes), as folhas estão ligadas entre si por ligações mais fracas. A maneira como as folhas estão empilhadas difere para os vários tipos de argilominerais. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem¹ paralela às direções perpendiculares aos planos basais, de onde resulta a forma e morfologia da maioria das partículas dos argilominerais.

1.2. Caulim

O termo caulim, originado da palavra chinesa “Kauling” (colina alta), é empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo

principalmente os minerais caulinita e haloisita. É amplamente utilizado em diversos setores industriais, no mundo, destacando-se o de papel que consome 47%, sendo 33% para revestimento e 14% para carga³.

Os dados disponíveis estimam as reservas mundiais de caulin em torno de 14,2 bilhões de toneladas, concentradas nos estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China, que somam mais de 96% do total mundial. No Brasil, somente os Estados do Amazonas, Pará e Amapá detêm cerca de 93% das reservas oficiais.

A oferta mundial de caulin, em 1999, atingiu 22,6 milhões de toneladas, liderada pelos Estados Unidos, com 9,7 milhões, que junto como Reino Unido, o Brasil, a Ucrânia e a China, responderam por mais de 70% dessa oferta, correspondente a 15,7 milhões de toneladas desse bem mineral⁶.

Dados disponíveis acusam que o Brasil produziu no mesmo ano, 1.517 mil t de caulin beneficiado, ocupando a 3^a posição na oferta mundial, destacando-se os estados do Amapá e do Pará com 47% e 30%, respectivamente do total nacional, além de Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Paraná, que completam o quadro de oferta nacional de caulin beneficiado.

A produção bruta, em 1999, ultrapassou 3,5 milhões de toneladas, das quais a maior parte foi tratada nas usinas de beneficiamento, gerando 1.516.700 t de caulin dos tipos "coating" (cobertura) e "filler" (carga), o que representa um crescimento de 10,4% em relação ao ano anterior.

No ano em questão, a CADAM - Caulim da Amazônia S.A., no Amapá, manteve-se como a maior produtora, com cerca de 715 mil toneladas de caulin beneficiado, respondendo por quase 47% do total produzido. O Pará participou com 30%. São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Paraná, são os outros estados que completam a oferta nacional de caulin beneficiado¹⁵.

As principais empresas responsáveis pela produção de caulin, além da CADAM (AP), são: no Pará (Imerys Rio Capim Caulim - RCC e Pará Pigmentos S.A - PPSA); em São Paulo (Horii; ECC do Brasil e Sociedade caulinita); em Minas Gerais (Empresa de Caulim, Min. caulinita, I. Guilhermino e Caulim Azzi); e no Rio Grande do Sul, a Olivério Ribeiro.

O consumo interno aparente de caulin em 1999, registrou queda de 12% em relação ao ano anterior, passando de 418 mil para 365 mil toneladas.

A maior parte desse consumo doméstico é abastecido pelas minas existentes nos Estados de São Paulo, Minas Gerais e outros de menor produção, os quais fornecem principalmente caulin do tipo "filler" (carga)⁵. A CADAM (AP) participou do mercado interno

com cerca de 19,5% e as empresas Pará Pigmentos e Rio Capim Caulim, do Pará, participaram, respectivamente com 7% e 3,5%, com seus caulins tipo “coating” (cobertura).

Grande parte dos caulins industriais provêm de jazidas nacionais, havendo, entretanto, importação de alguns tipos especiais. A quantidade de caulim importada pelo Brasil atingiu 3.746 t em 1999, principalmente dos Estados Unidos (45%), Argentina (33%), Espanha (10%) e Reino Unido (9%). Houve uma queda de 24% em relação ao ano anterior, em termos de quantidade, com um valor correspondente de US\$ 1.408 mil. Com relação aos manufaturados, a quantidade importada caiu de 5.803 t em 1998 para 3.593t, em 1998, tendo como principais fornecedores a China (55%) e Hong Kong (13%), com um dispêndio total de US\$ 4.640 mil, menos 51% em relação ao ano anterior.

Os dados disponíveis acusam que o Brasil exportou 1.156.593 t de caulim em 1999, registrando-se um aumento de cerca de 20%, comparando-se com as 964.268 t exportadas no ano anterior. Em termos de manufaturados, a quantidade exportada caiu, passando de 2.461 t em 1998 para 2.263t, em 1999, tendo como principais compradores a Argentina (20%), Paraguai (19%), Alemanha (14%), Itália (11%) e Estados Unidos (9%).

A CADAM participou com a maior parte do total de caulim exportado (55%), destacando-se também a RCC (20%) e a PPSA (18%), mantendo-se como principais compradores externos a Bélgica (43%), o Japão (20%), a Itália (9%) e os Estados Unidos (7%). O valor das exportações atingiu US\$ 127 milhões, contra US\$ 111 milhões em 1998, com um crescimento de 15%.

1.2.1. Estrutura da caulinita

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada de gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio comum, causando uma estrutura polar.

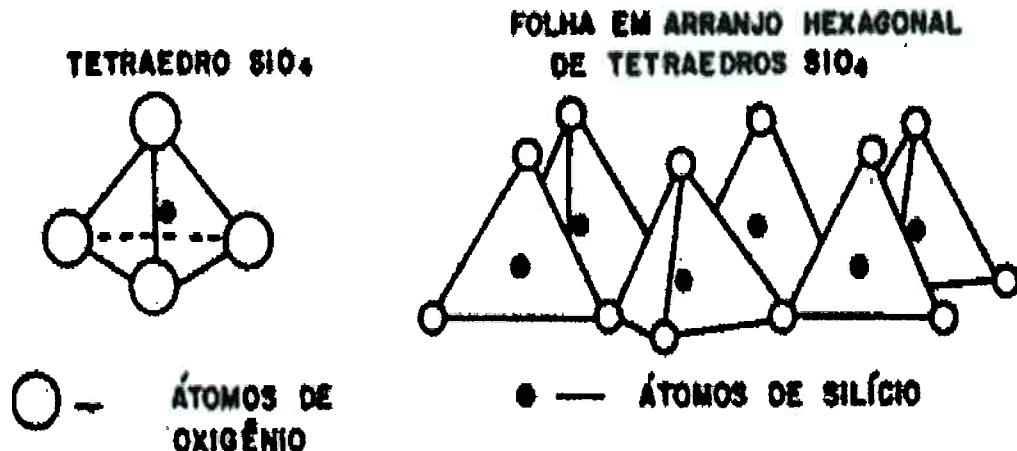


Figura 1 - Projeção da folha tetraédrica de SiO_4 sobre o plano das folhas tetraédricas.

A fórmula estrutural de uma célula unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Percentualmente tem-se 46,6% Si, 39,5% Al_2O_3 e 13,9% H_2O . A estrutura da caulinita é triclinica com os seguintes valores determinados experimentalmente:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,139 \pm 0,014 \text{ \AA} & \alpha = 91,6 \pm 0,2^\circ \\ b_0 = 8,932 \pm 0,016 \text{ \AA} & \beta = 104,8 \pm 0,2^\circ \\ c_0 = 7,371 \pm 0,019 \text{ \AA} & \lambda = 89,9 \pm 0,1^\circ \end{array}$$

As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico c .

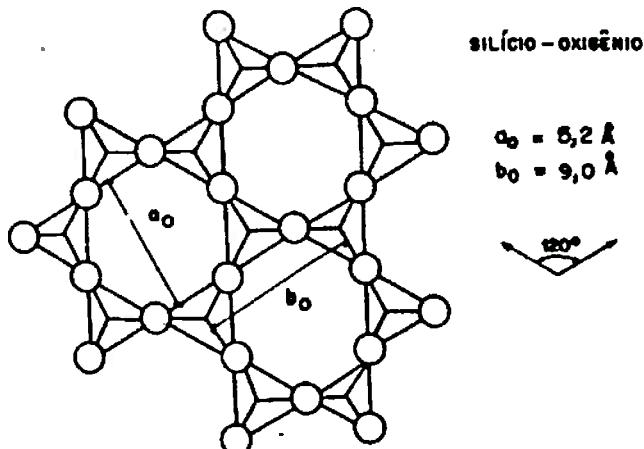


Figura 2 - Direções de clivagem a 120º perpendiculares ao plano basal.

Numa caulinita denominada “bem cristalizada” (isto é, com ordem no eixo b) existe um empilhamento regular das células unitárias; os planos entre as camadas 1:1 são um plano de clivagem. Entretanto essa clivagem é difícil pela presença de pontes de hidrogênio entre as camadas (existe um plano de íons OH⁻ numa das faces da camada e um plano de O²⁻ na outra)².

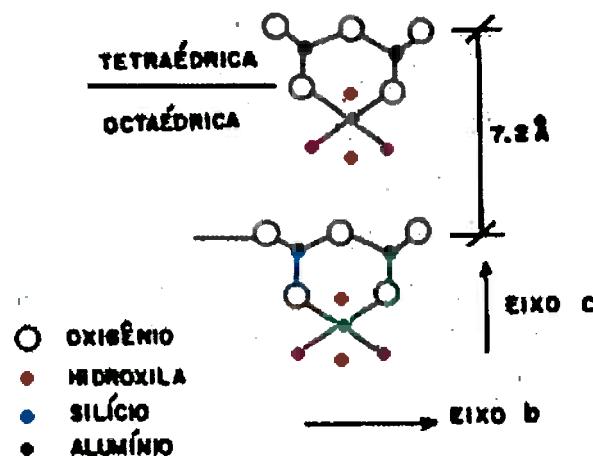


Figura 3 - Unidade estrutural da caulinita e da haloisita.

No microscópio eletrônico pode-se verificar que as caulinitas bem cristalizadas são constituídas por lamelas ou placas hexagonais, que refletem esse caráter da estrutura, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. Na difração de raios X as faces hexagonais são os planos basais (001).

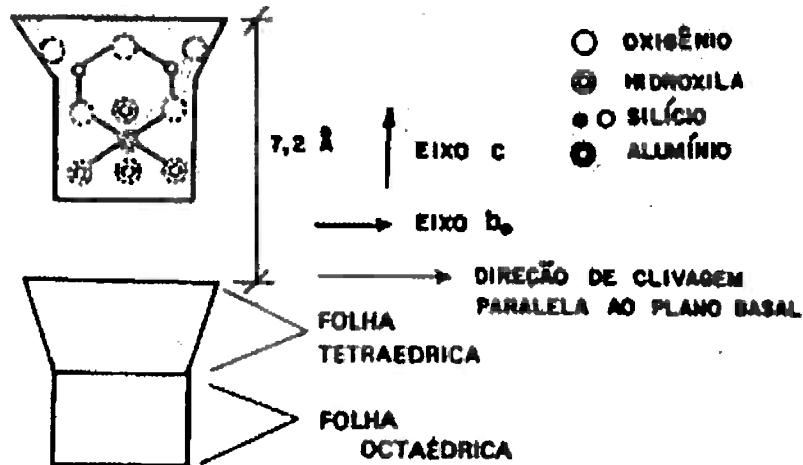


Figura 4 - Unidade estrutural da caulinita e da haloisita, mostrando o espaçamento interplanar e o plano de clivagem.

Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias encontram-se um tipo de caulinita que tem uma estrutura com uma distorção, que consiste em deslocamentos ao acaso das camadas, paralelamente ao eixo *b*; chamadas de caulinitas “mal cristalizadas”. Neste tipo o perfil hexagonal é menos nítido, onde as placas são menores e mais finas, apresentando uma tendência maior à clivagem basal.

Apesar as composições químicas da caulinita e da haloisita serem semelhantes, existe uma diferença na morfologia entre as partículas de caulinita de as de haloisita; enquanto a primeira aparece como partículas lamelares hexagonais, a segunda aparece como tubos.

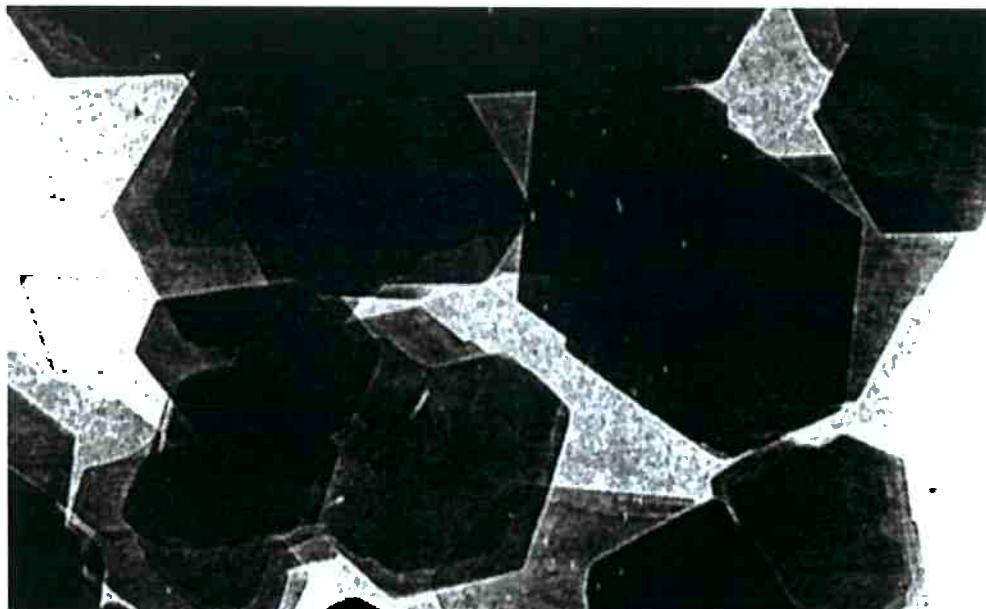


Figura 5 - Micrografia eletrônica de transmissão (MET) de caulim proveniente do Rio Jari.

1.2.2. Obtenção da caulinita

A dimensão do Brasil e a diversidade da geologia se refletem em vários meios nos quais as caulinitas foram formadas. Os meios geológicos dos caulins brasileiros podem ser divididos nos seguintes grupos⁵:

- Caulins sedimentares – encontrados principalmente na bacia amazônica e em regiões costeiras, com uso para recobrimento de papel;
- Caulins derivados de pegmatitos – presentes no Sudeste (mistura de caulinita e haloisita) e no Nordeste (essencialmente caulinítico), usados como cobertura de papel e cerâmica em geral; com níveis de ferro e titânio baixos;
- Caulins derivados de rochas graníticas – ocorrência no estado de São Paulo, muito usados em indústrias cerâmicas, de fibras de vidro e carga para papel;
- Caulins derivados de rochas vulcânicas – encontrados na região de Santa Catarina, usados na indústria cerâmica local;
- Caulins derivados de anortosito – encontrados na região do Rio Grande do Sul, em uso nas indústrias locais de borracha, tinta, papel, inseticidas e cerâmica.

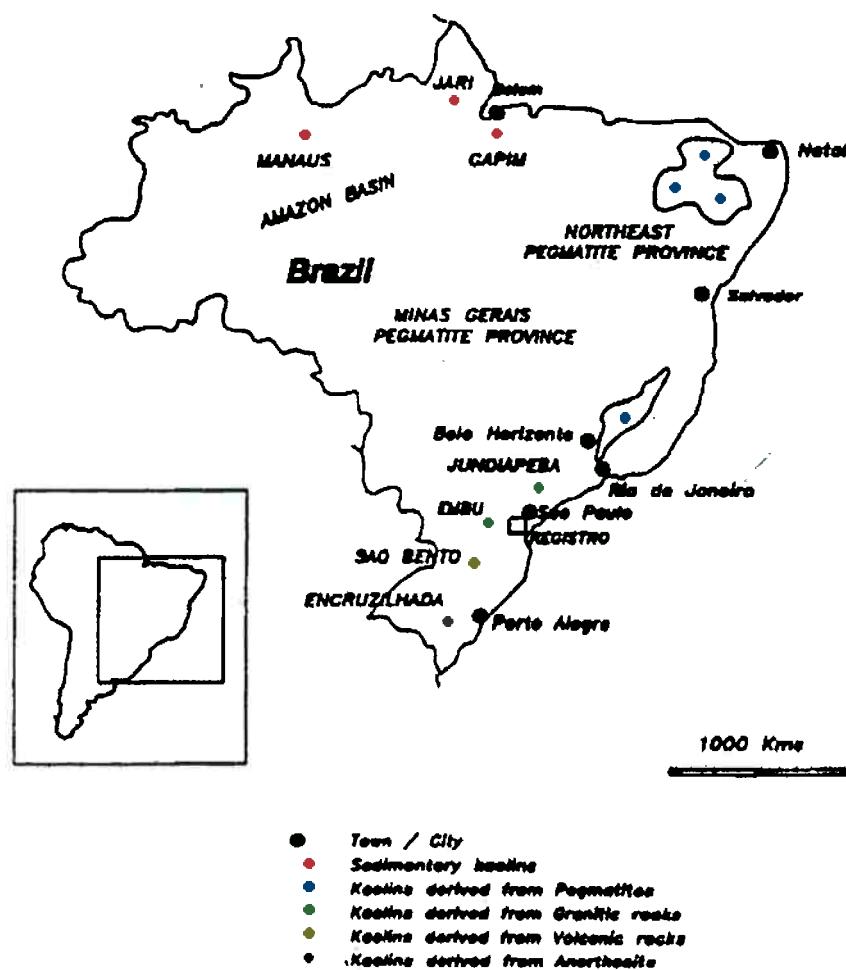


Figura 6 - Localização dos principais depósitos de cauim no Brasil.

Caulins sedimentares são encontrados principalmente na região da Bacia Amazônica e em regiões costeiras. Vários depósitos foram descobertos na última década principalmente como resultado de pesquisa de exploração de outros minérios por grandes empresas. Esses cauins apresentam elevados teores de ferro e titânio. A figura a seguir mostra a localização de algumas áreas com depósitos significativos de cauins na Região Amazônica nas áreas dos rios Jarí e Capim.

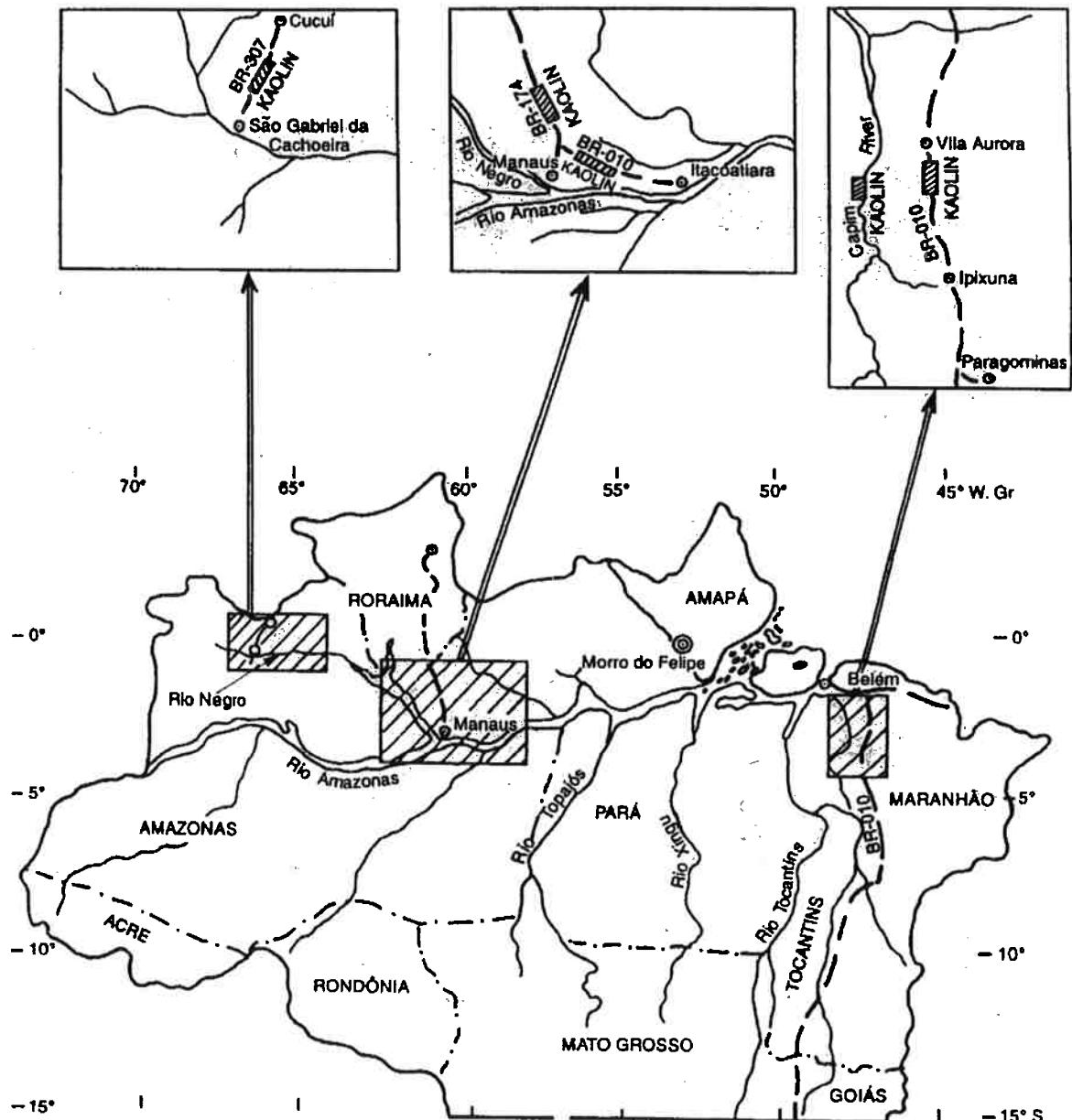


Figura 7 - Localização de depósitos de caúlim sedimentar explorados na Região Amazônica.

O projeto de desenvolvimento de caúlim mais ambicioso na última década foi o início da produção na área do Rio Jari. Os depósitos de caúlim estão situados na divisa entre o estado do Pará e do Amapá, e uma fábrica de celulose foi instalada no local.

Os depósitos de caúlim do Rio Capim estão situados na Bacia Amazônica mais baixa, a sudoeste de Belém, e há duas empresas produzindo o caúlim; a Pará Pigmentos S.A. e a Rio Capim Caulim S.A. para cobertura de papel.

Caulins pegmatíticos aparecem principalmente no Sudeste, onde é constituído por caulinita e haloisita e no Nordeste, onde os caulins são essencialmente cauliníticos, com teores de ferro e titânio baixos. A ocorrência no Sudeste é no sul de Minas Gerais e no Nordeste na Paraíba, onde abastecem indústrias de papel, cerâmicas, tintas e inseticidas.

Os caulins derivados de rochas graníticas estão restritos ao Sudeste do Brasil, principalmente em São Paulo, onde há duas empresas mineradoras; a ECC do Brasil e a Empresa de Mineração Horii. De um modo geral os depósitos são pequenos e pouco minerados. Os caulins produzidos abastecem a indústria de cerâmicas, fibras de vidro e papel. Os depósitos de Jundiapeba são uma das principais fontes de caulim para papel, e sua produção aumentou bastante nos últimos 10 anos, refletindo a expansão da indústria local de papel⁷.

Rochas vulcânicas caulinizadas são encontradas no norte de Santa Catarina, onde as jazidas abastecem a indústria cerâmica local.

Os caulins derivados de anortositos são encontrados próximo a Porto Alegre, onde as características do caulim local permitem o uso nas indústrias de borracha, tinta, cerâmicas, inseticidas e papel.

1.3. Revisão da literatura

A caracterização de caulins por difração de raios X nem sempre é simples devido à presença de minerais em argilas de solos e sedimentos¹². Instabilidade térmica e diferentes graus de cristalinidade dos grupos minerais geram dados inconclusivos em pré-tratamentos com altas temperaturas para análise em raios-X¹³.

Wada propôs um procedimento de intercalação de sais qualitativo e quantitativo para diferenciação do caulim na difração de raio-X. Segundo experimentos realizados, a adição de acetato de potássio aumenta o espaçamento interplanar para 14Å. Aquecimento posterior a 100°C e secagem fazem o espaçamento voltar a 7Å, no caso da caulinita e 10Å no caso da haloisita. Por esse motivo outros estudos foram feitos a fim de diferenciar-se caulinita de haloisita em diversos caulins da América e Europa.

Estudando trabalhos realizados anteriormente, chega-se à conclusão que a mistura de acetato de potássio com os diversos tipos de caulins causa uma expansão da reflexão basal, fazendo que a reflexão relativa ao plano (001) que aparece em torno de 12°

(2θ), com uma distância interplanar por volta de 7Å, expandisse e aparecesse a aproximadamente em 6° (2θ) com distância interplanar de 14Å.

Diversos autores citam diferentes tratamentos para a mistura, com diferentes proporções e métodos de mistura. Foi determinado o método de mistura mecânica por 30 min na proporção 1:1 como sendo o melhor tratamento para expansão basal. Este tratamento apresenta os picos mais intensos para 7Å e 14Å, os quais fornecem maior precisão na identificação⁸.

Em estudos de dilatação térmica⁹, caulinitas relativamente puras, como as do Rio Capim e do Estado de São Paulo, apresentam uma análise térmica diferencial característica, com um ponto de inflexão, decorrente da desidroxilação, por volta de 450°C-550°C, com um ângulo bastante fechado. Essas caulinitas quando examinadas em microscópio eletrônico de transmissão, mostram cristais lamelares de perfil hexagonal, com espessura bastante fina. Note-se também que as caulinitas com menores teores de halosita são as que apresentam os menores valores para a contração volumétrica.

Calcinação “flash” tem sido muito usada em aplicações industriais nos últimos anos, com destaque para fabricantes de tintas e plásticos. Usualmente as caulinitas eram queimadas por algumas horas, o que prejudicava alguns processos de produção de matérias-primas para indústrias.

Na reação da calcinação “flash” ocorre uma desidroxilação, segundo a equação: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = \text{Al}_2\text{O}_7\text{Si}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. O material resultante apresenta curvas de difração de raios-x que indicam “quebra de cristalinidade”.

A desidroxilação rápida oferece um material de interesse comercial, pois apresenta propriedades importantes para a indústria, como menor peso específico e maior opacidade, devido à estrutura amorfa.

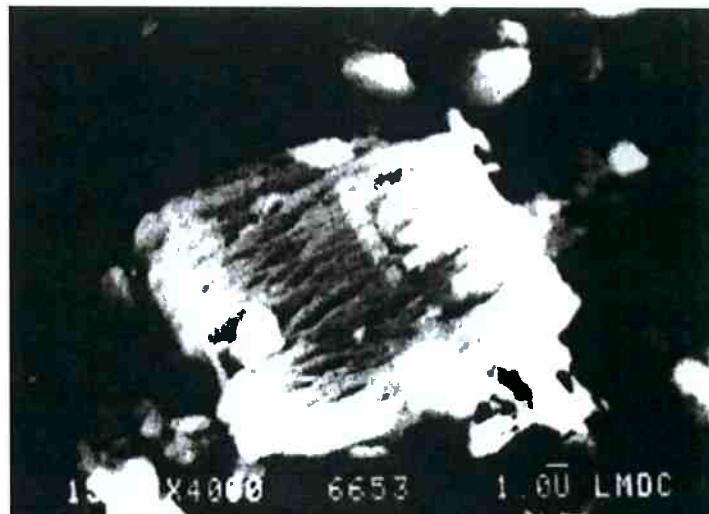


Figura 8 - Fotografia no MEV de uma partícula de caulinita com tratamento "flash" de queima a 750°C por 2s, mostrando um distanciamento elevado entre os planos basais.

Caulins calcinados rapidamente em altas temperaturas apresentam alta absorção de água¹⁰. Isso pode ser um indicativo de uma quebra rápida do empilhamento dos planos hexagonais da caulinita, o que pode criar um espalhamento dos planos basais, aumentando a área específica do material.

Alguns estudos com caulin da Hungria¹², determinaram o comportamento térmico na decomposição da caulinita com intercalados de acetato de potássio. Na queima a 430°C, onde a decomposição da camada intercalada começa a 300°C, quando se inicia a fusão do acetato. Isso indica que as reações de decomposição ocorrem na presença da fase líquida. A desidroxidação da caulinita formando água durante a decomposição do sal. Os gases produzidos foram CO e CO₂ e foi observado que há uma diminuição do espaçamento basal de 14,1 Å para os valores anteriores à intercalação.

2. OBJETIVOS

Intercalação de sais orgânicos em caulinins brasileiros, utilizando procedimentos descritos em trabalhos anteriores na literatura feitos com caulinins do Hemisfério Norte.

Definição de um tratamento visando a obtenção de sólidos com alta área específica, com usos potenciais em adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos utilizados

Foram usados dois métodos de mistura, na tentativa de encontrar o mais adequado, utilizando dois tipos de caulim:

- Caulim Horii, de origem granítica, extraído ao sul de Jundiapeba (SP), utilizado como carga para papel, com pequena quantidade de haloisita;
- Caulim PPA, de origem sedimentar, extraído na região do Rio Capim (PA), também usado como carga para papel;
- Acetato de potássio ($KC_2H_3O_2$);
- Uréia ($(NH_2)_2CO$);
- Acetato de amônio ($NH_4C_2H_3O_2$);
- Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$);
- Óleo de soja não clarificado;
- Almofariz mecânico;
- Moinho planetário;
- Forno tubular;
- Difratômetro de raios-X Philips XPERT-MPD, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5416\text{\AA}$), a varredura foi feita na forma de passos com cada passo de $0,02^\circ 2\theta$ e o tempo de acumulação em cada passo foi de 10s.
- Equipamento Micromeritics ASAP 2010, para medição de área específica pelo método BET, cujo processo consiste em equacionar a taxa de condensação de moléculas de gás em uma camada adsorvida com a taxa de evaporação dessa camada; o volume da monocamada determinado permite

a determinação da área superficial da amostra usando a área ocupada por uma única molécula adsorvida.

3.2. Métodos

Os dois caulins foram misturados mecanicamente em almofariz mecânico e em moinho planetário com acetato de potássio, uréia e acetato de amônio, em proporções 1:1 e 1:2 em massa, com tempos de mistura de 10 min e 30 min, visando a proporção e tratamento que resulte em uma intercalação mais eficiente.

Após cada mistura foi preparada uma amostra para levar à difração de raios-X. A análise no DRX foi feita com ângulo inicial de 5,5° (θ_0) e passo de 0,02° ($\Delta\theta$).

Dando continuidade aos tratamentos, todas as misturas foram queimadas por 2h a 400°C, com circulação de ar dentro do forno, visando facilitar a saída dos produtos de decomposição do intercalado orgânico. Após a queima, cada amostra foi novamente analisada por DRX.

Ao final dos tratamentos de queima a 400°C selecionou-se algumas amostras para tratamento “flash”, cujo tratamento consiste em colocar a amostra no forno já aquecido à temperatura de queima (mais alta que a do 1º tratamento) e ali permanecer por diferentes períodos.

Para medir-se a capacidade de adsorção de cada amostra, estas foram colocadas em solução, em diversas concentrações, com azul de metíleno e óleo de soja, ambas por 24 horas. As concentrações iniciais foram de $C_1 = 37,5\text{g/l}$, sendo depois usadas concentrações $C_1/2$; $C_1/5$ e $C_1/10$, visando apurar o poder de adsorção de cada amostra.

Algumas amostras, por se mostrarem mais indicativas para o estudo, foram levadas para análise de área específica usando o método BET.

4. RESULTADOS

Com base nos testes de intercalação de sais realizados com os dois tipos de caulins e três sais diferentes, espera-se o aumento da reflexão basal dos planos fazendo com que a distância interplanar aumente após a mistura, conforme trabalhos realizados anteriormente com caulins de outras partes do mundo¹². Os resultados obtidos após a mistura dos caulins com os sais são apresentados na tabela abaixo.

Os resultados são dados em função das distâncias interplanares relativas ao plano (001), mostrando a diferença entre as diferentes proporções e tipos de misturas.

Tabela 1 – Resultados do raio-x para as misturas de caulim Horii.

Caulim Horii			
ambiente 400°C - 2h			
Horii puro		7,106	7,097
Horii + Uréia	1:2	10'	10,604
		30'	10,648
	1:1	10'	10,626
		30'	10,604
Horii + Kac	1:2	10'	13,800
		30'	13,686
	1:1	10'	13,686
		30'	13,822
Horii + NH4Ac	1:2	10'	7,145
		30'	7,145
	1:1	10'	7,136
		30'	7,126

Tabela 2 – Resultados do raio-x para as misturas de caulim PPA.

		Caulim PPA	
		ambiente	400°C - 2h
PPA puro		7,087	7,106
PPA + Uréia	1:2	10'	10,600 7,185
		30'	10,626 7,165
	1:1	10'	10,626 7,155
		30'	10,612 7,136
PPA + Kac	1:2	10'	13,869 7,283
		30'	13,795 7,200 (-)
	1:1	10'	13,614 11,977 (-)
		30'	13,906 12,100 (-)
PPA + NH₄Ac	1:2	10'	7,116 **
		30'	7,136 **
	1:1	10'	7,116 **
		30'	7,136 **

Observações:

* - A amostra de caulim Horii + Kac 1:2, por apresentar o mesmo comportamento das outras amostras de Horii + Kac, não foi queimada.

** - As amostras dos caulinos com NH₄Ac, por não terem mostrado aumento do espaçamento basal, não foram queimadas visando retirar o sal intercalado.

(-) – As amostras marcadas possuíam sinal muito pouco intenso na curva de DR-X, mas perceptível multiplicando sua intensidade.

Os valores marcados em negrito significam que as amostras ficaram pretas após a queima a 400°C por 2h.

Alguns resultados, representativos da intenção inicial de promover intercalação de sal nos caulinos, têm seus gráficos da difração raio-x apresentados a seguir.

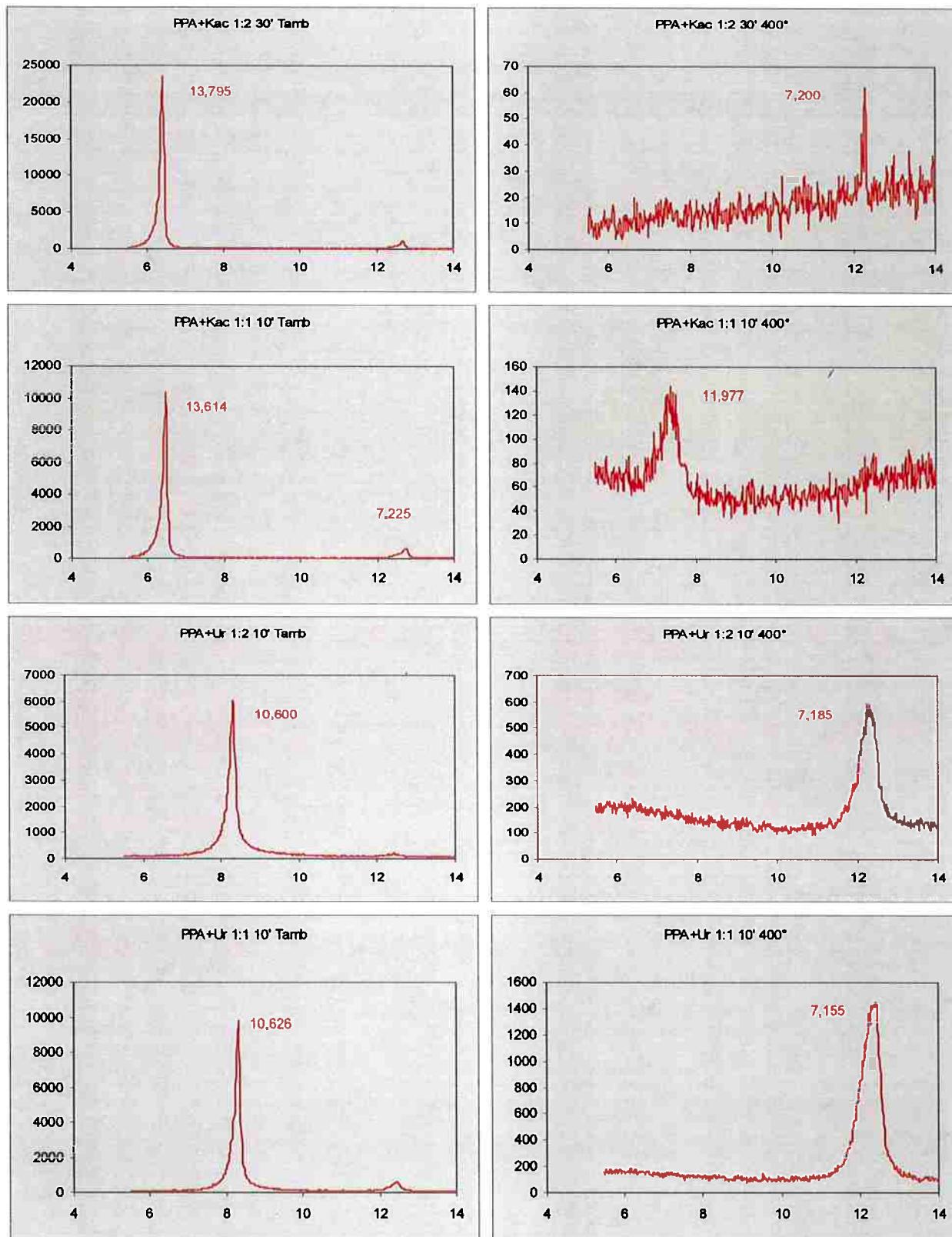


Figura 9 – Difratogramas das misturas de caulim PPA selecionadas para o estudo.

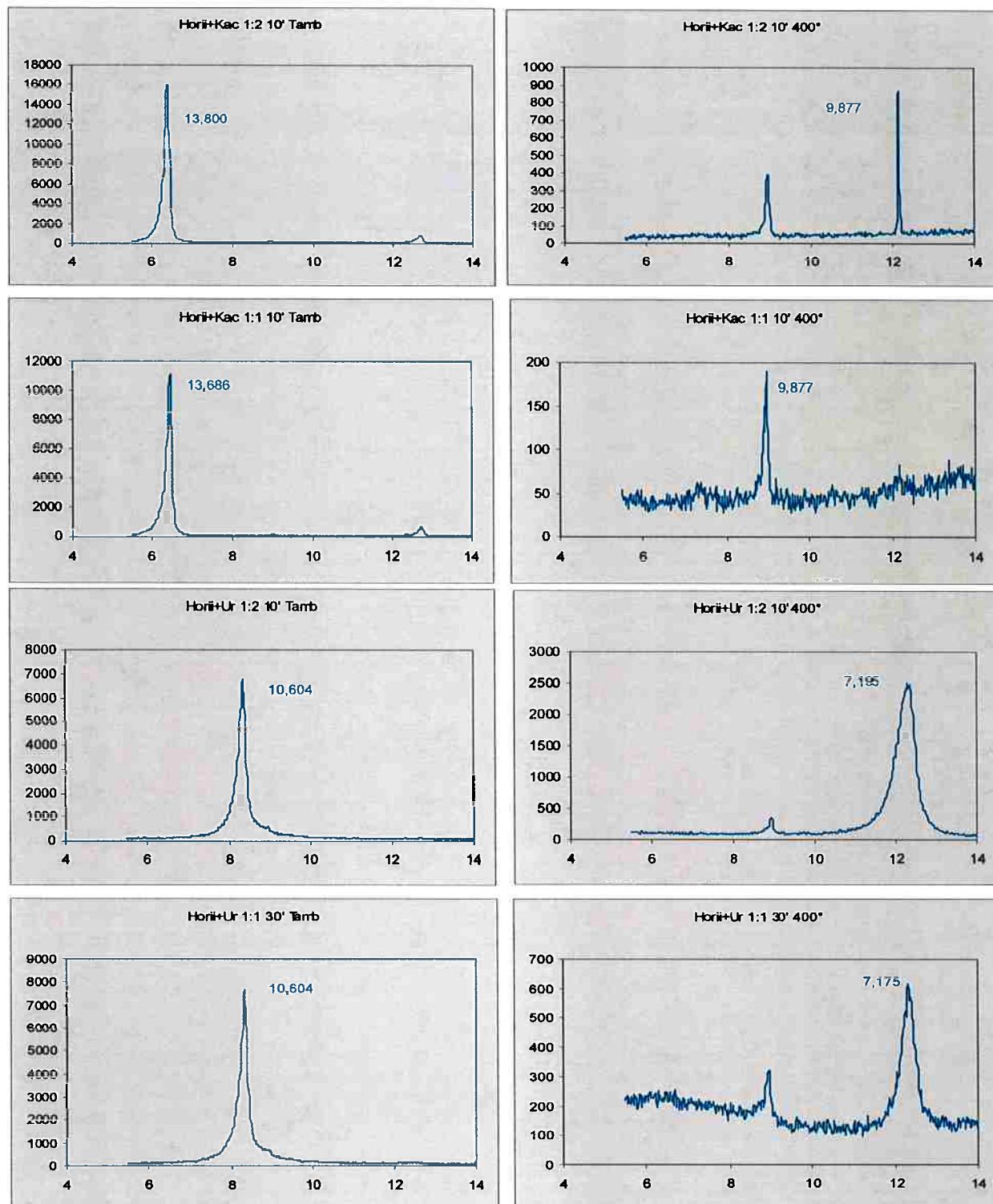


Figura 10 – Difratogramas das misturas de caulim PPA selecionadas para o estudo.

Nota-se nas tabelas e figuras acima que as misturas com Uréia provocam um aumento do espaçamento 7Å para 10Å, enquanto as misturas com acetato de potássio provocam um aumento de 7Å para aproximadamente 14Å, provando que o acetato de potássio é mais eficiente no aumento do espaçamento da reflexão basal dos caulinins, apesar de ambos sais promoverem intercalação evidente.

A cor preta apresentada por algumas amostras após a queima a 400°C por 2 horas corresponde à não decomposição completa do acetato na calcinação, a temperatura para decomposição do composto orgânico intercalado deveria ser mais alta. Assim, a presença do carbono restante na mistura causa a cor escura das amostras. Tal fato também pode ser visto com base nos gráficos de DRX, onde os picos das amostras dos caulinins com acetato de potássio correspondem à espaçamentos basais maiores que 7Å, ou seja, restaram vestígios do sal entre os planos hexagonais da caulinita.

No caso das misturas com uréia este fenômeno não foi observado, indicando que houve a saída total do sal durante a queima; todas as amostras tratadas com uréia voltaram a 7Å.

Em todas as amostras queimadas pode-se observar que os picos correspondentes ao espaçamento das reflexões basais são muito menos intensos que aqueles vistos nas amostras anteriores à queima. Nestas, o caráter cristalino não ficou tão evidente.

Nos tratamentos com acetato de amônio, nenhum fenômeno pode ser observado, visto que as resultados das DRX indicam picos correspondentes a 7Å, não alterando nada o espaçamento basal dos caulinins puros.

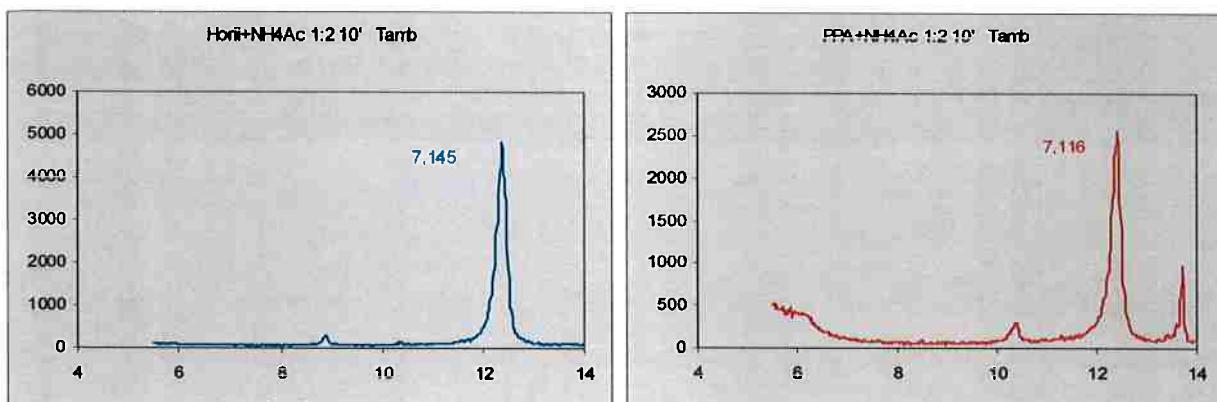


Figura 11 –Curvas de difração de raio-x do caulin PPA (esq.) e Horii (dir.) das misturas com acetato de amônio, indicando que não houve intercalação no tratamento.

Conforme estudos de calcinação “flash”¹¹, algumas amostras selecionadas foram queimadas em tratamentos diversos, visando promover a esfoliação de maneira mais eficiente possível.

Tabela 3 – Valores dos espaçamentos basais após os diversos tratamentos “flash” empregados.

Amostras com tratamento flash	
Horii puro 15' 800°C flash	9,953
Horii + Uréia 15' 800°C flash	9,877
PPA + Kac 1:2 30' 500°C flash	(-)
PPA + Kac 1:1 10' 620°C flash	(-)
Horii + Kac 1:2 10' 620°C flash	9,915 (*)
Ppa puro 700°C 2' flash	7,039
Horii+Ureia 1:1 30' 700°C 2' flash	9,840

Observações:

(-) – Amostras que não apresentaram nenhum pico na análise no raio-x.

(*) – Pico pouco evidente.

Todos os tratamentos mostraram picos pouco evidentes, que precisaram ser amplificados para análise. Os gráficos das análises são apresentados a seguir.

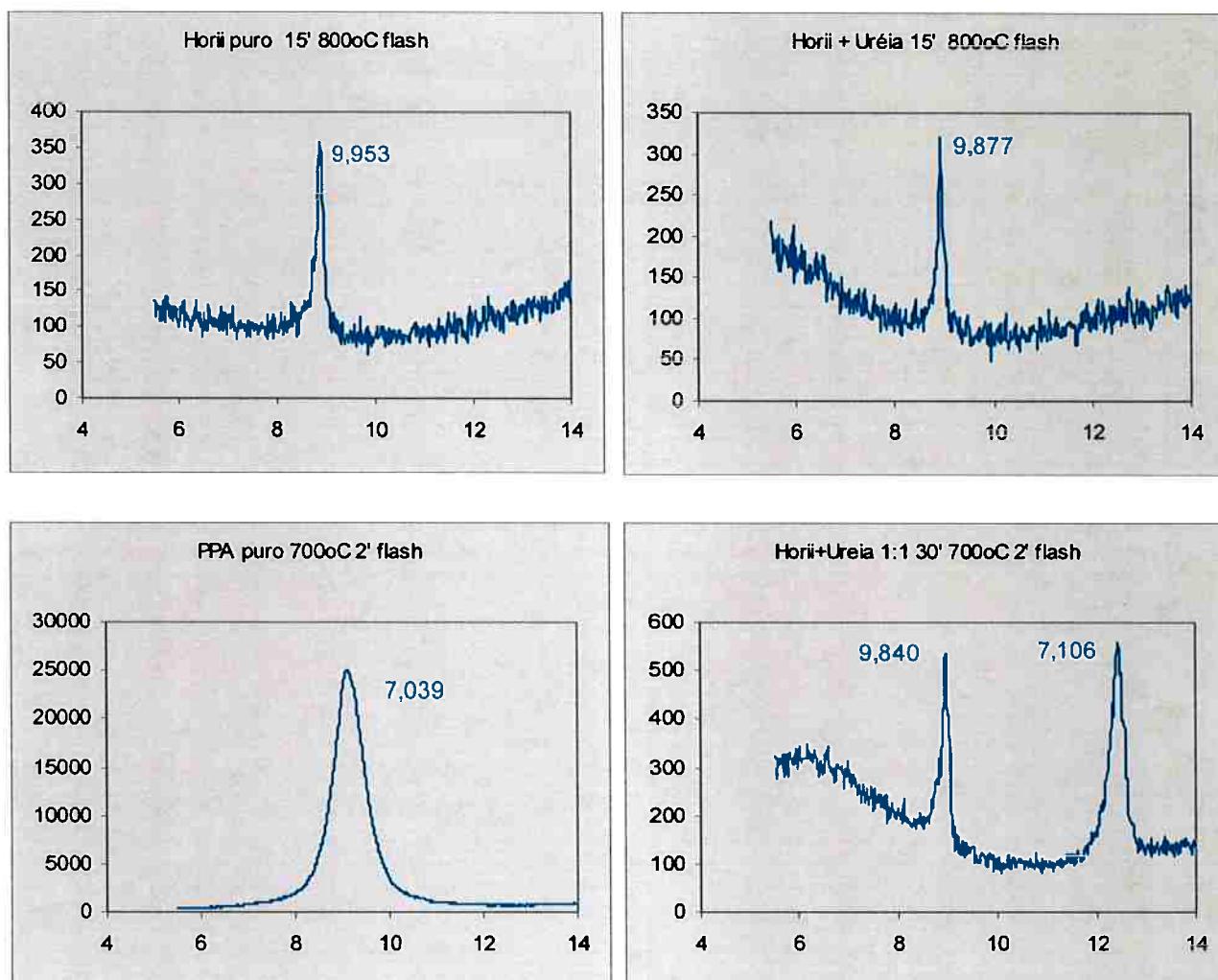


Figura 12 – Gráficos de DRX das amostras tratadas “flash”.

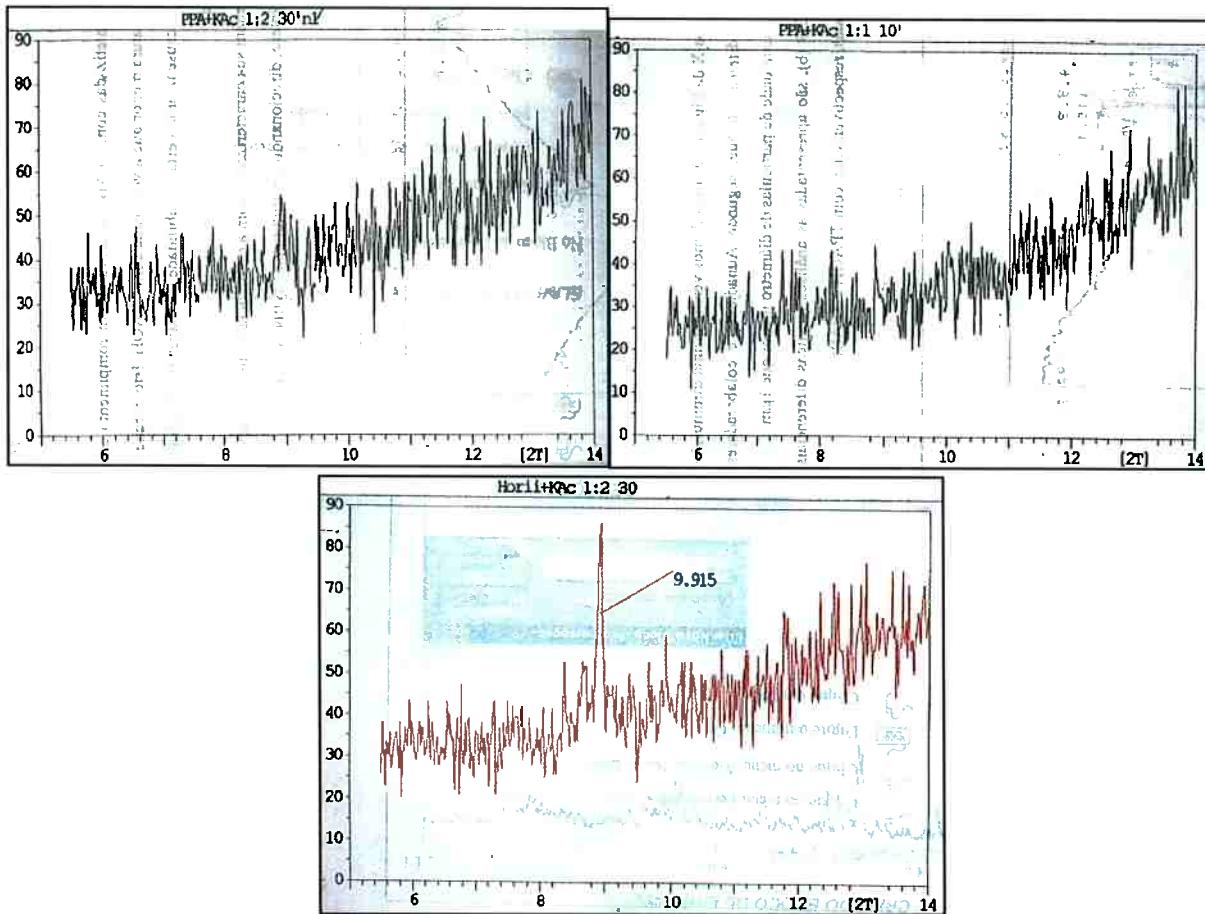


Figura 13 – Gráficos de DRX das amostras tratadas “flash”. PPA+Kac 1:2 30' 500°C (acima à esq.), PPA+Kac 1:1 10' 620°C (acima à dir.) e Horii+Kac 1:2 30' 620°C(abaixo).

Nota-se que na figura 12 a primeira amostra com tratamento “flash” (Horii puro) o pico de 7Å não aparece, e multiplicando-se a intensidade nota-se que o pico de 10Å, continua presente. Isso indica uma provável presença de mica, uma vez que a haloisita, que também apresenta pico de \pm 10Å à temperatura ambiente já teria sofido uma composição térmica a essa temperatura.

Na amostra de caulim Horii+Uréia 1:1 30 min queimada a 700°C por 2 minutos e multiplicando a intensidade, o a (10Å) fica bastante evidente, com a mesma intensidade que o da caulinita (7Å); no tratamento de queima a 800°C por 15 minutos o pico da caulinita não

aparece, restando apenas o pico de 10Å (provavelmente mica). Ambas mostram a quebra parcial da estrutura da caulinita com o aquecimento, que também causa a decomposição do sal intercalado.

O caulin PPA puro, com o tratamento de calcinação "flash" não apresentou nenhuma mudança no espaçamento basal, mas apresentou um pico mais largo, indicando uma maior desordem da estrutura da caulinita.

As três últimas amostras, apresentados na figura 13, tratadas "flash" não apresentaram nenhum pico, mesmo multiplicando-se a intensidade dos espectros, não evidenciando nenhum caráter cristalino.

Com a idéia de verificar a capacidade de adsorção das amostras, estas foram colocadas em solução de azul de metileno com concentração inicial $C_1 = 37,5\text{g/l}$. Foram tiradas fotos dos tubos de ensaio com as soluções e pode-se estimar a capacidade de adsorção de cada amostra pelas cores resultantes.

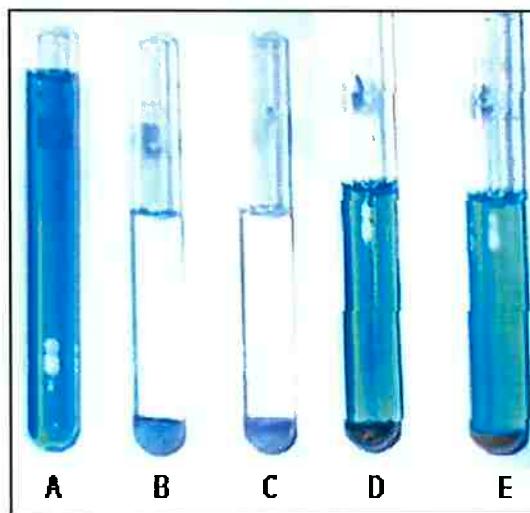


Figura 14 – Amostras de caulin PPA em solução de azul de metileno. (a) solução pura (padrão), (b) PPA+Uréia 1:2, (c) PPA+Uréia 1:1, (d) PPA+Kac 1:2, (e) PPA+Kac 1:1. (todas amostras queimadas a 400°C por 2h)

Com base na figura acima, nota-se claramente que as misturas do caulin PPA com uréia são melhores adsorventes que as misturas com acetato de potássio (Kac).

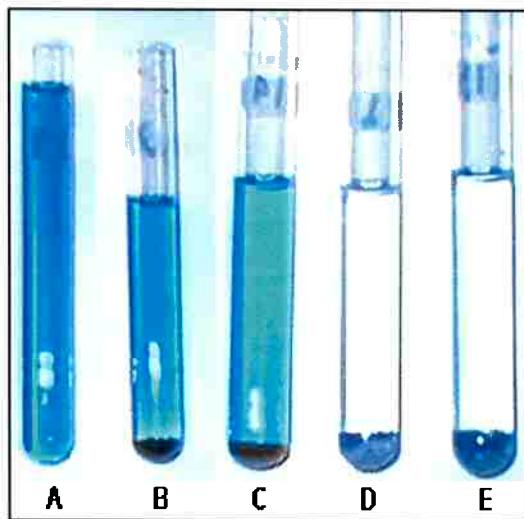


Figura 15 – Amostras de caulin Horii em solução de azul de metileno. (a) solução pura (padrão), (b) Horii+KAc 1:1, (c) Horii+KAc 1:2, (d) Horii+Uréia 1:2, (e) Horii+Uréia 1:1. (todas amostras queimadas a 400°C por 2 h)

A análise da figura 15 mostra que com as amostras de caulin Horii o mesmo comportamento do PPA é observado; apenas as amostras tratadas com uréia apresentam maior poder de adsorção.

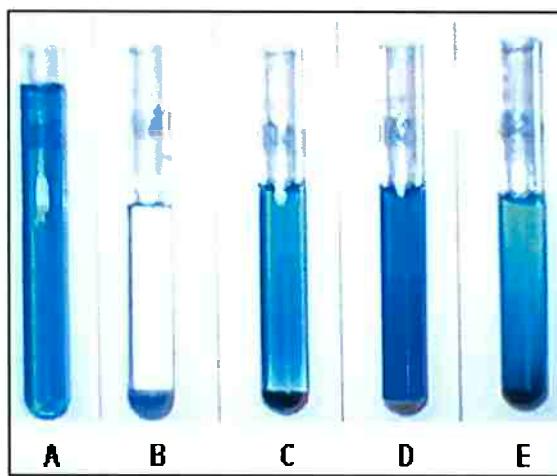


Figura 16 – Fotos das amostras queimadas em solução de azul de metileno. (a) solução pura, (b) Horii+Uréia 1:1 (sem queima), (c) PPA+Kac 1:2 500°C “flash”, (d) Horii+Kac 1:2 620°C “flash”, (e) PPA+Kac 1:1 620°C “flash”.

Como pode-se notar pela figura 16, as amostras misturadas com acetato de potássio não possuem poder de adsorção na solução de azul de metileno.

Algumas amostras foram adicionadas a óleo de soja não clarificado para verificar-se a existência de poder de adsorção em meios orgânicos.

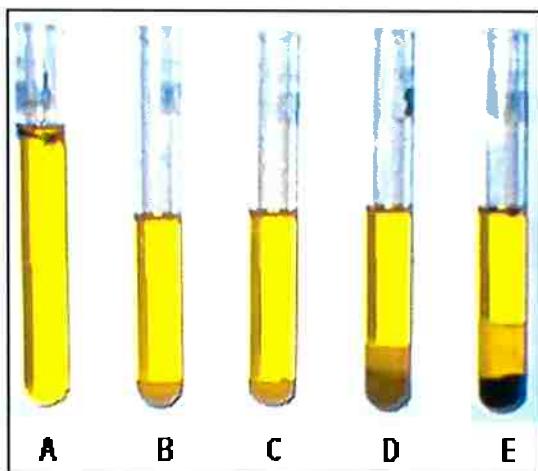


Figura 17 – Amostras misturadas com óleo de soja por 24h. (a) óleo de soja puro, (b) Horii+Kac, (c) Horii+Uréia, (d) PPA+Kac, (e) PPA+Uréia. (todas amostras queimadas a 400°C por 2 horas)

Nestes testes iniciais com óleo de soja o que pode-se notar é que nenhum dos tratamentos gera um material capaz de adsorver as moléculas corantes presentes no óleo, o que pode ser percebido por não haver nenhuma mudança de cor perceptível nos tubos de ensaio.

Para finalizar esses testes preliminares, foram feitas algumas análises de área específica com o processo BET. Devido aos resultados obtidos nas soluções de azul de metileno optou-se por realizar mais testes com as misturas de caulim Horii com Uréia, visto que as misturas com acetato de amônio não mostraram nenhuma intercalação de sal e com acetato de potássio não ocorria adsorção de moléculas de azul de metileno.

Para ilustrar os testes, foram analisadas algumas amostras correspondentes à cada tratamento térmico realizado: queima simples a 400°C por 2 horas (caulim puro), queima a 400°C por 2 horas (misturas com uréia) e calcinações “flash” (exposição mais curta em temperaturas mais altas). Os valores obtidos para as áreas específicas são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 4 – Resultados das análises de área específica pelo processo BET

Amostras analisadas no BET (área em m²/g)	
Caulim Horii puro 2h	5,93 ± 0,11
Horii puro 800°C “flash”	7,94 ± 0,23
Horii+Uréia 1:1 10' 2h	10,75 ± 0,07
Horii+Uréia 1:1 30' 2h	16,05 ± 0,16
Horii+Uréia 1:2 10' 2h	17,21 ± 0,23
Horii+Uréia 1:1 30' 30min	21,54 ± 0,15
Horii+Uréia 1:1 30' 15min	37,38 ± 0,82
Horii+Kac 1:2 30' 2h	3,51 ± 0,03
Caulim PPA puro 2h	9,94 ± 0,09
PPA+Kac 1:2 30' 2h	5,71 ± 0,06
PPA+Kac 1:1 30' 2h	6,92 ± 0,06

Pelos resultados apresentados na tabela acima, verifica-se que as misturas com acetato de potássio não geram nenhum efeito desejável nos caulinis estudados; há até perda de área. Vale lembrar que nos tratamentos com KAc este não se decompõe totalmente, e o que restou tornou as amostras pretas devido à presença de carbono.

Por outro lado, nas amostras tratadas com uréia, o aumento de área específica foi visível no BET; nota-se que a saída das moléculas no tratamento térmico quebrou parcialmente a estrutura cristalina do caulim Horii, fato que foi comprovado com o aumento de área. O impacto do tipo de queima que foi feita também é significativo para aumentar a esfoliação da caulinita: quanto mais rápido a amostra foi aquecida maior a área resultante.

5. DISCUSSÃO

5.1. Intercalação

Observando-se os resultados viu-se que para as misturas com acetato de potássio e uréia houve intercalação, expandindo o espaçamento basal de 7Å para 14Å (com KAc) e para 10Å (com uréia). Nas misturas com acetato de amônio não foi observado nenhuma intercalação. Na literatura¹³ as misturas de caulinins com esse sal eram misturadas por meia hora em proporção de 1:1,5 e deixadas em repouso por 24 horas antes da análise de DRX, procedimento não executado neste trabalho.

A posterior queima não conseguiu retirar completamente os intercalados do espaço interlamelar das caulinitas. Apesar do fluxo de ar que era mantido no forno, este não foi o suficiente para ajudar na decomposição e posterior retirada das moléculas. A proximidade das placas (lamelas) da caulinita pode ter dificultado a circulação de oxigênio nos espaços intermoleculares. Provavelmente a temperatura não foi alta o suficiente para acelerar a cinética de decomposição dos acetatos, e seus resíduos carbonizaram na alta temperatura, deixando algumas amostras pretas.

5.2. Capacidade de adsorção das amostras

As misturas das amostras com azul de metileno mostrou resultados distintos para as amostras tratadas com acetato de potássio e uréia. Enquanto com a primeira houve pouca ou nenhuma descoloração da solução, com a segunda houve bastante. Para testar o poder de adsorção das amostras com uréia, as sucessivas diluições ($C_2 = C_1/2$, $C_3 = C_1/5$ e $C_4 = C_1/10$) mostraram também capacidade de adsorção, clareando as soluções, com exceção das soluções com C_4 , que não apresentaram adsorção aparente.

A alta adsorção de azul de metileno observada vista para as misturas de caulin+uréia deve-se à característica de acidez superficial em algumas regiões da caulinita, fazendo com que a molécula do azul de metileno sejam atraídas para esses sítios.

Por outro lado as tentativas de adsorção de compostos corantes no óleo de soja não geraram resultados aparentes. As moléculas do óleo não foram atraídas pelas da caulinita com os tratamentos propostos neste trabalho.

5.3. Aumento de área superficial

Pelos resultados dos experimentos realizados, nota-se que os tratamentos com acetatos aparentemente não “quebram” a estrutura cristalinadas caulinitas, e por causa disso não houve nenhum ganho de área específica. A perda de área nas misturas de caulin PPA com KAc deveu-se, provavelmente, à resíduos de acetato no espaço intermolecular e a uma possível sinterização à temperatura de queima.

Entretanto, nas amostras com uréia houve aumento significativo na área específica, indicando que a saída (decomposição) do sal foi feita causando relativa

desordem no reticulado cristalino do caulin Horii, o que pode ser notado pela diminuição de intensidade ou ausência dos picos nas análises por difração de raios-x.

Outro fato que é importante ressaltar é que a velocidade do aquecimento é decisivo na quebra da cristalinidade da caulinita. Tratamentos térmicos "flash" mais agressivos facilitam a saída explosiva da uréia presente entre as lamelas do cristal.

6. CONCLUSÃO

Analizando os resultados dos experimentos, pode-se definir um tratamento preliminar para a obtenção de materiais com área específica elevada a partir de caulinins de diferentes regiões do Brasil, partindo-se de misturas com sais visando intercalação e posterior calcinação para retirada explosiva dos intercalados e consequente esfoliação das caulinitas.

Dentre os sais utilizados, o que gerou os melhores resultados foi a uréia, que promoveu intercalação inicial, confirmando estudos da literatura, e a posterior queima promoveu esfoliação significativa dos caulinins.

O processo de queima também se mostrou decisivo na quebra da estrutura cristalina dos minerais, gerando materiais com maior área específica com tratamentos mais “agressivos”, ou seja, aquecimentos rápidos a temperaturas elevadas. Pelos resultados apresentados conclui-se que a maior temperatura a que foram submetidas as amostras (800°C por 15 min) gerou a amostra com maior área.

Esses resultados sugerem que tratamentos térmicos mais rigorosos, onde as misturas são aquecidas a altas temperaturas e resfriadas rapidamente poderiam ser testados para gerar melhores resultados.

Os testes de adsorção apenas definiram um bom tratamento para adsorção de azul de metileno, porém o mesmo não foi conseguido para óleo de soja. A continuidade dos trabalhos pode definir outras substâncias que são adsorvidas pelos caulinins brasileiros,

7. BIBLIOGRAFIA

1. Souza Santos, P., "Ciência e Tecnologia de Argilas", 2^a ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1992, vol. 1, cap. 1.
2. _____, "Ciência e Tecnologia de Argilas", 2^a ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1992, vol. 1, cap. 5.
3. _____, "Ciência e Tecnologia de Argilas", 2^a ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1992, vol. 3, cap. 32.
4. Webb, P.^a, Orr, C., "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Norcross, Micromeritics Instrument Corporation, 1997, p. 60-63.
5. Wilson, I.R., Souza Santos, P., Souza Santos, H., "Caulins Brasileiros: Alguns Aspectos da Geologia e da Mineralogia", **Cerâmica**, São Paulo, p. 118-129, 1998.
6. Costa, M.L., Moraes, E.L., "Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Kaolins from the Amazon Region", **Mineralium Deposit**, v.33, p. 283-297, 1998.
7. Wilson, I., Souza Santos, P., "Geological Environment of Brazilian Kaolins", p. 116-121.
8. Azevedo, A.M.V., Souza Santos, P., "Estudo da Utilização do Acetato de Potássio na Identificação de Caulinita e Haloisita em Caulins Brasileiros", **Cerâmica**, São Paulo, v.21, p.191-206, ago./set. 1975.

viabilizando um possível uso em filtros industriais, visto que o caulin é uma matéria-prima de baixo custo e que pode ser reaproveitada em alguns casos.

9. Angeleri, F.B., et al., "Correlação entre os Resultados do Ensaio de Dilatação Térmica de Caulins e Argilas Brasileiros Usados na Fabricação de Louça Sanitária e os Respectivos Característicos Mineralógicos", **Cerâmica**, São Paulo, v.31, p.5-24, jan. 1985.
10. Salvador, S., "Pozzolanica Properties of Flash-Calcined Kaolinite: A Comparative Study with Soak-Calcinet Products", **Cement and Concrete Research**, v.25, p.012-112, 1995.
11. Meinhold, R.H., et al., "A Comparison of the Kinetics of Flash Calcination of Kaolinite in Different Calciners", **Trans IchemE**, v.72, part. A, p.105-113, jan.1994.
12. Gabor, M., et al., "Thermal Behavior and Decomposition of Intercalated Kaolinite", **Clays and Clay Minerals**, v. 43, no. 2, p. 223-228, 1995
13. INTERSALATION as a Technique for Differentiation of Kaolinite from Chloritic Minerals by X-Ray Diffraction, **Soil Science Society of America Proceedings**, v.24, no. 5, p. 422-424, sep./oct. 1960.
14. Wada, K., "Quantitative Determination of Kaolinite and Halloysite by NH₄Cl Retention Measurement", **The American Mineralogist**, 1963.
15. Silva, S.P., "Caulim" , 1995, Endereço eletrônico:
http://www.ige.unicamp.br/pgraduacao/tesesdarm/teses1995/pgraduacao_teses_def_1995_res7.htm.
16. Bertolino, L.C., "Determinação do Ferro em Caulim Através da Ressonância Paramagnética Eletrônica", Endereço eletrônico:
http://www.ct.ufrgs.br/laprom/dissertacoes/diss_valim.html