

TRATAMENTO TÉRMICO E ÁCIDO DO CAULIM VISANDO O AUMENTO DO TEOR DE SÍLICA.

Thiago Rodrigo Barbosa Barros ¹
Thianne Silva Batista Barbosa ²
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ³

RESUMO

O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, de cor branca ou quase branca, normalmente com baixo teor de ferro. Este mineral tem características tecnológicas que permitem um amplo campo de aplicação industrial, tais como: papel, cerâmica, borracha, cimento, adsorvente, catalisador. O presente trabalho tem como objetivo o estudo do tratamento térmico e ácido do caulim a fim de aumentar o teor de sílica e lixiviar o alumínio presente em sua estrutura. O tratamento térmico foi realizado a temperatura de 700 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 5 °C/min, em seguida, lixiviado com dois tipos de ácido, sulfúrico e clorídrico, nas concentrações 3 e 6 molares na temperatura de 95°C por 1 hora. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX). Por meio dos difratogramas foi possível observar a destruição da estrutura cristalina, enquanto as análises de composição não apresentaram redução significativa do teor de alumínio. Dentro das condições estudadas, a melhor foi encontrada quando foi usado o HCl com concentração de 6 M, que apresentou maior teor de sílica correspondendo a 54,84 %.

Palavras-chave: Caulim, Tratamento térmico, lixiviação ácida, teor de sílica, teor de alumínio.

INTRODUÇÃO

O aumento global pela procura por fonte alternativas de sílica tem tornado substancial, devido a gama de processos que utilizam esse material, neste contexto as argilas são fortes candidatos, por serem minerais abundantes, consistindo principalmente de aluminossilicatos com vestígios de óxido de ferro e óxido de metais alcalinos. O caulim é encontrado em grande escala, possui fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, que é uma camada duplamineral de silicato que tipifica o grupo caulino, os principais contaminantes do caulim são o quartzo, bem como o óxido de ferro (ELDEEB, et al., 2019).

Os processos de extração do alumínio do caulim são denominados de calcinação e lixiviação ácida, a calcinação deverá ocorrer em temperaturas acima de 550°C, na qual ocorre

¹Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, thiagodbbarbosa@gmail.com;

²Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, thianne.silva@gmail.com;

³Professor orientador: Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, meirygfr@hotmail.com.

o processo de desidroxilação da caulinita, tornando a sua rede cristalina desordenada e formando o metacaulim $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos (LIMA et al., 2011; NOGUEIRA, et al., 2019; PEREIRA et al., 2006; RODRIGUES et al., 2002; RODRIGUES et al., 2003; RODRIGUES et al., 2004; RODRIGUES et al., 2004(a); RODRIGUES et al., 2004(b); RODRIGUES et al., 2004(c); RODRIGUES et al., 2004(d); RODRIGUES et al., 2006; RODRIGUES, 2003; SILVA E RODRIGUES, 2015; SILVA et al., 2011; SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2012(a); SILVA et al., 2013; SOUZA et al., 2012) sobre modificação de argilas para diversas aplicações, tais como, catalisador na Síntese de Fischer-Tropsch, como fontes de sílica para síntese de peneiras moleculares, como adsorventes para tratamentos de efluentes têxteis, oelosos e inorgânicos (metais pesados). Diante disso, ressaltamos a importância em se estudar argilas brasileiras. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo realizar dois tratamentos no caulim *in natura*: primeiro uma calcinação e, segundo um tratamento ácido visando a redução do alumínio presente no metacaulim e aumento de teor de sílica.

Para tanto, o caulim foi calcinado a temperatura de 700 °C em forno mufla por duas horas. O tratamento ácido aplicado utilizando dois tipos de ácido, clorídrico ou sulfúrico em soluções de concentrações de 3 e 6 mol/L. Por fim, o caulim foi lavado e seco para ser analisado por FRX e DRX.

De acordo com os resultados observou-se a redução de alguns óxidos metálicos, presente na composição do caulim *in natura*, classificados como impurezas. A amostra B do caulim indicou o melhor resultado para aumento do teor de sílica correspondente a aproximadamente 5%. Este pequeno aumento pode ser atribuído as condições operacionais do tratamento ácido aplicado, como: agitação do processo, tempo e temperatura.

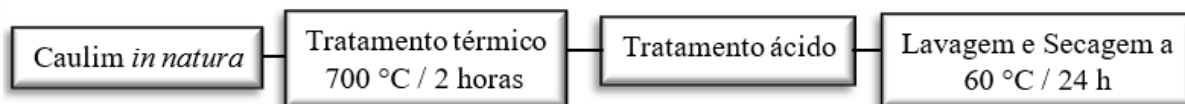
METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), Paraíba, Brasil.

O caulim utilizado para tratamento térmico e ácido foi proveniente da região de Caiçara no Rio Grande do Norte – RN. Antes de ser utilizado, o mesmo foi passado em peneira de malha 200 mesh (0,075mm).

O diagrama abaixo, Fig.1, indica o procedimento realizado para realização do tratamento feito com o caulim.

Figura 1 – Diagrama com as etapas dos procedimentos realizados.



Para realização da etapa do tratamento ácido foi utilizado o ácido clorídrico e o sulfúrico nas concentrações de 3M e 6M em contato com o caulim calcinado na proporção de 1:10 (m/v). A mistura de caulim e ácido foi mantida em estufa a 95 °C por 1 hora. Esta metodologia foi adaptada de Lima et al., (2015). Após este tempo o caulim foi filtrado a vácuo e lavado até pH permanecer neutro. Em seguida, o caulim foi seco como descreve o fluxograma.

As diferentes análises feitas com o caulim calcinado foram denominadas de A, B, C e D, de acordo com o tipo do ácido e a concentração. Estas especificações estão demonstradas na Tab.1.

Tabela 1 – Especificações do tratamento ácido no caulim.

	Ácido	Concentração
Caulim A	HCl	3 M
Caulim B	HCl	6 M
Caulim C	H ₂ SO ₄	3 M
Caulim D	H ₂ SO ₄	6 M

- Técnicas de Caracterização
 - FRX - Fluorescência de energia dispersiva de raios X: Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva modelo S2 RANGER – BRUKER.
 - DRX - Difractometria de raios X: Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de

0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de 5 a 80°.

DESENVOLVIMENTO

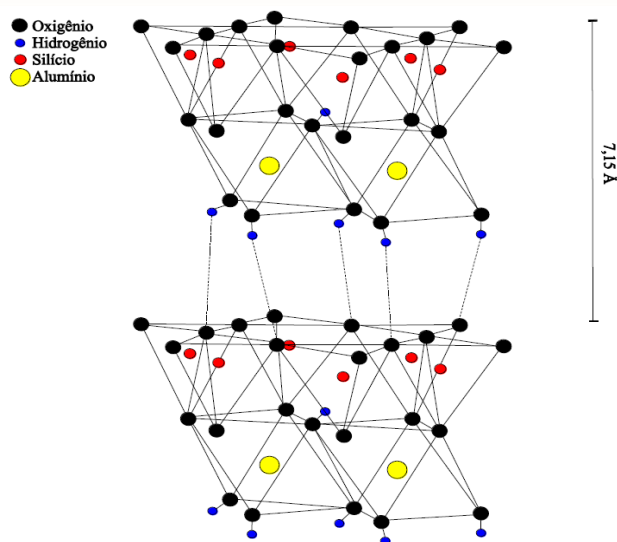
Nos últimos anos, a atenção voltou-se para a utilização de fontes alternativas de sílica que é um aditivo comum da alumina, neste contexto os caulins de origens diversas despertaram o interesse dos pesquisadores, uma vez que esse mineral possui uma relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ natural em sua composição, para tal finalidade, é necessário transformar o caulim em metacaulim através do tratamento térmico e ácido (COHEN, et al., 2016).

O caulim apresenta várias formas de partículas pequenas hexagonais ou tubulares, queima com cores branca ou clara a 1250°C, devido ao baixo teor de ferro e apresenta ponto de fusão que variam de 1650 a 1770°C. Sua composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde aproximadamente de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O .

Além disso, o caulim contém outras substâncias denominadas de impurezas, tais como: quartzo, mica, óxido de ferro e titânio (MOTA, et al., 2004). É formado essencialmente pela caulinita, sendo um dos mais importantes e provavelmente um dos seis argilominerais mais abundantes do topo da crosta terrestre.

A caulinita é um argilomineral classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1 sem ocupação no seu espaço interfoliar. Sua cela unitária, Fig.2, é formada por duas folhas superpostas, uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila, unidas por oxigênios comuns às duas folhas por força de Van der Waals (SANTOS, 1989; LIMA, 2016).

Figua 2 – Estrutura do argilomineral caulinita.

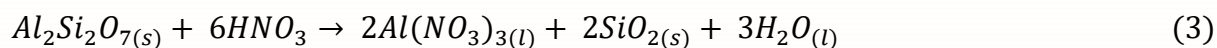
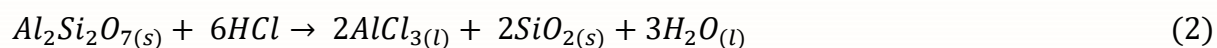
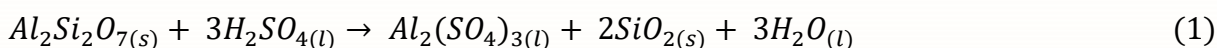


Fonte: Cheng et al., (2012)

A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, que se apresentam de forma mais complexa, cuja sua estrutura é formada pelo empilhamento regular de camada 1:1 em que cada uma dessas consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (SANTOS, 1989).

Suas propriedades químicas permitem a utilização em diversos processos, pois é quimicamente inerte numa gama de pH relativamente vasta, é branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor de filmes revestidos e aplicações de enchimento como papel, plástico, borracha, revestimento de PVC em fios, cabos e cerâmicas (REFAEI, et al., 2017).

Os ácidos mais utilizados nesse processo são: ácido sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3). O metacaulim reage com a solução em condições hidrotermais ocorrendo a dissolução do Al^{+3} , na forma de sais de alumínio, segundo as Eq.1, 2 e 3 abaixo (LIMA, 2016).



O processo de lixiviação ácida de argilas promove a desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução de camadas externas com a consequente

alteração da sua composição química e da sua estrutura. É dependente de fatores como: temperatura de calcinação do material inicial e de lixiviação, pressão, ácido utilizado, tempo de extração e outros (BELVER et al., 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Fluorescência de energia dispersiva de raios x (FRX).

Na Tab.2, encontram-se os dados da composição do caulim *in natura* de acordo com a análise de Fluorescência de energia dispersiva de raios x (FRX).

Tabela 2 – Composição do caulim *in natura*.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	K ₂ O(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)
Caulim <i>in natura</i>	50,25	47,62	0,70	0,70	0,34	0,13	0,09

De acordo com os dados da análise de FRX apresentados na Tab.2, observa-se que o caulim *in natura* é composto principalmente por sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), sendo a razão Si/Al com valor próximo de 1, em conformidade com a literatura (SEGURA et al., 2017; DOGAN et al., 2012; SILVA, 2012). Também, nota-se traços de óxidos de magnésio, potássio, ferro, enxofre e fósforo que constituem impurezas presente na composição do caulim (HUGAN et al., 2009).

Os dados da composição do caulim após tratamento térmico e ácido de acordo com a análise de Fluorescência de energia dispersiva de raios x (FRX), encontram-se na Tab.3.

Tabela 3 - Composição do caulim tratado.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	K ₂ O(%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Caulim A	51,48	44,23	3,20	0,56	0,22
Caulim B	54,48	44,39	----	0,58	0,21
Caulim C	53,00	45,33	0,70	0,55	0,27
Caulim D	54,06	44,74	----	0,55	0,22

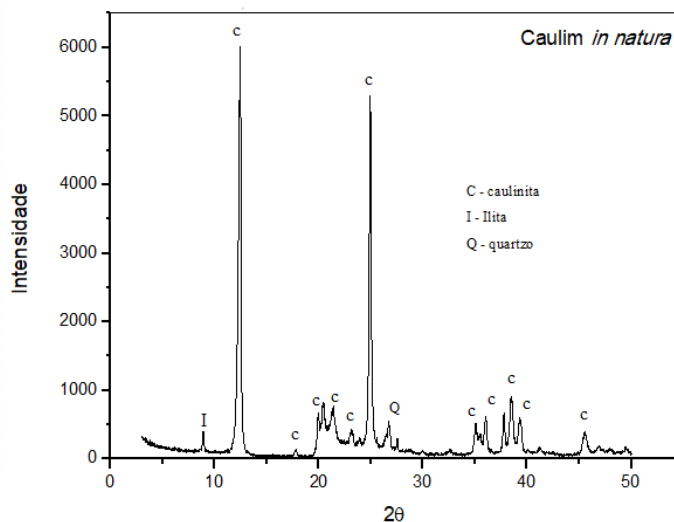
De acordo com a Tab.3 é possível constatar que o maior teor de sílica resultante após o tratamento realizado ocorreu na Amostra B, evidenciando assim o melhor desempenho do ácido clorídrico em maior concentração. Contudo, não existiram grandes mudanças significativas entre as amostras do caulim para aumento da percentagem de sílica.

Após ativação térmica e tratamento ácido realizado no caulim observa-se o desaparecimento de alguns óxidos metálicos como o SO_3 e o P_2O_5 em todas as amostras do material. Enquanto em concentrações mais elevadas tanto para o ácido clorídrico quanto para o ácido sulfúrico, o óxido de magnésio não esteve mais presente na composição do caulim. Também é possível notar uma redução superior a 65% do ferro e de 80% do potássio resultantes nas amostras do caulim.

- Difratomia de raios x – DRX

A Fig.3 apresenta o difratograma de raio x do caulim *in natura*.

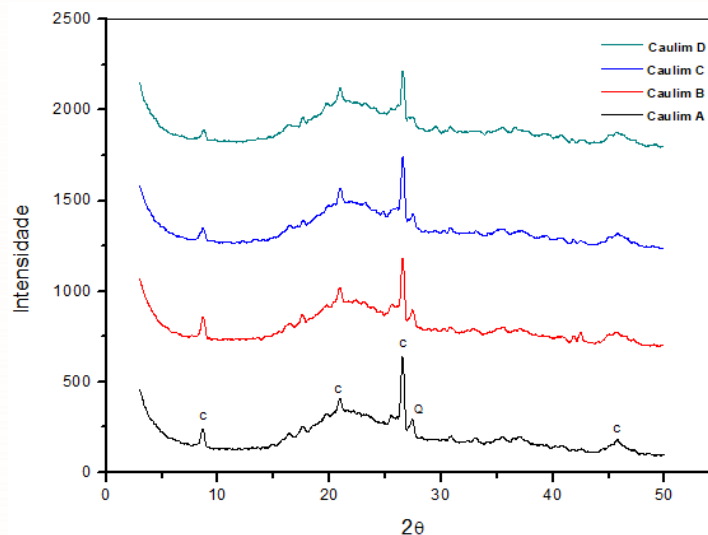
Figura 3 - Difratograma de raio x do caulim *in natura*.



Por meio dos espectros de difração é possível observar que o caulim é constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita. Apresenta dois picos de alta intensidade definidos em 13 Å ($d = 7,08$) e 25 Å ($d = 3,57$), estes dados estão de acordo com Silva (2012). Outros argilominerais como o quartzo e a illita também foram identificados, porém com picos menos intensos em relação a caulinita (MELO E RIELLA, 2010; KŁOSEK-WAWRZYN et al., 2013).

A Fig.4 apresenta os difratogramas de raios x das amostras do caulim após o tratamento térmico e ácido realizado.

Figura 4 - Difratoformas de raios x das amostras do caulim tratado.



De acordo com os difratogramas apresentados na Fig.4 observa-se que após tratamento realizado no caulim ocorreu diminuição na intensidade dos picos do argilomineral caulinita, em relação ao caulim *in natura*, ocasionado pelo rompimento parcial da estrutura cristalina do mineral.

Nota-se que estas estruturas cristalinas resultantes, entre as diferentes amostras do caulim, apresentaram pequenas mudanças de intensidades nos picos da caulinita e a permanência da estrutura do quartzo, uma vez que, para destruir a estrutura deste argilomineral seriam necessárias temperaturas superiores a 700 °C (MELO E RIELLA, 2010; SILVA, 2012).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante o exposto, pode-se considerar que o tratamento térmico e ácido realizado no caulim, visando o aumento do teor de sílica, destruiu parcialmente a estrutura cristalina do material, indicado pela redução da intensidade dos picos do argilomineral caulinita mostrado pelo DRX. Enquanto com a análise de composição, viu-se a redução parcial e total de alguns óxidos metálicos. No entanto, não foi possível identificar divergências significativas entre as amostras do caulim após os tratamentos aplicados.

REFERÊNCIAS

BELVER, C.; BAÑARES, M. A.; VICENTE, M. A. **Preparation of porous silica by acid activation of metakaolins.** Studies in Surface Science and Catalysis, v. 144, p. 307-314, 2002.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J., MA, S.; FROST, R. L. **The thermal behavior of kaolinite intercalation complex - A review.** Thermochemica Acta, v. 545, p. 1-3, 2012.

COHEN, J; MERCIER, H. **Recovery of alumina from non-bauxite aluminum-bearing raw materials.** Essential Readings in Light Metals, p. 1057–1064, 2016.

DOGAN, M.; DOGAN, A. U.; ABURUB, A.; BOTHA, A.; WURSTER, D. E. **Quantitative mineralogical properties (morphology-chemistry-structure) of pharmaceutical grade kaolinites and recommendations to regulatory agencies.** Microscopy and Microanalysis, v. 18, p. 143-151, 2012.

ELDEEB, A. B; BRICHKIN, V. N; KURTENKOV, R. V; BORMOTOV, I. S. **Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro-and hydrometallurgical processes.** Applied Clay Science, v. 172, p. 146-154, 2019.

HUANG, D.G. ZHOU, W.B.; LIU, L.; QUAN, S. Q.; HE, Z.J. WAN, J. B. **Study on the determination of trace composition and impurity elements in kaolin with ICP-MS.** Spectroscopy and Spectral Analysis, v. 29, p. 504-508, 2009.

KŁOSEK-WAWRZYN, E.; MAŁOLEPSZY, J.; MURZYNA, P. **Sintering Behavior of Kaolin with Calcite, Procedia Engineering,** v. 57, p. 572-582, 2013.

LIMA, P. E. A. **Caulim calcinado: estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa.** 2016. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) - Universidade Federal do Pará - Belém.

LIMA, W. S. LIMA, BRITO, A. L. F., RODRIGUES, M. G. F., MOTA, M. F., SILVA, M. M. **Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal.** In 8º Eighth

International Latin American Conference on Powder Technology - PTECH, Florianópolis, 2011.

LIMA, W. S; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. **Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal.** Materials Science Forum, v. 2015, p. 662-666, 2015.

MELO, C. R. e RIELLA, H. G. **Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica.** Cerâmica, v. 56, p. 340-346, 2010.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. **As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins.** Cerâmica Industrial, v. 9, p. 33-46, 2004.

NOGUEIRA, A. C; BARBOSA, T. S. B; BARROS, T. R. B; RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização e aplicação das argilas Vermiculita e Esmectítica na adsorção de corantes da indústria têxtil.** In Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, 2019. (Aceito).

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização.** Cerâmica, v. 56, p. 260 - 263, 2006.

REFAEI, A; ABDELRAHMAN, M. K; IBRAHIM, I. A; ELDEARS, F; KANDIL, A. T. **Improvement the quality of Egyptian kaolin for Industrial applications.** International Journal of Advancements in Computing Technology, v. 8, 2017.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica, v. 49, p. 146-150, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; MENEZES, R. R.; SILVA, A. A. **Caracterização da argila caulínica de Alhandra - PB tratada quimicamente e termicamente.** In 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.

RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, M. D.; PEREIRA, K. R. O.; FREIRE, W. A. **Ativação ácida de argila bentonítica com HCl.** In 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, M. D.; SILVA, M. L. P. **Argila bofe destinada à aplicação como catalisador: tratamento químico e térmico.** In 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.

RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, M. D.; SOUSA, B. V.; GONZAGA, A. C. **Efeito da concentração do ácido usado na ativação da argila bofe.** In 15° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, 2004 (a).

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; KPZOEVTCH, V. F. J.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Argila ativada com ácidos clorídrico e sulfúrico para descoloramento de óleos de soja e milho.** In 15° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004 (b).

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise,** Cerâmica, v. 52, p. 260-263, 2006.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; Oliveira, M. D.; FERREIRA, H. S. **Caracterização da argila bentonítica submetida a tratamentos térmicos e químicos por FRX, DRX e ATD.** In 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004(c).

RODRIGUES, M. G. F.; SOUSA, B. V.; BAZANTE, A.; GONZAGA, A. C. **Efeito da natureza do ácido na estrutura da argila de Wyoming.** In 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004(d).

SANTOS, P. S. 1989. **Ciências e Tecnologia de Argilas.** São Paulo, Edgar Blücher.

SEGURA, J. C. F.; CRUZ, V. E. R.; BUENO, J. J. P.; ASCENCIO, E. M. L.; GARCÍA, F. L. **Characterization and electrochemical treatment of a kaolin.** Applied Clay Science, v. 146, p. 264-269, 2017.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. **Thermal and acid activation in Green Clay, Paraíba, Brasil. Florianopolis.** In 8º International Latin American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.

SILVA, M. M.; SOUSA, A. K. F.; LIMA, W. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Ativação ácida de argilas naturais visando sua aplicação na adsorção.** In 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

SILVA, M. M.; VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, A. K. F.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Modificação térmica da argila Brasgel para remoção de contaminantes de efluentes.** In 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA 9) & Simpósio Ibero-americano sobre adsorção (IBA 1) 2012(a).

SILVA, V. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande - PB.

SILVA, V. J.; RODRIGUES, J. J.; SOARES, R. R.; NAPOLITANO, M. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Cobalt supported on ZSM-5 zeolite using kaolin as silicon and aluminum sources for Fischer-Tropsch synthesis,** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 7, p. 083-094, 2013.

SILVA, V. J.; RODRIGUES, M. G. F. **Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite Using Kaolin as Si and Al Source,** Materials Science Forum, v. 805, p. 651-656, 2015.

SOUSA, A. K. F.; VASCONCELOS, P. N. M.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Influência do tempo de reação na ativação ácida da argila Brasgel visando seu uso como catalisador.** In: 9º Encontro Norte, Nordeste e Centro oeste de Catálise, Maceió – AL, 2012.