



Alterações na estrutura da caulinita promovidas pelo tratamento térmico

Anne Raquel Sotiles¹ Raquel Dalla Costa da Rocha² Julio Cesar Klein das Neves³
Cristiane Regina Budziak Parabocz⁴

14 junho 2017

Resumo – Em decorrência da elevada disponibilidade na crosta terrestre, a caulinita é amplamente empregada em diversos setores industriais e, visando ampliar ainda mais sua utilização, são realizados tratamentos térmicos para a obtenção de diferentes estruturas do argilomineral. Com o intuito de observar as modificações estruturais da caulinita mediante o tratamento térmico, foram analisadas por difratometria de raio X (DRX) e espectroscopia na região infravermelho (IVTF), a caulinita pura e calcinada nas temperaturas de 850, 1100 e 1200 °C. Nos espectros de IVTF das amostras calcinadas não houve a incidência das absorções características da hidroxila, além do surgimento de vibrações atribuídas a metacaulinita, que é formada a partir da calcinação da caulinita. Pelo DRX foi possível confirmar as alterações da estrutura, pois o difratograma apresentou característica de material amorfo quando calcinado em 850 °C, enquanto que nas temperaturas de 1100 e 1200 °C a amostra voltou a apresentar estrutura cristalina, devido a formação da mulita. Essas modificações também são evidentes na análise térmica, sendo que o evento ocorrido na curva termogravimétrica (TG) entre 420 °C e 700 °C refere-se à desidroxilação da caulinita e conseqüentemente, à formação da metacaulinita. A análise térmica diferencial apresentou um pico exotérmico na região de 1000 °C, correspondendo à conversão da metacaulinita em mulita.

Palavras-chave: Cristalinidade. Difratometria de Raios X. Espectroscopia. Metacaulinita. Mulita.

1. INTRODUÇÃO

A caulinita é um argilomineral de fórmula molecular $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ amplamente encontrado na crosta terrestre. Faz parte da constituição das mais variadas classes de solos, bem como de sedimentos e apresenta composição aproximada de SiO₂ – 46,54%; Al₂O₃ – 39,50%; H₂O – 13,96% (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; SILVA E SILVA; SANTANA, 2013).

Possui estrutura do tipo 1:1 dioctaedral composta por

folhas de tetraedros de silício e de octaedros de alumínio, que estão unidas por ligações covalentes realizadas pelo oxigênio. O empilhamento dessas folhas dá origem às lamelas, que são conectadas por interações de hidrogênio (Figura 1) (BACCOUR; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2014; ZHANG et al., 2015; KUMAR et al., 2016).

A caulinita é uma das argilas naturais mais importantes e úteis sendo aplicada em muitas áreas

¹ anne_sotiles@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

² raqueldcr@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

³ jkneves@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Curitiba, Curitiba, Paraná, Brasil.

⁴ cristianerb@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



como arte, medicina, agricultura, construção, engenharia ambiental, processamento mineral e engenharia biológica. Devido à sua boa estabilidade química e mecânica, a estrutura em camadas, e elevada capacidade de troca de cátions, a caulinita é amplamente utilizada para fabricar materiais como borracha, plástico, papel, cerâmica, cosméticos, revestimento de papel, pintura e cimentos (PANDA et al., 2010; GAO et al., 2015; HOSSEINI; AHMADI, 2015).

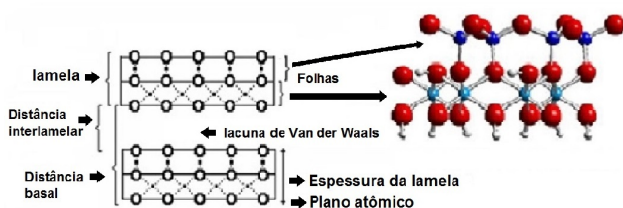
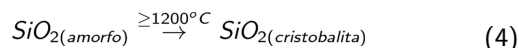
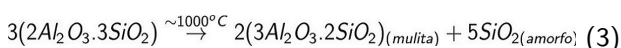
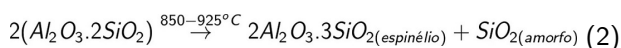
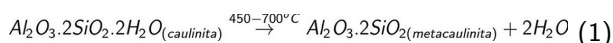


Figura 1 – Estrutura da caulinita com identificação das lamelas

Nas últimas décadas surgiram muitos estudos com o intuito de melhorar as argilas naturais, pois os materiais lamelares modificados despertam grande interesse no meio científico e tecnológico, uma vez que apresentam características físico-químicas que possibilitam sua utilização nos mais variados setores. Essas modificações podem ser realizadas de diversas formas, que incluem ativação ácida e mecanoquímica, intercalação e tratamento térmico, atribuindo maior poder reativo e permitindo que sejam aplicadas também em processos de adsorção e catálise (MELO et al., 2010; ZHANG et al., 2012; ZSIRKA et al., 2016).

O tratamento térmico tem por objetivo tornar o material termicamente estável. As mudanças ocorridas dependem da temperatura e do grau de desordem da estrutura cristalina (SALES et al., 2013), mas na maioria dos casos o comportamento térmico da caulinita segue as reações de 1 a 4 descritas por Santos et al. (2006); Ptáček et al. (2011):



A equação 1 apresenta o comportamento da caulinita em temperaturas superiores a 450 °C, onde ocorre a transformação em metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), um composto amorfo obtido pela desidroxilação do argilomineral (LIMA et al., 2013; SHAFIQ et al., 2015). Já na equação 2, quando o aquecimento ultrapassa 850 °C, há a modificação da metacaulinita para um espinélio de composição $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ e em sílica amorfa (SANTOS et al., 2006), enquanto que em temperaturas próximas a 1000 °C (equação 3), tem-se a formação da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e sílica amorfa (FERRARI et al., 2000; PTÁČEK et al., 2011). Por fim, a equação 4 representa a conversão da sílica não cristalina em cristobalita (PTÁČEK et al., 2011).

Neste sentido, o objetivo principal do trabalho foi avaliar as mudanças estruturais, transformações de fase e de cristalinidade da caulinita, ocorridas com tratamento térmico em diferentes temperaturas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A caulinita extraída do Rio Capim - Pará foi doada pela empresa Imerys Itatex e passa pelos processos de secagem, moagem e peneiração, apresentando granulometria final de 325 Mesh, de acordo com a técnica de peneiração com agitador mecânico fundamentado no método de ensaio ME-6 descrito pela norma NBR 7181 de Dezembro/84, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Tabela 1 – Identificação das amostras de acordo com os tratamentos realizados

Temperatura calcinação (°C)	Amostra
-	AKST
850	AKC850
1100	AKC1100
1200	AKC1200

Para a modificação estrutural, a caulinita foi tratada termicamente em forno tipo mufla, (Cienlab - Modelo CE-800) nas temperaturas de 850, 1100 e 1200 °C, com base na metodologia descrita por Sahnoun;



Bouaziz (2012). A identificação das amostras ocorreu de acordo com a Tabela 1.

A caracterização das amostras foi realizada por DRX, IVTF e análise térmica. Para a análise de DRX foi utilizado equipamento Shimadzu, modelo XRD 7000 e fonte de Cobre $K\alpha$ com 30 KV e 30 mA, com varredura de 5 a 50 e passo de $0,02^\circ$ de 2θ . Os espectros de IVTF foram obtidos por meio de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr contendo amostras nas proporções de 99 mg:1 mg, respectivamente, em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier. A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q-600, utilizando porta-amostra de α -alumina em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

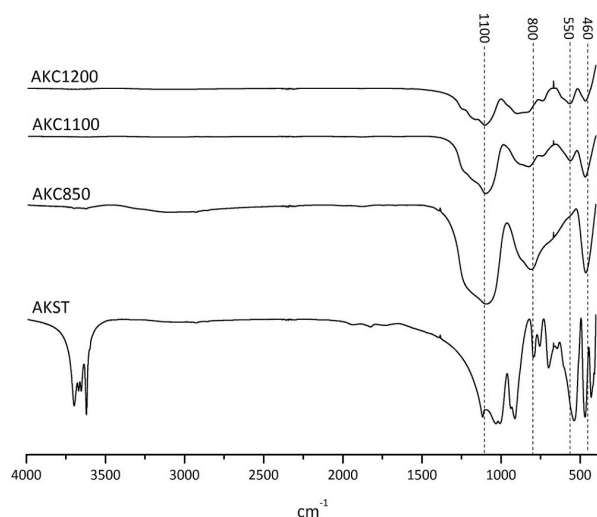


Figura 2 – Espectros de IVTF da caulinita pura e das amostras termicamente tratadas

O espectro de IVTF da caulinita pura (AKST) e das amostras calcinadas (Figura 2) exibem alterações nas bandas de absorção em 3697 , 3669 , 3651 e 3620 cm^{-1} que são características de grupos OH, e em 792 e 755 cm^{-1} que correspondem às vibrações das folhas da argila. Isso acontece devido à quebra das ligações

entre as folhas da caulinita, pois em decorrência do aquecimento há a desidroxilação do argilomineral (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012; AYODELE, 2013).

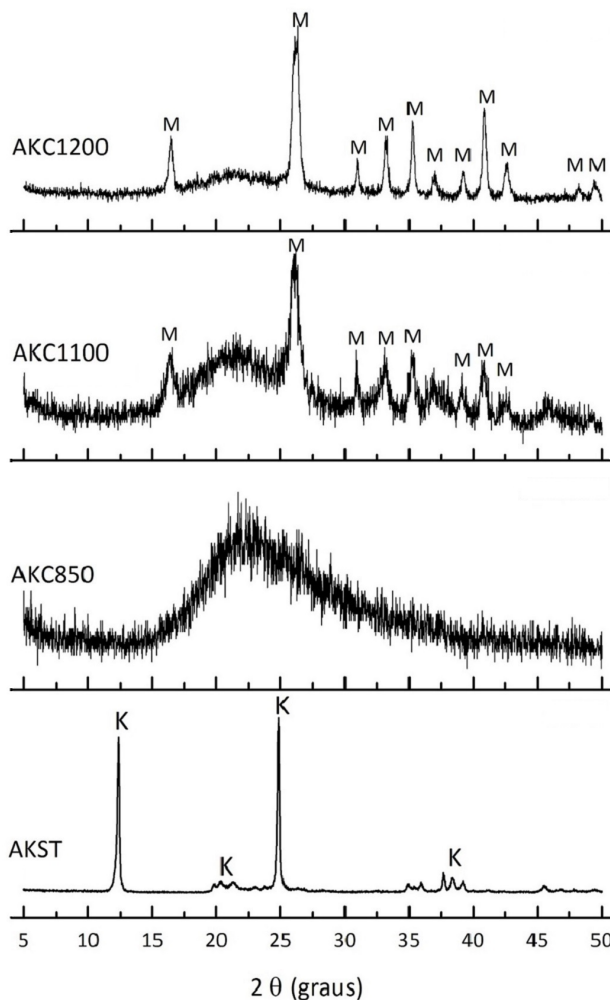


Figura 3 – DRX da caulinita pura e das amostras calcinadas
Legenda: K-caulinita e M- mulita

Os espectros das amostras calcinadas também apresentaram uma banda de absorção em aproximadamente 800 cm^{-1} que sobrepôs às demais bandas desta região. De acordo com Sales et al. (2013), o surgimento desta banda refere-se a metacaulinita, formada a partir do aquecimento do material em temperaturas entre 450 até $850\text{ }^\circ\text{C}$, pois essa banda é atribuída a vibração da ligação Al-O (Al_2O_3), enquanto que o sinal em aproximadamente 550 cm^{-1} corresponde a uma deformação do plano Si-O-Al (SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012; SHAFIQ et



al., 2015). Os sinais em aproximadamente 540 cm^{-1} e 460 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação Si-O-Al e O-Si-O. A absorção em 1100 cm^{-1} refere-se a sílica amorfa (Si-O do SiO_2), visto que em temperaturas elevadas a caulinita perde a cristalinidade (PANDA et al., 2010; SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012), como também pode ser comprovado pela análise de DRX (Figura 3).

Os picos característicos da caulinita pura (AKST) são encontrados em 12° e 25° de 2θ e correspondem às reflexões do plano [001] e [002], respectivamente, enquanto que o pico em aproximadamente 20° de 2θ refere-se ao plano [020]. Já os demais picos nas regiões de $34\text{--}36^\circ$ e $38\text{--}42^\circ$ de 2θ também são característicos da caulinita pura, mas variam para caulinitas de diferentes regiões, dependendo da sua composição (MORAES; MACHADO; PERGHER, 2003; PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012; AYODELE, 2013).

Nas amostras tratadas termicamente a $850\text{ }^\circ\text{C}$ é possível perceber que o difratograma é típico de material amorfo, sem picos definidos, assim como os resultados obtidos por Lima et al. (2013). Nesta temperatura, ocorre a transformação da caulinita em um “espinélio Al/Si” e em sílica não-cristalina (amorfa) (SANTOS et al., 2006).

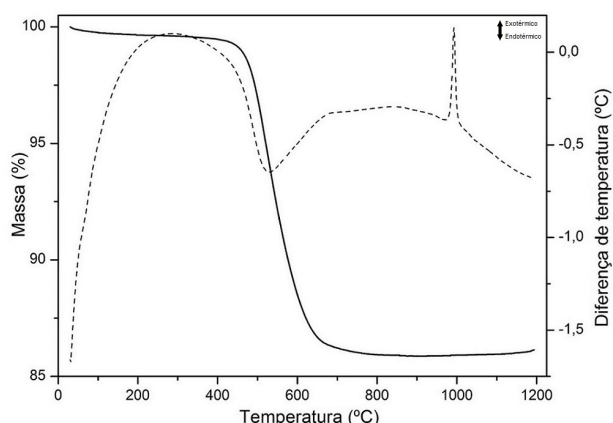


Figura 4 – Curvas TG e DTA da caulinita pura

Em se tratando das amostras ativadas termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o difratograma volta a apresentar um padrão de amostra cristalina, uma vez

que o material transforma-se em mulita (PEIXOTO et al., 2010). A formação da fase mulita também é evidenciada pela ocorrência do pico exotérmico na região de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ da curva de DTA obtida na análise térmica (Figura 4).

Pela curva termogravimétrica da caulinita evidenciou-se uma pequena perda de massa na região entre 30 e $85\text{ }^\circ\text{C}$, característica da desidratação e refere-se à água adsorvida/absorvida na superfície da caulinita e à água presente entre as lamelas da caulinita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). Na faixa de temperatura de $420\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ há um evento maior de perda de massa, o qual corresponde a desidroxilação do material e o início da formação da metacaulinita (CHENG et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

As transformações ocorridas na caulinita corroboram com as reações descritas por Ptáček et al. (2011). Entretanto, não houve a formação da cristobalita, pois a nucleação desta fase se inicia acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de calcinação não ultrapassou esse patamar.

4. CONCLUSÕES

A caulinita apresenta modificações estruturais observadas por DRX e por IVTF em decorrência do aquecimento. Em $850\text{ }^\circ\text{C}$ a caulinita apresenta-se na forma amorfa, devido à perda das hidroxilas, cujo fato é característico da transformação em metacaulinita e após $1100\text{ }^\circ\text{C}$ o material volta a exibir estrutura cristalina, pois nesta temperatura ocorre a formação da mulita. Ambas as transformações são evidenciadas pelas análises de TG e DTA. As análises de IVTF também mostram alterações nas bandas de absorção após os tratamentos térmicos, evidenciando as alterações estruturais, e a formação dos óxidos de silício e alumínio que estão presentes na metacaulinita e na mulita.

AGRADECIMENTOS

A Imerys Itatex, Departamento Acadêmico de Química (DAQUI), Laboratório de Química e Central



de Análises da UTFPR – Pato Branco, Laboratório de Mecânica da UTFPR – Curitiba, CNPq, CAPES e Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181**: Método de Ensaio: Solo- Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.
- AYODELE, Olumide Bolarinwa. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photo-Fenton process. **Applied Clay Science**, v. 72, n.1, p. 74–83, 2013.
- BACCOUR, Amina; SAHNOUN, Rym Dhouib; BOUAZIZ, Jamel. Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate-kaolin materials. **Powder Technology**, v. 264, n.1, p. 477–483, 2014.
- CHENG, Hongfei; YANG, Jing; LIU, Qinfu, HE, Junkai, FROST, Ray. Thermogravimetric analysis–massspectrometry(TG–MS) of selected Chinese kaolinites. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p. 106–114, 2010.
- FERRARI, Kátia Regina; FIGUEIREDO FILHO, Paulo Miranda; MACHADO, Luis Alberto; PASCHOAL, José Octávio Armani. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, p. 53–58, 2000.
- GAO, Zhenyu; LI, Xiaochunn; WU, Huisi; ZHAO, Si-Qin; DELIGEER, Wang; ASUHA, Sin. Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 1–7, 2015.
- GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.
- KUMAR, Naveen; ZHAO, Cunlu; KLAASSEN, Aram; ENDE, Dirk Van Den; MUGELE, Frieder; SIRETANU, Igor. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 175, p. 100–112, 2016.
- LIMA, Paula Elisa Antônio; ANGÉLICA, Rômulo Simões; SCHELLER, Thomas; NEVES, Roberto Freitas. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. **Cerâmica**, v. 59, n. 1, p. 317–325, 2013.
- MARIANI, Filipe Quadros; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze Jaco. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 250–256, 2013.
- MELO, José Daniel Diniz; COSTA, Tharsia Cristiany de Carvalho Costa; MEDEIROS, Antonio Marcos de; PASKOCIMAS, Carlos Aberto. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. **Ceramics International**, v. 36, p. 33–38, 2010.
- MORAES, Élide de Paula; MACHADO, Nádia Regina Camardo Fernandes; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 63–69, 2003.
- PANDA, Achyut Kumar; MISHRA, Braja Gopal; MISHRA, Durgesh Kumar; SINGH, Raghubansh Kumar. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, n. 1-3, p. 98–104, 2010.
- PEIXOTO, Felipe; FLORÊNCIO, Márcia; MENDES, Marcondes; TATIANE, Raissa. Utilização dos rejeitos do caulim e feldspato na fabricação de piso cerâmico. **Anais do V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. Maceió – Alagoas, 2010.
- PTÁČEK, Petr; ŠOUKAL, František; OPRAVIL, Tomáš; HAVLICA, Jaromír; BRANDŠTETR, Jiří. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, v. 208, p. 20–25, 2011.
- SAHNOUN, Rym Dhouib; BOUAZIZ, Jamel. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. **Ceramics International** v. 38, n. 1, p. 1–7, 2012.
- SALES, Priscila Ferreira de; MAGRIOTIS, Zuy Maria; ROSSI, Marco Aurélio de Lima Silva; TARTUCI, Letícia Gazola; PAPINI, Rísia Maria; VIANA, Paulo Roberto Magalhães. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 480–488, 2013.
- SANTOS, Helena de Souza; KIYOHARA, Pedro; COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pérsio de Souza. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de



argilas altamente aluminosas brasileiras. **Cerâmica**, v. 52, p. 125–137, 2006.

SHAFIQ, Nasir; NURUDDIN, Muhd. Fadhil; KHAN, Sadaqat Ullah; AYUB, Tehmina. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 313–323, 2015.

SILVA E SILVA, Marcondes; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n. 3, p. 54–70, 2013.

SILVA, Weber Lara Lima; OLIVEIRA, Silze Pires; VIANA, Rúbia Ribeiro. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. **Scientia Plena**, v. 8, n. 11, p. 1–8, 2012.

ZHANG, Ao Bo; PAN, Li; ZHANG, Hai Yan; LIU, Shu Ting; YE, Ying; XIA, Mei Sheng; CHEN, Xue Gang. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 182–188, 2012.

ZHANG, Shuai; LIU, Qinfu; CHENG, Hongfei; ZENG, Fangui. Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 234–240, 2015.

ZSIRKA, Balázs; HORVÁTH, Erzsébet; JÁRVÁS, Zsuzsa; DALLOS, András; MAKÓ, Éva; KRISTÓF, János. Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 54–61, 2016.



Changes in caulinite structure promoted by thermal treatment

Anne Raquel Sotiles⁵ Raquel Dalla Costa da Rocha⁶ Julio Cesar Klein das Neves⁷
Cristiane Regina Budziak Parabocz⁸

14 junho 2017

Abstract – Due to the high availability in the earth's crust, kaolinite is widely used in various industrial sectors and aiming to further expand its use are performed heat treatments to obtain different structures of the material. With the aim of observing the structural change of kaolinite by heat treatment, were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and spectroscopy infrared (FTIR), pure kaolinite and calcined at temperatures of 850, 1100 and 1200 °C. In the IVTF spectra of the calcined samples there was no incidence of the characteristic hydroxyl uptakes, besides the appearance of vibrations attributed to metacaulinite, which is formed from the kaolinite calcination. By XRD, it was possible to confirm the structure changes, since the diffractogram showed a characteristic of amorphous material when calcined at 850 °C, whereas in the temperatures of 1100 and 1200 °C the sample returned to present crystalline structure, due to the formation of mullite. These changes are also evident in the thermal analysis, and the event occurring in the thermogravimetric curve (TG) between 420 °C and 700 °C refers to the dehydroxylation of kaolinite and consequently to the formation of metakaolin. The differential thermal analysis showed an exothermic peak in the region of 1000 °C, corresponding to the conversion of metakaolin in mullite..

Keywords: Crystallinity. Diffraction of X-rays. Spectroscopy. Metakaolin. Mullite.

Correspondência:

Anne Raquel Sotiles

Via do Conhecimento, Km 1 – CEP 85503-390, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Recebido: 19/10/2016

Aprovado: 14/06/2017

Como citar: SOTILES, Anne Raquel; et al. Alterações na estrutura da caulinita promovidas pelo tratamento térmico. *Syn. scy. UTFPR*, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 67–73. 2017. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: "registro apenas quando a revista for depositada no portal do PERI"



Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença **Creative Commons** Atribuição 4.0 Internacional.

⁵ anne_sotiles@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁶ raqueldcr@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁷ jkneves@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Curitiba, Curitiba, Paraná, Brasil.

⁸ cristianerb@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.