

CARACTERIZAÇÃO DE CAULIM DO MUNICÍPIO DE QUATRO IRMÃOS, RS

CHARACTERIZATION OF CAULIM FROM THE CITY OF QUATRO IRMÃOS, RS

Carlos Ariel Samudio Pérez¹, José Domingos Ardisson², Daltro Bonatto¹

¹Instituto de Ciências Exatas e Geociências, Universidade de Passo Fundo, RS, Brasil.

E-mail: samudio@upf.br; daltro@upf.br

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, MG, Brasil. E-mail: jdr@cdtn.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados da caracterização, usando técnicas experimentais, de uma amostra de caulim proveniente do município de Quatro Irmãos, RS. Esse mineral é utilizado como matéria-prima na confecção de produtos de cerâmica vermelha (tijolos furados) por uma empresa do município de Erebangó, RS. Os resultados indicam que a amostra é formada, em sua maioria, pelo mineral de argila caulinita. Apresenta, também, quartzo e o óxido de Fe hematita. A distribuição granulométrica da amostra indica que ao redor de 70% apresenta-se com tamanho de partículas inferior a 70 µm, sugerindo, ainda, que essa matéria-prima poderia ser utilizada na fabricação de produtos com maior valor agregado.

Palavras-chave: Caulim. Difração de raios-X. Espectroscopia Mössbauer. Análises térmicas.

ABSTRACT

This paper presents the results of the characterization, using experimental techniques, of a kaolin sample from Quatro Irmãos-RS, city. This mineral is used as raw material in the manufacture of red ceramic (bricks) by a company in Erebangó-RS, city. The results show that the sample is formed, predominantly, by kaolinite. Also contain quartz and hematite. The particle size distribution of the sample indicates that about, 70% appears with particle size less than 70 micrometers. Also suggests that this raw material could be used in the manufacture of products with higher value.

Keywords: Kaolin. X-ray diffraction. Mössbauer spectroscopy. Thermal analysis.

1. INTRODUÇÃO

A prática da mineração pela indústria cerâmica, na procura pela matéria-prima necessária para promover a sua atividade econômica, sendo efetuada de forma descontrolada e sem preocupação alguma de ordem ambiental, resulta, normalmente, numa degradação acentuada do meio físico (solo) que sofre a ação direta das alterações causadas nas áreas extensivamente exploradas para a extração de argila com a formação de bacias de extração. Isso vai contra a legislação ambiental, que estabelece a necessidade de que o processo de extração dessa matéria-prima empregue operações planejadas, de modo a minimizar os impactos ambientais, em particular quanto ao solo, à cobertura vegetal e aos mananciais envolvidos na área de extração.

Na prática, a extração da argila de seu local de origem deixa uma lacuna ou cava, em princípio, irreparável. Porém, a extração planejada pode e deve ser feita, prevendo-se novos usos para a área afetada (p. ex. sistema de açudes para piscicultura). No caso da mineração, o aproveitamento total do minério existente por unidade de área é uma forma racional de se minimizar esses impactos, pois, ao explorar integralmente uma jazida, consegue-se aumentar a quantidade de minério lavrado por unidade de área.

Lamentavelmente, apesar de a indústria cerâmica vermelha no Brasil ser a mais antiga do setor cerâmico brasileiro, o processo produtivo sofreu pouca evolução tecnológica, ocasionando baixa produtividade e desperdícios para esse campo (Soares, 2004).

No Rio Grande do Sul, por exemplo, segundo dados fornecidos por um relatório de pesquisa efetuada pelo Sindicato das Indústrias de Olarias e de Cerâmicas para a Construção no estado do Rio Grande do Sul (SINDICER/RS, 2008), existem em torno de 800 empresas que atuam nesse setor, a maioria caracterizada por ter um gestor fundador (93,2%), o que indica serem empresas de origem familiar. Quanto ao licenciamento ambiental, o relatório informa que 24,3% das empresas não o possuem, 19% o solicitaram e 4% solicitaram a sua renovação. De acordo com o relatório, no que se refere à situação legal das jazidas, apenas 52,4% delas são licenciadas. Quando questionadas sobre seus conhecimentos das normas técnicas da ABNT que regem o setor, 52,4% das empresas responderam não ter conhecimento nem cópias dessas normas, o que é um fator preocupante, pois isso pode prejudicar a qualidade final do produto.

No que concerne ao controle de qualidade na exploração das jazidas, a análise física torna-se importante, na medida em que indica como se comporta o material utilizado para compor a matéria-prima, mas o relatório da pesquisa do SINDICER/RS (2008) indica que a análise física dos componentes da argila não é realizada por quase 90% das empresas. Quanto à realização de ensaios dos resíduos na argila, 95,3% das empresas não o fazem, e 97,1% das empresas não realizam os ensaios da granulometria, informações importantes para avaliar o tamanho dos grãos e das partículas, bem como para classificar a matéria-prima.

Atualmente, o setor de cerâmica estrutural é objeto de intensa pesquisa, tendo em vista o aproveitamento de várias das propriedades físicas e químicas de um grande número de materiais, além da possibilidade de proporcionar melhoria da qualidade e da produtividade por meio da redução de perdas. Nesse contexto, o conhecimento do comportamento das propriedades tecnológicas do produto final é de suma importância para a definição da utilização do material.

Do ponto de vista da matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza, basicamente, argila comum, em que a massa é tipo monocomponente. A formulação da massa é feita, geralmente, de forma empírica, com a mistura de uma argila “gorda”, que é caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica (Motta et al., 2001).

A composição granulométrica das massas e seus respectivos campos de aplicação devem ser previstos tecnicamente. Porém, observa-se, na prática ceramista de muitas empresas no RS, a utilização da classificação granulométrica da massa de forma empírica, simplesmente baseada na experiência do cerâmico prático. Isso vem a contribuir para o fato de que argilas que apresentam boas propriedades químicas e físicas sejam utilizadas para fabricação de produtos de pouca qualidade e de baixo valor agregado. Em contrapartida, o crescimento da atividade ceramista na região Sul do Brasil nesses últimos 40 anos, tem aumentado a demanda da argila para fabricação dos produtos, e, conseqüentemente, foram surgindo passivos ambientais decorrentes dessa atividade (Bagio, 2010).

No presente trabalho, apresentamos a caracterização experimental de uma amostra da matéria-prima cerâmica (caulim) proveniente de uma jazida localizada no município de Quatro Irmãos, RS. Essa matéria-prima tem sido utilizada por uma empresa de cerâmica vermelha para a fabricação de tijolos furados. Devido à intensa e não planejada exploração desse depósito, a área vem sendo continuamente degradada. Contudo, a falta de matéria-prima e a exigência de níveis de qualidade mais elevados impostos aos materiais cerâmicos, por força do mercado e em cumprimento às normas técnicas, têm levado a empresa a implementar um programa de prospecção e pesquisa nas zonas produtivas em argilas especiais. Esta pesquisa tem o intuito de fornecer dados técnicos que permitam uma melhor utilização do material analisado.

1.1 Localização, geologia e material de estudo

O município de Quatro Irmãos ocupa uma área superficial aproximada de 267 km² da região do planalto do Alto Uruguai do Rio Grande do Sul e detém um potencial mineral importante no que diz respeito às argilas, principalmente as aplicáveis na indústria da cerâmica vermelha. Nessa região, podem ser encontradas concentrações de argilas que ocorrem de três maneiras diferentes: a) depósitos de argilas transportadas, b) solos roxos e c) argilas residuais.

Os depósitos de argilas transportadas, encontradas ao longo das margens de lagos, rios ou várzeas, formaram-se pela ação das águas. Ricas em ferro, elas têm granulometria extremamente fina, com elevada plasticidade e teores apreciáveis de matéria orgânica, fatores responsáveis pelas suas cores escuras, em tons de cinza e preto.

O solo roxo ou vermelho, típico da região, é utilizado por algumas cerâmicas locais como a “argila magra”, ou “solo” da mistura das olarias. Não pode ser considerada tecnicamente uma argila, apesar de conter elevados teores de caulinita. A presença de hidróxido de ferro leva a que surjam trincas e fissuras em algumas peças após a queima, quando esta não é bem controlada.

Argilas residuais ou primárias são aquelas que permanecem no local em que se formaram, devido às condições adequadas de intemperismo, topografia e natureza da rocha matriz. Elas são o resultado da ação do intemperismo físico e químico, em que atuam a água, o oxigênio, o anidrido carbônico e ácidos orgânicos, fornecidos em quantidades variáveis a depender do clima e da vegetação, além do tempo geológico em que atuaram esses processos. A maneira como ocorrem essas argilas segue alguns padrões. Encontram-se principalmente em áreas planas próximas a cursos de água. Não são típicos depósitos de várzea, pois têm pouquíssima influência da deposição de materiais transportados de áreas topograficamente mais elevadas. Essas argilas alteradas são, também, observáveis nas encostas dos morros, abaixo do solo de coloração avermelhada. O perfil de alteração mais comumente encontrado mostra no topo um material conhecido pelos ceramistas como “areia”, e pode ser classificado como tal em uma classificação granulométrica, pois é uma areia fina, bem selecionada, constituída por sílica e outros minerais resistentes originados da decomposição das rochas subjacentes. Abaixo dessa areia, está a argila “gorda” ou plástica que, boa parte do ano, fica encharcada, abaixo do lençol freático. Trata-se de uma argila caulínica, de granulometria muito fina. O grau de umidade e a sua granulometria conferem-lhe uma plasticidade bastante elevada. Os solos desses locais são chamados de “terra branca” pelos moradores locais. Logo abaixo, diretamente sobre a rocha matriz, há a “piçarra”, material inconsistente, muito úmido, com pedaços da rocha subjacente, de coloração amarela a cinza ou avermelhada.

As empresas de cerâmica vermelha do município de Quatro Irmãos e de alguns municípios limítrofes costumam fazer uso de uma mistura das argilas ditas gordas, ou plásticas, com argilas magras e areia fina para preparar a massa cerâmica necessária para fabricar os seus produtos. Em particular, uma dessas empresas vem retirando, há mais de três anos, a matéria-prima cerâmica de uma jazida de 3,0 hectares localizada na fazenda Quatro Irmãos, interior do município de mesmo nome. Do ponto de vista geológico, a área onde se localiza a “jazida de exploração de argila” está situada na Bacia do Paraná, mais especificamente na formação Serra Geral, sendo o substrato rochoso composto, genericamente por “basaltos” de idade geológica jurássico-cretáceo. Sobreposto a esse embasamento rochoso, ocorre um leito de alterações com solo residual, dendrítico de característica argilosa, com espessura média de 1,60 m (segundo sondagem realizada na área), de coloração escura a mosqueada-amarronzada. A matéria-prima (caulim) caracterizada nesta pesquisa foi retirada de um corpo argiloso, de 0,90 hectares, encontrado na jazida de 3,0 hectares da fazenda Quatro Irmãos, onde ocorrem argilas vermelhas e cinzentas com características especiais, mas também argila modificada cujo componente mineral principal é a caulinita (caulim).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A amostra de caulim retirada da jazida da fazenda Quatro Irmãos foi caracterizada, do ponto de vista mineralógico, utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e ensaios de análises térmicas. Também, foram realizados ensaios para caracterizar a distribuição granulométrica da amostra.

A caracterização da amostra por difração de raios-X foi efetuada em um difratômetro Philips PW1830/25, utilizando-se a radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ e num barrido angular de $2\text{-}80^\circ(2\theta)$.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos a diversas temperaturas (297 K, 77 K e 20 K), numa geometria de transmissão, no modo de aceleração constante, usando um espectrômetro convencional de 512 canais com uma fonte de ^{57}Co difundida numa matriz de Rh. A calibração do sistema foi efetuada usando-se uma folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) à temperatura ambiente.

Os ensaios de análises térmicas diferencial (ATD), termogravimetria (ATG) e diferencial termogravimetria (DTG) foram realizados em um analisador térmico simultâneo marca TA Instruments, modelo SDT 2960 e com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise granulométrica foi efetuada de acordo com a norma brasileira 7181-84. Até o tamanho de 200 mesh, as amostras foram classificadas por peneiramento. Abaixo desse diâmetro, a técnica utilizada foi a de sedimentação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para identificar os minerais presentes na amostra de caulim, foi realizada uma análise via difratometria de raios-X. Como pode ser observado na Figura 1, o difratograma de raios-X (DRX) da amostra é formado por linhas intensas e bem definidas, associadas a minerais primários, superpostas com linhas de pouca intensidade e alargadas, associadas a minerais, possivelmente, encontrados como partículas de pequenas dimensões e/ou mal cristalizados.

A análise do DRX permite atribuir reflexos intensos ($d = 0,425, 0,333; 0,246; 0,181; 0,154$ nm) à presença de quartzo. Os reflexos menos intensos observados no DRX, em sua maioria, podem ser identificados como característicos do mineral de argila do tipo 1:1, caulinita ($d = 0,719; 0,447; 0,437; 0,384; 0,356; 0,256; 0,250; 0,234; \text{e } 0,149$ nm). A baixa intensidade, a assimetria e o alargamento desses picos, assim como a presença do pico a $d = 0,447$ nm, sugerem que esse mineral de argila encontra-se de forma desordenada.

No DRX, também podem ser observados alguns picos de muito baixa intensidade, dentre os quais se destaca o pico a $d = 0,269$ nm, que indica a presença do óxido de Fe hematita. O ajuste do DRX da amostra de caulim, utilizando o programa Fullprof para refinamento estrutural a partir do método Rietveld, indica que a fração em peso do mineral de argila caulinita é ao redor de 74%.

Para melhor caracterizar a amostra de caulim estudada, utilizamos a espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , técnica analítica de grande importância no estudo de compostos que contêm Fe. A presença de átomos de Fe é muito comum em compostos naturais. No caso dos solos, podem ser encontrados na forma de óxidos e hidróxidos, ou como cátions substitutos do Al nas lâminas octaédricas e do Si nas lâminas tetraédricas dos diversos argilominerais. Assim, a análise de amostras de solos por espectroscopia Mössbauer pode confirmar e acrescentar detalhes ao estudo mineralógico efetuado pela difração de raios-X.

Os espectros Mössbauer adquiridos a diferentes temperaturas (297 K, 77 K e 20 K) da amostra de caulim são expostos na Figura 2. Como pode se observar, os espectros são formados pela superposição de um dubleto bem definido e simétrico com um sexteto. O dubleto é característico de Fe^{+3} paramagnético de alto spin como em estrutura de silicatos (Paduani, 2009).

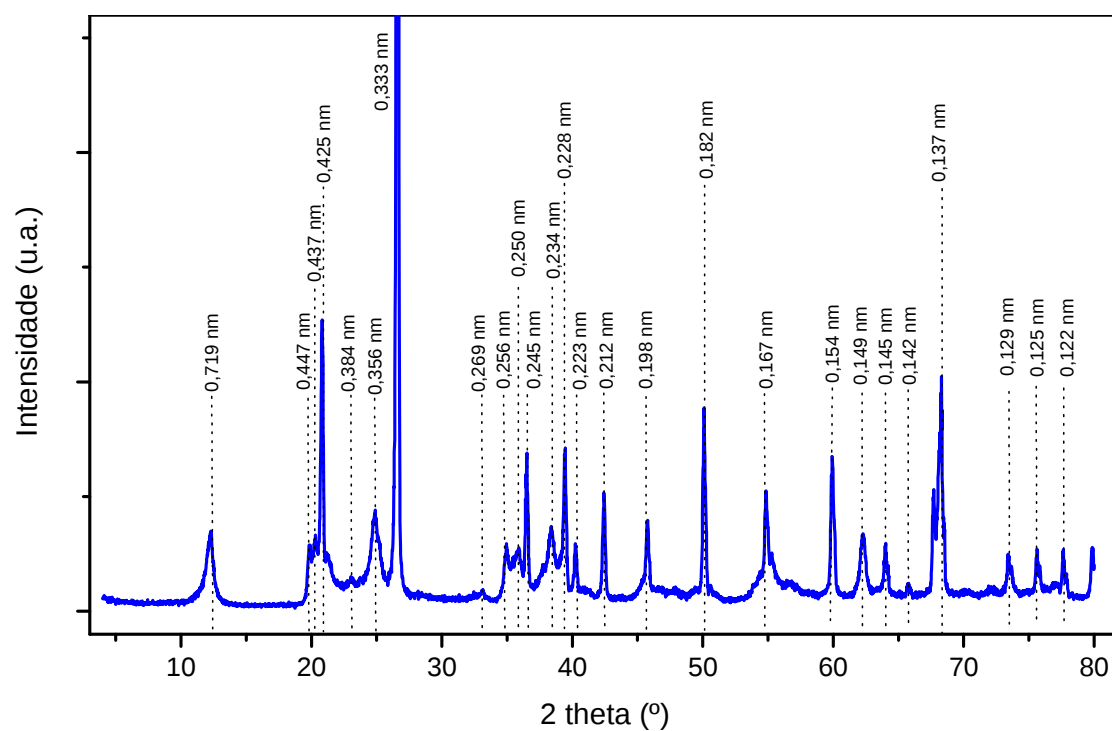


Figura 1: Difratoograma de raios-x da amostra de caulim

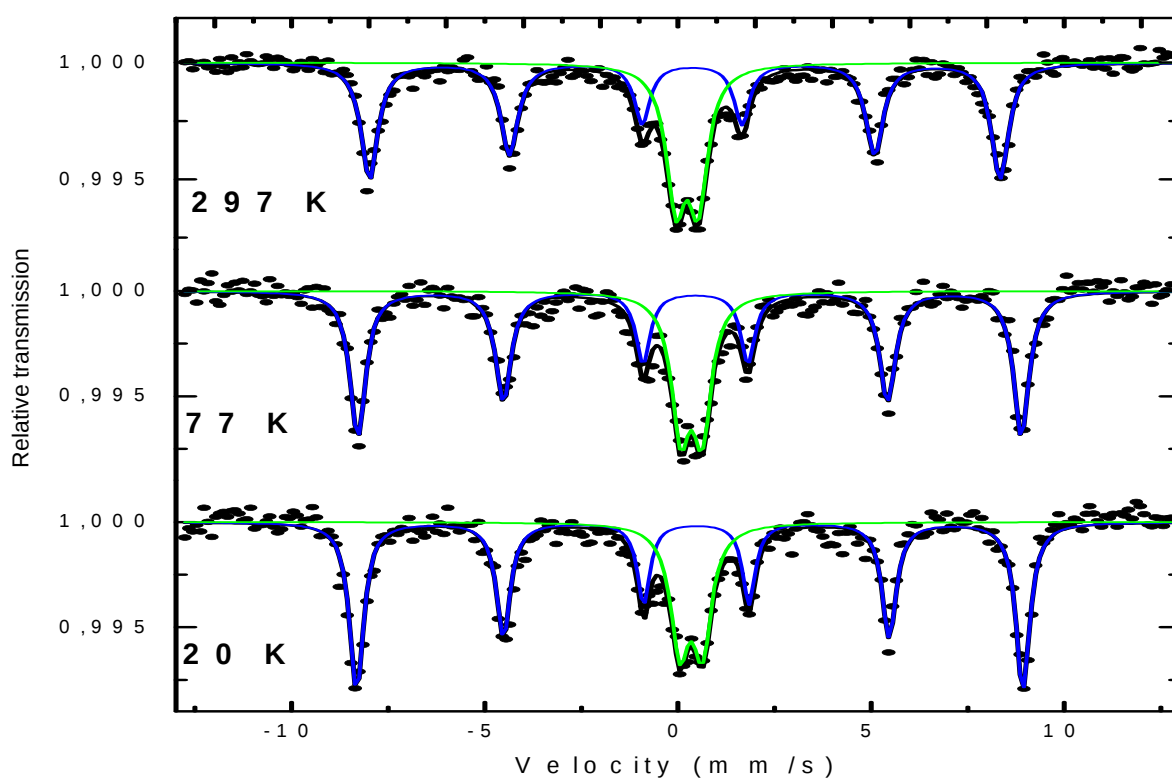


Figura 2: Espectros Mössbauer da amostra de caulim adquiridos a diferentes temperaturas.

O ajuste desse subespectro, às diferentes temperaturas, indica que o valor do desdobramento quadrupolar (EQ), Tabela 1, mantém-se praticamente independente da temperatura e em torno de 0,58 mm/s. Esse valor é semelhante ao do EQ característico da presença de Fe^{+3} como substituto de Al nos sítios octaédricos do mineral de argila caulinita, segundo Castelein et al. (2002), $\text{EQ} = 0,57$ mm/s. A área relativa do duplete também se apresenta aproximadamente independente da temperatura (Tabela 1).

O subespectro de seis linhas (sexteto), observado nos espectros às diferentes temperaturas, é característico de átomos de Fe ordenados, magneticamente, como em óxidos ou hidróxidos. O ajuste desse subespectro à temperatura de 297 K indica valores do campo magnético hiperfino (B_{HF}), do EQ e do deslocamento isomérico (IS), Tabela 1, que permitem identificar que o óxido de Fe presente na amostra é hematita. De acordo com Wagner et al. (2004), os parâmetros Mössbauer desse óxido, à temperatura de 295 K, são: $B_{\text{HF}} = 51,8$ T e $\text{EQ} = -0,20$ mm/s. Como é comum, o valor do B_{HF} (Tabela 1) aumenta conforme diminui a temperatura. O fato que chama a atenção é que a hematita presente na amostra não apresenta temperatura de Morin, que caracteriza a mudança de sinal do EQ, de negativo para positivo, quando a temperatura diminui. Esse fato pode estar associado a fatores como a alta substituição de Fe por Al e/ou a presença de hematita na forma de nanopartículas. Os resultados também indicam que a maior parte do Fe encontrado na amostra de caulim está presente na forma de óxido (ao redor de 67%).

Tabela 1: Parâmetros Mössbauer dos espectros obtidos a diferentes temperaturas

T = 297 K	IS (mm/s) ($\pm 0,05$)	EQ (mm/s) ($\pm 0,05$)	B_{hf} (Tesla) ($\pm 0,05$)	Area (%) (± 2)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	- 0,18	50,6	65
caulinita	0,33	0,57	-	35
T = 77 K	IS (mm/s) ($\pm 0,05$)	EQ (mm/s) ($\pm 0,05$)	B_{hf} (Tesla) ($\pm 0,05$)	Area (%) (± 2)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,48	- 0,15	53,2	67
caulinita	0,44	0,58	-	33
T = 20 K	IS (mm/s) ($\pm 0,05$)	EQ (mm/s) ($\pm 0,05$)	B_{hf} (Tesla) ($\pm 0,05$)	Area (%) (± 2)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,49	- 0,16	53,5	68
caulinita	0,44	0,58	-	32

IS = deslocamento isomérico; EQ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino

Na Figura 3, são apresentadas as curvas características dos ensaios térmicos simultâneos (ATD, ATG e DTG) efetuados na amostra de caulim estudada. Na curva de ATG, pode ser observado que a amostra apresenta dois intervalos de perda de massa. O primeiro está associado à perda de água livre, o que acontece até aproximadamente 120 °C e se refere à umidade que toda argila possui. Entre 450 °C e 700 °C, ocorrem as reações de decomposição dos argilominerais (perda de hidroxilas). Acima dessa temperatura, não ocorreu perda de massa. Analisando-se a curva de ATG, verifica-se que a amostra apresenta uma perda de massa total de 7,85%.

A curva de ATD apresenta um pico endotérmico em torno de 61 °C, associado, possivelmente, à liberação de água “líquida”. Observa-se um segundo pico endotérmico a 489 °C, devido à liberação e à eliminação das hidroxilas dos minerais argilosos presentes. Em temperaturas em torno de 570 °C, ocorre outro pico endotérmico, de muito baixa intensidade, que está associado à transformação

alotrópica do quartzo- α para o quartzo- β . E, por último, nota-se a presença de um pico exotérmico de baixa intensidade em 985 °C, que está relacionado à nucleação da mulita. As características da curva de ATD parecem indicar que a caulinita encontrada na amostra apresenta-se mal cristalizada (Campos, 1999).

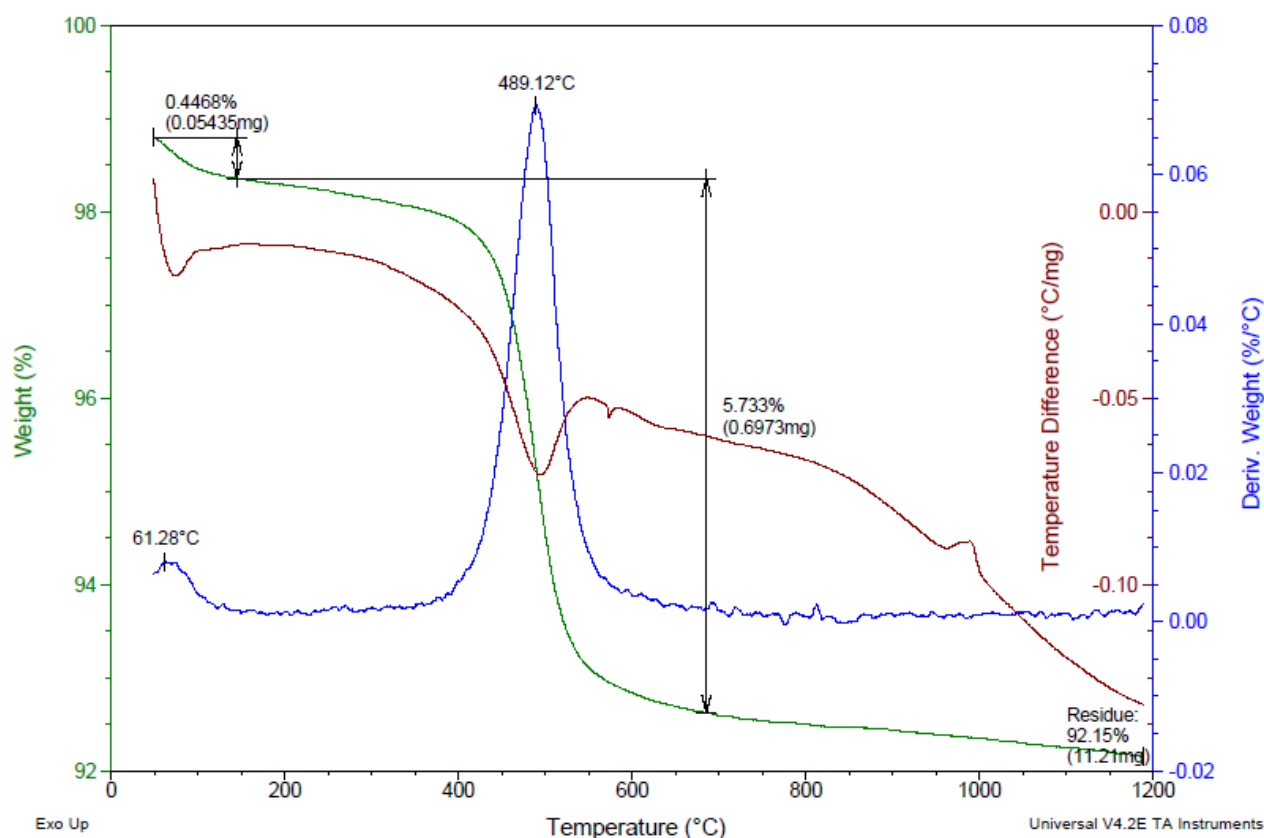


Figura 3: Ensaios térmicos simultâneos efetuados na amostra de caulim

Os resultados da análise granulométrica (Figura 4) da amostra indicam uma concentração de partículas com diâmetro: menor que 2 μm igual a 47,0%; entre 2 μm e 20 μm de 23,5%; e com diâmetro maior que 20 μm de 29,5 %. Esses resultados demonstram que a fração argila (<2 μm) é bastante significativa. De acordo com o diagrama de Winckler (Tabela II), a distribuição granulométrica da amostra é a adequada para a fabricação de produtos de qualidade com dificuldade de produção (Pracidelli, 1997).

Tabela 2: Composição granulométrica dos produtos de cerâmica vermelha de acordo com o diagrama de Winkler

Regiões	Composição		Granulométrica
Tipo de produtos	< 2 μm	2 a 20 μm	> 20 μm
Materiais de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
Telhas, capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	25 a 55

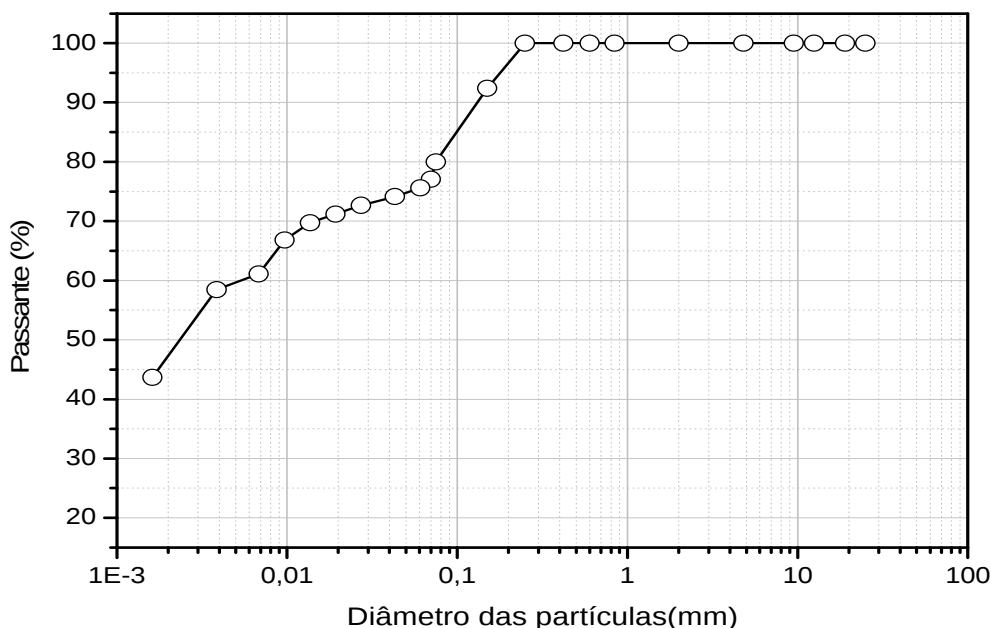


Figura 4: Distribuição granulométrica da amostra de caulim

4. CONCLUSÃO

Os resultados das análises da amostra de caulim do município de Quatro Irmãos, utilizando diferentes técnicas experimentais, permitem concluir que:

1. O argilomineral predominante na amostra é caulinita. A caulinita apresenta-se em forma desordenada e numa fração volumétrica acima de 70%. Observa-se, também, a presença de quartzo e hematita.

2. A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe sugere que a hematita é encontrada em estado nanoestruturado.

3. De acordo com o diagrama de Winckler, a distribuição de tamanho das partículas da amostra sugere que essa matéria-prima poderia ser aproveitada na produção de produtos de maior valor agregado.

5. REFERÊNCIAS

CAMPOS, L. A. F.; MACEDO, R. S. de; KIYOHARA, P. K.; FERREIRA, H. D. Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. *Cerâmica*, v. 45, n. 295, p.140-145, 1999.

CASTELEIN, O.; ALDON, L.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J. C.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. J. ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. *Eur. Ceram. Soc.* v. 22, p.1767-1773, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica industrial*, v. 6, n. 2, p. 28-39, mar./abr., 2001.

- PADUANI, C.; SAMUDIO PÉREZ, C. A.; ARDISSON, J. D. Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the southern region of Brazil. *Applied Clay Science*, v.42, p.559-562, 2009.
- PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica industrial*, v.2, n.1/2, p. 31-35, jan./abr., 1997.
- SINDICER/RS, *Relatório de pesquisa: diagnóstico da indústria de cerâmica vermelha no estado do RS*, Porto Alegre, 2008, 60. p.
- SOARES, J. M. D.; TOMAZETTI, R. R.; TAVARES, I. S.; PINHEIRO, R. B. Panorama sócio-econômico das indústrias de cerâmica vermelha da região central do Estado do Rio Grande do Sul. *Cerâmica industrial*, v. 9, n. 3, p. 39-46, maio/jun., 2004.
- WAGNER, F. E.; WAGNER, U. Mossbauer spectra of clay and ceramics. *Hyperfine Interactions*, v.154, p. 35-82, 2004.