

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS

Gilcelia Borges David

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Maurílio Fonseca Menezes

Orientador, Químico, M. Sc.

Nilza Maria Miranda de Oliveira

Co-orientadora; Química

RESUMO

Como parte do Programa de Garantia da Qualidade, o Departamento de Química Analítica - DQA, vem implantando vários métodos e técnicas sustentadas pela validação das mesmas em áreas específicas de interesse do CETEM.

Este estudo representa o início das pesquisas que estão sendo desenvolvidas pelo departamento

visando otimizar a caracterização química de argilas. O método implementado baseia-se naqueles recomendados pela A.S.T.M. e pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. As análises foram realizadas em materiais de referência certificados. São descritos os procedimentos empregados e os resultados preliminares obtidos

1. INTRODUÇÃO

O nome "argila" [1], é usado como termo petrográfico para designar uma rocha ou uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares, solos, etc. De uma maneira geral, o termo argila significa um material de textura terrosa e de baixa granulometria que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água.

Análises químicas de argilas mostraram que estas são constituídas essencialmente por sílica, alumínio e água, freqüentemente com pequenas quantidades de ferro e de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

O caulim é um minério de constituição semelhante às argilas, sendo por isso, considerado um tipo especial de argila. Define-se caulim como sendo uma rocha composta de um material argiloso, de baixo teor de ferro e de cor branca ou quase branca [1,2]. Os caulins são silicatos de alumínio hidratados cristalinos contendo outros metais como impurezas ou materiais adsorvidos. A caulinita, mineral que caracteriza os caulins, é um silicato hidratado de alumínio, expresso pela fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [3].

Os caulins são utilizados correntemente nas indústrias de cerâmica branca, papel, borracha e plástico, tintas, tecidos, inseticidas e pesticidas, abrasivos e outras de menor consumo, tais como: adesivos, produtos farmacêuticos e medicinais, alimentos, catalisadores, agentes descolorantes e clarificantes, cimento, fertilizantes, rebocos e argamassas, auxiliares de filtração, cosméticos, lápis coloridos, crayons, detergentes e esmaltes [2].

Considera-se que o vasto campo de aplicação industrial do caulim deve-se às suas características tecnológicas:

- ?? quimicamente inerte;
- ?? branco ou quase branco;
- ?? tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para aplicações de carga;
- ?? possui baixa condutividade térmica e elétrica;
- ?? é macio e pouco abrasivo;
- ?? é competitivo em preço, quando comparado com os materiais alternativos.

A rigidez nas especificações de um caulim depende do uso a que se destina. As indústrias de papel, por exemplo, requerem especificações rígidas quanto à granulometria, alvura e viscosidade. Para a indústria de cimento as especificações são menos rígidas, sendo que o principal é a sua composição química. A gama de aplicações caracteriza a sua importância mundial. O CETEM atualmente possui um programa dedicado ao desenvolvimento de alguns processos utilizados no beneficiamento e alvura. O controle analítico desses processos é realizado pelo DQA. Portanto, a caracterização química com resultados analíticos confiáveis é essencial para assegurar a maior eficiência do processo e garantir a qualidade do produto.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é validar o método implementado pelo Departamento de Química Analítica para determinação de argilas e caulim a ser utilizado em análises internas de projetos de interesse do CETEM e também em análises externas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O método para caracterização de argilas desenvolvido pelo DQA visa otimizar as determinações de sílica e alumínio, de perda ao fogo e das impurezas contidas nestes materiais, considerando-se como fatores principais, o custo e o tempo gasto em tais determinações.

Princípios dos métodos:

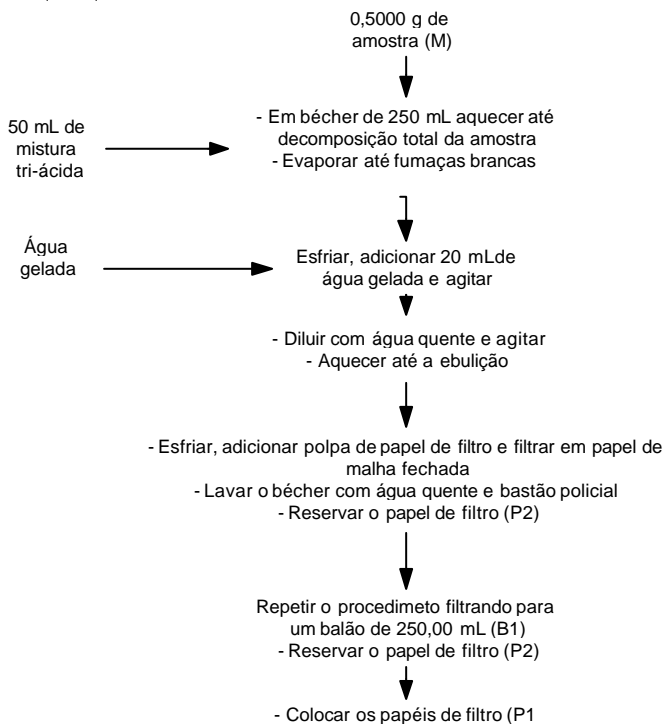
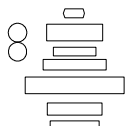
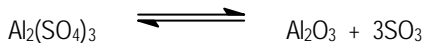
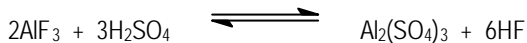
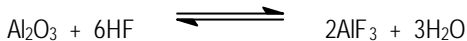
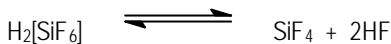
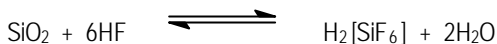
O método de determinação de sílica e alumínio (ou óxido de alumínio) em níveis de 1,0 a 40 % , consiste em uma solubilização triácida. Foi preparada uma solução contendo 185 mL de HCl concentrado, 370 mL de H₂SO₄ (1+1) e 75 mL de HNO₃ concentrado em 1000mL de água destilada. O tempo de digestão da amostra foi de 5 horas à 105°C.

Sílica :

A determinação da sílica, pelo método gravimétrico, constitui-se em determinar a diferença entre os pesos dos resíduos, resultantes da abertura triácida e após o ataque com HF.

Após a solubilização da amostra com a abertura triácida, o resíduo contendo sílica, foi separado através de filtração, calcinado e levado a peso constante. O filtrado foi reservado para a análise de alumínio. Em seguida, a sílica foi solubilizada com HF, à quente, e eliminada por aquecimento, como tetrafluoreto de silício. O resíduo foi filtrado, calcinado, levado a peso constante e reservado para a determinação de alumínio. A Figura 1 apresenta o fluxograma da determinação de sílica.

Reações envolvidas na abertura tri-ácida



Alumínio (Al_2O_3)

Após a filtração da sílica, o filtrado contendo a solução de sulfato de alumínio foi reservado. Geralmente, o resíduo calcinado não é de dióxido de silício puro, ele contém pequenas quantidades de óxido de ferro, titânio, alumínio, etc. O resíduo de impurezas restante no cadinho de platina da determinação de sílica é fundido com metaborato de lítio ($\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Após a solubilização com ácido sulfúrico, a solução é adicionada ao filtrado de sulfato de alumínio reservado anteriormente após a filtração, para que o alumínio ou óxido de alumínio seja analisado por titulação potenciométrica [4].

Os óxidos (Fe, aO, MgO, Na₂O e K₂O) são determinados a partir dos respectivos s analisados por Espectrometria de Absorção Atômica.[7]; TiO₂ e P₂O₅ podem ser analisados por Espectrofotometria de UV/Vis. ou ICP. As etapas do processo de abertura de alumínio são descritas na Figura 2.

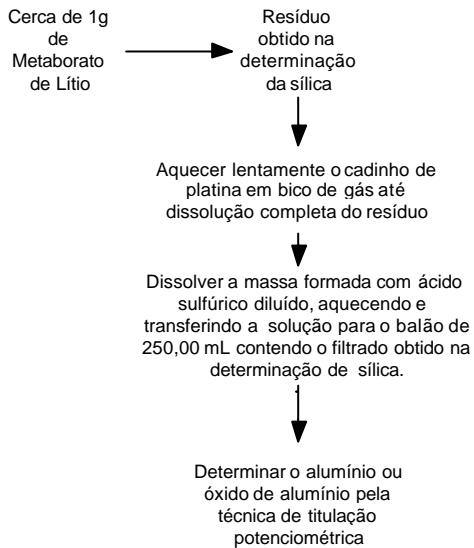
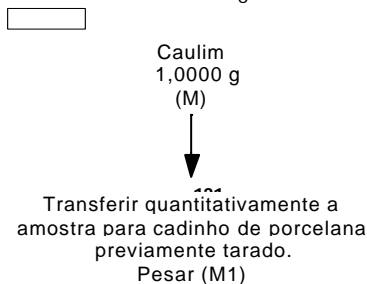


Figura 2: Determinação do Alumínio

Análise de Perda ao Fogo

A perda ao fogo é determinada através da perda de massa da amostra resultante da calcinação em forno mufla, sob rígido controle de temperatura e tempo. A análise é feita calcinando-se a amostra a 1100°C até peso constante conforme descreve a Figura 3.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra certificada utilizada nos testes para a validação do método de caracterização de argilas foi o IPT-28 (Argila Pará). Os resultados estão demonstrados na Tabela 1 e cálculos estatísticos[9] foram realizados para analisá-los.

Abreviaturas utilizadas:

V_c ? Valor certificado.

n ? número de determinações

\bar{x} ? média aritmética ? desvio padrão
 C.V. = $S/X \cdot 100$? coeficiente de variação
 $[X - V_c]$? Erro absoluto
 $[X - V_c] \cdot 100 / V_c$? Erro relativo
 e.a. ? em andamento

Tabela 1 - Resultados obtidos - Padrão IPT28 (Argila Pará)

Comp.	V _c (%)	n	X (%)	S	C.V. (%)	[\bar{x} - V _c]
SiO ₂	45,10	5	44,74	0,068	0,15	0,36
Al ₂ O ₃	37,60	7	37,38	1,684	4,50	0,21
P.F.	13,90	5	14,10	0,070	0,50	0,20
Fe ₂ O ₃	0,83	7	0,558	0,008	1,52	0,27
TiO ₂	2,04	e.a	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,15	e.a	-	-	-	-
CaO	0,09	e.a	-	-	-	-
MgO	0,04	e.a	-	-	-	-
Na ₂ O	0,02	7	0,048	0,015	32,09	0,03
K ₂ O	0,03	7	0,074	0,005	7,19	0,04

Os resultados obtidos para a determinação de sílica, óxido de alumínio perda ao fogo e óxido de ferro apresentaram exatidão satisfatória de acordo com os cálculos estatísticos realizados. Dependendo do nível de precisão exigido na análise, torna-se necessária a reavaliação da determinação de óxido de alumínio para se obter uma maior precisão do método.

Quanto às determinações dos óxidos de sódio e potássio, os resultados preliminares obtidos não apresentaram boa exatidão nem precisão, portanto, estão sendo estudadas técnicas alternativas para sua determinação. Para as análises dos teores de óxido de titânio, fósforo, cálcio e magnésio, os estudos estão sendo iniciados.

5. CONCLUSÕES

No momento, pode-se utilizar o método testado para a determinação de sílica, óxido de ferro e perda ao fogo sem nenhum teste complementar. A determinação do óxido de alumínio pode ser feita se a análise não exigir alta precisão. Para as outras análises serão necessárias implementações das metodologias recomendadas pela A.S.T.M.

4. AGRADECIMENTOS:

Ao CETEM / CNPq e a toda equipe técnica do Departamento de Química Analítica

5. BIBLIOGRAFIA

1. Luz, A . B.; Damasceno, E.C.; Caulim: um mineral industrial importante; Série Tecnologia Mineral; nº 65; CETEM/ CNPq; 1993.
2. Santos, P. S. e Santos, H. L. S.; Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil; Cerâmica; Jan-Jun 1959.
3. Branco, P.; Dicionário de Mineralogia; Companhia de Pesquisas em recursos minerais; 1978.
4. Método Analítico para Determinação Potenciométrica de Alumínio; DQA/ CETEM / CNPq; 1998.
5. Método Analítico para Abertura de sílica e determinação gravimétrica e abertura de alumínio com mistura tri-ácida; DQA / CETEM / CNPq; 1998.
6. Santos, P. S.; Tecnologia de Argilas; Editora Edgard Blücher; 1972..
7. Métodos Analíticos de Determinação de Metais por EAA - chama; DQA / CETEM / CNPq ; 1998.

8. Souza, D.D.D.; Bugajer; Características Físicas, Químicas e Mineralógicas de Caulins usados como Carga nas indústrias de papel; IX Congresso Nacional de Cerâmica; Brasília; 1987; Anais pág. 750-774
9. Skoog D.A, West D.M., Holler F.J., "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, sixth edition, USA, 1992.