

# 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 descorantes 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:***

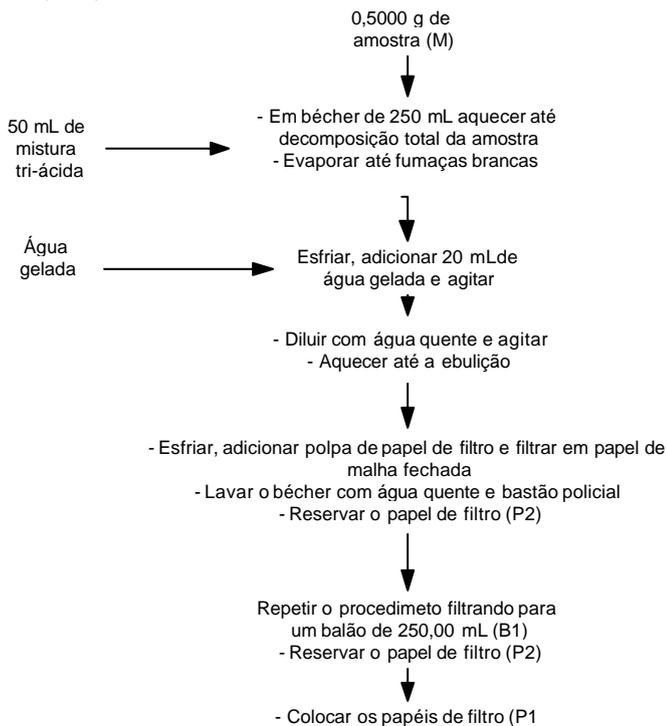
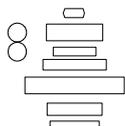
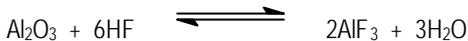
O método de determinação de sílica e alumínio (ou óxido de alumínio) em níveis de 1,0 a 40 % , consiste em uma solubilização triácida. Foi preparada uma solução contendo 185 mL de HCl concentrado, 370 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) e 75 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em 1000mL de água destilada. 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.

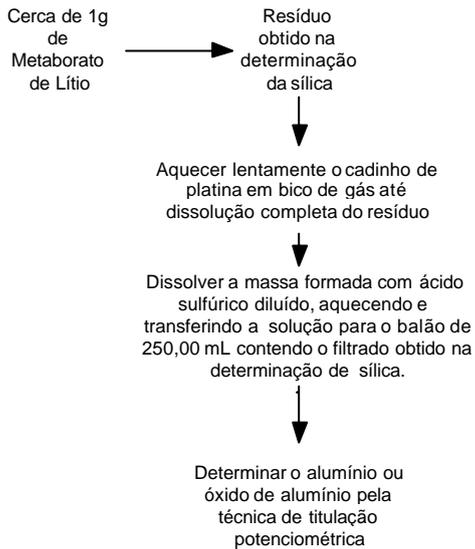
*Reações envolvidas na abertura tri-ácida*



### **Alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

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 (LiBO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>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].

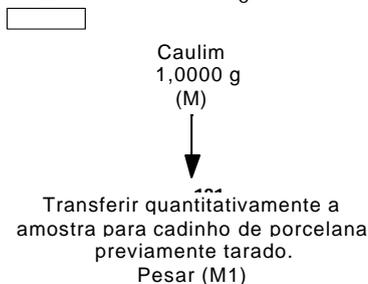
Os óxidos (Fe, aO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) são determinados a partir dos respectivos s analisados por Espectrometria de Absorção Atômica.[7]; TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser analisados por Espectrofotometria de UV/Vis. ou ICP. As etapas do processo de abertura de 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 <sub>c</sub> (%)	n	X (%)	S	C.V. (%)	[ $\bar{x}$ - V <sub>c</sub> ]
SiO <sub>2</sub>	45,10	5	44,74	0,068	0,15	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	7	0,558	0,008	1,52	0,27
TiO <sub>2</sub>	2,04	e.a	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	e.a	-	-	-	-
CaO	0,09	e.a	-	-	-	-
MgO	0,04	e.a	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,02	7	0,048	0,015	32,09	0,03
K <sub>2</sub> 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.