

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO
CAPIM, PARÁ**

IULIAN DUMITRU CHERATA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Norberto Dani

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marcia Elisa Boscato Gomes – Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. André Sampaio Mexias - Instituto de Geociências, Universidade
Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Maria José Mesquita – Instituto de Geociências, Universidade
Estadual de Campinas.

**Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Mestre em Geociências.**

Porto Alegre – 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Cherata, Iulian Dumitru

Caracterização da caulinita da região do Rio Capim, Pará . / Iulian Dumitru Cherata. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.
[57 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): Norberto Dani

1. Caulinita 2. Caulim 3. Rio Capim 4. DRX, FTIR I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sibila Francine Tengaten Binotto

CRB 10/1743

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

Agradecimentos (acknowledgements)

I would like to thank my supervisor prof. Norberto Dani, for his patience and help throughout my work on the Master project.

I thank prof. Andre Mexias for his great help during my whole stay in Brazil.

I thank prof. Romulo Angélica, prof. João Batista Marimon da Cunha and prof. Alice Osorio for their kind help with the analysis in this project.

I thank my colleagues who helped me with my work: Ana-Paula, Kelly, Edgar, Gabriel and Ítalo.

I thank my IMACS course mates: Nabilla, Liva, Volga, Arslan, Benoit, Fabien, Carlos, Hocine, Jamal, Louis-Marie, Soliu, Tauhid, Wuhib, Yaregal -you've been great in all these 2 years that unfortunately went away very fast.

The IMACS program has been one of the best experiences in my life. I thank all the professors, colleagues and friends I had in France, Greece and Brazil, you've all made me a better person.

Finally, but most importantly, I thank my family for their love and great support during these two years.

Resumo

Na região do Rio Capim (estado do Pará) localiza-se um dos mais importantes depósitos de caulim do Brasil e também uma das maiores reservas de caulim do mundo. Os depósitos evoluíram a partir da unidade sedimentar Formação Ipixuna de idade Cretácea que possui um horizonte de caulim com aproximadamente 15 metros de espessura. Este horizonte encobre um arenito caulínítico, sendo encoberto por arenitos argilosos contendo lentes enriquecidas em ferro. A parte minerada do depósito (caulim macio) possui em média 6,5 metros de espessura, tendo na parte superior aproximadamente 10 metros de um material não utilizado denominado de caulim duro. A elevada qualidade do caulim com um alto índice de alvura (90 ISO) faz com que o seu uso seja voltado principalmente para a indústria do papel. Neste estudo o objetivo fazer uma caracterização estrutural da caulinita, com um interesse especial na comparação entre os principais tipos de caulins do Rio Capim (o tipo macio, utilizado pela indústria e o endurecido ou duro, que não atinge os critérios de qualidade exigidos para a indústria de cobertura do papel). Na caracterização do mineral inclui a morfologia e o tamanho dos cristais, grau de desordem estrutural e defeitos cristalinos em relação ao posicionamento da amostra no perfil estudado e a substituição de Al no nível octaédrico. Óxidos e hidróxidos de ferro e titânio (hematita, goethita e anatásio) estão presentes em quantidades variadas neste tipo de depósito laterítico, sendo que a caracterização mineral é feita baseando-se principalmente em técnicas espectroscópicas e de difratometria de raios-X. As amostras foram analisadas empregando-se a difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise química por EDS, espectroscopia do infravermelho (NIR e MIR), Mössbauer e Raman. O estudo mostrou dois tipos diferentes de cristais de caulinita. Uma caulinita bem ordenada e característica do caulim macio, e outra encontrada no caulim duro e que possui elevado grau de defeitos estruturais. O tamanho e o ordenamento dos cristais diminui em direção ao topo do perfil laterítico. A gênese do caulim duro esta provavelmente conectada com a formação de solo, dissolução e neoformação de caulinitas formadas em eventos anteriores. Foram analisados os cristais de caulinita em diferentes frações granulométricas e os resultados mostram que independentemente do tamanho, possuem um elevado grau de ordenamento. A modelização dos espectros de FTIR e Raman reforçou aspectos de desordem estrutural nos cristais de caulinita. Esta mesma técnica de modelamento tornou possível a identificação ao FTIR da banda a 3686 cm^{-1} , frequentemente observada somente nos espectros de Raman. Estas técnicas associadas com a espectroscopia Mössbauer permitiram descrever com melhor precisão a substituição octaédrica do Al^{3+} pelo

Fe³⁺ na caulinta. Além dos contaminantes do grupo dos óxidos e hidróxidos de ferro foram identificados nas amostras o anatasio e fosfatos do grupo da crandalita.

Abstract

In the Capim region (Pará state) lie the most important kaolin deposits in Brazil, which are some of the largest reserves of kaolin in the world. The Cretaceous age deposits of the Ipixuna formation contain ~15m thick layers of kaolin that cover kaolinitic sandstones, and are overlain by clayey sandstone with lenses rich in iron. The main ore ('soft kaolin') averages 6.5 meters in thickness, having in the upper part ~10m of 'hard kaolin'. The high quality mineral ore, with a high whiteness index (90 ISO) is used mainly in the paper industry. The main focus of the project was the structural characterization of the kaolinite, with an interest in the comparison between the two main types of kaolins (the 'soft' type, used in the industry and the 'hard/flint', which doesn't meet the criteria for use in paper coating). The mineral characterization included the morphology and grain size, structural disorder and crystal defects in relation to the sample position in the studied profile, substitutions of the Al in the octahedral. Iron and titanium oxides (goethite, hematite and anatase) are present in various amounts in this type of lateritic deposits, a mineral characterization and description was made based on the spectroscopic and XRD data. The samples were analyzed by: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, chemical analysis by EDS, infrared, Mössbauer and Raman spectroscopy. Two different types of kaolinite crystals could be identified. One is well ordered and is characteristic to the 'soft' part, the other shows a high degree of structural defects and is encountered in the 'flint' part. The size and ordering of the crystals decrease from the bottom to the top of the lateritic profile. The genesis of the 'flint' is probably connected to soil formation, dissolution and neoformation of older kaolinites. The different size fractions crystals in the 'soft' are well ordered. The fitting of the IR and Raman spectra showed features of possible structure disorder in both well and poorly ordered crystals. By fitting we were able to identify the 3686 cm^{-1} band mostly seen in the Raman spectra also in the IR data. The substitution of Fe^{3+} in the kaolinite could be proved by Mössbauer and IR/Raman analysis. Along with the iron oxides, we identified in the samples the presence of anatase and of a phosphate from the crandallite group.

Índice dos assuntos

| | |
|---|------|
| Agradecimentos (acknowledgements) | ii |
| Resumo | iii |
| Abstract | v |
| Índice dos assuntos | vi |
| Índice de Figuras | viii |
| Índice de Tabelas | xi |
| Chapter I - Introdução | 1 |
| 1.1 - Caulim e caulinita | 1 |
| Chapter II - Generalidades | 5 |
| 2.1 - Localização da área de estudo | 5 |
| 2.2 - Mineração e processamento | 6 |
| 2.2 - Gênese e geologia do depósito | 8 |
| 2.3 - A caracterização do perfil de caulim | 10 |
| Capítulo 3 - Materiais e métodos | 13 |
| 3.1 - Amostras | 13 |
| 3.2. – Difractometria de Raios-X (DRX) | 13 |
| 3.3 - Análise por Infravermelho (FTIR) | 13 |
| 3.4. - MEV | 14 |
| 3.5 - Análise Raman | 14 |
| 3.6. - Análise Mössbauer | 14 |
| Capítulo 4 - Resultados | 15 |
| 4.1 – Análises por Difração de raios X | 15 |
| 4.2 – Análises ao MEV | 21 |
| 4.3 – Análises por Espectroscopia do Infravermelho (FTIR) | 23 |
| 4.4 - Análises Raman | 30 |
| 4.5 - Análise Mössbauer | 34 |

| | |
|--|----|
| Capítulo 5 - Discussões e conclusões | 37 |
| Bibliografia | 43 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Fig. 1 - Arranjo estrutural de uma célula unitária de caulinita e disposição dos eixos cristalográficos do filossilicato. | 2 |
| Fig. 2 - Sequencia de empilhamento dos minerais do grupo da caulinita. Quadrados brancos representam sítios octaédricos, círculos pretos são sítios octaédricos ocupados. (Christidis 2011). | 2 |
| Fig. 3 - O índice de Hincley e sua fórmula $H.I.=(B+C)/A$ (Plançon et al., 1988). | 3 |
| Fig. 4 - Imagens do GoogleEarth® que mostram a localização dos dois maiores empreendimentos mineiros de extração do caulim na região do Rio Capim, Mina RCC (Rio Capim Caulim) e PPSA (Pará Pigmentos S. A.) ambos pertencentes a empresa Imerys. | 5 |
| Fig. 5 - Blocos de extração do caulim na mina PPSA. | 6 |
| Fig. 6 - Esquema mostrando a complexidade e os principais processos desde a extração do caulim até a obtenção do produto final para exportação. (Murray et al. 2007) | 7 |
| Fig. 7 - Etapas para a formação dos depósitos de caulim do Rio Capim. (Modificado de Costa et al., 2009). | 9 |
| Fig. 8 - a) Perfil típico mostrando a sequencia de fácies com o número das amostras utilizadas neste estudo localizadas ao longo das fácies do perfil (modificado de Sousa et al.,2007). b) Vista geral do perfil amostrado na mina PPSA. | 11 |
| Fig. 9 - Segmentos do perfil de caulim duro contendo enriquecimento de minerais de ferro (goethita e hematita). | 12 |
| Fig. 10 – Difratoograma representativo das amostras que constituem o perfil de caulim do Rio Capim (amostra 4) contendo 96% de caulinita (estimativa da composição mineral obtido a partir de Götze et al., 2004). | 15 |
| Fig. 11 Difratoogramas envolvendo as amostras do perfil no modo total pulverizada. Sequencia ordenada da base para o topo do perfil. | 16 |
| Fig. 12a e 12b Partes selecionadas dos difratogramas mostrando o comportamento diferenciado das amostras. | 17 |
| Fig. 13 – Comportamento das linhas de difração 001 e 002 da caulinita observada nas 9 amostras do perfil e medidas no difratograma no modo orientado (as amostras estão orientadas da esquerda para a direita a partir do fácies Caolim Arenoso até a Formação Barreiras). | 17 |
| Fig. 14 – Difratoograma de raios-X de diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11. | 19 |

| | |
|--|----|
| Fig. 15 – Difratoograma da fração granulométrica de 0.5-1 μ m da amostra (difratograma com traço preto inferior) e difratograma da amostra após aquecimento a 550° C (difratograma com traço azul superior). Cr-crandalita, A-anatásio | 20 |
| Fig. 16 - Difratoogramas das amostras que compõem o perfil da Fig.9..... | 20 |
| Fig. 17 – Imagens ao microscópio eletrônico de varredura (SEM) do caulim da fácies caulim macio (a, b) e da fácies caulim duro (c)..... | 21 |
| Fig. 18 - a) Grão detrítico de quartzo, b) lamelas de mica (provável muscovita), c) cristais desenvolvidos de hematita, d) cristais de goethita crescendo em plano. | 22 |
| Fig. 19 – Espectros do infravermelho na região de deformação do OH da caulinita em amostras representativas do perfil, a partir da parte inferior (amostra RA01) até o topo (amostra RA09)..... | 23 |
| Fig. 20 – Espectro de FTIR na região com comprimento de onda entre 400-1200 cm ⁻¹ do perfil de caulim estudado. | 24 |
| Fig. 21 - Espectros de FTIR de diferentes frações granulométricas da amostra RCCAT 11 proveniente da fácies caulim macio. Dados coletados em resoluções diferentes, sendo 4 cm ⁻¹ (linha espessa), e 1 cm ⁻¹ de resolução (linha fina e com a mesma cor para cada fração granulométrica). | 25 |
| Fig. 22 – Simulação e deconvolução matemática da curva de FTIR da fração granulométrica com dimensão de partícula de 2-5 μ m. Resolução do espectro FTIR de 1 cm ⁻¹ | 26 |
| Fig. 23 – Espectros de reflexão do infravermelho próximo (NIR) em diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11 (caulim macio)..... | 28 |
| Fig. 24 – Espectro de FTIR da caulinita (topo) e das frações maior que 2 μ m e menor que 2 μ m após a dissolução da caulinita pelo método do NaOH 5molar e concentração da hematita. | 29 |
| Fig. 25 – Espectros Raman e respectivos espectros ajustados. a) Espectro Raman da amostra de caulim macio (RA04), b) Espectro Raman da amostra de caulim duro (RA06)..... | 31 |
| Fig. 26 - Espectro Raman de hematita extraída do perfil de caulim estudado (amostra RA05). | 32 |
| Fig. 27 - Espectro Raman de goethita extraída do perfil de caulim estudado (amostra RA07). | 32 |
| Fig. 28 - Espectro Raman de quartzo extraído do perfil de caulim estudado (amostra PPSA05)..... | 33 |
| Fig. 29 - Espectro Raman de anatásio extraído do perfil de caulim estudado (amostra orientada RA03)..... | 33 |

| | |
|--|----|
| Fig. 30 – Espectros Mössbauer das amostras de caulim ‘Paralux’(esquerda) e ‘bruta’ (direita) e respectivas curvas de ajustamento utilizadas para a interpretação dos resultados..... | 34 |
| Fig. 31 - Espectros Mössbauer das amostras de caulim RA05 e RA06..... | 35 |
| Fig. 32 - Espectros Mössbauer das amostras de caulim a)PPSA01, b)PPSA02, c)PPSA03 (oriundas do perfil da Fig.9). | 35 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Índice de Hincley (H.I.) e parâmetro L (equação de Scherrer) de amostras representativas do perfil..... | 18 |
| Tabela 2 – Índice de Hincley e parâmetro L obtido a partir de diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11..... | 18 |
| Tabela 3 – Índice de Hincley e da razão entre as bandas 7062/7159 cm ⁻¹ em diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11. | 27 |

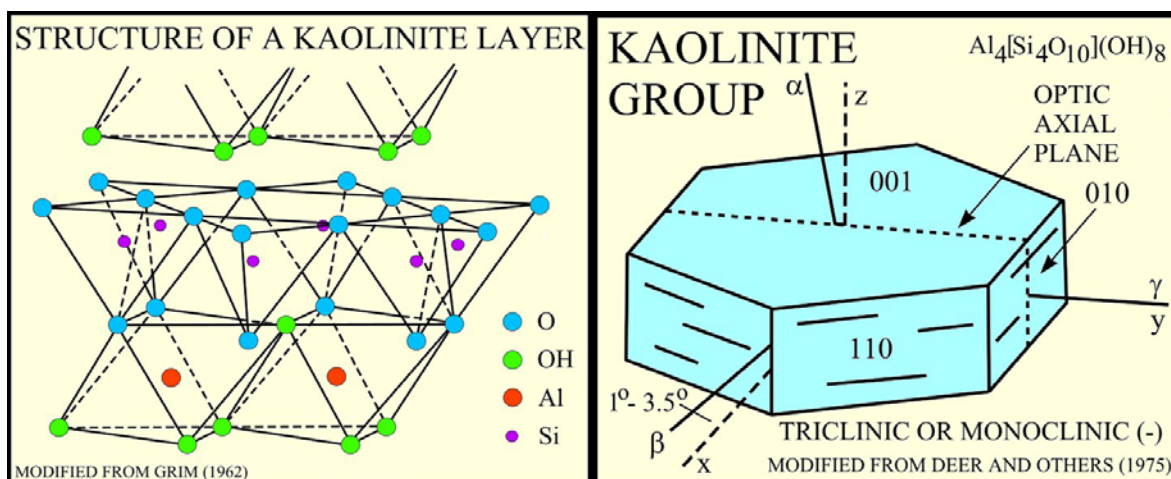
Chapter I - Introdução

1.1 - Caulim e caulinita

O caulim pode ser definido como uma rocha constituída principalmente por argilas do grupo das caulinitas (caulinita, haloisita, dickita, nacrita). Naturalmente branco ou atingindo esta coloração após processos de beneficiamento, o caulim e seu principal constituinte, a caulinita, faz parte do grupo das rochas e minerais industriais com grande importância em aplicações tecnológicas, destacando-se no seu uso pela indústria cerâmica, do papel, da borracha, dos plásticos e de tintas (Murray, 1976).

Geneticamente, caulins podem ser subdivididos em dois tipos. Caulins primários formados por processos intempéricos (caulins residuais) ou por atividade hidrotermal (caulins hidrotermais). Outro grupo são os caulins secundários formados em depósitos sedimentares formados a partir da erosão, transporte e sedimentação de material caulinizado do primeiro grupo, podendo ser de origem primária (formado anteriormente a deposição) ou autigênicos (formados após a deposição dos sedimentos).

O termo caulim é utilizado tanto para a rocha quanto para o grupo que compreende os minerais caulinita, dickita, nacrita e haloisita. São minerais do grupo dos filossilicatos dioctaédricos do tipo 1:1 com uma alternância de folhas contínuas nas direções *a-b*, formadas por tetraedros de silício alternados com octaedros de alumínio e empilhados na direção *c*. Sua fórmula estrutural geral é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ que resulta numa composição química teórica uniforme em porcentagem em peso (wt%) de 46,54% de SiO_2 , 39,50% Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . São minerais que não possuem cargas residuais, sendo que a existência de cargas negativas normalmente é atribuída a presença de impurezas (grãos finos de mica ou de esmectita).



<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/kaogr.htm>

Fig. 1 - Arranjo estrutural de uma célula unitária de caulinita e disposição dos eixos cristalográficos do filossilicato.

A caulinita cristaliza no sistema triclínico formando cristais pseudo-hexagonais (Fig.1), As dimensões da célula unitária são $a=5,15\text{\AA}$ e $b=8,95\text{\AA}$, e $c=7,15\text{\AA}$. O empilhamento das folhas na caulinita possui um padrão 1M e sem deslocamento ao longo da intercâmara $X \approx a/3$. Os outros polítipos de caulim (dickita e nacrita) têm empilhamento diferente das folhas: na dickita há a alternância do espaço de ocupação de B e C, que conduz a um padrão 2M, na nacrita as camadas são rotacionadas 180° e as células unitárias são deslocadas ao longo do eixo b por $b/3$ (Figura 2) (Christidis de 2011, citando Moore e Reynolds, 1997).

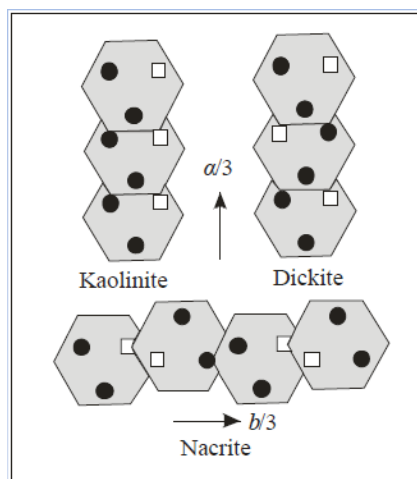


Fig. 2 - Sequencia de empilhamento dos minerais do grupo da caulinita. Quadrados brancos representam sítios octaédricos, círculos pretos são sítios octaédricos ocupados. (Christidis 2011).

Considerava-se que a caulinita não possuía substituições isomórficas, porém observa-se a possibilidade de uma pequena participação do Fe^{3+} especialmente naquelas formadas em condições de intemperismo ou em solos lateríticos. A substituição octaédrica de Fe^{3+} é detectada utilizando técnicas espectroscópicas (por infravermelho (FTIR), Mössbauer, ressonância magnética (EPR)). Alguns autores consideram esta substituição (geralmente até 1%) ser a causa de defeitos estruturais nos cristais (ver Meunier (2005) e referências aí contidas). Usando EPR, Balanet al., (2007) mostra que, em alguns solos da Amazônia, esta substituição não estaria relacionada com a presença de defeitos estruturais. A desordem nas caulinitas é causada por defeitos de empilhamento, e por vezes os defeitos podem ter configurações locais que são semelhantes àquelas observadas nas outras espécies do grupo da caulinita. Nos espectros de infravermelho da caulinita a absorção devido ao estiramento mostra uma estrutura semelhante a dickita (*dickite like*) ou a nacrita (*nacrite like*) devido a presença dos defeitos.

Em aplicações industriais é importante ter o conhecimento das variações estruturais do mineral de modo a determinar se ele é adequado para o uso; no caso da caulinita devem ser avaliadas adicionalmente as propriedades de plasticidade, brilho e viscosidade.

Existem métodos para estimar a quantidade de defeitos estruturais, a maioria deles usando os padrões de DRX. Entre estes "índices de cristalinidade", o Índice Hincley é possivelmente o mais conhecido (Fig.3). As técnicas baseadas em DRX geralmente usam as reflexões entre $20-23^\circ 2\theta$ (a sequência $02l$ e $11l$ é sensível a deslocamentos $b/3$ entre camadas) e entre $35-40^\circ 2\theta$ (a sequência de $13l$ e $20l$ é afetada por deslocamentos aleatórios). Os índices mais importantes são discutidos por Aparicio e Galán (1999), que examinaram sua aplicabilidade.

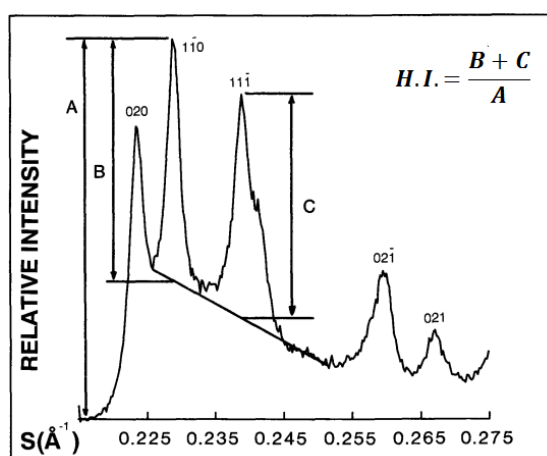


Fig. 3 - O índice de Hincley e sua fórmula $H.I. = (B+C)/A$ (Plançon et al., 1988).

A estimativa sobre o nível de ordenamento em caulinitas pode ser feita observando a banda de estiramento OH na região do infravermelho médio (MIR). Cristais bem ordenados possuem 4 bandas, enquanto os fracamente ordenados têm apenas 3 bandas com posições ligeiramente diferentes e alargadas.

Argilas são geralmente formadas por cristais pequenos sendo comum apresentarem imperfeições/defeitos de empilhamento. Uma maneira de estimar os tamanhos de domínio das partículas é através da equação de Scherrer. A equação de Scherrer, em difração de raios-X e cristalografia é uma fórmula que relaciona o tamanho das partículas num sólido com a largura do pico (largura de pico medida por sua FWHM):

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

L = dimensão média dos cristalitos em (Å)

K = constante (normalmente assumido como sendo 1, podendo ser alterada para valores ligeiramente mais baixos para atenuar o arraste instrumental)

β = FWHM do pico em radianos de 2θ (ou seja, medido em 2θ e multiplicado por π/180).

Kogure et al. (2010) estudou as caulinitas bem ordenadas do Rio Capim por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). As imagens em alta resolução de TEM indicam que os defeitos de empilhamento são diversificados e variáveis entre os grãos. O mais comum é causado por desordem de alternância de t1 (~-a/3) e t2 (-a/3+b/3) no deslocamento das camadas. Menos comuns foram os defeitos de empilhamento com o deslocamento dos locais de vacância octaédricos e/ou rotação n60 das folhas, que formam domínios semelhantes a dickita.

Chapter II - Generalidades

2.1 - Localização da área de estudo

O caulim da bacia do Rio Capim esta entre os maiores depósitos do mundo. Localizado na parte sudeste da Amazônia e a sudeste da cidade de Belém, no estado do Pará, Brasil, foram descobertos na década de 70 junto a uma densa floresta tropical de difícil acesso. Com o desenvolvimento da prospecção e exploração foram criadas estradas de acesso e a primeira produção teve início em 1992. As reservas totais estimadas de caulim são de aproximadamente 1 bilhão de toneladas (Murray et al, 2007).



Fig. 4 - Imagens do GoogleEarth® que mostram a localização dos dois maiores empreendimentos mineiros de extração do caulim na região do Rio Capim, Mina RCC (Rio Capim Caulim) e PPSA (Pará Pigmentos S. A.) ambos pertencentes a empresa Imerys.

A localização das duas minas de exploração de propriedade do Grupo Imerys são apresentadas na Fig. 4. As duas minas, RCC (Rio Capim Caulim) e PPSA (Pará Pigmentos S.A., Fig. 5) podem produzir mais de 2 milhões de toneladas de caulim beneficiado por ano, tornando-se a maior produção do mundo. Da mina RCC, a matéria-prima é transportada por 158 quilômetros através de um mineroduto e beneficiada na área portuária de Barcarena.

Diferentemente, o material da mina PPSA é beneficiado no próprio local da extração, onde foi montada uma usina de beneficiamento cujo produto é transferido para o porto de Barcarena através de tubo de 180 km de distância (informações retiradas www.imerysdopara.com.br).



Fig. 5 - Blocos de extração do caulim na mina PPSA.

2.2 - Mineração e processamento

O caulim é um material natural composto essencialmente por caulinita que é um mineral industrial dos mais importantes em termos de uso e valor (Murray, 1976). A qualidade do caulim do Rio Capim é excepcional e desta forma é utilizado numa das aplicações mais nobres que é na indústria de revestimento de papel.

Os caulins precisam ser beneficiados a fim de melhorar as suas propriedades ópticas e físicas (por exemplo, a brancura, o brilho, o tamanho das partículas, a viscosidade). O processo de produção e beneficiamento é complexo e foi descrito por Murray et al. (2007) sendo apresentado esquematicamente na Fig. 6. Após a extração, o caulim é misturado com água e produtos químicos de dispersão, a fim de remover a maior parte do quartzo por hidrociclones.

Em seguida, a suspensão é centrifugada para separar o material na fração grossa na fração fina. A fração grossa (maior que 2 μm) é delaminada em plaquetas, sendo este o produto usado para revestimento do papel. Ambas as frações passam através de um separador magnético criogênico a fim de remover a maior parte dos contaminantes como a hematita, anatásio e goethita. Noutra etapa é adicionado ácido sulfúrico para separar as partículas e dissolver os contaminantes mais solúveis, especialmente compostos de ferro. Após, hidrossulfito de sódio é adicionado para eliminar os minerais de ferro: Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} , formando sulfato de ferro solúvel. A pasta é finalmente desidratada utilizando grandes filtros rotativos de vácuo, e o bolo de filtração é bombeado através de um mineroduto para o porto de Barcarena. Lá, o material é seco até atingir teores de umidade mínimos, sendo este o produto final exportado diretamente pelo porto.

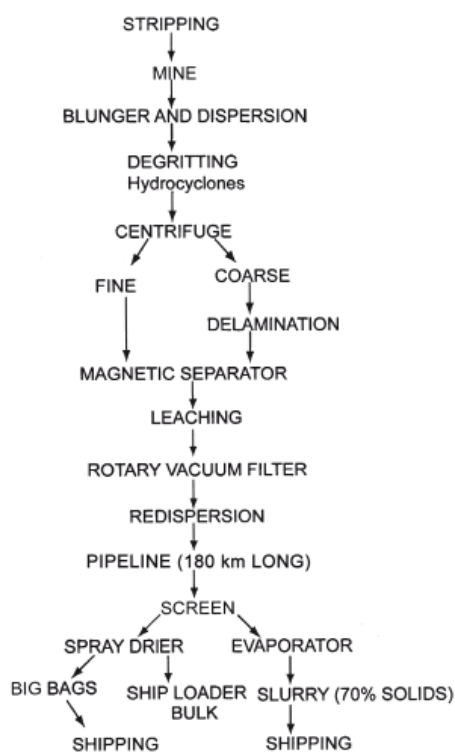


Fig. 6 - Esquema mostrando a complexidade e os principais processos desde a extração do caulim até a obtenção do produto final para exportação. (Murray et al. 2007)

2.2 - Gênese e geologia do depósito

Muitos estudos foram dedicados à gênese e geologia do distrito de caulim e de bauxita da região Paragominas-Capim (além do caulim, na região localiza-se uma das principais minas de bauxita do Brasil). Vários pontos ainda são controvertidos e não existe entre os estudiosos um consenso sobre todos os aspectos envolvidos na gênese do caulim do Rio Capim.

As exposições de caulim encontradas na área do Rio Capim estão incluídas na Formação Ipixuna do Cretáceo Superior/Terciário Inferior, que é seguido pela Formação Barreiras do Mioceno e pós-Barreiras do recente/Quaternário (Santos Jr. e Rossetti, 2008).

Uma das tentativas mais abrangentes para descrever a evolução geológica da região foi feita por Costa *et. al.* (2009), resumidamente aqui apresentado e esquematicamente colocado na figura 7. Considera-se que a sedimentação na bacia do Rio Capim tenha se iniciado durante o final do Cretáceo e estaria relacionada com um ambiente marinho transicional, fluvial à estuarino médio. A origem dos sedimentos foi principalmente as rochas do embasamento granítico localizadas a norte e a nordeste da região. Durante o Cretáceo até o Terciário inferior o clima na Amazônia era do tipo tropical úmido favorecendo a geração generalizada de perfis de laterita sendo que na área do Rio Capim os sedimentos arcossianos da Formação Ipixuna, especialmente os minerais mais lábeis como os feldspatos e micas foram alterados e deram origem a uma laterita caulínica. Durante o Oligoceno o clima tornou-se semi-árido e a parte superior da sequência foi erodida e truncada, desaparecendo a porção superior do perfil laterítico e expondo o saprólito inferior formado por caulinita. No Mioceno inferior, o clima voltou a ser úmido, tendo-se evidências que o nível do mar se elevou, havendo uma expansão do Mar Pirabas que invadiu o hemigraben do Rio Capim. Identificam-se evidências de mangues, descritos na Formação Barreiras, que foi depositada em discordância com a Formação Ipixuna. Acredita-se que as condições pantanosas de mangue favoreceram a dissolução e lixiviação dos oxi-hidróxidos de ferro, favorecendo um processo natural de extração dos minerais contaminantes do caulim, promovendo o branqueamento. As condições úmidas de longa duração também causaram a dissolução e neoformação dos minerais de caulinita, o que gerou o Caulim Duro sobre o Caulim Macio. Durante o Mioceno médio-superior, os manguezais desaparecem, sendo encobertos por sedimentos flúvio lacustres da Formação Barreiras. Durante o Plioceno não se tem evidências de sedimentação na coluna, acreditando-se numa mudança climática para condições semi-áridas neste período. No Pleistoceno é retomado o clima quente e úmido, seguido por períodos mais seco gerando

lateritas imaturas. No Holoceno, as condições quentes e úmidas tornaram possível o desenvolvimento da floresta tropical Amazônica.

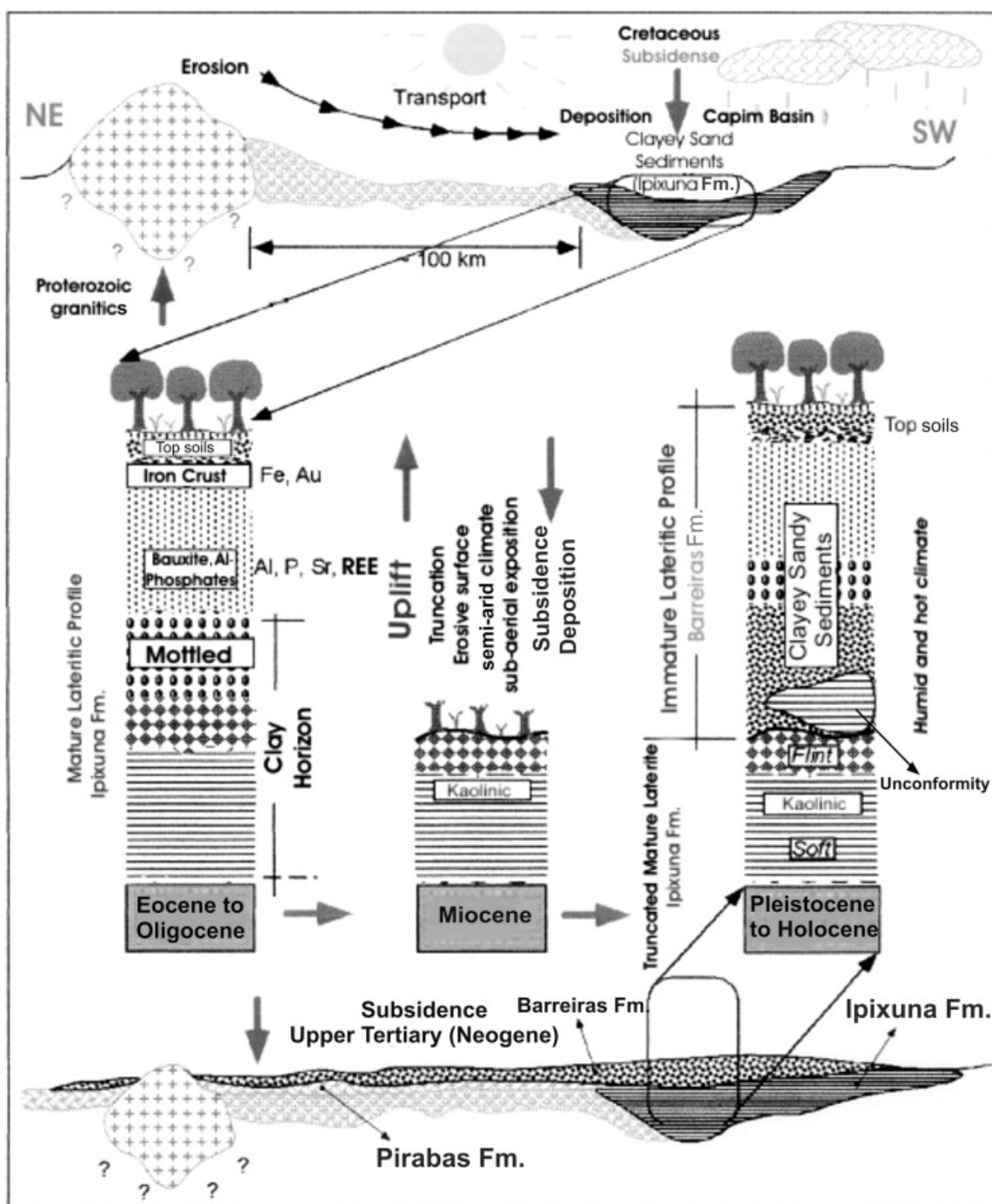


Fig. 7 - Etapas para a formação dos depósitos de caulim do Rio Capim. (Modificado de Costa et al., 2009).

Existem outras opiniões sobre a gênese e a formação dos caulins e que concordam apenas com alguns dos aspectos apresentados acima. Significa que estudos de maior detalhamento

deverão ser empreendidos para um melhor entendimento deste depósito de classe mundial. Por exemplo, Rossetti e Santos Jr. (2006) e Santos Jr. e Rossetti (2008) analisam o caulim duro numa perspectiva sedimentológica. Eles consideram que os caulins macios e duros representam duas sequências deposicionais distintas: o Caulim Macio seria formado a partir da deposição e alteração de rochas vulcânicas num ambiente estuarino, enquanto o Caulim Duro seria um retrabalhamento da parte superior do macio com uma fonte metamórfica adicional. Consideram o Caulim Duro como sendo formado por pedogênese.

2.3 - A caracterização do perfil de caulim

A seguir é feita a caracterização de um perfil generalizado de caulim cujas observações estão baseadas no trabalho de Sousa et al. (2007) e sintetizadas na figura 8. A fácies do Caulim Arenoso (Sand Kaolin) está localizada na base do perfil sendo composta principalmente de quartzo e caulinita com diferentes tamanhos de grão. Camadas argilosas e arenosas se alternam, bem como estruturas plano paralelas e estratificações cruzadas podem ser observadas. Algumas camadas são enriquecidas em minerais pesados (zircão, turmalina, rutilo, estauroлита). O conteúdo de quartzo e o tamanho dos cristais de caulinita diminuem da base para o topo, onde a caulinita torna-se dominante, marcando a transição para a fácies do caulim macio (Soft Kaolin). Os cristais de caulinita forma agregados em livro (*booklets*) bem desenvolvidos com dimensões que podem atingir 400 μm , sendo que a caulinita encontrada no plasma possui dimensões de 1-3 μm , com bordas bem definidas. Os padrões de DRX e o espectro de IR sugerem que a caulinita é bem ordenada.

A fácies Caulim Macio (Soft Kaolin) possui cerca de 7 m de espessura, sua cor é branca com manchas avermelhadas sendo constituída por caulinita com algum quartzo minerais acessórios como hematita e anatásio. Finas lentes de minerais pesados são encontradas na base da fácies. A principal diferença em relação às fácies de caulim arenoso subjacente é o conteúdo de quartzo, que neste caso varia entre 5-20%. Os cristais de caulinita continuam do tipo agregados em livro e euédricos, com alto grau de ordenação.

Subindo no perfil, a fácies do Caulim Duro (Flint Kaolin) atinge 10m de espessura sendo delimitada na parte superior por uma superfície de inconformidade. Sua cor varia de creme a branca com zoneamentos avermelhados devido a concentrações com fases ricas em ferro. Predomina a caulinita, sendo que hematita, goethita e anatasio aparecem em pequenas quantidades. Gibsita foi encontrada nas porções superiores, sugerindo bauxitização. Os

cristais de caulinita são pequenos ($\sim 200 \mu\text{m}$), mal formados, possuindo picos mal definidos no DRX no intervalo de $20\text{-}27^\circ 2\theta$, sendo que a banda de 3669 no espectro FTIR está ausente. Na zona intermediária próximo do caulim macio, podem ocorrer cristais maiores de caulinita, mas o ordenamento cristalino continua pobre sendo uma das características desta fácies.

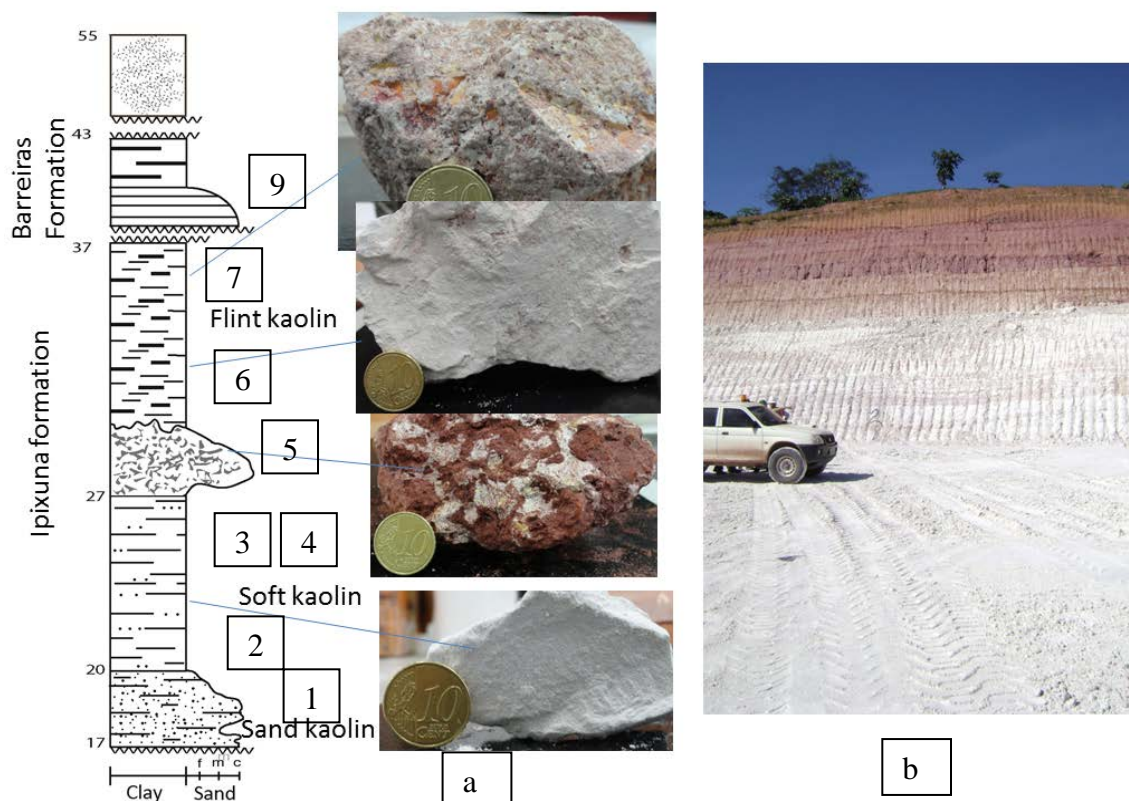


Fig. 8 - a) Perfil típico mostrando a sequência de fácies com o número das amostras utilizadas neste estudo localizadas ao longo das fácies do perfil (modificado de Sousa et al., 2007). b) Vista geral do perfil amostrado na mina PPSA.

Na figura 8a é reproduzido o perfil geral do caulim (Sousa et al., 2007). Na base do perfil (em profundidades em torno de 20 metros) a Formação Ipixuna apresenta a fácies Caulim Arenoso (denominação dada devido ao grande conteúdo de quartzo em relação aos demais fácies da sucessão). Segue-se por 5-7m de Caulim 'Macio' (este é o principal horizonte extraído na mineração devido as características favoráveis da caulinita para a indústria do papel). Segue por um intervalo de 10 m da fácies a fácies sobreposta do Caulim 'Duro' (devido ao seu aspecto endurecido ou compacto). A Formação Ipixuna por sua vez é

sobreposta por arenitos argilosos contendo lentes *ferrificadas* pertencentes a Formação Barreiras. Todo este conjunto pode ser encoberto por sedimentos mais recentes. Entre o Caulim 'Macio' e o 'Duro', por vezes ocorre uma zona de transição rica em minerais de ferro (principalmente hematita) como pode ser observado na Fig.8a na região da amostra 5.

No detalhe os perfis apresentam muitas heterogeneidades, tendo locais onde uma sequência como a mostrada na Figura 9. A sucessão vermelha-amarelo-vermelho-púrpura é causada pela presença de goethita-hematita e hematita. Tal alternância da cor e composição dos óxidos de ferro é encontrada em solos lateríticos e pode ser o resultado da redução cíclica, transferência e oxidação do ferro sob a influência das águas subterrâneas. A parte goethítica de cor amarela pode ter sido formada por conversão *in situ* a partir da hematita vermelha. A cor roxa ou púrpura da hematita pode ser causada pela presença de cristais com maiores dimensões em comparação com a hematita vermelha (Fritschet *et al.*, 2005).

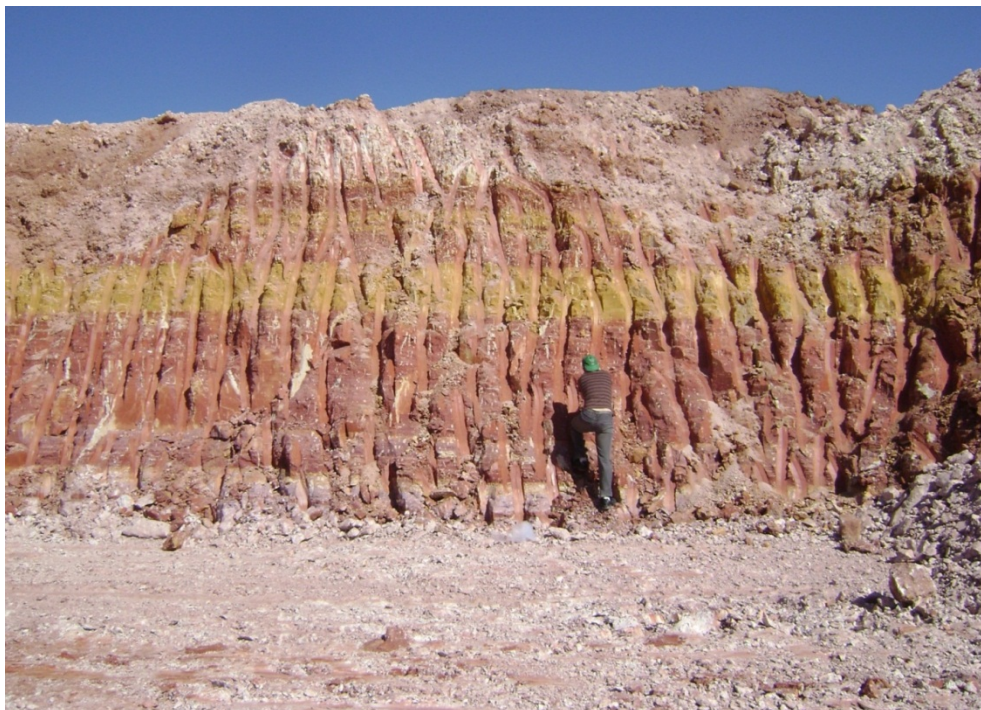


Fig. 9 - Segmentos do perfil de caulim duro contendo enriquecimento de minerais de ferro (goethita e hematita).

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 - Amostras

O conjunto de amostras estudadas compreende 13 amostras coletadas numa fase de trabalhos de campo na mina PPSA, complementadas com 9 amostras representativas do perfil enviadas pelo Prof. Romulo Angélica da Universidade Federal do Pará (UFPA) e acrescidas com 2 amostras comerciais do caulim processadas na usina de beneficiamento. Com exceção das duas amostras processadas, todas as demais foram submetidas a separação da fração menor que $2\mu\text{m}$ usando o método de sedimentação pela lei de Stokes em água deionizada. Numa das amostras foi adotada uma separação de frações mais detalhada, compreendendo seis frações (<0.5 , $0.5-1$, $1-2$, $2-5$, $5-10$ e $>10\ \mu\text{m}$) pela lei de Stokes com emprego de centrífuga. Noutra amostra, os minerais de ferro foram concentrados e separados da caulinita por um processo químico de dissolução da caulinita usando ditonito de sódio.

3.2. – Difratomia de Raios-X (DRX)

Foram realizadas análises das amostras em fração total e nas frações menor que $2\mu\text{m}$ no modo não orientado. Em nove amostras do perfil foram utilizadas amostras orientadas a partir da deposição em lâmina de vidro. Grande parte dos dados foi adquirida no laboratório de Difratomia de Raios-X (CPGq/UFRGS) utilizando um difratômetro Siemens-Bruker-AXS D5000 com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 40KV e corrente de 30 mA. Intervalo angular de varredura do ângulo 2θ foi de $9^\circ - 65^\circ$, com um *passo* de $0,02^\circ$. Dados das nove amostras do perfil típico foram cedidas pela Universidade Federal do Pará (UFPA) foram adquiridos pelo difratômetro X'Pert ProMPD (PW 3040/60) PANalytical. Neste caso as difrações foram feitas em amostra total com a técnica do pó não orientado no difratômetro com goniômetro ($\theta-\theta$) e tubo de ânodo de cerâmica Cu de raios-X ($\text{K}\alpha_1 = 1,540598\text{\AA}$) modelo PW3373/00, filtro de $\text{NiK}\beta$, detector X'Celerator RTMS (Real Time Scanning múltipla) no modo de varredura com comprimento ativo 2, 122° , programa de fenda fixa: digitalização de 5° a 75° 2θ , 40 kV, 30mA, $0,02^\circ$ 2θ de passo e tempo/passos de 20, 32s, 1/2 fenda fixa e anti-espalhamento de 5° , 10 mM de máscara com movimento da amostra (rotacionado) de 1 rps.

3.3 - Análise por Infravermelho (FTIR)

Todas as amostras foram analisadas dentro da faixa do infravermelho médio usando equipamento Shimadzu. As amostras foram preparadas pelo método de pastilha prensada com 1,5mg de amostra misturada com 100mg de KBr e prensada durante ~6 minutos. As pastilhas

foram colocadas em estufa a 110°C durante uma noite antes de serem analisadas. Um conjunto de 6 amostras foram analisadas na região do infravermelho próximo (SWIR) usando equipamento instalado na Universidade de Poitiers, França. Nenhuma preparação especial foi necessária, apenas uma pequena quantidade pulverizada da amostra foi colocada em tubo de vidro na zona de emissão do equipamento obtendo-se os espectros por reflexão.

3.4. - MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na UFRGS usando equipamento Jeol (LGI/CPGq/UFRGS). Amostras representativas de rocha foram escolhidas e montadas em bases metálicas usando fita de carbono. Posteriormente, as amostras foram revestidas com carbono e ouro. Foram obtidas imagens e informações sobre a composição química utilizando detector EDS.

3.5 - Análise Raman

A aquisição de dados foi realizada a partir de um espectrômetro Renishawin ViaSystem para análise espectral de Raman equipado com um laser de excitação a 532 nm. Dependendo da amostra, o tempo de exposição e a potência do laser foram modificados para aquisição dos dados. Foram utilizadas as lâminas orientadas preparadas para o DRX bem como pequenas quantidades de amostra total pulverizada e pressionada sobre uma lâmina de vidro.

3.6. - Análise Mössbauer

Os dados foram adquiridos utilizando equipamento instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física-UFRGS. Foram utilizadas as amostras com a maior quantidade de goethita e hematita (a partir do perfil da Fig. 9) acrescida da amostra 5 do perfil (rica em hematita) e 2 amostras processadas ("pura"/branca).

Capítulo 4 - Resultados

4.1 – Análises por Difração de raios X

Por difratometria de raios-X as amostras analisadas ao longo do perfil apresentaram uma composição mineral em que predomina a caulinita. Na figura 10, correspondente a amostra 4, é apresentado um exemplo representativo da mineralogia observada nas amostras, sendo que das 29 linhas de difração identificadas, apenas 2 linhas podem ser correlacionadas com a presença de muscovita (M), sendo as restantes oriundas da caulinita.

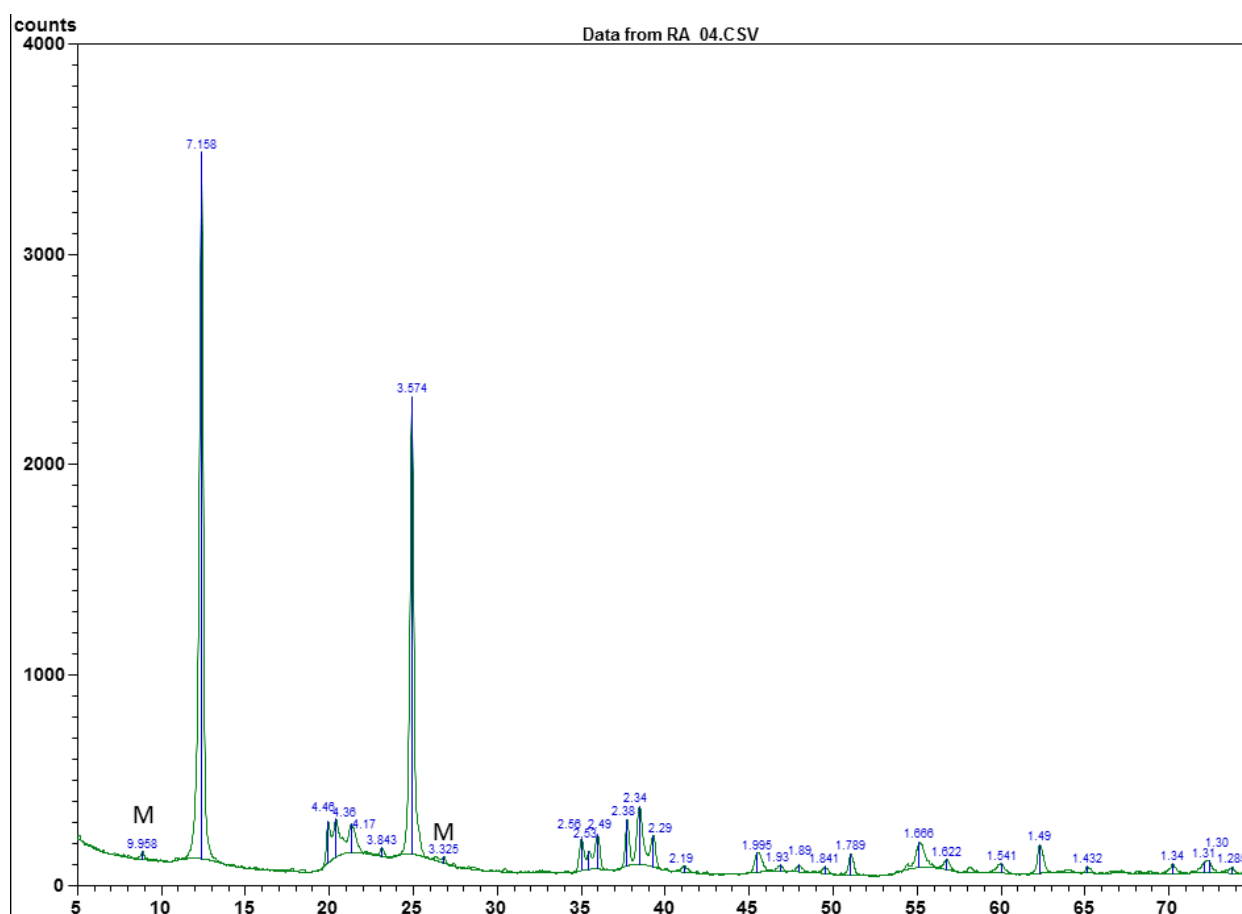


Fig. 10 – Difratograma representativo das amostras que constituem o perfil de caulim do Rio Capim (amostra 4) contendo 96% de caulinita (estimativa da composição mineral obtido a partir de Götze et al., 2004).

Na Fig. 11 estão os difratogramas das oito amostras do perfil composto. De baixo para cima é apresentado uma amostra do caulim arenoso (01), três amostras de caulim 'macio' (02G, 03 e 04), três amostras de caulim 'duro' (05, 06 e 07) e uma amostra da formação Barreiras (09). Ao longo do perfil predomina a caulinita, sendo que o quartzo (percentagens mais elevadas no 'arenoso' e caulins "macios" (até 28% de acordo com a análise de Götze et al., 2004) e na

amostra proveniente da Formação Barreiras (49,6%). Hematita e goethita são identificadas nas amostras do caulim 'duro'. Muscovita aparece como acessório (nas amostra 2,3 e 4 do caulim 'macio'), anatasio e um fosfato do grupo da crandalita. O anatasio e o fosfato aparecem em todas as amostras do perfil, mais claramente nos difratogramas das frações mais finas ou $<2\mu\text{m}$. Götze et al. (2004) evidencia a existência do anatósio e fosfatos através dos resultados das análises químicas que mostram um teor de TiO_2 de até 2%, e um teor de P_2O_5 em torno de 0,1%.

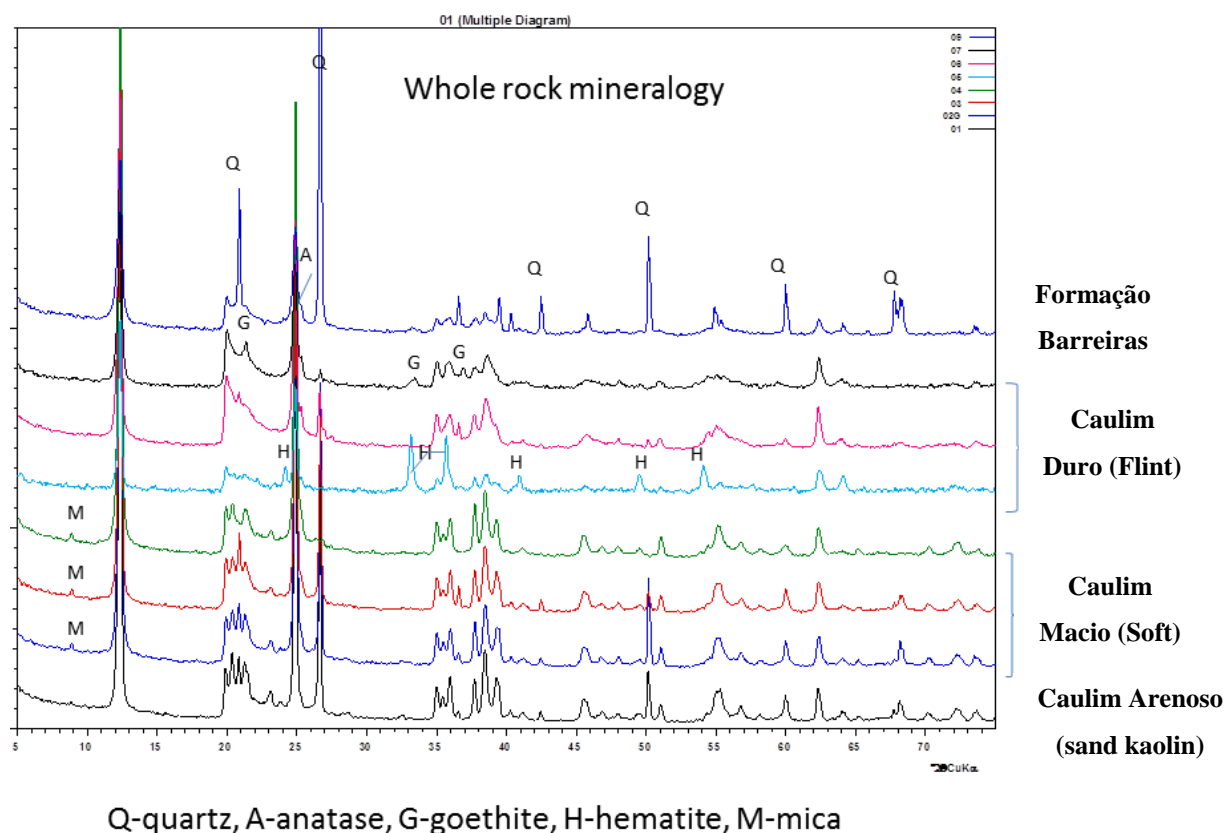


Fig. 11 Difratogramas envolvendo as amostras do perfil no modo total pulverizada. Sequencia ordenada da base para o topo do perfil.

Na análise das figuras 12a e 12b é observado um aumento da desordem estrutural da caulinita, do caulim macio em direção ao caulim duro. As caulinitas do caulim "macio" para o "duro" registra uma diminuição ou desaparecimento das linhas de difração nas zonas dos índices de 'Hincley' (linhas 020, 1-10 e 11-1) e de 'Liétard'. Na caulinita bem ordenada aparecem três picos distintos na região de reflexão 02,11 enquanto que na caulinita desordenada o pico 1-10 diminui em tamanho e desaparece. Da mesma forma, é encontrado

dois picos triplos no caulim 'macio' no intervalo angular de 35 a 40°2 θ (linhas de difração a 20-1, 13-1, 200 e 003, 31/1, 131, respectivamente), que se tornam mais alargados ou tendem a desaparecer nas amostras mal ordenadas.

Outra diferença entre as caulinitas com diferentes graus de ordenação é ilustrada na Fig.13 onde se registra a redução das intensidades das reflexões basais 001 e 002 no caso das amostras com mais defeitos estruturais.

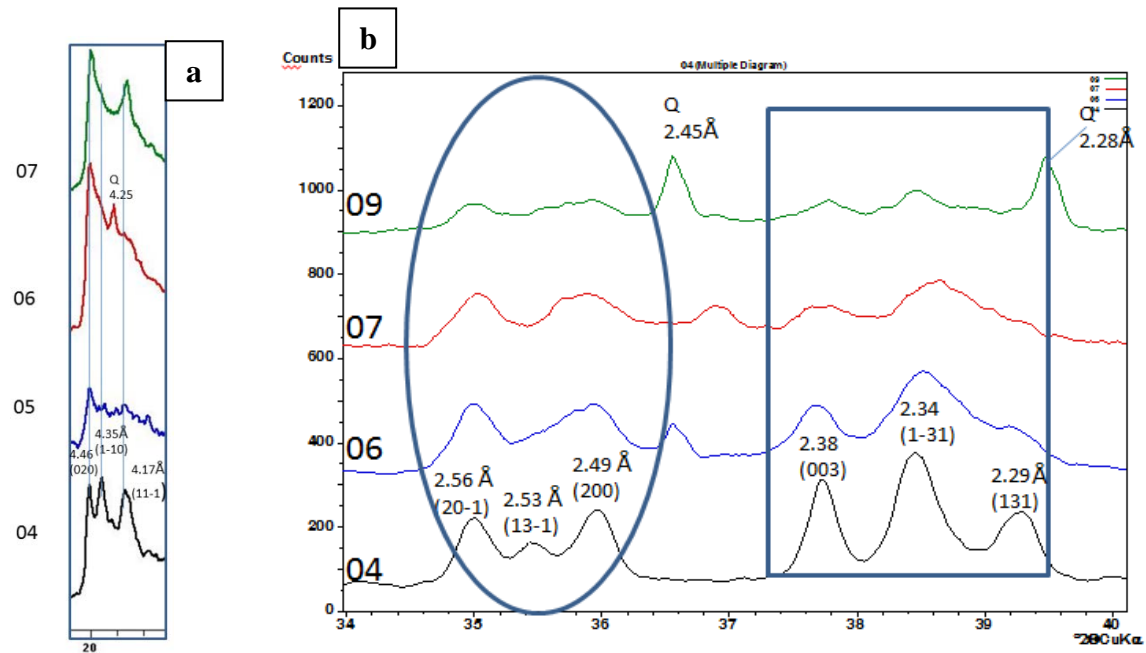


Fig. 12a e 12b Partes selecionadas dos difratogramas mostrando o comportamento diferenciado das amostras.

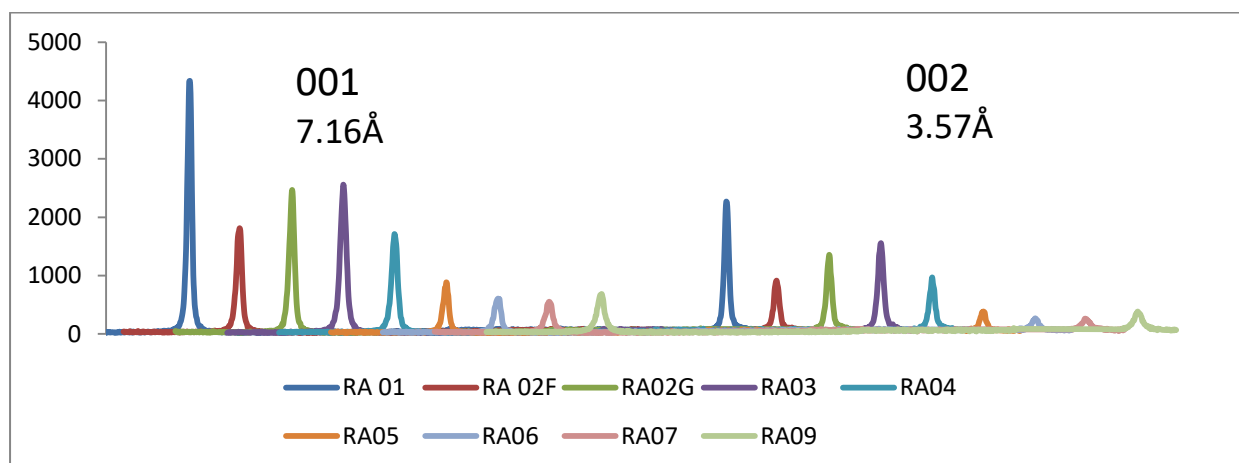


Fig. 13 – Comportamento das linhas de difração 001 e 002 da caulinita observada nas 9 amostras do perfil e medidas no difratograma no modo orientado (as amostras estão orientadas da esquerda para a direita a partir do fácies Caolim Arenoso até a Formação Barreiras).

Os valores calculados para o índice de Hincley e do tamanho médio dos domínios cristalinos (para as linhas de difração 001 e 002) é dado na Tabela 1.

Tabela 1 – Índice de Hincley (H.I.) e parâmetro L (equação de Scherrer) de amostras representativas do perfil.

| Amostra | H.I | L (Å) 001 | L(Å) 002 | Amostra | H.I | L (Å) 001 | L (Å) 001 |
|----------------|------------|------------------|-----------------|----------------|------------|------------------|------------------|
| 01 | | 551 | 515 | 05 | | 480 | 432 |
| 02G | | 528 | 497 | 06 | | 390 | 386 |
| 03 | | 507 | 478 | 07 | | 301 | 327 |
| 04 | | 467 | 444 | 08 | | 302 | 344 |

Na Fig.14 são comparados os difratogramas das diferentes frações granulométricas de uma mesma amostra. O objetivo é observar a existência de diferenças na ordem estrutural entre os grandes cristais de caulinita que aparecem na forma de livro (booklets), em relação aos cristais euédricos isolados com dimensões de 1-3 μ m e os menores. Os valores do Índice Hincley e o tamanho médio dos domínios ordenadas (L) obtidos a partir da equação de Scherrer para as reflexões 001 e 002 estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Índice de Hincley e parâmetro L obtido a partir de diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11.

| Fração | Índice de Hincley | Parâmetro L (Å) 001 | Parâmetro L(Å) 002 |
|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0.5-1 μ m | 1.10 | 917 | 511 |
| 1-2 μ m | 1.08 | 583 | 481 |
| 2-5 μ m | 1.10 | 519 | 556 |
| 5-10 μ m | 1.14 | 517 | 450 |
| >10 μ m | 1.11 | 514 | 516 |

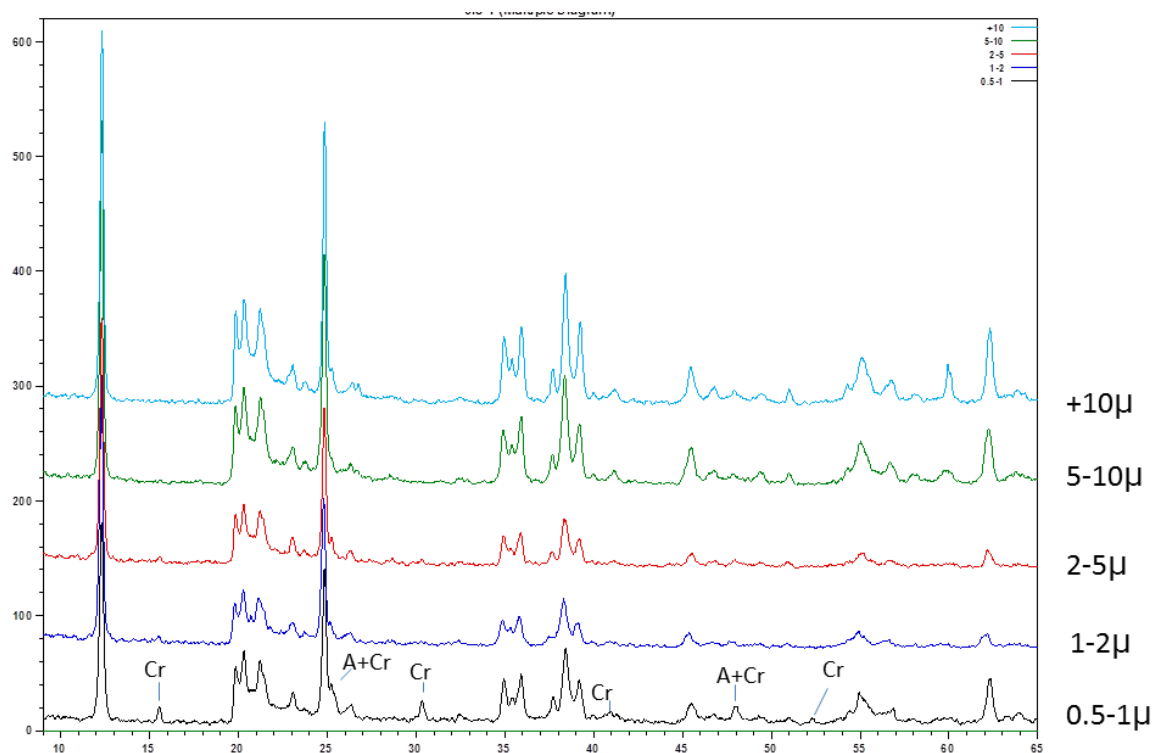


Fig. 14 – Difratoograma de raios-X de diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11.

O uso da técnica de difração de raios-X permitiu investigar a assembleia de minerais acessórios nas amostras. A presença do fosfato do grupo da crandallita fica evidenciada nas frações de tamanho granulométrico menor (Fig. 15). Por vezes, o anatásio apresentou dificuldade para ser identificado devido ao posicionamento de suas linhas características próximo das linhas de difração da caulinita. Uma maneira de evidenciar a presença do anatásio foi através do aquecimento da amostra na temperatura de 550°C durante um período de 2 horas, resultando na amorfização da caulinita (Fig. 15).

A mineralogia ligada com a formação de cores diferentes de níveis associados ao perfil de caulim foi investigada a partir de três amostras coletadas no local ilustrado na figura 9. Coletaram-se amostras com coloração amarela, vermelha e púrpura e os resultados mostram que a coloração é oriunda dos óxidos e hidróxidos de ferro presentes na amostra. Na figura 16 fica evidente nos difratogramas que a cor amarela é devido à presença de goethita, enquanto o vermelho e a púrpura são dados pela hematita.

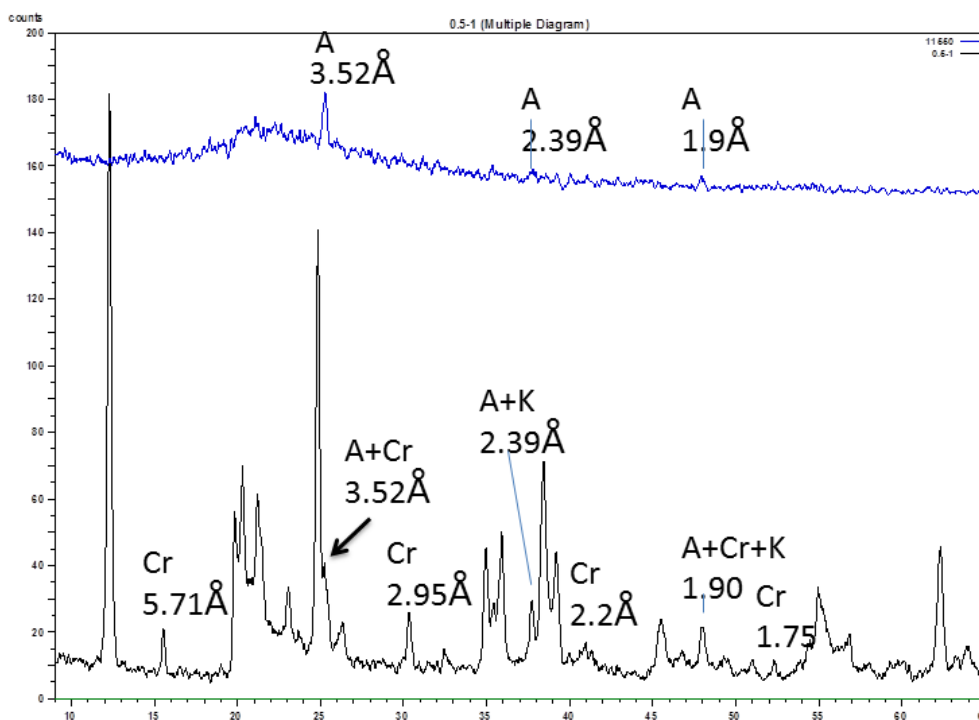


Fig. 15 – Difratoograma da fração granulométrica de 0.5-1 μm da amostra (difratograma com traço preto inferior) e difratograma da amostra após aquecimento a 550° C (difratograma com traço azul superior). Cr-crandalita, A-anatásio

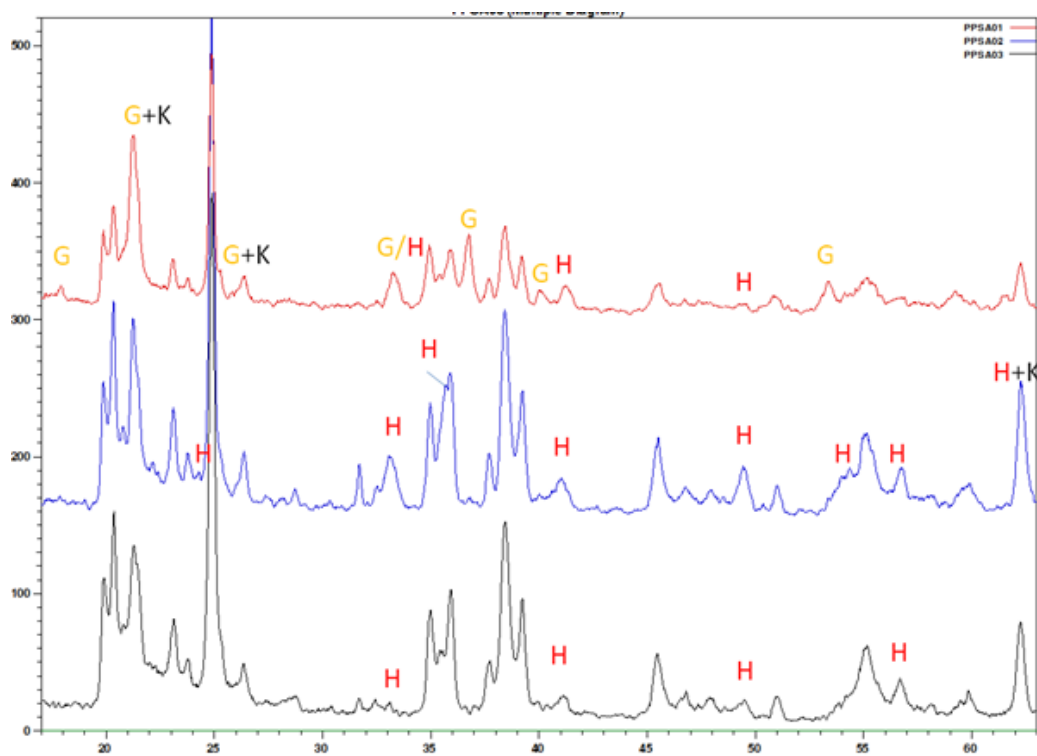


Fig. 16 - Difratoogramas das amostras que compõem o perfil da Fig.9.

4.2 – Análises ao MEV

As imagens obtidas a partir do caulim 'macio' (Fig. 17-A) mostram o arranjo em livro “booklets” de grandes cristais de caulinita empilhados (5-10 μm) e também partículas individuais hexagonais/pseudo-hexagonais de cristais de caulinitas menores (algumas com dimensões entre 1-4 μm ou menores). A Fig. 17c mostra as caulinitas desenvolvidas na fácies do caulim “duro”, com cristais bem menores, na ordem de 200 nm.

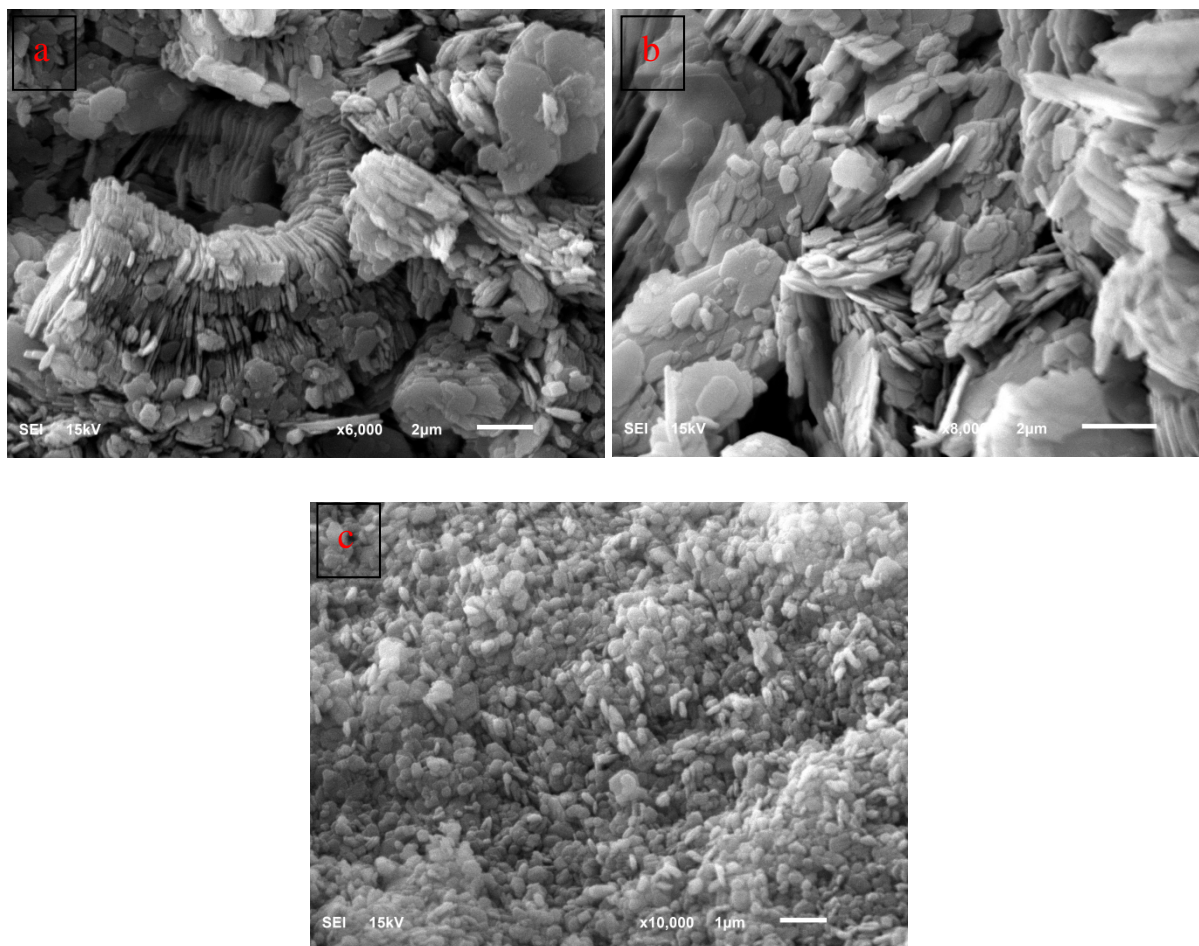


Fig. 17 – Imagens ao microscópio eletrônico de varredura (SEM) do caulim da fácies caulim macio (a, b) e da fácies caulim duro (c)

Santos e Rossetti (2008) classificaram os cristais mencionados acima em três tipos diferentes: caulinitas Ka, Kb e Kc, esta última apenas aparecendo na fácies caulim 'duro'. A imagem na Fig. 17b foi feita a partir da amostra RA05 que está localizado na base da fácies do caulim duro e apresenta cristais maiores que são principalmente encontrados na fácies do caulim macio. A transição entre os dois tipos de caulins é gradual, mas subindo no perfil, a

quantidade de cristais grandes e bem ordenados diminui, até que toda a massa seja formada por pequenos cristais com defeitos de empilhamento formando uma massa compacta.

Na figura 18 ilustra-se o modo de ocorrência de minerais acessórios cuja composição foi identificada por EDS. Na Figura 18a aparece um grão detrítico de quartzo imerso numa massa de caulinita, sendo que o grão é arredondado (sugere transporte) e apresenta figuras de dissolução.

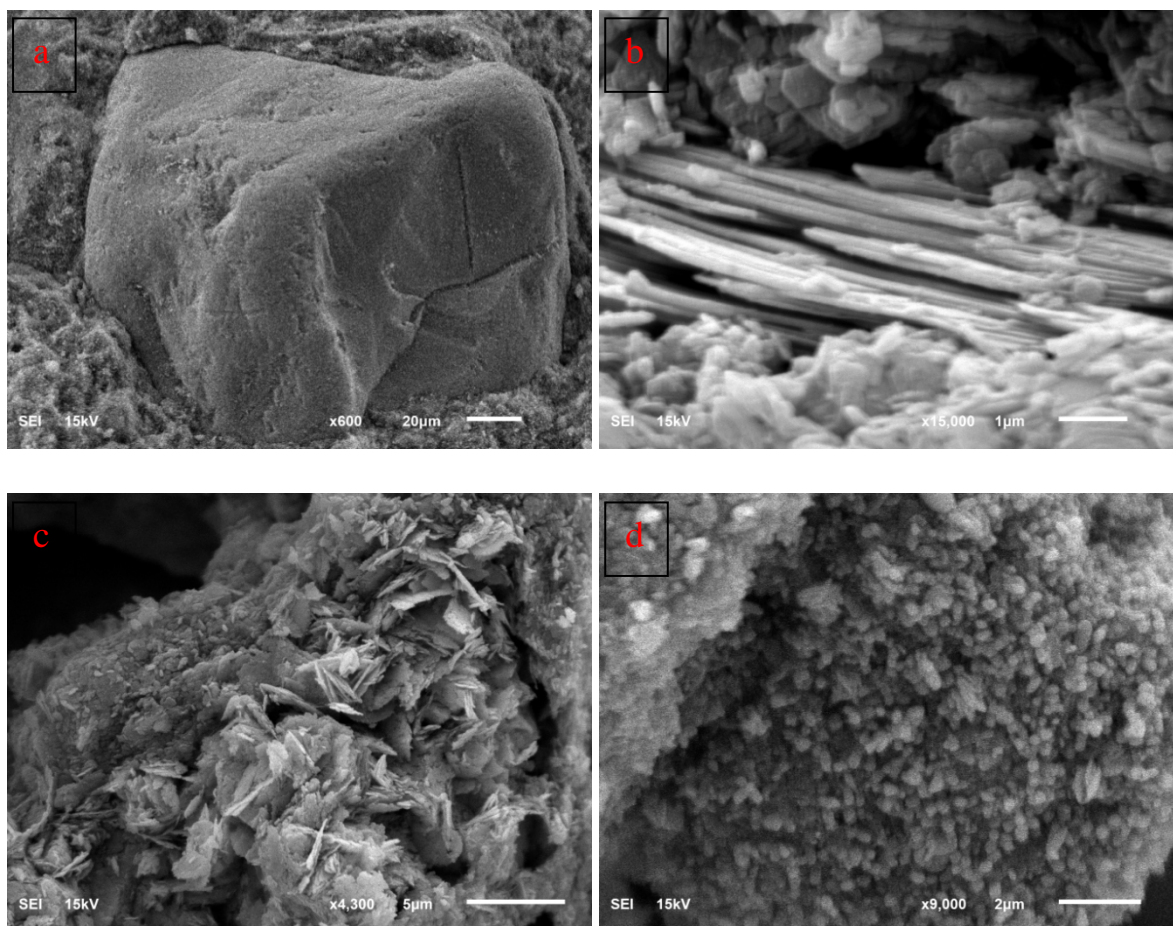


Fig. 18 - a) Grão detrítico de quartzo, b) lamelas de mica (provável muscovita), c) cristais desenvolvidos de hematita, d) cristais de goethita crescendo em plano.

Na imagem da figura 18b confirmam-se as informações obtidas a partir da difratometria de raios-X com a identificação de lamelas de mica, provavelmente muscovita. Nas imagens da figura 18c e 18d aparecem minerais de ferro com diferentes hábitos identificados na fácies do caulim duro. As plaquetas aciculares são cristais de hematita (encontrados na amostra vermelha RA05), e os cristais arredondados da amostra RA07 são goethitas. Estas formas também foram descritas por Fritsch et al. (2002).

4.3 – Análises por Espectroscopia do Infravermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho (IR) do perfil estudado é mostrado nas figuras 19 e 20. Na zona de deformação OH as diferenças de ordenação são mais evidentes. Nas figuras, de baixo para cima, as amostras escolhidas são as seguintes: RA01 provém da fácies “caulim arenoso”, RA02F, RA02G, RA03 e RA04 são oriundos da fácies “caulim macio”, RA5, RA6 e RA7 foram coletados a partir da fácies “caulim duro” e a amostra RA9 é uma amostra da formação Barreiras.

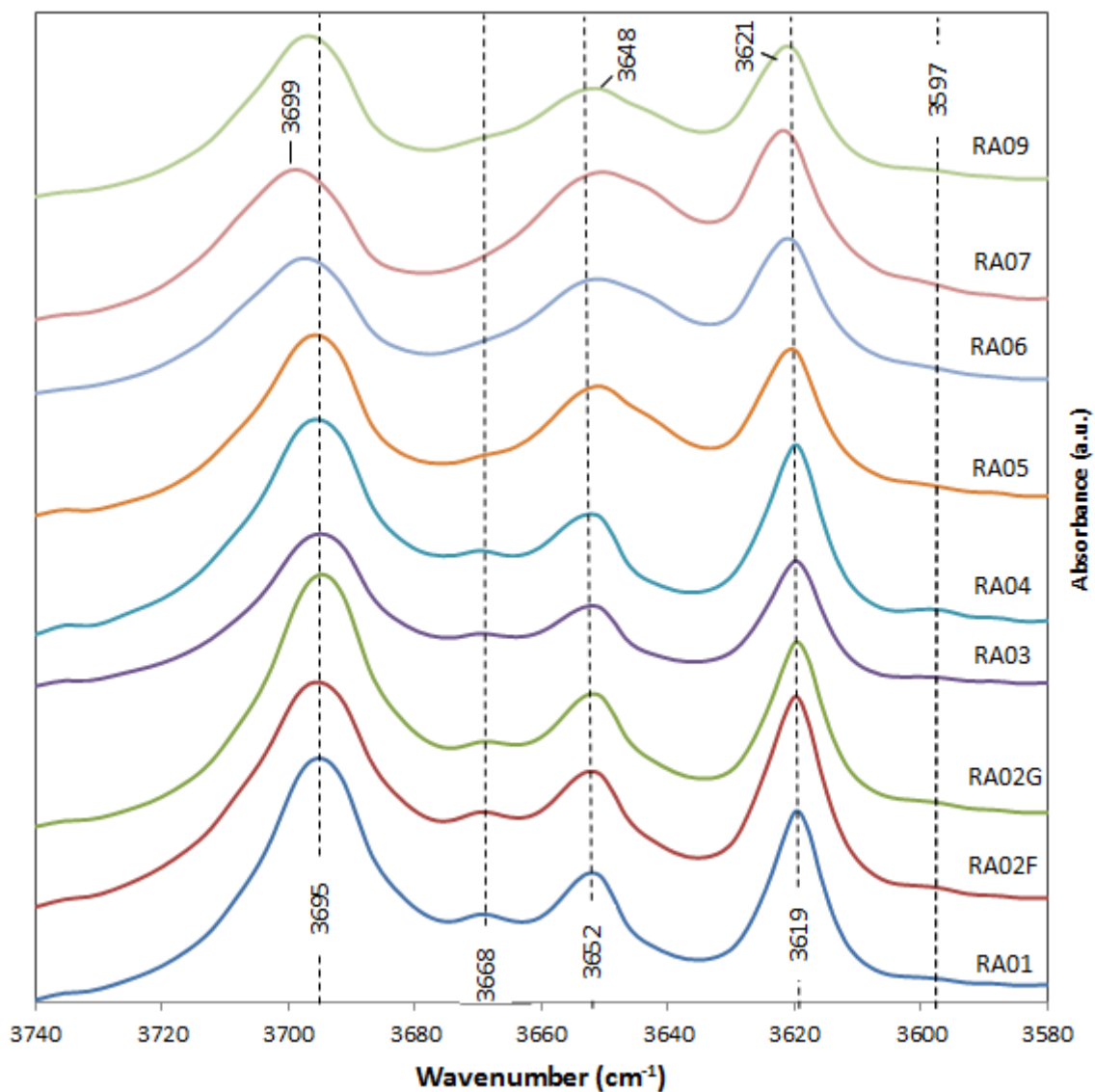


Fig. 19 – Espectros do infravermelho na região de deformação do OH da caulinita em amostras representativas do perfil, a partir da parte inferior (amostra RA01) até o topo (amostra RA09).

A diferença entre os grupos de espectros é evidente da parte inferior para o topo (do caulim 'macio' para o caulim 'duro'). A banda em 3695 cm^{-1} se alarga (RA05, RA06) e desaparece (RA07 e RA09), a banda em 3652 cm^{-1} se alarga e se desloca para $\sim 3.648 \text{ cm}^{-1}$, formando na amostra de topo uma banda e um ombro (RA7 e RA9). A disposição do espectro contendo 3 bandas tem sido chamado “*dickite-like*”, devido à semelhança dos espectros do tipo desordenado com os espectros da dickita (na dickita a banda está em $\sim 3704 \text{ cm}^{-1}$, no caso dos caulins aparece em $\sim 3696 \text{ cm}^{-1}$ e as intensidades das bandas também diferem). A banda a 3598 cm^{-1} é a vibração de alongamento do grupo Al-Fe-OH, que mostra a substituição de Fe^{3+} por Al no nível octaedro da caulinita.

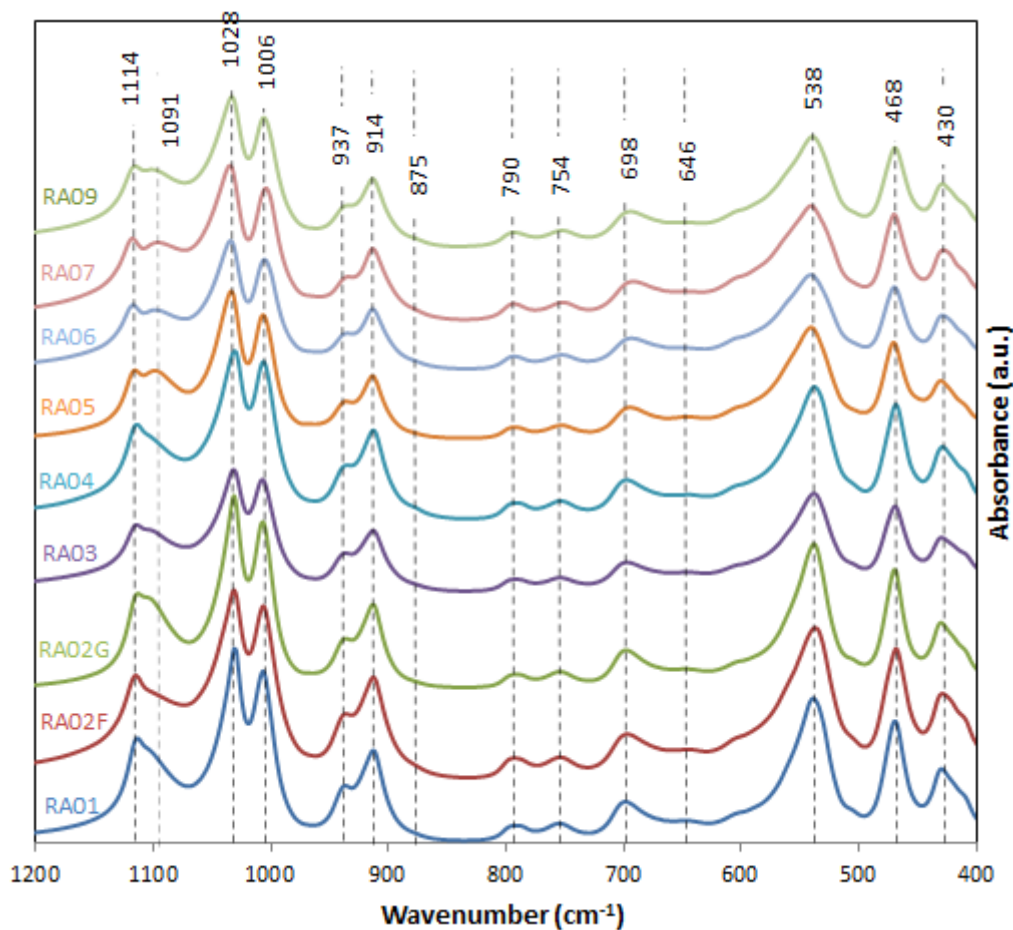


Fig. 20 – Espectro de FTIR na região com comprimento de onda entre 400-1200 cm^{-1} do perfil de caulim estudado.

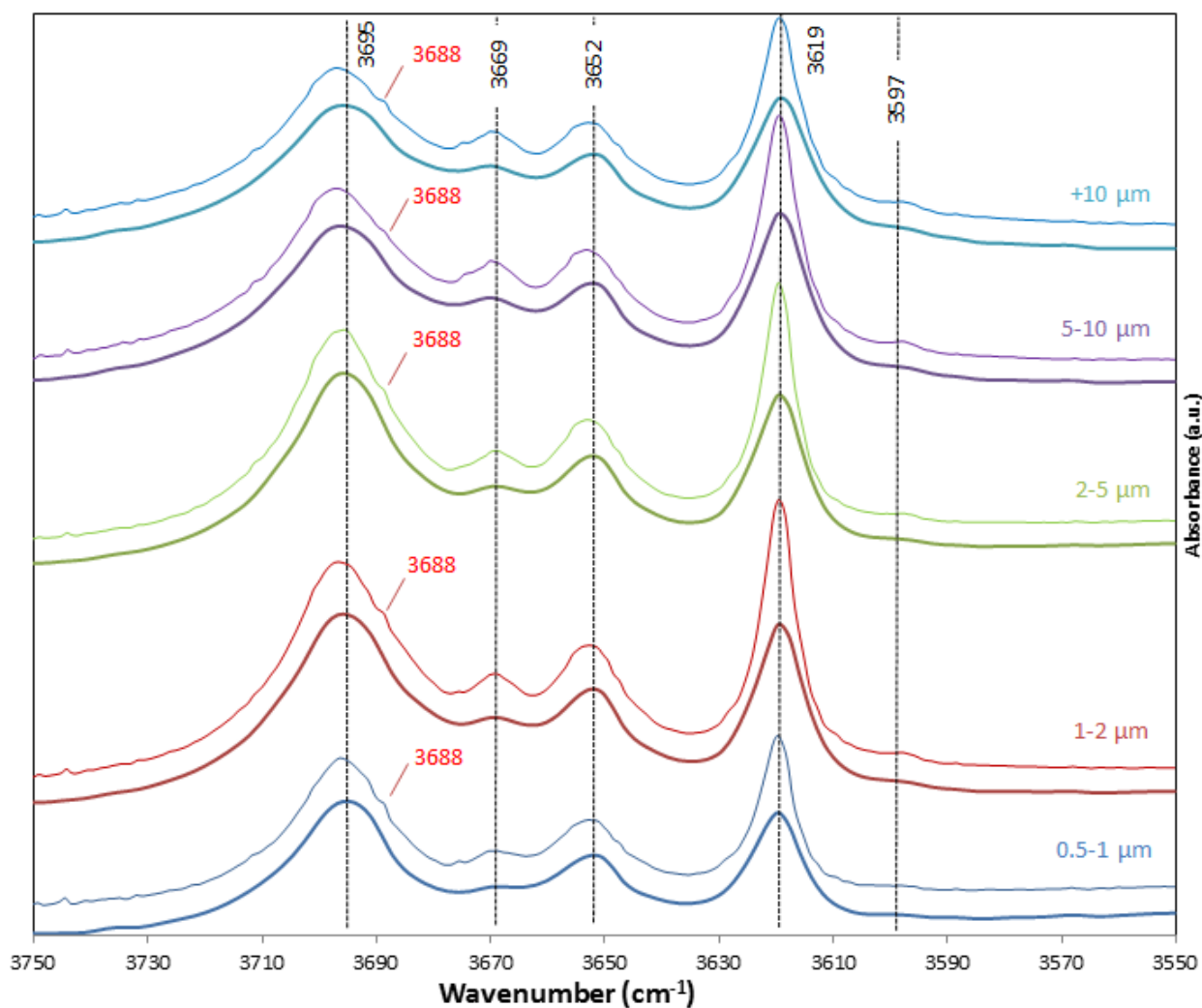


Fig. 21 - Espectros de FTIR de diferentes frações granulométricas da amostra RCCAT 11 proveniente da fácies caulim macio. Dados coletados em resoluções diferentes, sendo 4 cm^{-1} (linha espessa), e 1 cm^{-1} de resolução (linha fina e com a mesma cor para cada fração granulométrica).

Os espectros de FTIR das amostras do perfil na região de do infravermelho médio (MIR 400-1200 cm^{-1}) estão apresentados na Fig.20. Os espectros são semelhantes em todas as amostras do perfil, a diferença entre as cinco amostras de caulim "arenoso" + "macio" e as quatro amostras de caulim da fácies "duro" + "Barreiras" é encontrado em torno de 1100 cm^{-1} : nas caulinitas com menores defeitos estruturais, apenas uma banda e um ombro aparecem a 1114 cm^{-1} , nas amostras mal cristalizadas existem duas bandas, uma em 1114 e em 1097. Além disso, algumas das bandas (por exemplo, 538 cm^{-1} , 698 cm^{-1}) aparecem ligeiramente alargadas nas amostras desordenadas. Segundo Madejova e Komadel, (2001) o significado das bandas de absorção desta região do espectro seriam em relação a caulinita que a banda a

430 cm⁻¹ corresponderia a vibração Si-O, a banda a 468 cm⁻¹ estaria relacionada a vibração Si-O-Si, a banda a 538 cm⁻¹ corresponderia a ligação Al-O-Si. As bandas observadas a 646, 698, 754 e 790 cm⁻¹ estão relacionadas a vibração Si-O. A banda a 914 cm⁻¹ corresponde a deformação OH de grupos hidroxila internos, 937cm⁻¹ a deformação OH do grupo hidroxila da superfície interna; as bandas a 1006 e 1028 cm⁻¹ estariam no plano de alongamento Si-O e a banda a 1114 cm⁻¹ no plano de alongamento Si-O (modo longitudinal). A banda 875 cm⁻¹ é uma flexão de vibração do grupo Al-Fe-OH.

Uma das amostras (RCC AT11) do caulim macio foi convertida em seis frações granulométricas. A região de estiramento OH destes é mostrado nos espectros FTIR da figura 21. Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros, apenas a intensidade da banda 3669 cm⁻¹ parece diminuir, o que pode sugerir uma diminuição na ordem estrutural ("cristalinidade") com a diminuição do tamanho dos cristais.

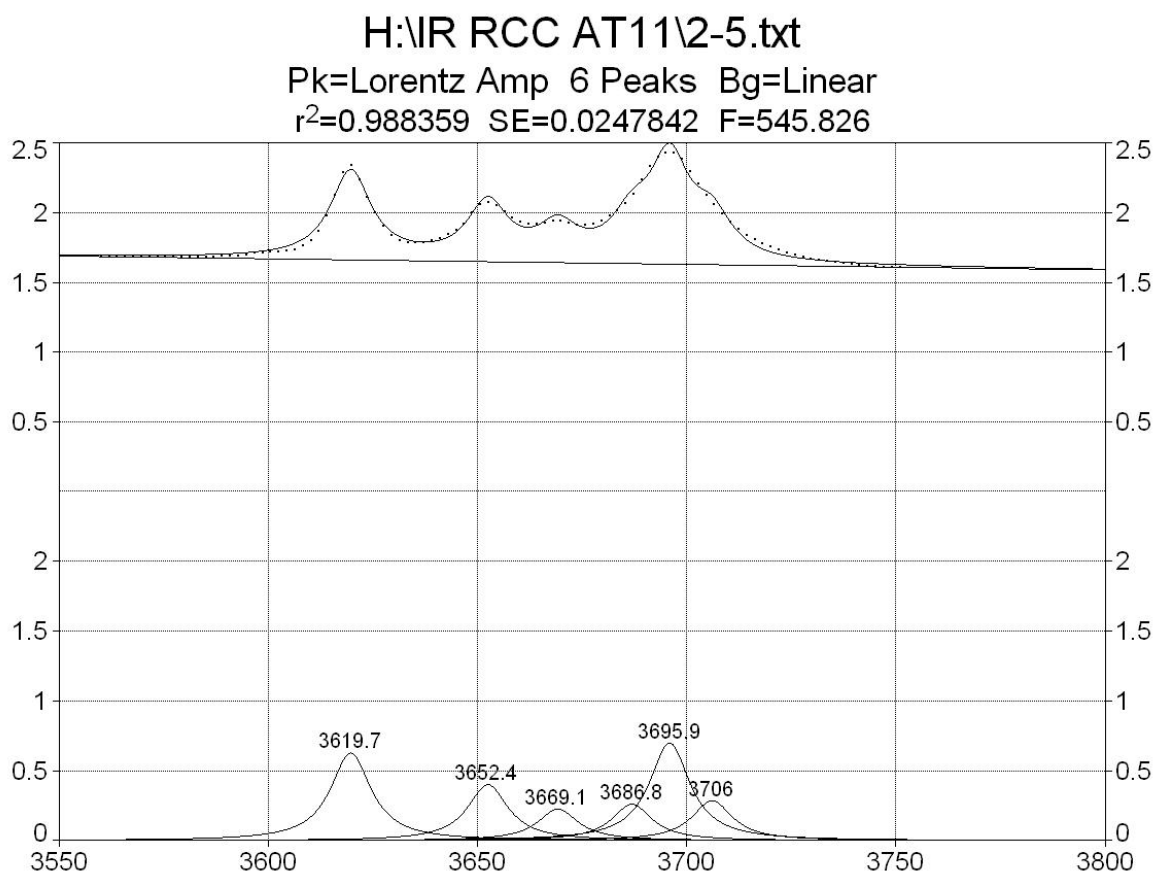


Fig. 22 – Simulação e deconvolução matemática da curva de FTIR da fração granulométrica com dimensão de partícula de 2-5µm. Resolução do espectro FTIR de 1 cm⁻¹.

Foram coletados dados de FTIR com resolução de 1 cm⁻¹ e 4 cm⁻¹ para as cinco amostras em que foram feitas separações de frações granulométricas com diferentes tamanhos. Foram observadas algumas diferenças entre os dois resultados para cada amostra: em maior resolução, aparece uma pequena banda em 3686 cm⁻¹ e em 3710 cm⁻¹ e a intensidade da banda a 3619 cm⁻¹ pareceu aumentar. Os espectros foram ajustados com o software PeakFit 4.12, sendo que um dos resultados com maior grau de ajustamento é apresentado na figura 22. A ampla banda a 3695 cm⁻¹ foi ajustada com três componentes em 3686, 3696 e 3706 cm⁻¹, respectivamente.

Em relação a técnica utilizando o infravermelho próximo (NIR) a partir da reflexão das amostras, apresenta-se na figura 23 os espectros obtidos das 6 amostras do perfil e com diferentes frações granulométricas. As reflectâncias a 4522 e 4642 cm⁻¹ foram atribuídos ao estiramento OH e a deformação do conjunto Al-OH-Al, enquanto as bandas 7062 e 7159 cm⁻¹ correspondem aos primeiros harmônicos de modos fundamentais de alongamento OH de grupos Al-OH-Al (a banda que aparece em 7105 cm⁻¹ é provavelmente similar). As duas pequenas bandas encontradas em 4459, 7008 cm⁻¹ evidenciam a presença da substituição de Fe³⁺ por Al na caulinita. Elas foram atribuídas à combinação de vibrações de alongamento e flexão de grupos AlFeOH que nos espectros na região do infravermelho médio (MIR) estaria relacionado com as bandas a 3598 e 875 cm⁻¹ (Delineau et al., 1994).

Tabela 3 – Índice de Hincley e da razão entre as bandas 7062/7159 cm⁻¹ em diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11.

| Fração granulométrica RCC AT11 | Valor do Índice de Hincley | Razão da intensidade das bandas a 7062/7159 |
|---|-----------------------------------|--|
| <0.5 µm | ----- | 0.65 |
| 0.5-1 µm | 1.10 | 0.66 |
| 1-2 µm | 1.08 | 0.65 |
| 2-5 µm | 1.10 | 0.67 |
| 5-10 µm | 1.14 | 0.69 |
| >10 µm | 1.11 | 0.69 |

Crowley e Vergo (1988) estimaram a desordem estrutural dos minerais do grupo do caulim utilizando misturas de caulinita e dickita. A estimativa baseou-se na comparação entre o Índice de Hincley e a relação entre duas das bandas do espectro NIR. As bandas mencionadas

foram a 1,39 e 1,415 μm (estas correspondem a 7194 cm^{-1} e 7067 cm^{-1} respectivamente, muito provavelmente a banda 7194 é a observada a 7159 neste trabalho). Os resultados obtidos para as amostras deste estudo, tanto envolvendo o Índice de Hincley quanto as razões 7159/1067 são apresentadas na Tabela 3.

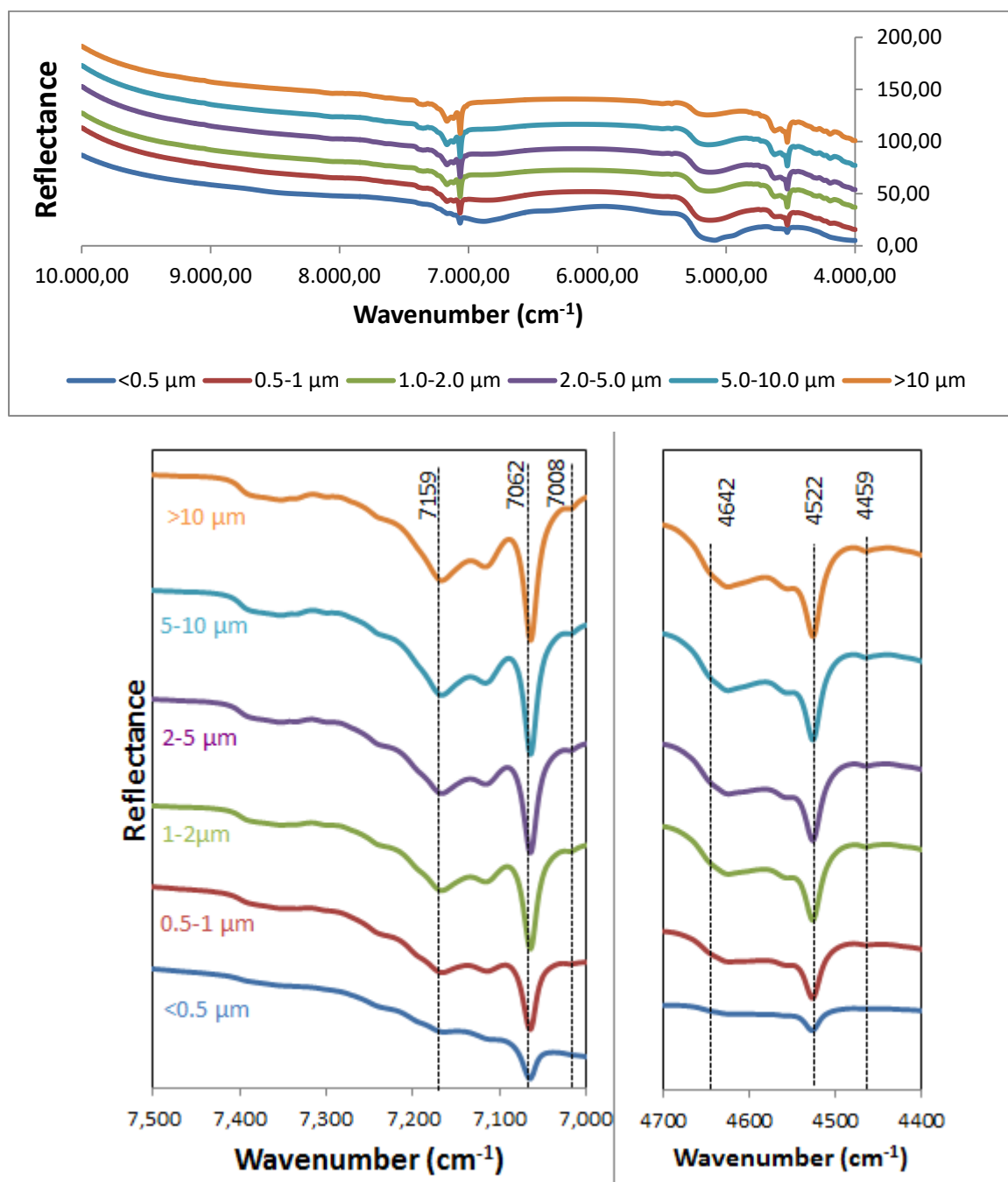


Fig. 23 – Espectros de reflexão do infravermelho próximo (NIR) em diferentes frações granulométricas da amostra RCC AT11 (caulim macio).

Na Fig. 24 estão dois espectros de hematita (fração menor e maior do que 2 μm) em comparação com um espectro da amostra inicial contendo caulinita, sendo que 4 bandas são detectadas nas amostras livres de caulinita: 443, 526, 636 e 1016 cm^{-1} .

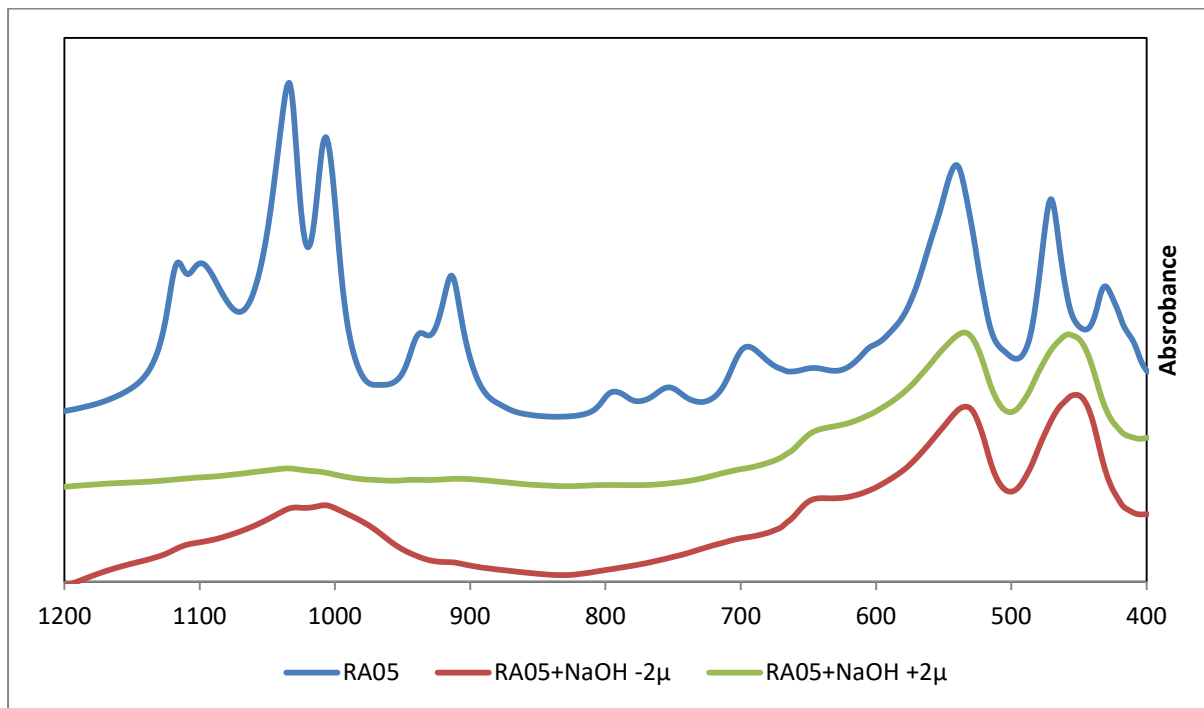


Fig. 24 – Espectro de FTIR da caulinita (topo) e das frações maior que 2 μm e menor que 2 μm após a dissolução da caulinita pelo método do NaOH 5molar e concentração da hematita.

4.4 - Análises Raman

Ao contrário da análise por FTIR, as intensidades nos espectros de Raman dependem da orientação dos cristais (Frost, 1997). Uma vez que em frações com tamanho argila não é possível determinar a orientação, tentou-se reproduzir condições similares de análise para cada amostra. Utilizou-se material em pó pressionado sobre uma lâmina de vidro e amostras orientadas e preparadas para a DRX bem como algumas amostras pulverizadas.

Os resultados são apresentados a seguir sendo que a metodologia teve de ser estabelecida mudando-se os parâmetros do dispositivo (potência do laser e tempo de exposição) em cada coleta de dados e analisando diferentes pontos nas amostras. Foi observado que para as partes “brancas” das amostras (caulinita) era conveniente utilizar alta energia do laser, mas nas amostras coloridas (hematita, goethita) uma alta intensidade do laser normalmente prejudicava os resultados das análises.

A pureza das amostras de caulim permitiu a identificação de apenas algumas espécies minerais além da caulinita, entre os quais anatasio, hematita, goethita e quartzo. A existência do mineral a partir da série crandallita-goyazita não pode ser demonstrada com este tipo de técnica.

O espectro da caulinita mostra as bandas da região de deformação OH a 3621, 3655, 3670 e 3698 cm^{-1} (Figura 25 a, b). A amostra de caulim macio apresenta a banda em 3698 mais intensa que no caulim duro, e com o ajustamento (usando PeakFit versão 4.12) a banda seria decomposta numa banda em 3688 e uma menor em 3709 cm^{-1} . A banda próxima de 3686 cm^{-1} é descrita na literatura (Farmer 1997), mas o significado exato de sua existência é desconhecido. A estrutura da caulinita contém 4 grupos OH diferentes, e seria de se esperar quatro bandas diferentes (semelhante ao observado nos espectros de FTIR). Farmer (1998 e 2000) considera que a banda a 3686 cm^{-1} observada nos espectros de Raman é devido ao modo óptico transversal envolvendo a vibração em fase dos grupos hidroxila de superfície interna. O espectro de caulim duro mostra uma banda mais alargada em torno de 3650 cm^{-1} , que foi ajustada com duas bandas a 3650 e 3663 (a última de pequena intensidade), o que é consistente com as diferenças observadas entre caulinitas bem e mal ordenadas no FTIR. Ambos os espectros de caulim mostram uma banda perto de 3598 cm^{-1} (em 3601 e 3596, respectivamente), que é semelhante ao do espectro de FTIR e que se relaciona com a substituição de ferro na posição octaédrica. A pequena banda ajustada na amostra de caulim macio em 3709 cm^{-1} pode ser característica de defeitos de empilhamento, uma banda a 3710 cm^{-1} é encontrada em dickitas (Farmer 2000). Para a região entre 100-1300 cm^{-1} as bandas

de caulinita foram majoritariamente ofuscadas pelas bandas de alta intensidade de anatásio e pelo elevado ruído de fundo.

As bandas nas amostras em que a hematita foi concentrada (fig.26), goethita (Fig.27), quartzo (Fig.28) e anatásio (fig.29) foram identificados de acordo com os espectros padrões apresentados no site www.ruff.info.

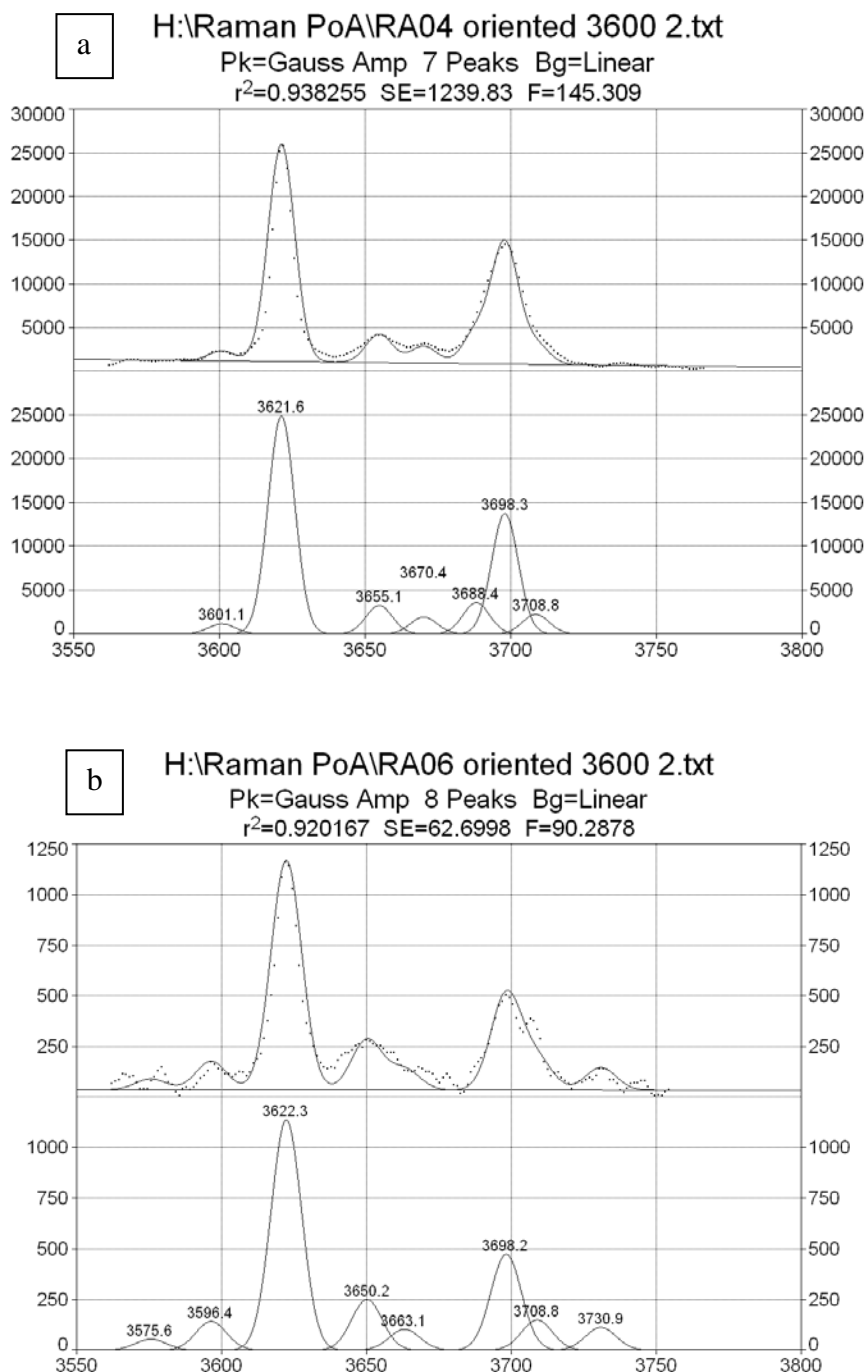


Fig. 25 – Espectros Raman e respectivos espectros ajustados. a) Espectro Raman da amostra de caulim macio (RA04), b) Espectro Raman da amostra de caulim duro (RA06).

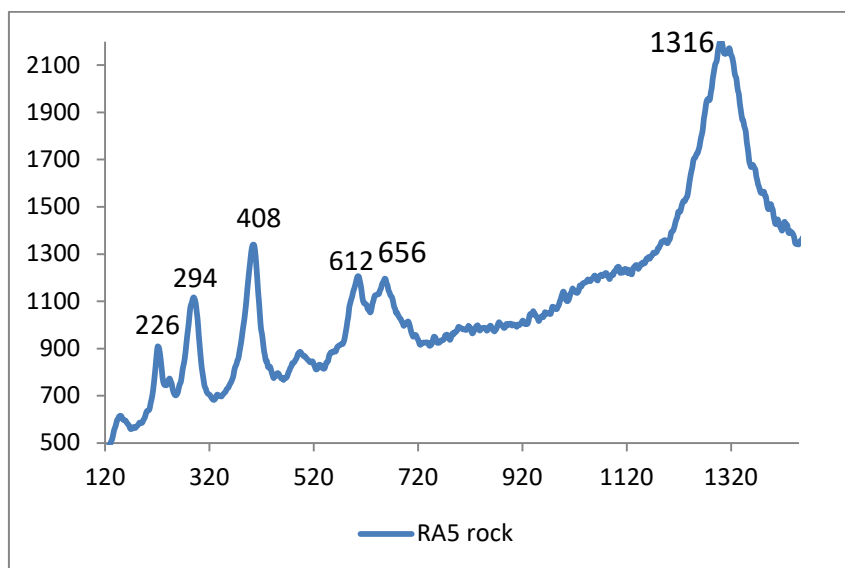


Fig. 26 - Espectro Raman de hematita extraída do perfil de caulim estudado (amostra RA05).

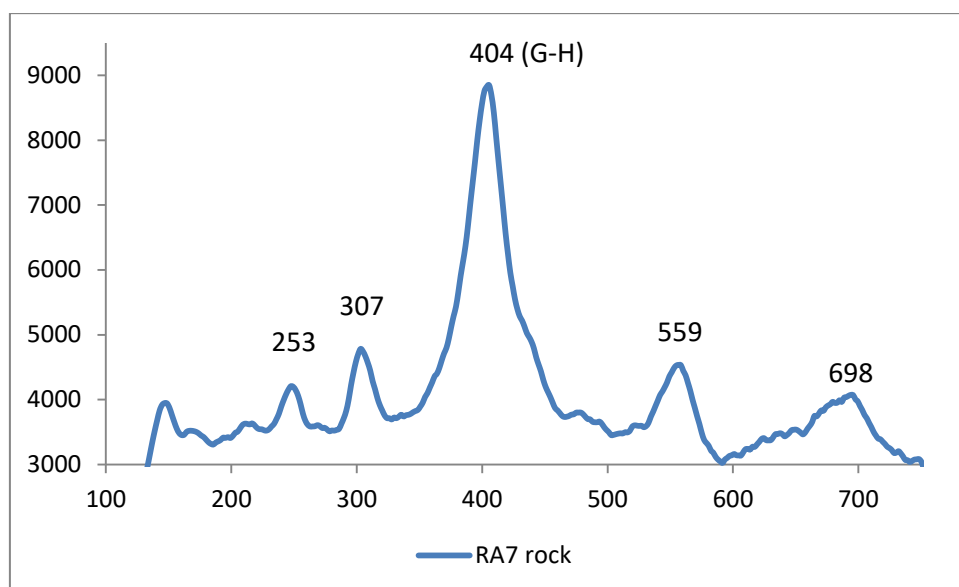


Fig. 27 - Espectro Raman de goethita extraída do perfil de caulim estudado (amostra RA07).

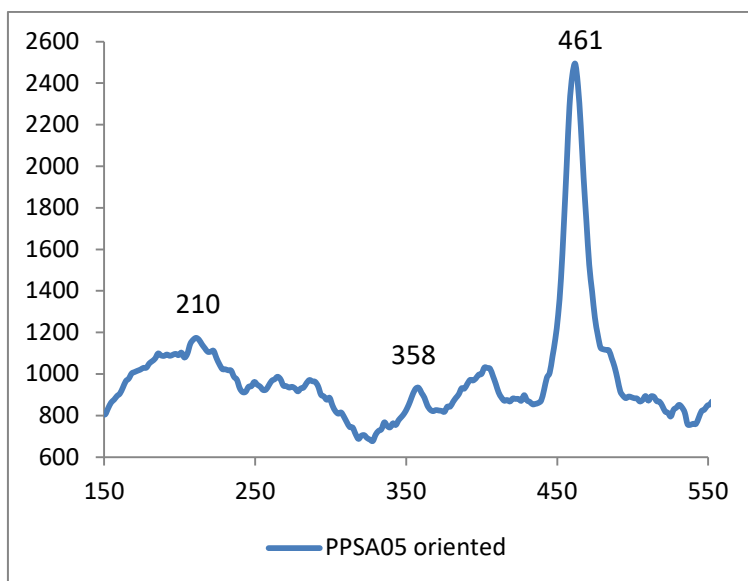


Fig. 28 - Espectro Raman de quartzo extraído do perfil de caulim estudado (amostra PPSA05).

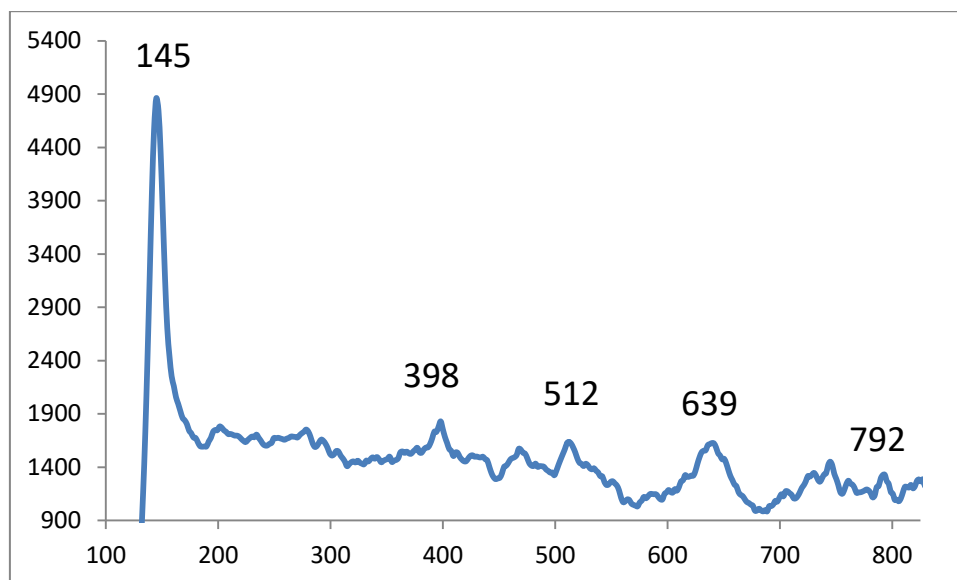


Fig. 29 - Espectro Raman de anatásio extraído do perfil de caulim estudado (amostra orientada RA03).

4.5 - Análise Mössbauer

A finalidade do estudo foi detalhar o comportamento do ferro nas amostras. A presença de minerais de ferro tais como hematita ou goethita fica evidente nas amostras que apresentam colorações diferentes da branca (não só no perfil amostrado na Fig. 9, mas também nas partes "brancas" do caulim com a presença nas amostras de manchas avermelhadas e amareladas). Além disso, a existência do ferro estrutural na caulinita poderia ser verificada com o uso da espectroscopia Mössbauer.

Foram escolhidas para este estudo duas amostras brancas com grande pureza em caulinita oriundas do processamento na usina de branqueamento da mina, com a retirada dos contaminantes. Representam produtos comerciais finais com a denominação 'Paralux' e 'bruta' oriundos do caulim macio e que receberam o seguinte processamento: o Paralux é um produto com elevado grau de alvura, onde os minerais de ferro foram separados magneticamente e quimicamente (branqueamento com ditionito de sódio (Na_2SO_4)), e, além disso, passou por uma separação de frações, correspondendo a fração inferior a $2\ \mu\text{m}$; a segunda amostra ("bruta") também foi beneficiada como no exemplo anterior, mas o produto final não passou por separação granulométrica, assim, o tamanho dos cristais variou até 20 micrómetros. A fim de se obter espectros de qualidade, os dados foram coletados no equipamento durante um tempo de 6 dias (amostra 'Paralux') e 14 dias (amostra 'bruta'). Os resultados, juntamente com o ajuste para as duas amostras estão apresentados na Figura 30.

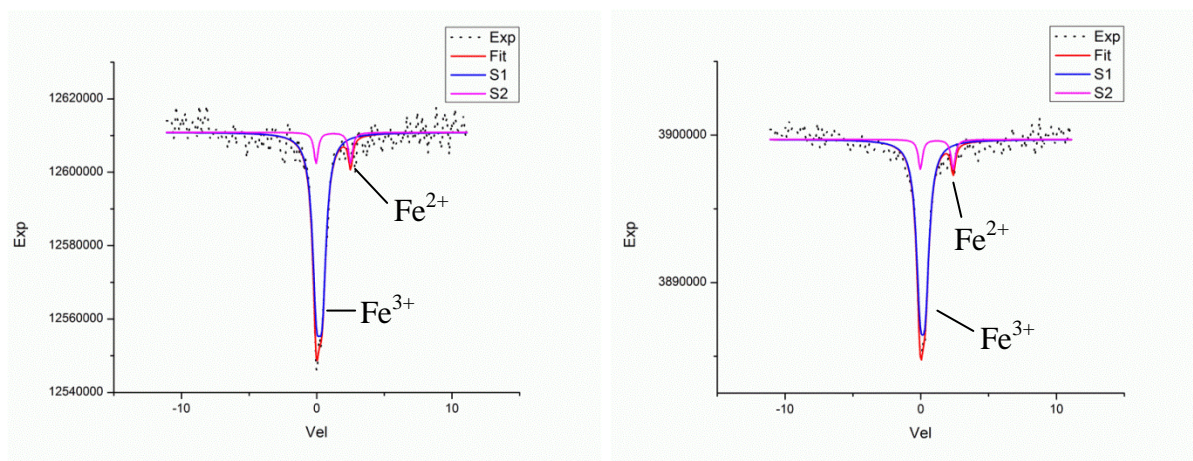


Fig. 30 – Espectros Mössbauer das amostras de caulim 'Paralux' (esquerda) e 'bruta' (direita) e respectivas curvas de ajustamento utilizadas para a interpretação dos resultados.

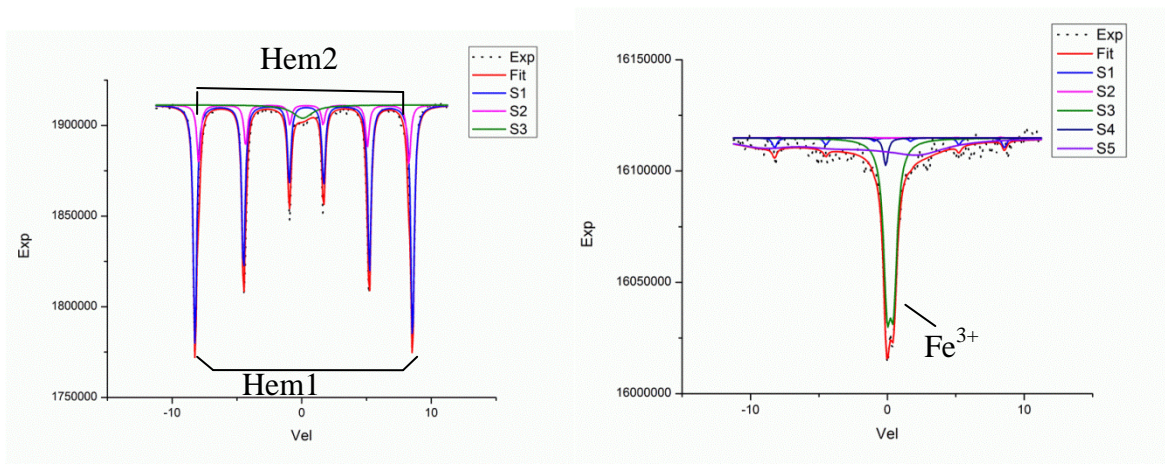


Fig. 31 - Espectros Mössbauer das amostras de caulim RA05 e RA06

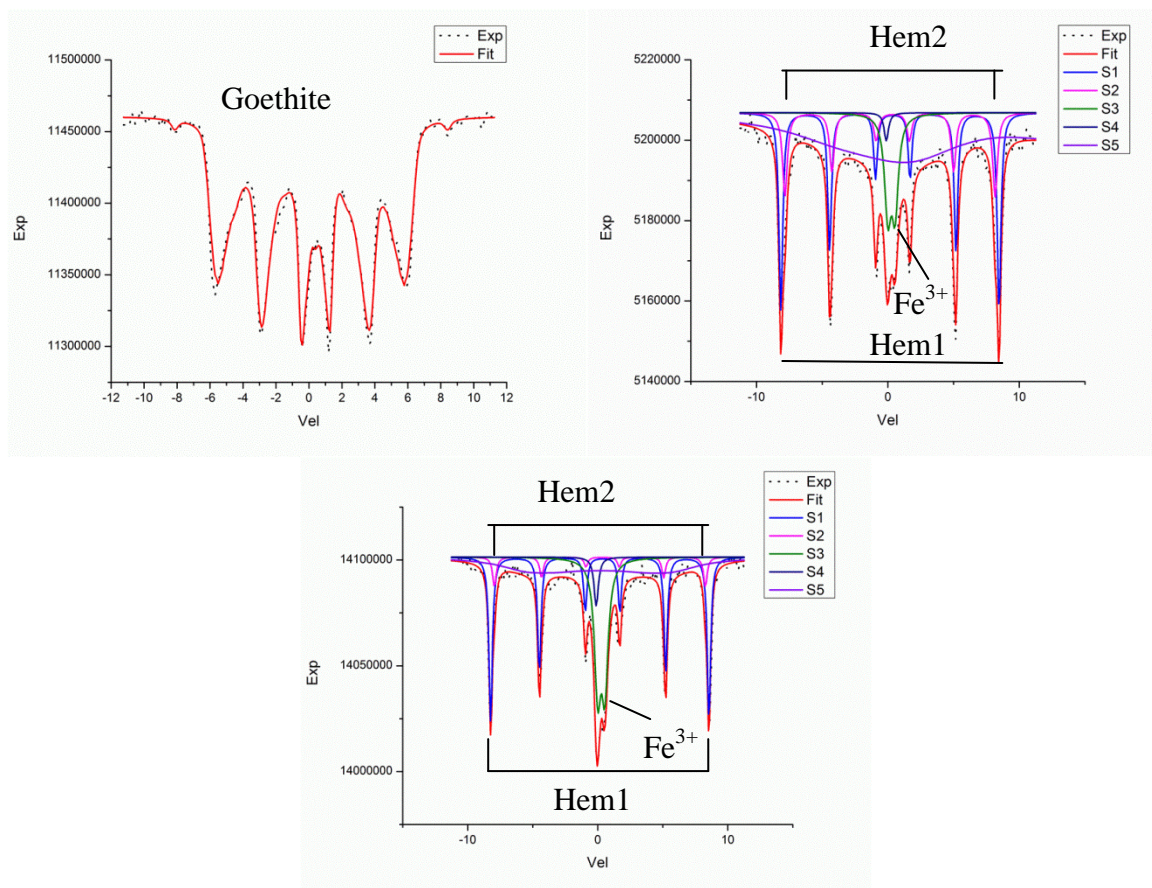


Fig. 32 - Espectros Mössbauer das amostras de caulim a)PPSA01, b)PPSA02, c)PPSA03 (oriundas do perfil da Fig.9).

A banda isolada central (*singlet*) corresponde ao Fe^{3+} paramagnético estrutural na caulinita, e a banda dupla assimétrica (*doublet*) foi atribuída a substituição no octaedro por Fe^{2+} (Sousa et al., 2007, citando Delineau, 2004 e Murad e Wagner, 1991). Devido ao baixo teor em ferro da amostra, a estatística espectral é bastante pobre dificultando um bom ajuste das curvas.

Adicionalmente, foram analisadas as amostras RA05 e RA06 de 'caulim duro' do perfil. A RA05 é uma amostra de cor "vermelha escura", enriquecida em contaminantes constituídos por ferro, e a amostra RA06 do perfil é visualmente de cor branca e, portanto com baixo teor em contaminantes.

A Fig.31 apresenta os resultados obtidos com as duas amostras do caulim duro. A amostra RA05 foi ajustada com dois componentes magnéticos (2 sextetos), que pode ser devido a diferentes tipos de hematita (diferentes substituições de Al por Fe, ou diferente tamanho de grão/geração). A amostra RA06 mostra um duplete central característico para o ferro estrutural na caulinita, mas também um sexteto devido aos contaminantes de hematita presentes na amostra.

Os resultados obtidos a partir da análise das amostras do perfil apresentado na figura 9, assim denominadas de PPSA01, PPSA02 e PPSA03 são mostrados na figura 32. Como visto anteriormente, as amostras foram escolhidas porque apresentam diferentes contaminantes contendo ferro que origina materiais com coloração amarela, vermelha e púrpura. A interpretação através do ajustamento dos pontos mostra a presença de goethita na PPSA01, a presença de hematita na PPSA02 e PPSA03 (ajustado com dois componentes magnéticos, como feito anteriormente para a amostra RA05 do caulim duro) e também a presença de ferro estrutural na caulinita caracterizado por um duplete central. A amostra PPSA03 foi ajustada para dois tipos de hematita e uma banda central isolada (*singlet*) para o ferro estrutural.

Capítulo 5 - Discussões e conclusões

Sobre a gênese do caulim:

Ao analisar os resultados obtidos com os difratogramas e os espectros de infravermelhos na região de OH, foi observada uma diferença entre as caulinitas da parte inferior do perfil e aquelas da parte superior. À medida que se sobe no perfil, aumenta o nível de desordem na estrutura da caulinita. A caulinita é melhor ordenada na fácies do caulim 'macio', e o oposto pode ser dito sobre o que é observado na porção superior, na fácies do caulim "duro". Os caulins da fácies arenosa e macia apresentam grandes cristais de caulinita na forma de livro (*booklets*), indicativo de um processo de formação *in situ* relacionado à alteração de minerais lábeis da rocha sedimentar (feldspatos e micas) cuja proveniência estaria relacionada a uma fonte granítica. No caulim "duro" ocorre uma diminuição gradual no ordenamento cristalino e do tamanho dos cristais da parte inferior em direção a parte superior como foi deduzido a partir dos resultados obtidos. O perfil de caulim estudado apresenta semelhança com perfis descritos na região de Manaus e apresentado por Fritsch et al. (2002), Balan et al. (2005 e 2007). Neste local foi identificado um solo formado nos horizontes sedimentares subjacentes sendo a caulinita desordenada uma mistura de caulinita herdada e neoformada (na parte inferior predomina material do caulim inicial, enquanto em direção ao topo, prevalece o caulim neoformado). Identificam-se outras semelhanças com o perfil de caulim estudado como o observado nas imagens ao MEV da amostra RA05 (localizada na porção inicial do caulim duro) como a presença de cristais euédricos de caulinita, típicos da fácies do caulim macio associado com cristais de tamanhos menores e mais compactos. Não foi possível constatar nas amostras das porções superiores (amostras 06 e 07) evidências de diferentes gerações de caulinita, aparecendo apenas pequenos cristais neoformados com ~200 nm.

Considerando que o material de origem de todo perfil são os granitos Proterozóicos (Sousa et al., 2007), a formação de uma laterita espessa, e depois a formação de um solo na parte superior da sequência é concordante com a proposta para gênese do caulim apresentada por Costa et al. (2009). Nesta proposta é considerado que a lateritização teve início no Terciário Superior num ambiente tropical úmido, sendo seguido por um ambiente de pântanos ou de mangues costeiro durante o início do Mioceno Médio, levando à recristalização da caulinita na parte superior e a formação da fácies caulim duro.

Sobre a textura dos grãos de caulinita:

Santos e Rossetti (2008) observaram que no geral as caulinitas do Rio Capim apresentam o formato hexagonal/pseudo-hexagonal, classificando os cristais em 3 tipos de acordo com o seu tamanho: tipo Ka (10-30 μm , formando *booklets*); tipo Kb (1-3 μm) e Kc (~ 200 nm). Os tipos Ka e Kb são característicos do caulim macio e o Kc é normalmente encontrado no caulim duro. Balan et al. (2007) sugeriu que num perfil de solo laterítico, a caulinita se constitui numa mistura entre diferentes gerações do mineral, e que, em cada nível, ocorre uma mistura entre neoformada e caulinita inicial ou mais velha (em maior percentual na parte inferior do perfil, sendo que em direção a parte superior os cristais neoformados vão se tornando predominantes). Esta última proposta esta baseada nas observações feitas a partir do ajustamento dos espectros de FTIR na região de deformação do OH, combinando dois membros extremos finais formados por caulinita melhor ordenadas e por caulinita mal ordenadas.

Para este tipo de avaliação, foi coletada uma amostra da fácies do caulim macio (amostra RCC AT11) e que foi submetida a separação de diferentes frações granulométricas: <0,5, 0,5-1, 1-2, 2-5, 5-10 e 10 μm . O objetivo foi observar (usando DRX e espectroscopia FTIR) se as frações apresentariam diferenças em sua estrutura, bem como a presença de caulinita melhor ordenada e não ordenada na mesma amostra. Ao DRX a abordagem não permitiu observar mudanças marcantes entre as diferentes frações granulométricas ou entre cristais de caulinita com diferentes dimensões (adicionalmente não foi possível obter o difratograma para a fração <0,5 μm , provavelmente devido as propriedades higroscópicas dos minerais de fosfato contidas na fração), o índice de Hincley foi semelhante nas frações, mas o tamanho médio dos domínios cristalinos ordenados a partir da equação de Scherrer para a reflexão 001 indica que, quanto menor o tamanho, maior a ordem estrutural (92 nm para caulinitas na fração entre 0,5-1 μm , 58 nm para a caulinita na fração 1-2 μm , 52 nm para as frações mais grosseiras. Os valores obtidos a partir da reflexão 002 para equação de Scherrer ficou entre 45-55 nm não apresentando uma tendência de aumento do tamanho médio dos cristalitos das frações mais finas para as mais grosseiras. Da mesma forma, os espectros de FTIR na região de deformação do OH não apresentaram diferenças marcantes. É possível concluir que, pelo menos para uma amostra da parte do caulim macio, em todas as frações granulométricas as caulinitas eram bem ordenadas, sendo que uma distinção não pode ser feita a partir dos difratogramas ou espectros de FTIR entre as frações contendo caulinitas do tipo Ka, Kb ou Kc. Isso também poderia confirmar a suposição de que o caulim macio representa a parte do sedimento da laterita que não foi modificado pela recristalização. Embora não tenha sido feita

a separação em frações granulométricas na fácies do caulim duro, as imagens ao MEV sugerem que os cristais de caulinita apresentam dimensões compatíveis com o tipo Kc descrito. Tanto ao DRX quanto no FTIR mostraram um alto grau de desordem estrutural nas fácies do caulim duro. Assim, mesmo que o tamanho e a textura "macroscópica" sejam semelhantes para a caulinita tipo Kc associada ao caulim macio e duro, estes são essencialmente diferentes quanto a quantidade de defeitos de empilhamento.

Alguns cuidados devem ser tomados ao tirar conclusões somente a partir dos difratogramas, devido a possibilidade de existir erros metodológicos que poderiam afetar os resultados. Comparar as intensidades das linhas de difração (Hinckley e equação de Scherrer) pode ser complicado, uma vez que não se pode garantir que a mesma quantidade de material foi usada na aquisição dos dados. Também não se tem certeza sobre a técnica de separação de frações e quanto ao tamanho dos cristais separados. Algumas partículas com dimensões maiores podem ser aglomerados de cristais que não foram dispersos apropriadamente (isto pode acontecer em todos os tamanhos de frações granulométricas).

Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman:

Os espectros de FTIR mostraram que existem dois tipos diferentes de ordenamento das caulinitas presentes no caulim macio e no caulim duro. Johnston *et al.* (2008) demonstraram que os espectros de FTIR em baixa temperatura das caulinitas bem e mal ordenadas apresentam características semelhantes aos da dickita e nacrita na região de deformação de OH, sendo que esse comportamento não pode ser identificado à temperatura ambiente. Usando os dados de FTIR obtidos com maior resolução (1 cm⁻¹) e os espectros Raman de amostras oriundas do caulim macio e duro associado a técnicas de ajustamento de curvas, foi possível determinar algumas características que mostram o grau de desordem do mineral medido na temperatura ambiente. Nos espectros Raman da amostra de caulim macio os resultados do ajustamento evidenciam as bandas a 3655 e 3709 cm⁻¹, considerada uma disposição do espectro parecida com a da dickita. Na amostra de caulim duro os resultados mostram a banda a 3650 (semelhante a nacrita) e 3708 (semelhante a dickita). Apesar da desordem cristalina ter sido encontrada tanto no caulim duro como no macio, a quantidade de defeitos é muito maior nos pequenos cristais do caulim duro.

Um aspecto que com frequência não é mencionado é o aparecimento da banda a 3688 cm⁻¹ no espectro de FTIR. Esta banda foi descoberta pela primeira vez nos espectros Raman e os autores a interpretaram como uma vibração em fase em modo óptico transversal de superfícies internas de grupos de hidroxilas. De acordo com Farmer (2000) a banda 3686 cm-

1 aparece somente no espectro Raman de caulinitas com cristais grandes e esta pode ser a razão da ausência no espectro FTIR feito a partir da fração $<2\mu\text{m}$. Shoval et al. (1999) utilizou o ajustamento das curvas para mostrar que esta banda também pode ser encontrada no espectro FTIR de caulinitas com "elevado grau de cristalinidade". Neste estudo foi identificada nas análises com resolução de 1 cm^{-1} , não sendo possível fazer maiores considerações devido a utilização padrão de resolução da ordem de 4 cm^{-1} , dificultando a identificação desta banda. A banda a 3695 cm^{-1} aparece nos FTIR de maneira alargada, sendo que por ajustamento de curvas foi possível detectar a presença da banda na posição 3686 cm^{-1} .

As análises NIR geraram resultados concordantes com os encontrados na região do infravermelho médio. O método para avaliar quantitativamente os defeitos nos cristais, comparando a frequência de duas bandas na região NIR usada por Crowley e Vergo (1988) não pareceu funcionar neste estudo. Mesmo que a intensidade das bandas de interesse pareça diferente em cada uma das frações granulométricas, a medição da razão das bandas (se utilizamos o método corretamente) geraram valores semelhantes ($\sim 0,67$), o que é consistente com os valores semelhantes do Índice de Hincley para a mesma amostra (ver tabela 3). Assim, de acordo com as medidas, todas as 5 frações granulométricas com diferentes tamanhos de cristais da amostra de caulim macio possuem uma estrutura semelhante, com quantidades parecidas de defeitos cristalinos. Mas, de acordo com o artigo mencionado, o valor para a frequência da banda é característica de caulinitas com alto grau de desordem, o valor esperado deveria ter sido $\sim 0,85$. Outro aspecto referido pelos autores é que o tamanho de partícula de uma amostra afeta significativamente o seu espectro de reflectância. Este aspecto é verificado nos espectros, quanto menor a granulação, mais fracas as bandas (para as frações menores de $2\mu\text{m}$). Concluindo, não é possível dizer por meio dos dados de NIR se as caulinitas são ordenadas ou desordenadas.

A intensidade das bandas depende da concentração das moléculas e da força de absorção. Na análise das pastilhas prensadas com diferentes resoluções (Fig.21), a intensidade das bandas aumentou com resolução de 1 cm^{-1} . Mais do que isso, nesta análise a banda a 3619 cm^{-1} é mais intensa do que a banda a 3695 cm^{-1} (com tamanho similar a uma resolução de 4 cm^{-1}). Não foi encontrado uma explicação para esse aspecto, mas isso mostra que é preciso ter cuidado ao tirar conclusões a partir da intensidade das bandas.

Presença de ferro estrutural:

Muitos estudos têm sido publicados sobre o tema da substituição de Fe^{3+} na caulinita. No estudo foram encontradas evidências da presença de ferro, tanto a partir da análise de FTIR quanto de Raman (a banda em 3598 e 875 cm^{-1} , mas também nas bandas 7008 e 4459 cm^{-1} nas amostras analisadas por NIR). Além disso, usando espectroscopia Mössbauer, ficou evidente a presença tanto do Fe^{3+} e do Fe^{2+} já mencionado na literatura. O Fe^{2+} é considerado uma evidência das condições de redução do ambiente (Sousa *et al.*, 2007).

Os minerais acessórios:

A hematita e goethita foram identificados por DRX, FTIR, Raman, MEV e análise Mössbauer. A hematita encontrada é normalmente de cor vermelha, no entanto, em algumas áreas, também aparece violeta. De acordo com Fritsch et al (2002), essa diferença de cor é devido ao tamanho do cristal, os cristais maiores que dão a cor púrpura são mais resistentes à dissolução; a zona púrpura estava localizada no topo de uma zona pálida. Observou-se a diferença de tamanho de cristal quando através da separação da fração de tamanho inferior a 2 μm , que permaneceu esbranquiçada, enquanto a fração tamanho maior era roxa.

A presença de anatasio foi encontrada por DRX e Raman. Devido à sua concentração muito baixa e a posições semelhantes das linhas de difração com os de caulinita é, por vezes, difícil de ser detectada por DRX. A prova da sua presença veio a partir da aplicação de técnicas de aquecimento do caulim a 550°C durante 2 horas, destruindo assim a caulinita. Os espectros de Raman mostraram fortes bandas típicas de anatasio na maioria das amostras na região de 100-650 cm^{-1} .

O fosfato (crandallite-goyazita) foi identificado apenas por DRX. Sua existência é mencionada na literatura, sendo que, a partir da análise química, foi detectada a presença de P_2O_5 , mas que, devido a sua concentração muito baixa, seria difícil a identificação dos minerais de fosfatos. Ambos os cristais de anatasio e de fosfato da série crandallita são pequenos em comparação com a maior parte dos cristais de caulinita do Rio Capim, as frações de tamanho inferior foram enriquecidas nestes dois minerais. A melhor curva de DRX obtida foi para a fração 0,5-1 μm , que mostrou linhas de difração evidentes de ambos os minerais.

Conclusões:

- Dois tipos de caulinitas com diferentes ordens estruturais e origem estão presentes nos depósitos de Rio Capim. Elas puderam ser identificadas por DRX, FTIR e análise de Raman.

- Na amostra com caulinita melhor ordenada do caulim macio não foi possível identificar diferenças na quantidade de defeitos de empilhamento entre as diferentes frações.
- Algumas características de desordem cristalina podem ser observadas ajustando o espectro de FTIR e Raman com um software específico.
- Por ajustamento a banda a 3686 cm⁻¹ pode ser identificada no espectro de FTIR.
- A substituição de Fe⁺³ na caulinita foi reconhecida nas amostras através das técnicas de análise por Mössbauer e FTIR/Raman.
- Minerais acessórios como hematita, goethita, anatasio e um fosfato do grupo crandallita foram identificados através dos dados produzidos por diferentes técnicas como DRX, Raman, FTIR, Mössbauer e MEV.

Bibliografia

- Aparicio, P., Galán, E. 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay minerals*, Vol. **47**, No.1, 12-27.
- Balan, E., Allard, T., Fritsch, E., Sélo, M., Falguères, C., Chabaux, F., Pierret, M-C., Calas, G. 2005. Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **69**, No. **9**, 2193-2204.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J-P. 2000. Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **48**, No. **4**, 439-445.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T., Morin, G., Guillaumet, M., Dellatre, S., Blanchard, M., Calas, G. 2011. Spectroscopic investigation and theoretical modeling of kaolinite-group minerals and other low-temperature phases. *C.R. Geoscience*, **343**, 177-187.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T., Calas, G. 2007. Inheritance vs. neoformation of kaolinite during lateritic soil formation: a case study in the middle Amazon basin. *Clays and Clay Minerals* Vol. **55**, No. **3**, 253-259.
- Bertolino, L.C., Malta Rossi, A., Bernstein Scorzelli, R., Torem, M.L. 2010. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science*, **49**, 170-175.
- Bookin, A.S., Drits, V.A., Plançon, A., Tcoubar, C. 1989. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. *Clays and Clay minerals*, Vol. **37**, No.4, 297-307.
- Christidis, G.E. 2011. *Industrial clays*. Advances in the characterization of Industrial Minerals, volume 9, 341-414.
- Costa, M.L., Moraes, E.L. 1998. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. *Mineralium Deposita* **33**, 283:297.
- Costa, M.L., Sousa, D.J.L, Angélica, R.S. 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Sciences* **27**, 219-234.
- Crowley, J.K., Vergo, N. 1988. Near-infrared reflectance spectra of mixtures of kaolin-group minerals: use in clay mineral studies. *Clay and Clay Minerals*, Vol. **36**, No.4, 310-316.

- Delineau, T., Allard, T., Mullrt, J-P., Barres, O., Yvon, J., Cases, J-M. 1994. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **42**, no. **3**, 308-320.
- dos Santos, E., Scorzelli, R.,B., Bertolino, L.C., Alves, O.C., Munayco, P. 2012. Characterization of kaolin from the Capiam River region – Brazil. *Applied Clay Science* **55**,164-167.
- Farmer, V.C. 1998. Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay minerals*, **33**, 601-604.
- Farmer, V.C. 2000. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 927-930.
- Fritsch, E., Montes-Lauar, C.R., Boulet, R., Melfi, A.J., Balan, E., Magat, P. 2002. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. *European Journal of Soil Science*, **53**, 203-217.
- Fritsch, E., Balan, E., Do Nascimento, N.R., Allard, T., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A.J., Calas, G. 2011. Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin. *C. R. Geoscience* **343**, 188-198.
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S., Calas, G. 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *European Journal of Soil Science* **56**, 575-588.
- Frost, R.L. 1997. The structure of kaolinite minerals – a FT-Raman study. *Clay Minerals* **32**, 65-77.
- Góes, A.M., Rossetti, D.F., Mendes, A.C. 2007. Heavy mineral as a tool to refine the stratigraphy of kaolin deposits in the Rio Capim Area, Northern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **79** (3), 457-471.
- Götze, J., Kleeberg, R., Wiedemann, P., Plötze, M., Angélica, R.S. 2004. Mineralogical characterization of Kaolin from the Capim Region, Pará State (Brazil). *Applied Mineralogy*, Pechio et al. (eds) 2004 ICAM-BR, São Paulo, 685-688.
- Johnston, C.T., Sposito, G., Birge, R.R. 1985. Raman spectroscopy study of kaolinite in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **33**, No. **6**, 483-489.

- Johnston, C.T., Kogel, J.E., Bish, D.L., Kogure, T., Murray, H.H. 2008. Low temperature FTIR study of kaolin-group minerals. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **56**, No. **4**, 470-485.
- Keller, W.D. 1978. Classification of kaolins exemplified by their textures inscan electron micrographs. *Clays and Clay Minerals*, Vol.**26**, No. **1**, 1-20.
- Kogure, T., Inoue, A., Beaufort, D. 2005. Polytype and morphologyanalyses of kaolin minerals by electron back-scattered diffraction. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **53**, No.**3**, 201-210.
- Kogure, T., Elzea-Kogel, J.,Johnston, C.T., Bish, D.L. 2010. Staking disorder in a sedimentary kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **58**, No.**1**, 62-71.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. 1990. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. *Géosciences de Surface/Surface Geosciences (Pédologie/Pedology)*, *C.R. Acad. Sci. Paris*, No. **1**, t. **322**, série Ila, 1:16.
- Madejová, J., Komadel, P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **49**, No.**5**, 410-432.
- Meunier, A. 2005. *Clays*. Springer, Berlin.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Murad, E. 1997. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 82, 203-206.
- Murray, H.H. 1976. Kaolin: past, present and future. *2nd Industrial Minerals International Congress, Munich, Germany*, 115–120.
- Murray, H.H., Alves, C.A., Bastos, C.H. 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay minerals* **42**, 145-151.
- Petit, S., Decarreau, A. 1990. Hydrothermal (200C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay minerals*, **25**, 181-196.
- Petit, S., Madejova, J., Decarreau, A., Martin, F. 1999. Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **47**, no. **1**, 103-108.
- Plançon, A., Giese Jr., R.F., Snyder, R., Drits, V.A., Bookin, A.S.1989. Stacking faults in the kaolin-group minerals: defect structures of kaolinite. *Clays and Clay minerals*, Vol. **37**, No.**3**, 203-210.
- Plançon, A., Giese, R.F., Snyder, R. 1998. The Hincley index for kaolinites. *Clay Minerals*, **23**, 249-260.

- Prost, R., Damême, A., Huard, E., Driard, J., Leydecker, J.P. 1989. Infrared study OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **37**, No. **5**, 464-468.
- Rossetti, D.F., Santos Jr, A.E.A. 2006. Analysing the origin of the Upper Cretaceous-?Lower Tertiary Rio Capim semi flint (Pará State, Brazil) under a sedimentologic perspective. *Sedimentary Geology* **186**, 133-144.
- Santos Jr, A.E.A., Rossetti, D.F. 2006. Depositional model of the Ipixuna Formation (Late Cretaceous-?Early Tertiary), Rio Capim Area, northern Brazil. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* vol **13** (2), 101-117.
- Santos Jr., A.E.A., Rossetti, D.F. 2008. Origin of the Rio Capim Kaolin based on optical (petrographic and SEM) data. *Journal of South American Earth Sciences* **26**, 329-341.
- Santos Jr, A.E.A., Rossetti, D.F., Murray, H., H. 2007. Origins of the Rio Capim kaolinites (northern Brazil) revealed by $\delta^{18}\text{O}$ and δD analyses. *Applied Clay Science*, **37**, 281-294.
- Scorzelli, R.B., Bertolino, L.C., Luz, A.B., Duttine, M., Silva, F.A.N.G., Munayco, P. 2008. Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clay minerals* **43**, 1-7.
- Sousa, D.J.L. 2000. Caracterização geológica, mineralógica, química e física do caulim da mina da RCC -Rio Capim Caulim (PA). MSc. dissertation, Universidade Federal do Pará.
- Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J., Costa, G.M. 2007a. Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (northern Brazil). *Clay minerals*, 42, 69-87.
- Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J., Scheller, T., Moura, C.A.V. 2007b. Ages and possible provenance of the sediments of the Capim River kaolin, northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **24**, 25-33.
- Velde, B., Meunier, A. 2008. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer, Berlin.
- White, C.E., Kearley, G.J., Provis, J.L., Ryley, D.P. 2013. Structure of kaolinite and influence of stacking faults: Reconciling theory and experiment using inelastic neutron scattering analysis. *The Journal of Chemical Physics* **138**.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM (PA)”

Área de Concentração: **GEOQUÍMICA**

Autor: **Iulian Dumitru Cherata**

Orientador: **Prof. Dr. Norberto Dani**

Examinadora: **Profa. Dra. Marcia Elisa Boscato Gomes**

Data: 16/01/2017

Conceito: A

PARECER:

O estudo “CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM (PA)” aborda uma temática de grande interesse econômico, tecnológico e científico por tratar-se de um depósito mineral de classe mundial.

O estudo da caulinita foi bem concebido, tendo objetivos claros a desenvolver: fazer a caracterização estrutural deste mineral e a comparação entre os principais tipos de caulins do Rio Capim.

A monografia está bem redigida, sendo apresentada uma revisão conceitual sobre os principais aspectos do caulim e caulinita que também é uma boa contribuição deste trabalho. O autor apresenta uma boa revisão sobre a geologia e a gênese do depósito.

Para a execução da pesquisa, o autor segue uma proposta metodológica em que utiliza um conjunto de técnicas analíticas, que são adequadas para este estudo, demonstrando domínio na obtenção, apresentação e interpretação dos dados e que dá robustez ao trabalho.

O autor evidencia os critérios de amostragem e obtenção dos dados. Nesse aspecto, saliento que por vezes não foi bem explicitada a relação entre as amostras analisadas e os resultados apresentados, dificultando a compreensão da informação e as correlações possíveis. Os resultados são apresentados de acordo com as diferentes técnicas empregadas. Para isso, são utilizadas figuras e tabelas para a visualização, que validam os dados. Por vezes as legendas das figuras são insuficientes para a compreensão dos dados apresentados. Sugiro que estes aspectos sejam observados e melhorados quando o autor preparar a publicação deste trabalho.

As discussões e as conclusões são pertinentes, fortemente baseadas, e correlacionadas com a revisão teórica.

Os resultados são condizentes com uma dissertação de mestrado. Muitos dados foram obtidos e o estudo como um todo oferece um protocolo metodológico para o estudo destes minerais e contribui para o avanço na compreensão da origem deste depósito.

Por todos estes aspectos o conceito atribuído a este trabalho é A.

Assinatura: *Naicão S. V.*

Data: 16/01/2017

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM, PARÁ".

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: Iulian Dumitru Cherata

Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani

Examinador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias

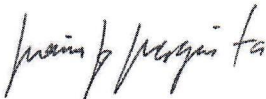
Data: 23/12/2016

Conceito: B₁ - (BOM)

PARECER:

A presente dissertação propõe a caracterização da caulinita da região do Rio Capim/PA. No seu capítulo I o autor apresenta uma bem organizada revisão sobre caulim e caulinita. Um texto claro e objetivo, porém não são apresentados os objetivos do trabalho! No capítulo II (Generalidades) coloca o leitor na contextuação sobre a área de estudo, a mineração, a gênese e geologia do depósito e a caracterização do perfil de caulim. Aqui também o texto é claro e objetivo e consegue posicionar o leitor na temática geológica/mineralógica. No capítulo III (Materiais e métodos) apresenta o autor as 5 técnicas utilizadas. Aqui neste capítulo deveria o autor ter feito um aprofundamento maior para justificar porque de utilização das técnicas aplicadas. No capítulo 4 (Resultados) as técnicas foram bem aplicadas e os resultados importantes e interessantes. Aqui a crítica vai para o MEV. Foi apenas usado na forma de elétrons secundários enquanto que no capítulo III foi dito que análises semi-quantitativas por EDS seriam apresentadas, mas não foram! No capítulo 5 (Discussão e conclusões) são apresentados os argumentos dos diferentes resultados com as diferentes técnicas. O autor apresenta as diferenças estruturais dos caulinitas no perfil identificadas pelas diferentes técnicas, entretanto as seções as conclusões tem-se a impressão que o autor poderia ter explorado melhor os seus resultados.

Este é o meu parecer:
André Mexias

| ANEXO I | |
|--|---|
| Título da Dissertação/Tese: | |
| CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM, PARÁ. | |
| Área de Concentração: GEOQUÍMICA | |
| Autor: IULIAN DUMITRU CHERATA | |
| Orientador: Norberto Dani | |
| Examinadora: Maria José Mesquita | |
| Data: 31 de janeiro de 2017 | |
| Conceito: A | |
| <p>A dissertação de mestrado é muito bem escrita, bem ilustrada e de fácil leitura. Apresenta um boa quantidade e qualidade de referências bibliográficas e poucas faltantes. Apresenta uma quantidade grande de dados geoquímicos e mineralógicos, demonstrando que o candidato obteve o domínio de muitas técnicas laboratoriais como difratometria de raios-x, análise por infravermelho, MEV, análise raman e mössbauer.</p> <p>As sugestões a seguir são feitas para a melhora da qualidade do texto tanto para correção como para futura publicação:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1 – como é uma pesquisa de mestrado, está faltando “qual o problema a ser resolvido”; 2 - tanto no resumo como na conclusão está faltando um parágrafo final de fechamento com a importância deste tipo de pesquisa, ainda mais que se trata de um dos depósitos de classe mundial de caulim; 3 – a dissertação carece igualmente de uma introdução, o cartão de visita do trabalho. O texto apresentado como introdução, é um texto de referencial teórico sobre caulim e caulinita. É na introdução que o escritor coloca o tema principal a ser abordado, as lacunas deste tema, o problema a ser resolvido, os principais objetivos e resultados; 4 - de importância menor, a maioria das figuras está citada no texto após a figura aparecer e não antes; 5 – a discussão deve ser separada da conclusão, pois as duas têm mesma hierarquia. Na discussão todas as figuras devem ser citadas no texto novamente, à medida que são discutidas, do contrário fica muito difícil seguir. Alguns temas podem ser melhor desenvolvidos na discussão como: (a) a transição gradual dos cristais maiores tipo livro para os cristais pequenos de caulim é uma forte evidencia contrária a teoria de Costa et al. (2009) de erosão do topo do perfil e discordância entre o caulim soft e hard. Isto não é discutido; (b) não foi devidamente discutido o sentido de recristalização da caulinita e formação desta com granulação menor; 6 – a conclusão deve vir separada e em forma de texto. Ver modelos de conclusão. | |
| Assinatura: |  |
| | Data: 31 de janeiro de 2017 |
| Ciente do Orientador: | |
| Ciente do Aluno: | |