



Avaliação Termocinética de Processos de Desidratação da Fração Caulinita Contendo Ferro Isomórfico de Argilas Cauliníticas da Bacia do Araripe

Jardel Cavalcante Rolim¹, Marília Albuquerque de Oliveira¹, Irani Clezar Mattos², José de Araújo Nogueira Neto², Luis Carlos Pereira Alves³, Thiago Soares Ribeiro³, Lindomar Roberto Damasceno da Silva¹

Resumo: A caulinita vermelha (RK) contendo ferro isomórfico de argilas cauliníticas da Bacia do Araripe extraída da região de Campos Sales, sul do Ceará, Nordeste do Brasil, foi obtida por método de sedimentação de acordo com a equação de Stokes. A análise termogravimétrica mostrou que o processo de desidroxilação (desidratação), resultado da saída das hidroxilas coordenadas, na substituição de alumínio e ferro, apresentou energia de ativação média (E_a) de 100 kJ/mol, enquanto o mesmo processo na caulinita branca (sem ferro) foi de 92 kJ/mol. As curvas TGA da caulina vermelha mostraram a presença de FeO (OH) (goethita) a 350°C, bem como a desidroxilação do octaedro de alumínio, tornando-se uma simetria tetraédrica a aproximadamente 500°C. A caulinita vermelha depois de ser tratada com ácido oxálico perdeu um evento que se refere a goethita, obtendo um material puro menos cristalino.

Palavras-chave: caulinita, análise térmica, energia de ativação, Mössbauer

Abstract: Red kaolinite (RK) with isomorphic iron originating from kaolinic clays from Campos Sales region located at Araripe basin, South of Ceará, Northeast Brazil, was obtained by sedimentation method according to Stokes's equation. The TGA analysis showed that the dehydroxylation process (dehydration) resulting from loss of coordinated hydroxyls groups on the replace of aluminium and iron presented an average activation energy (E_a) of 100 KJ/mol while on the same process to white kaolinite (without iron) the value was 92 KJ/mol. The TGA curves from red kaolinite showed the presence of FeO(OH) (goethite) at 350°C as well as the dehydroxylation of aluminium octahedron which has changed to tetrahedral symmetry near 500°C. The TGA curve of the red kaolinite after treatment with oxalic acid did not show the event related to goethite showing a pure and less crystalline material.

Keywords: kaolinite, thermal analysis, activation energy, Mössbauer

¹ Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará

² Departamento de Geologia - Universidade Federal do Ceará

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Ceará

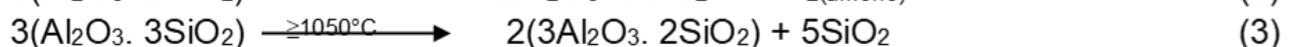
Autor para correspondência: Lindomar Roberto Damasceno da Silva
Rua Prof. Aurélio Câmara, SN - Caixa Postal 6002 (AC - Campus do Pici)
60440970 - Fortaleza-CE. E-mail: lindomar@dqi.ufc.br

Recebido em 13 de Julho de 2017 / Aceito em 20 de Outubro de 2017.

1. INTRODUÇÃO

O caulim é um mineral formado por silicatos hidratados de alumínio podendo conter certas quantidades de ferro em substituição ao alumínio, geralmente de coloração branca e que funde a 1800°C. Seu principal constituinte é o filosilicato caulinita que apresenta composição química teórica com 39,5% de Al₂O₃, 46,54% de SiO₂ e 13,96% de H₂O. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular (1:1) de folhas de tetraedros de SiO₄ intercaladas com folhas de octaedros de Al₂(OH)₆, ligadas entre si através de um oxigênio comum, resultando em uma estrutura fortemente polar, e a forma do cristal de caulinita perfeitamente ordenado é pseudo-hexagonal (LUZ & CHAVES, 2000). É também uma importante matéria prima na

indústria para produção de cerâmica, plástico, borracha, papel, dentre outros (LUZ & CHAVES, 2000; LOT *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2016; BHATTACHARYYA & GUPTA, 2008; TARAN & AGHAIE, 2015; DU *et al.*, 2011). Seu comportamento térmico é influenciado pelos minerais que possam estar agregados, devido à complexidade de suas misturas, como também pela presença de ferro, podendo este influenciar na reorganização estrutural do argilomineral (CASTELEIN *et al.*, 2002). O comportamento térmico da caulinita é geralmente descrito em quatro etapas (CASTELEIN *et al.*, 2001; FRANCO *et al.*, 2004; PTÁCEK *et al.*, 2011; PTÁCEK *et al.*, 2010; PTÁCEK *et al.*, 2010):



O estudo térmico mostra uma considerável complexidade, levando em conta a composição não estequiométrica, composição de fases originárias (PTÁCEK *et al.*, 2011), processo de pré-desidroxilação (SHVARZMAN *et al.*, 2003), perda gradual de grupos hidroxilas residuais (BALEK & MURAT, 1996), ocorrência do processo de multitização (CHAKRABORTY, 2003), desordem da estrutura da caulinita (MELO *et al.*, 2010). Esta desordem é medida por difração de raios-X, que tem sido frequentemente correlacionada com a quantidade de ferro presente na caulinita. O ferro é regularmente a maior impureza em estruturas de silicatos, e está associado na forma de óxidos ou hidróxidos, podendo ocorrer também por substituição isomórfica. Em caulinitas, o alumínio pode

ser parcialmente substituído por ferro estrutural que ocupam sítios octaédricos (Fe³⁺ e Fe²⁺) (CASTELEIN *et al.*, 2002; LOMBARDI *et al.*, 2002). Assimetria de ferro, bem como seu estado de valência pode ser detectado por meio de espectroscopia Mössbauer (DOS SANTOS *et al.*, 2012).

Os resultados das medições, como o desvio isomérico (δ), o efeito quadripolo como também o campo magnético hiperfino pode ser usado para distinguir entre os estados de oxidação do ferro em diferentes sítios estruturais e detectar óxidos de ferro de partículas de diferentes tamanhos da amostra (PADUANI *et al.*, 2009). A quantidade relativa de cada estado ou de fases pode ser obtida com esta técnica. Desde as

primeiras investigações de argilominerais com espectroscopia Mössbauer (SILVER *et al.*, 1980; MURAD & WAGNER, 1988) uma grande quantidade de dados têm sido coletado sem relação à variedade e conteúdo de espécies de ferro nas amostras. O objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade termocinética da água estrutural nas caulinitas, quando parte destas encontram-se coordenadas com ferro. Determinar a energia de ativação (E_a) para o processo de desidroxilação, verificando se ocorre interferência nas medidas pela presença de goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) agregada e do ferro substitucional em uma caulinita obtida de uma argila caulínica vermelha procedente da região Sudoeste do Estado do Ceará, localizada pelas coordenadas (latitude de $7^{\circ}04'28''$ e longitude de $40^{\circ}22'34''$), município de Campos Sales. As argilas caulínicas de Campos Sales apresentam depósitos: (a) residuais cinza formado *in situ* a partir de rochas metavulcânicas, (b) areno-argilosos amarelado a esbranquiçado, formando campo de paleotermitas, em platô laterítico e (c) argilitos roxos (Formação Missão Velha) da Bacia Sedimentar do Araripe.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Pré-tratamento da argila caulínica vermelha

As argilas CS02, CS03, CS04 e CS05 denominadas grupo 1 se aproximam da composição química da caulinita pura, cabe destacar que deste grupo, três amostras são provenientes do campo de paleotermitas (depósitos arenoargilosos) e uma (CS 02) de rochas metavulcânicas (MATTOS *et al.*, 2009). As argilas CS03, CS04, CS05 foram peneiradas separadamente com o objetivo de uniformizar sua granulometria

para 200 mesh, em seguida misturadas em iguais proporções, colocadas em provetas de 1L, aferida com água deionizada. A dispersão foi agitada durante 30 minutos, o qual permaneceu em repouso por 16 horas. Através da equação 5 de Stokes (VIEIRA *et al.*, 2007) pôde-se medir a fração de suspensão que continha unicamente a fração argila.

$$V(\text{cm} / \text{s}) = \frac{gD^2(ds - dm)}{18\eta} \quad (5)$$

onde, g é a constante de gravidade, D o diâmetro da esfera em cm, ds o peso específico da substância na forma esférica em g/cm^3 , dm a metade do peso específico em g/cm^3 e η é a viscosidade do meio em poise (unidade representada por P).

2.1.1. Reação com ácido oxálico

Dois gramas de caulinita foram aquecidos a 500°C em mufla por 2 h, após resfriada é submetida a 20 mL de ácido oxálico 12 mol/L sob agitação por 1h em banho de temperatura controlada a 80°C em refluxo com temperatura de 10°C . A amostra foi centrifugada e lavada por 3 vezes.

2.2. Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer foram registrados em modo de transmissão, por um espectrômetro Comtec FAST de aceleração constante com uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em amostras de pó com uma espessura de absorvente de 1,9 mg de ferro natural por cm^2 . As amostras foram devidamente secas em estufa a 393K por 2 horas e maceradas até granulometria adequada. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de ionização operando no modo contador proporcional, enquanto um analisador multicanal foi

utilizado para contagem e definição dos espectros. Os espectros foram avaliados utilizando a rotina de ajuste de Normos, que utiliza um conjunto de dupletos quadrupolares de Lorentzian com largura de linha fixa e deslocamento de isômeros e calcula a contribuição de cada curva para o espectro de absorção total pelo procedimento de mínimos quadrados. Todos os desvios de isômeros (δ) citados são relativos ao ferro metálico (α -Fe).

2.3. Difração de Raios-X (XRD)

As amostras foram maceradas e peneiradas para a obtenção de pós com partículas uniformes com granulometria de 200 mesh. A difração de raios-X padrões foram obtidos a temperatura ambiente (300K), usando 5s para cada passo de tempo de contagem com um tubo de Cu-K α a 40 kV e 25 mA, usando a geometria de Bragg-Bretano.

2.4. Espectroscopia na região de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram feitos usando pastilhas de KBr. As pastilhas tiveram espessuras que variaram de 0.5–0.6mm. A faixa espectral de comprimento é de 400 - 1600 cm⁻¹ com um equipamento Nicolet 5ZPX FT-IR.

2.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA instruments Q-50 em cadinhos de alumina com cerca de 10mg de amostra com varredura de 25 a 600°C, com taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25°C em fluxo de ar sintético com vazão de 60mL/minuto.

2.5.1. Determinação da energia de ativação

O cálculo da Ea foi determinado

pelo método de OZAWA (1970). Este método relaciona cada temperatura da taxa de aquecimento entre 5 a 25°C com uma quantidade de perda de massa fixa. O coeficiente angular da reta permite encontrar a Ea para cada percentual da perda de massa (PTÁCEK *et al.*, 2009; CHAKRABORTY, 2003).

$$\frac{dy}{dt} = k(T)f(y) \tag{6}$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \tag{7}$$

onde, A é o fator pré exponencial, EA é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Se a constante de taxa de aquecimento Θ for aplicada, *i.e.* $dT = \Theta dt$, as combinações das equações (6) e (7) podem ser relacionadas:

$$\frac{dy}{f(y)} = \frac{A}{\theta} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) dT \tag{8}$$

E, integrando temos a equação (9)

$$g(y) \cong \frac{AE_A}{\theta R} P(x) \tag{9}$$

onde, a fração $g(y)$ representa a cinética em função de A, EA, R e Θ as quais são parâmetros independentes. A determinação e a precisão do cálculo de $p(x)$ estão em função de uma cinética não isoterma (PTACEK *et al.*, 2010), mas COATS e REDFERN (1964) fizeram uma aproximação da equação em função de $p(x)$, que leva a equação Eq. (7), sendo esta última utilizada neste estudo.

$$\ln\left(\frac{g(y)}{T^2}\right) = \left[\ln \frac{AR}{\theta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \cong \ln\left(\frac{AR}{\theta E}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (10)$$

O gráfico $\ln[g(y)/T^2]$ versus (T^{-1}) foi plotado para fornecer a energia de ativação através do modelo matemático em função de $g(y)$. A energia de ativação foi calculada a partir da inclinação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Termogravimétrica

Na Figura 1 são apresentados os resultados da análise térmica para caulinita branca aquecida usando taxa de $15^\circ\text{C min}^{-1}$. Na curva é destacado o deslocamento da temperatura de pico com a taxa de aquecimento. A Figura 2 mostra curvas termogravimétricas de caulinitas vermelhas (RK), complexação de caulinita com ácido oxálico (RKOX) e caulinita branca (WK) em cinco taxas de aquecimento. As curvas termogravimétricas apresentaram um evento a 500°C , mostrando a desidroxilação do alumínio octaédrico da caulinita, ou seja, a hidroxila (OH) dos

sítios octaédricos é eliminada, resultando na simetria tetraédrica de alumínio 1:1 (PTÁCEK *et al.*, 2011). Confirmado pela análise do espectro de difração na Figura 3 e infravermelho Figura 4. Vários autores (FRANCO *et al.*, 2004; HEIDE & FÖLDVARI, 2006; MANTOVANI *et al.*, 2010; CHENG *et al.*, 2010; TABRIZY *et al.*, 2011) afirmam que o caulim possui característica térmica que revela mudanças nas interações entre folhas octaédricas e tetraédricas formando lamelas. Com aquecimento, estas hidroxilas são removidas, causando uma reorganização local da estrutura de alumínio, levando ao aparecimento de arranjos planares ou penta tetracoordenados expondo a estrutura a uma alta instabilidade. Os padrões DRX dos respectivos estados amorfos mostraram o desaparecimento do pico para 001 (hkl), confirmando o colapso da estrutura lamelar.

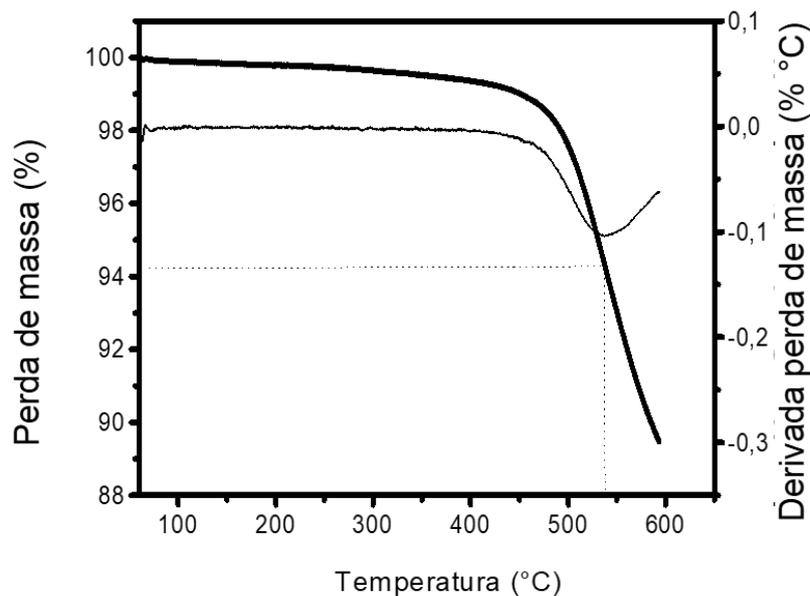


Figura 1: Resultado de Análise Térmica da caulinita branca aquecida em uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até 600°C . No gráfico é destacado o deslocamento da temperatura de pico com a taxa de aquecimento.

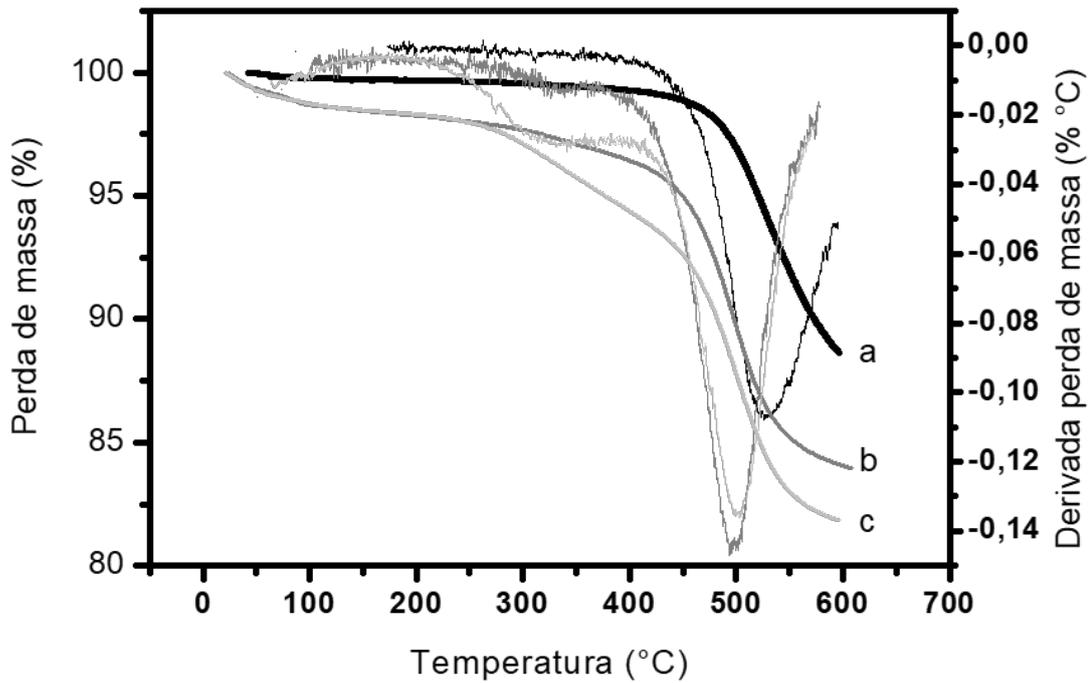


Figura 2: Análise Térmica das amostras WK (a), RK (b) e RKOX (c) 10 mg da amostra foi aquecida em uma taxa de 10°C/minuto até 600°C sob um fluxo de ar sintético de 60 cm³ min⁻¹ com as curvas de DTG.

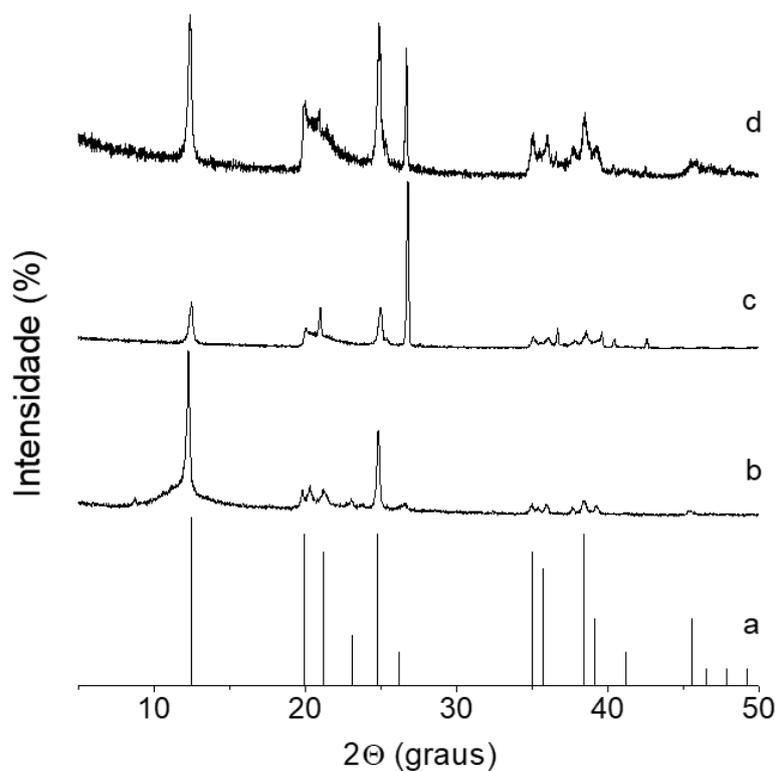


Figura 3: Difratomogramas de raios-X: (a) padrão caulinita; (b) WK; (c) RK; (d) RKOX.

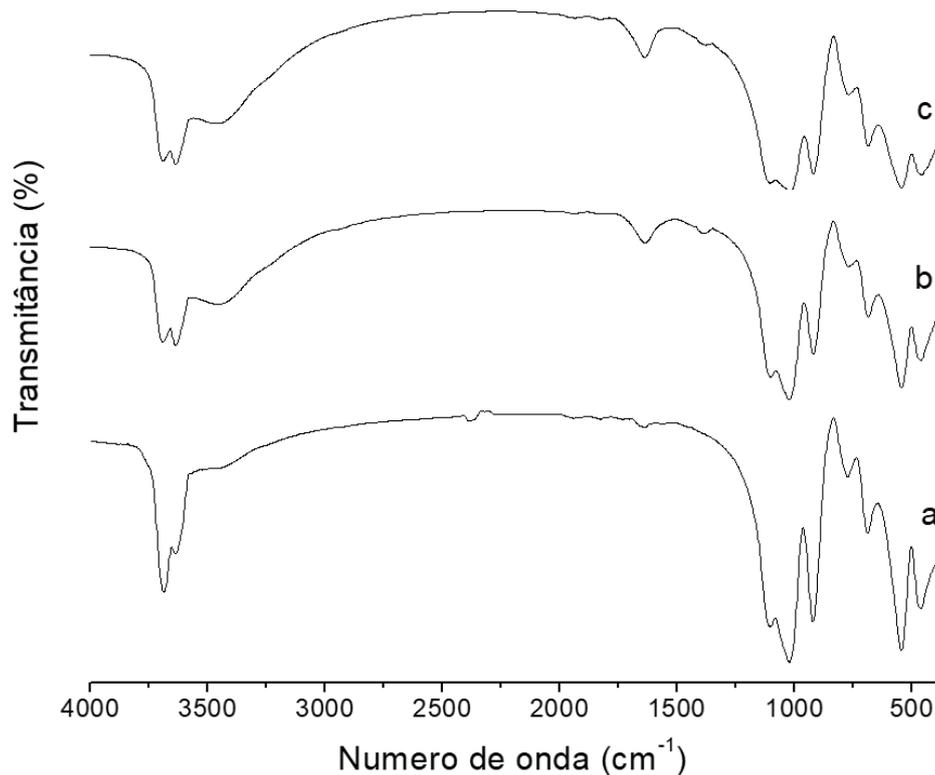


Figura 4: Espectro de FTIR em pastilhas de KBr: a) WK; b)RK c)RKOX.

3.2. Difração de Raios-X (XRD)

O difratograma da caulinita branca (WK) (Figura 3b) apresentou uma única fase cristalográfica, com todos os picos correspondendo ao padrão da literatura (ZIBIK *et al.*, 2010). Observou-se no difratograma de raios-X (Figura 3c) que, pelo o Método de Stokes utilizado para remoção de quartzo (mineral abundante nos pegmatitos) através da diferença de densidade em relação aos demais constituintes minerais, não foi possível sua completa eliminação. No entanto, ao avaliar uma possível retenção de quartzo pelos agregados ferrosos, ficou evidente que ao se retirar os agregados por solubilização/complexação uma maior quantidade de quartzo foi removida durante a sedimentação, como observado na Figura 3d.

A presença de minerais agregados, em menor ou maior quantidade, assim como os cátions intercambiáveis, que alteram algumas propriedades do

argilomineral, não modificam a estrutura 1:1 da caulinita vermelha, como pode ser observado através dos valores da distância interplanar dos principais picos da caulinita. As argilas RK e RKox, em comparação à argila WR, que por sua vez é bastante ordenada (cristalina), apresentaram dados cristalográficos (Tabela 1) semelhantes, indicando não ter havido interferência significativa (por parte dos agregados) em seu processo de gênese, com a disposição das lamelas sílico-aluminas ordenada.

Os picos em 23,1 e 41,2, de intensidade relativa 30 e 20, respectivamente, os de mais baixa intensidade do padrão, não são observados nas RKox e RK, devido ao alto índice de difração de quartzo.

3.3. Espectroscopia de Infravermelho

Análises espectroscópicas na região do infravermelho reforçam a

evidência de mudança na estrutura de simetria do alumínio, pois a banda característica do estiramento Al-OH em 910 cm^{-1} desaparece após a calcinação a 500°C . Foram identificadas bandas nos intervalos $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ e $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ na Figura 5, atribuídos a Alumínio hexacoordenado e hidroxilas de goetitas, respectivamente (BOILY *et al.*, 2006).

O espectro da caulinita vermelha (RK) mostra três modos de estiramento dos grupos OH com números de onda em torno de 3709 , 3667 e 3619 cm^{-1} . Segundo FROST *et al.* 2002, a banda em 3709 cm^{-1} representa a vibração de hidroxilas cuja posição na estrutura está mais interna, localizadas na superfície oposta da folha octaédrica. As hidroxilas internas estão relacionadas com a faixa que se estende na região de 3619 cm^{-1} e referem-se a grupos OH localizados no plano, comum a octaédricos e folhas tetraédricas. As hidroxilas externas localizadas na superfície e ao longo das bordas quebradas demonstram ser representados por uma banda na região de 3667 cm^{-1} . As vibrações OH na região de 915 cm^{-1} podem ser indicativas de hidroxilas da superfície interna (WEMERSON *et al.* 2015; FROST *et al.* 2002; HOCH & BANDARA, 2004). Bandas em 1112 e 1102 cm^{-1} são referidas ao estiramento Si-O, enquanto a banda em 908 cm^{-1} é causada pela vibração de Al estrutural. As bandas na faixa de deformação em torno de 790 a 552 cm^{-1} podem ser atribuídas às diferentes vibrações de Si-O e Al-O. Minerais com água fisicamente adsorvida dão fortes bandas de infravermelho em torno de 3.450 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} (vibração H-O-H). Estas frequências são influenciadas pela quantidade de água adsorvida, pelo tipo de mineral e pelo tipo de cátions trocáveis em que a água é ligada.

3.4. Determinação da Energia de Ativação

As curvas de caulinita vermelha (Figura 5b) apresentam dois eventos: o primeiro em torno de 312°C o qual tem sido atribuído a presença da $\text{FeO}(\text{OH})$, e o segundo evento em torno de 500°C , ao processo de desidroxilação, comportamento típico de caulinitas.

Na caulinita tratada com ácido oxálico (COX) pode ser observado que o evento em 312°C referente a $\text{FeO}(\text{OH})$ desaparece, mostrando que a reação de desferrificação com ácido oxálico removeu a goetita da estrutura da caulinita, porém, durante a determinação da energia de ativação por Ozawa, através dos coeficientes angulares das retas apresentadas na Figura 5A', 5B' e 5C' ($\text{Log}\beta$ versus $1/T$), observou-se que no mesmo evento ocorreu mudanças nas energias de ativação, podendo ser um indicativo de processos de desidroxilação relativos ao ferro e ao alumínio. Na caulinita, há presença de Fe ligado a uma hidroxila, Al ligado a uma OH e OH da água, então as energias em que se consegue remover a hidroxila do Al com certeza é diferente da OH do Ferro. Sabe-se que a velocidade com que a amostra absorve energia depende da natureza do material. A velocidade com que a amostra aquece é relevante, pois se a amostra é aquecida em taxa de aquecimento alta pode ser observada apenas uma pequena interação OH-metal. No entanto, se a amostra é aquecida em uma razão de aquecimento pequena pode ser observado algum evento entre a faixa de temperatura de 450 a 550 . Com o objetivo de visualizar este comportamento, a amostra COX foi rapidamente aquecida até 450°C a partir de então foi aquecida lentamente ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) até a temperatura de 550°C . A curva obtida não apresentou outro evento além do existente ($\sim 500^\circ\text{C}$).

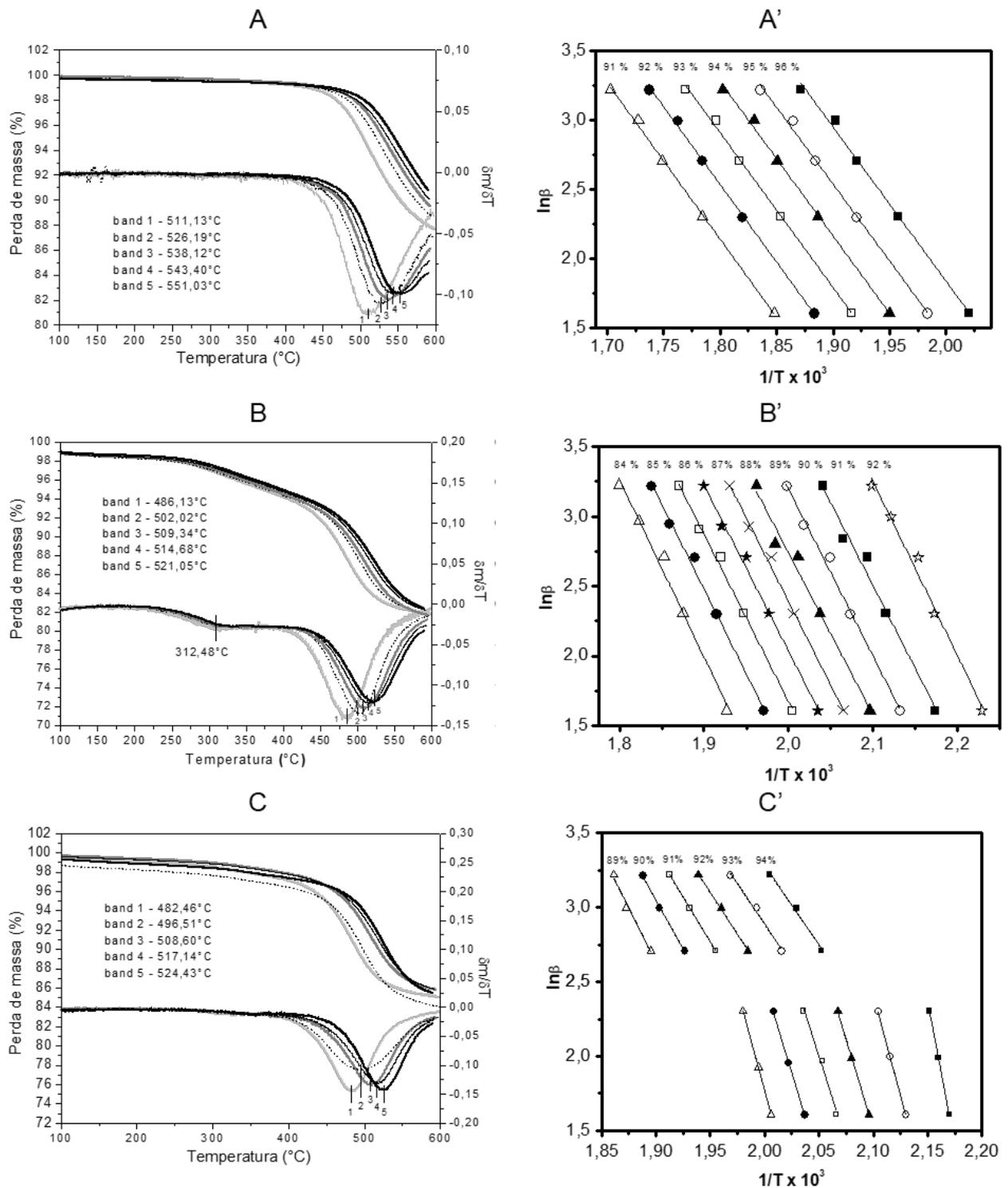


Figura 5: Análise térmica da caulinita branca (A), caulinita vermelha (B) e caulinita vermelha sem goetita (C). 10 mg de amostra foram aquecidas em taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ (linha cinza clara), 10°C.min⁻¹ (linha preta tracejada), 15°C.min⁻¹ (linha cinza escura), 20°C.min⁻¹ (linha preta fina), 25°C.min⁻¹ (linha preta grossa) até 600°C sob fluxo de ar (60cm³ min⁻¹); Logaritmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra WK(A'), RK(B') e RKox(C').

Na temperatura de 500°C ocorrem diferenças nas perdas de massas residuais. A amostra RKox apresentou uma maior massa residual (entre 89 % e 94 %) para o processo de desidroxilação da caulinita, como está representado na Figura 3. Já a amostra RK, para o evento no máximo de temperatura, apresentou massa residual menor, entre 84% e 90%, o que pode ser atribuído à desidroxilação da caulinita e da goetita. A amostra WK, apresentou massa residual ainda maior, entre 95% e 98%, na temperatura de 500°C, atribuído à desidroxilação.

Desta forma, podemos supor que o evento, referente ao processo de desidroxilação, desloca-se para temperaturas maiores ao remover quartzo e agregados ferrosos, ou seja, apresenta maior estabilidade térmica. Isto explica também valores de energia de

ativação para massas residuais maiores, no caso, da amostra WK e RKox.

As energias de ativação média de RK, RKox e WK foram 216.4 kJ/mol com variância de 8.0, 219.9 kJ/mol e 496.7 com variância de X, 0 e 203.0 kJ/mol com variância de 0,3, respectivamente, conforme a Figura 6. Na faixa de 450 a 500°C tanto a argila WK quanto a RK se comportaram de formas semelhantes com valores de energias de ativação próximos, no entanto, como a caulinita branca (WK) não contém ferro isomórfico, conferindo uma maior estabilidade térmica. Observa-se que para a amostra RKox, a não linearidade entre o aumento da perda de massa com a Ea indica possivelmente a presença de ferro (III) em sítios octaédricos.

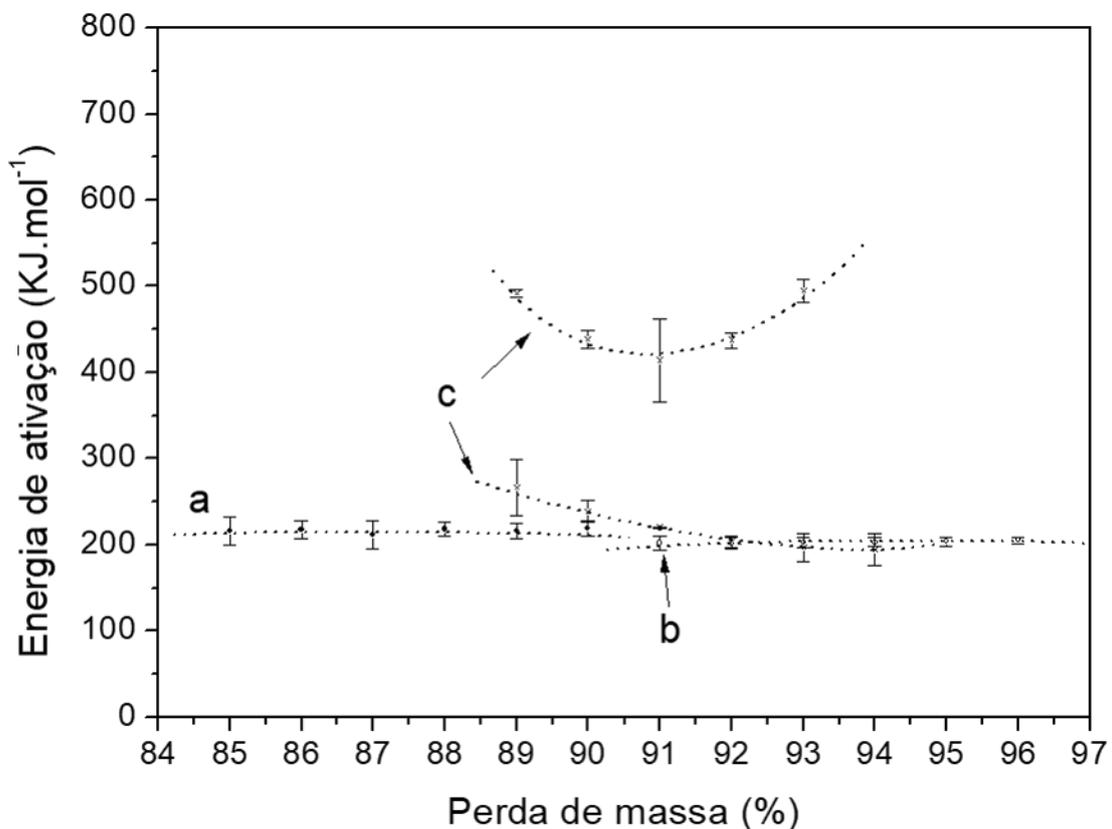


Figura 6: Massa versus energia de ativação para o processo de degradação térmica das amostras WK (a), RK (b) e RKox (c).

3.5. Mössbauer

Medidas quantitativas de parâmetros como o deslocamento isomérico (IS), o desdobramento quadripolar elétrico (EQ) e o campo magnético hiperfino (BHF) podem ser utilizadas para distinguir entre os diferentes estados de oxidação do Fe em vários sítios estruturais de um composto, e detectar óxidos de Fe de diferentes tamanhos de partículas como também determinar as quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural (PÉREZ *et al.*, 2004). A presença de átomos de Fe é muito comum em compostos naturais. Em caulinitas, o alumínio pode ser parcialmente substituído por ferro estrutural que ocupam sítios tetraédricos (Fe^{3+}) e/ou octaédricos (Fe^{3+} e Fe^{2+}) (DU *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2010). Vale ressaltar que Fe^{3+} isomórfico não é solúvel, no caso da complexação com ácido oxálico, diferentemente de Fe^{3+} da goetita. Os resultados das medições, como o desvio isomérico (δ), o efeito quadripolo (QS) podem identificar a simetria como também distinguir entre os

estados de oxidação do ferro em diferentes sítios estruturais respectivamente. Observou-se que para o caulim, Figura 7a, o δ foi de 0.26 e 0.22 e o QS foi de 0.49 e 0.66; já para a caulinita, Figura 7b, o δ foi de 0.31 e 0.32 e o QS foi de 0.69 e 0.66. Na Figura 7C, após calcinação a 500 °C em RK observou a presença de um sexteto, levando a crer que a goetita possa estar sendo oxidada. Pelo que os dados apresentam o ferro pode estar em simetria octaédrica com estado de oxidação III.

4. CONCLUSÕES

O estudo com DRX realizado com as caulinitas no Nordeste do Estado do Ceará indicou boa cristalinidade. A caulinita vermelha após o tratamento com ácido oxálico mostrou duas energias de ativação diferentes substitutivas de ferro e alumínio, com estabilidade considerável. A relação de perda de peso com Ea não foi homogênea na caulinita vermelha devido à presença de $\text{FeO}(\text{OH})$. A simetria do ferro determina o comportamento térmico da caulinita.

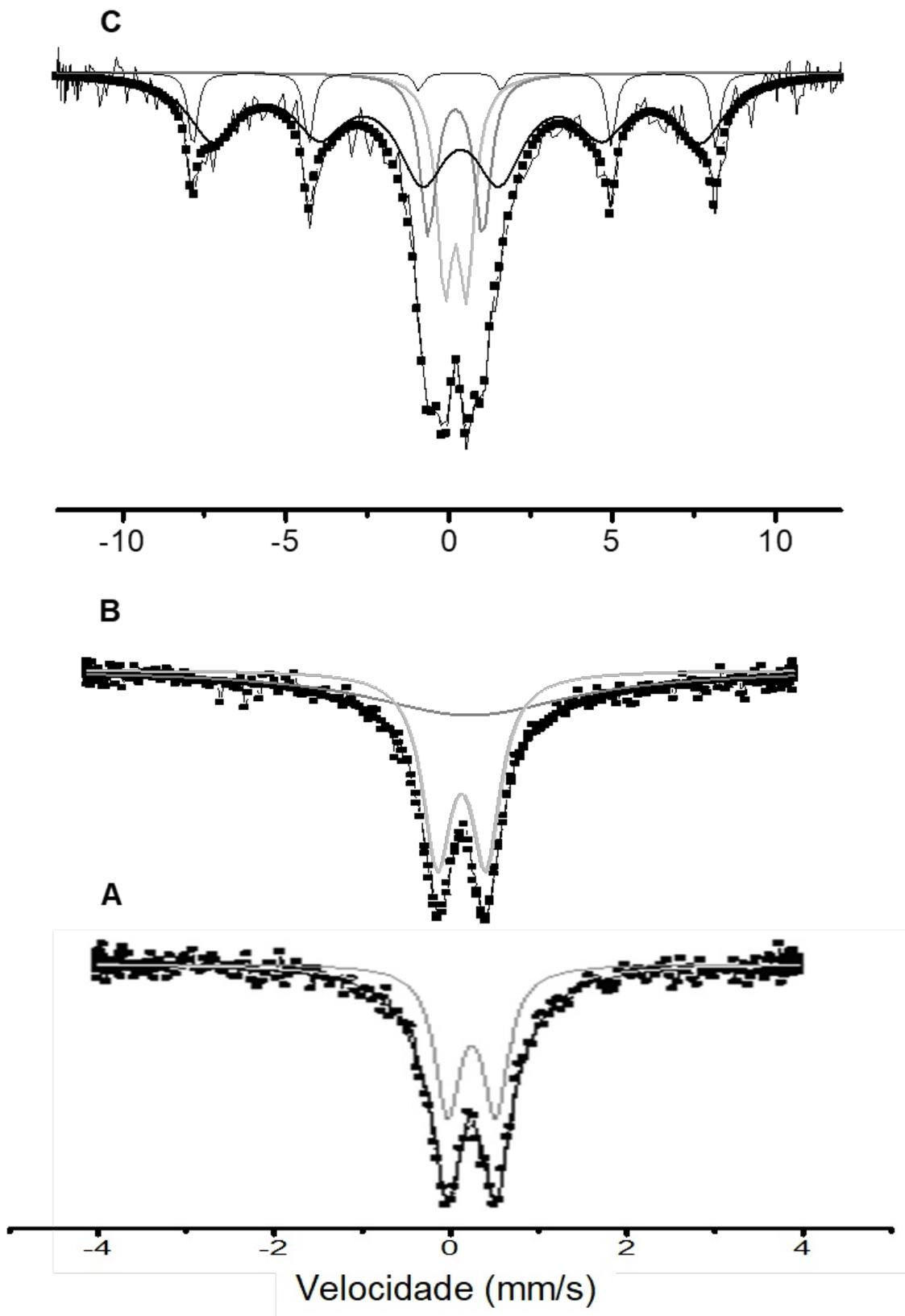


Figura 7: Espectro de Mössbauer em temperaturas de 300K a) RK; b) RKox; c) Metacaulinita. As linhas sólidas são os resultados da plotagem dos gráficos para o espectro total. As linhas também indicam a contribuição dos subspectros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro da CAPES and Policlay NT Inc.

REFERÊNCIAS

- BALEK, V.; MURAT, M. (1996) The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochimica Acta*, 282, 385-397.
- BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite. A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114-131.
- BOILY, J.-F.; SZANYI, J.; FELMY, A.R. (2006) A combined FTIR and TPD study on the bulk and surface dehydroxylation and de carbonation of synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3613-3624.
- CAO, W.; XIA, G.; LU, M.; HUANG, W.; XU, L. (2016) Iron removal from kaolin using binuclear rare earth complex activated thiourea dioxide. *Applied Clay Science*, 126, 63-67.
- CASTELEIN, L.O.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J.C.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. (2002) ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1767-1773.
- CASTELEIN, O.B.; SOULESTIN, J.P.; BLANCHART, BONNET, P. (2001) The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27, 517-522.
- CHAKRABORTY, A.K. (2003) DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta*, 398, 203-209.
- CHENG, H.; YANG, J.; LIU, Q.; HE, J.; FROST, R.L. (2010) Thermogravimetric analysis–mass spectrometry (TG–MS) of selected Chinese kaolinites. *Thermochimica Acta*, 507, 106-114.
- DOS SANTOS, E.; SCORZELLI, R.B.; BERTOLINO, L.C.; ALVES, O.C.; MUNAYCO, P. (2012) Characterization of kaolim from the Capim River region – Brazil. *Applied Clay Science*, 55, 164-167.
- DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y. (2011) Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 51, 94-101.
- FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUED, L.A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. (2004) The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 107-117.
- FROST, R.L.; MAKU, E.; KRSITOF, J.; KLOPROGGE, J.T. (2002) Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment - Average-IR and near-IR spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2849-2859.
- HEIDE, K.; FÖLDVARI, M. (2006) High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ decomposition. *Thermochimica Acta*, 446, 106-112.
- HOCH, M.; BANDARA, A. (2004) Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 253, 117-124.
- LOMBARDI, K.C.; GUIMARES, J.L.; MANGRICH, A.S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W.H.; WYPYCH, F. (2002). Structural and

- morphological characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon Region. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 13, 270-275.
- LOT, A.V.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. (2015) Influência das características de metacaulins no desempenho de geopolímeros. *Cerâmica Industrial*, 20, 35-41.
- LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. (2000) Tecnologia do Caulim: Ênfase na Indústria de Papel. Série Rochas e Minerais Industriais; Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- MANTOVANI, M.; ESCUDERO, A.; BECERRO, A.I. (2010) Effect of pressure on kaolinite illitization. *Applied Clay Science*, 50, 342-347.
- MATTOS, I.C.; NOGUEIRA NETO, J.A.; DA SILVA, L.R.D. (2009) Caracterização das Argilas Caulínicas da região de Campos Sales – Ceará. *Revista de Geologia*, 22, 226-232.
- MELO, J.D.D.; COSTA, T.C.C.; MEDEIROS, A.M.; PASKOCIMAS, C.A. (2010) Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. *Ceramics International*, 36, 33-38.
- MURAD, E.; WAGNER, U. (1988) Clay and clay minerals: the firing process. *Hyperfine Interactions*, 117, 337-338.
- OSAWA, T. (1970) Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2, 301-324.
- PADUANI, C.; PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; ARDISSON, J.D. (2009) Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the southern region *Applied Clay Science*, 42, 559-562.
- PÉREZ, C.A.S.; GOBBI, D.; MARCOS, J.L. N.; PADUANI, C.; ARDISSON, J.D. (2004) Characterization of clays found in soils of the Indian Territories in Rio Grande do Sul State by using the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Cerâmica*, 50, 115-121.
- PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J.; SOUKAL, S.; OPRAVIL, T. (2010) Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 501, 24-29.
- PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T. (2010) The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *Powder Technology*, 204, 222-227.
- PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, F.; HAVLICA, J.; BRANDŠETR, J. (2011) The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, 208, 20-25.
- SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. (2003) The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 33, 405-416.
- SILVER, J.; SWEENEY, M.; MORRISON, I.E.G. (1980) A Mössbauer spectroscopy study of some clay minerals of the eastern Caribbean west Indies. Part I: spectra from 80 to 300K. *Thermochimica Acta*, 35, 153-167.
- TABRIZY, V.A.; DENOYEL, D.; HAMOUDA, A.A. (2011) Characterization of wettability alteration of calcite, quartz and kaolinite: Surface energy analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384, 98-108.
- TARAN, M.; AGHAIE, E. (2015) Designing and optimization of separation process of iron impurities from kaolin by oxalic

- acid in bench-scale stirred-tank reactor. *Applied Clay Science*, 107, 109-116.
- VIEIRA, C.M.F.; TERRONES, L.A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. (2007). Características e efeito da fração granulométrica < 2µm no comportamento de queima de uma argila, *Cerâmica*, 53, 249-254.
- WEMERSON, J; ALENCAR, F.; ERONI, P.; SANTOS, J.C.; CISNEROS, J.H. DA S.; FREIRE P.T.C.; VIANA, B.C. (2015). Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of trunk fossils from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 1052–1058.
- ZIBIK, M.S.; RAFTERY, N.A.; SMART, R.S.C.; FROST, R.L. (2010). Kaolinite platelet orientation for XRD and AFM applications. *Applied Clay Science*, 50, 299 - 304.