

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

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO CAULIM: APLICAÇÃO  
EM PERFIS DOS DEPÓSITOS DO RIO CAPIM (PA)**

**GABRIEL KOLBE TEIXEIRA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Norberto Dani

Porto Alegre – 2015

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

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO CAULIM: APLICAÇÃO  
EM PERFIS DOS DEPÓSITOS DO RIO CAPIM (PA)**

**GABRIEL KOLBE TEIXEIRA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Norberto Dani

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Márcia E. B. Gomes - Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, UFRGS.

Prof. Dr. Marcus V. D. Remus- Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, UFRGS.

Prof. Dr. Anderson José Maraschin - Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, PUC.

Prof. Dr. André Sampaio Mexias - Instituto de Geociências, Departamento de Geodésia.

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

Porto Alegre – 2015

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Reitor:** Carlos Alexandre Netto

**Vice-Reitor:** Rui Vicente Oppermann

## INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Teixeira, Gabriel Kolbe

Caracterização mineralógica do Caulim: aplicação em perfis dos depósitos do Rio Capim (PA). / Gabriel Kolbe Teixeira. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.  
[67 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Noberto Dani

1. Hematita 2. Goethita 3. Caulim 4. Rio Capim I. Título.

CDU 55

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Veleida Ana Blank

CRB 10/571

## **AGRADECIMENTOS**

Demorou mais que o esperado. Felizmente, não demorou ainda mais graças à ajuda que recebi de diversas pessoas durante o mestrado. É aqui que agradeço a todo esse pessoal supimpa.

Primeiramente, quero agradecer aos meus pais por todo o apoio e confiança que depositaram em mim desde o momento de meu nascimento. Agradeço aos amigos de infância (a famigerada gurizada da Buarque) por todos os momentos divertidos, as piadas, os bate-papos importantíssimos, porém totalmente irrelevantes para o destino da humanidade, e as jogatinas nos finais de semana. Sem isso tudo, acredito que teria perdido um pouco de minha sanidade.

Não deixarei de agradecer também aos colegas e amigos do curso de geologia que sempre estiveram dispostos a ajudar nos momentos de maior tensão e desespero, especialmente os colegas de trabalho, Ana Paula (a famigerada Aninha), Kelvyn Ruppel e sua vasta barba ruiva e Henrique Anzollin (que até perdeu um final de semana me ajudando).

Agradeço especialmente ao meu orientador, o professor Norberto Dani, por todo o esforço e ajuda prestada durante todos os anos de trabalho que passei ao seu lado. Agradeço por todos os ensinamentos e por toda a orientação que recebi do senhor.

Larissinha, se fosse escrever aqui todos os motivos pelo qual preciso te agradecer, teria que adicionar mais várias páginas nesta dissertação. Então, para facilitar, muito obrigado por fazer parte da minha vida, me acompanhar em todas as dificuldades e sempre me ajudar a supera-las. Como sempre, te amo.

## RESUMO

O caulim do Rio Capim na Amazônia Oriental se constitui num depósito importante para o Brasil, ocupando lugar de destaque na produção mundial desta matéria prima mineral. Os modelos estabelecem uma origem para a caulinita vinculada ao intemperismo em condições lateríticas (Paleogeno Inferior) a partir de um substrato formado por rochas sedimentares da Formação Ipixuna (Cretáceo Superior). No perfil, destacam-se em ordem de importância entre os compostos de ferro, a hematita e a goethita, minerais pouco estudados no caulim do Rio Capim. A partir dos fácies principais do caulim (fácies caulim macio na base e caulim duro no topo), foram separados e concentrados os minerais de interesse para estudos de detalhe, utilizando a difratometria de raios X (DRX) e a espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Entre os parâmetros determinados, obtiveram-se estimativas da dimensão, forma, área superficial e substituição isomórfica. A interpretação dos resultados evidencia o potencial de aplicação das informações na estimativa do comportamento destes minerais durante o processo de beneficiamento e para a discussão do modelo genético dos perfis de caulim. As goethitas e hematitas de ambos os fácies possuem propriedades muito semelhantes, reforçando o modelo que especula sobre uma origem comum para a fácies caulim macio e caulim duro do perfil. Entre as propriedades, destacam-se a elevada cristalinidade e a baixa participação do alumínio em sua composição, proporcionando a estes minerais um comportamento com resistência moderada a elevada nos processos de lixiviação ácida e a tendência de dissolução preferencial da hematita. O conjunto de características dos óxidos e oxihidróxidos de ferro são compatíveis com uma formação em ambientes hidromórficos, com baixa influência da matéria orgânica a partir de soluções com baixa atividade do ferro, moderadamente redutoras a fracamente ácidas. Dentro do modelo genético da formação do caulim, sua origem não está associada à zona de laterização do perfil, sendo compatível com um ambiente saprolítico e hidromórfico. As propriedades observadas permitem afirmar que os processos naturais que favoreceram a formação da caulinita na base do manto de alteração foram suficientemente longos e intensos para promover a retirada do ferro destas fácies num processo não dissociado no tempo. No modelo, o caulim é uma fácies da base do perfil formado abaixo do nível freático de um espesso perfil laterítico em condições moderadamente redutoras e ácidas com

elevada atividade do Si e do Al, porém, com carência de Al disponível para a formação da hematita e da goethita. Neste ambiente, haveria uma lenta mobilização do Fe dentro do perfil sem a necessidade do estabelecimento de um evento excepcional com uma elevada atividade da matéria orgânica, como previsto em alguns modelos.

**Palavras-chave:** Hematita; Goethita; Caulim; Rio Capim; caulinita; óxidos de ferro; laterita.

## ABSTRACT

The Rio Capim Kaolin from the eastern Amazon is recognized as one of the largest deposits of Brazil with a quality and volume that place this area amongst the most important deposits in the world. Despite the importance and the significant amount of studies about kaolin, many questions remain unanswered and the genesis of this occurrence is not well understood. Perhaps, the consensus today is the acceptance of the Rio Capim kaolin origin to be related to a lateritic weathering process during the Early Paleogene, period with favorable geotectonic, duration and climatic conditions to originate a thick cover with the development of a complete weathering profile above a substrate composed by sedimentary rocks of the Ipixuna Formation (Cretaceous). The models consider kaolin to be a bottom facies of a thick lateritic profile, but nowadays the upper lateritic facies was destroyed (probably by erosion periods along the middle to upper Paleogene). The kaolin profile has two facies: the bottom one, which is called soft kaolin, and the upper, differentiated one forming the flint kaolin. Most controversial points are related to the way that the flint kaolin was formed and the mechanism in which the iron was mobilized from the kaolin profile as a whole. This study aims to get some insight about the Rio Capim kaolin development using some properties measured from the iron oxides and oxyhydroxides. The iron and titanium minerals from the kaolin represent the most important contaminants, and a large effort is made by the industry to eliminate their influence but, despite this negative reputation, those minerals also represent a source of valuable information about the environmental conditions of the profile. Among them, hematite is the most widespread in the entire kaolin profile, followed by goethite, whose importance increases in the direction of the flint kaolin facies. Representative samples of kaolin facies were selected from the kaolin profile and submitted to an approach that allowed concentrating the iron minerals and eliminating the influence of kaolinite. Using X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR), a set of properties of the hematite and goethite were determined, including median crystal dimensions, shapes, specific surface area and mineral composition by estimating the isomorphous replacement of iron (Fe) by aluminum (Al). The results show that hematites and goethites do not have enough differences in their properties to support a genesis model with radical changes in their conditions. In terms of behavior to acid leaching, the observed variations were

important to predict differences in the rate of mineral dissolution and possibilities of preferential dissolution of hematite in relation to goethite, promoting the increase of the yellow component with the leaching. Both hematite and goethite have high crystallinity and the isomorphous replacement of Fe by Al is low. Comparing the properties observed in synthetic and natural environments, the hematite and goethite from the Rio Capim kaolin profile have characteristics that relate these minerals to a formation environment in hydromorphic conditions where the influence of organic matter was low, with low iron activity, weakly reduced and acidic conditions. These conditions are found in a saprolitic domain in accordance with the bottom facies of a thick laterite profile. Despite agreeing with a laterite model, differences make it difficult to explain iron depletion by organic matter only (Pirabas Event) and the origin of flint kaolin facies by a subsequent and superimposed laterite period. With the hematite and goethite properties found in this study, it is possible to propose that the Rio Capim kaolin is the bottom facies of a laterite profile formed in the zone permanently below the water table. Contrasting with the upper laterite portion of the profile, the bottom zone is in hydromorphic conditions and allowed the fixation of Al and Si to form kaolinite by primary feldspar and mica minerals of the Ipixuna Formation. This environment promotes the slow depletion of iron without the need of an exceptional accumulation of organic matter. The flint kaolin facies was formed in the same period of the soft kaolin facies and the observed differences in the kaolinite morphology are only related to changes caused by the location of this facies in the intermediate zone characterized by the water table fluctuation, but again without the need of subsequent superimposed lateritic processes.

**Keywords:** Hematite; Goethite; Kaolin; Rio Capim; kaolinite; iron oxides; laterite.



## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....                                       | 7  |
| 1.1   | LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA ..... | 8  |
| 1.2   | SOBRE A ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO .....              | 9  |
| 1.3   | GEOLOGIA E GÊNESE DOS DEPÓSITOS .....                  | 9  |
| 1.4   | MATERIAIS E MÉTODOS .....                              | 17 |
| 1.4.1 | Processamento de amostras e separação de frações ..... | 17 |
| 1.4.2 | Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) .....         | 18 |
| 1.4.3 | Difratometria de raios X (DRX).....                    | 18 |
| 1.4.4 | Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....           | 20 |
| 1.4.5 | Análise química.....                                   | 20 |
| 1.4.6 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....        | 21 |
| 1.4.7 | Espectroscopia Mössbauer.....                          | 22 |
| 1.4.8 | Espectroscopia Raman.....                              | 23 |
| 2     | REVISÃO CONCEITUAL SOBRE CAULIM .....                  | 23 |
| 2.1   | ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DA CAULINITA.....          | 24 |
| 2.2   | DEPÓSITOS DE CAULIM.....                               | 25 |
| 2.3   | CAULIM NO BRASIL .....                                 | 27 |
|       | REFERÊNCIAS .....                                      | 28 |
| 3     | ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA CLAY MINERALS.....          | 32 |

# 1 INTRODUÇÃO

O caulim é um recurso mineral que possui diversas aplicações industriais, sendo amplamente utilizado em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentícios e, principalmente, na indústria do papel. Os principais argilominerais que compõem o grupo do caulim são a caulinita, a dickita e a nacrita, que são filossilicatos dioctaédricos que apresentam uma estrutura primária composta por uma folha de octaedro condensada com uma folha de tetraedro (T-O, também chamada de 1:1) e fórmula geral do tipo  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Estes argilominerais estão entre os mais comuns da superfície terrestre e associam-se aos mais variados processos geológicos, como intemperismo, diagênese, hidrotermalismo e metamorfismo.

As reservas de caulim localizadas na região amazônica estão entre as melhores e mais abundantes do mundo e, como sua utilização tem como foco produtos cujas características visuais estão entre as mais importantes, o principal parâmetro de qualidade do caulim é sua alvura, que busca quantificar a cor e o grau de pureza do produto. No entanto, é comum nas ocorrências de caulim a associação com diferentes minerais contaminantes (Muller & Calas, 1993) e, por isso, apesar de sua lavra ser relativamente simples e barata, o processamento do caulim pode ser problemático, fazendo os produtos finais não atingirem as especificações determinadas pela indústria, especialmente no caso de contaminantes que imprimem cor, como os óxidos e oxihidróxidos de ferro.

Nas jazidas de caulim estudadas, entre os principais contaminantes com grande poder de influência nas propriedades de alvura do caulim, estão a hematita, a goethita e o anatásio, cuja presença deve ser minimizada através de técnicas de lavra seletiva ou de processamento por métodos físicos e químicos do caulim em plantas de beneficiamento (Murray, Alves, & Bastos, 2007).

Este trabalho tem como objetivo quantificar, especialmente por meio de técnicas de difratometria de raios X (DRX) e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a participação da hematita e goethita em amostras selecionadas do perfil do caulim do Rio Capim, escolhido pela sua importância mundial em termos de qualidade e quantidade, e determinar suas propriedades principais, como tamanho dos cristais, morfologia, composição química e possíveis implicações relacionadas à gênese do caulim.

## 1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A bacia do Rio Capim localiza-se na Amazônia, ao sudeste da cidade de Belém, no estado do Pará. As duas jazidas de exploração do caulim da região, RCC (Rio Capim Caulim) e PPSA (Pará Pigmentos S.A.), pertencem ao grupo Imerys. A outra se encontra no estado do Amapá, a CADAM (Morro do Felipe). Considerando-se somente a mineração global dos argilominerais, o caulim é o que detém a maior participação, com uma produção anual estimada em cerca de 37 milhões de toneladas (Mt), tendo os Estados Unidos na liderança da produção com 5,3 Mt, seguido pelo Brasil com 2,5 Mt (Wilson et al., 2006 e Schroeder & Erickson, 2014). O material bruto da mina RCC é transportado e beneficiado em Barcarena, enquanto o material da mina PPSA é beneficiado e processado no local, sendo posteriormente transportado para o porto de Barcarena por um mineroduto (informações retiradas do site [www.imerysdopara.com.br](http://www.imerysdopara.com.br)). Neste estudo, as amostras foram coletadas na frente de lavra das minas PPSA e RCC, na região do Rio Capim (figura 1).

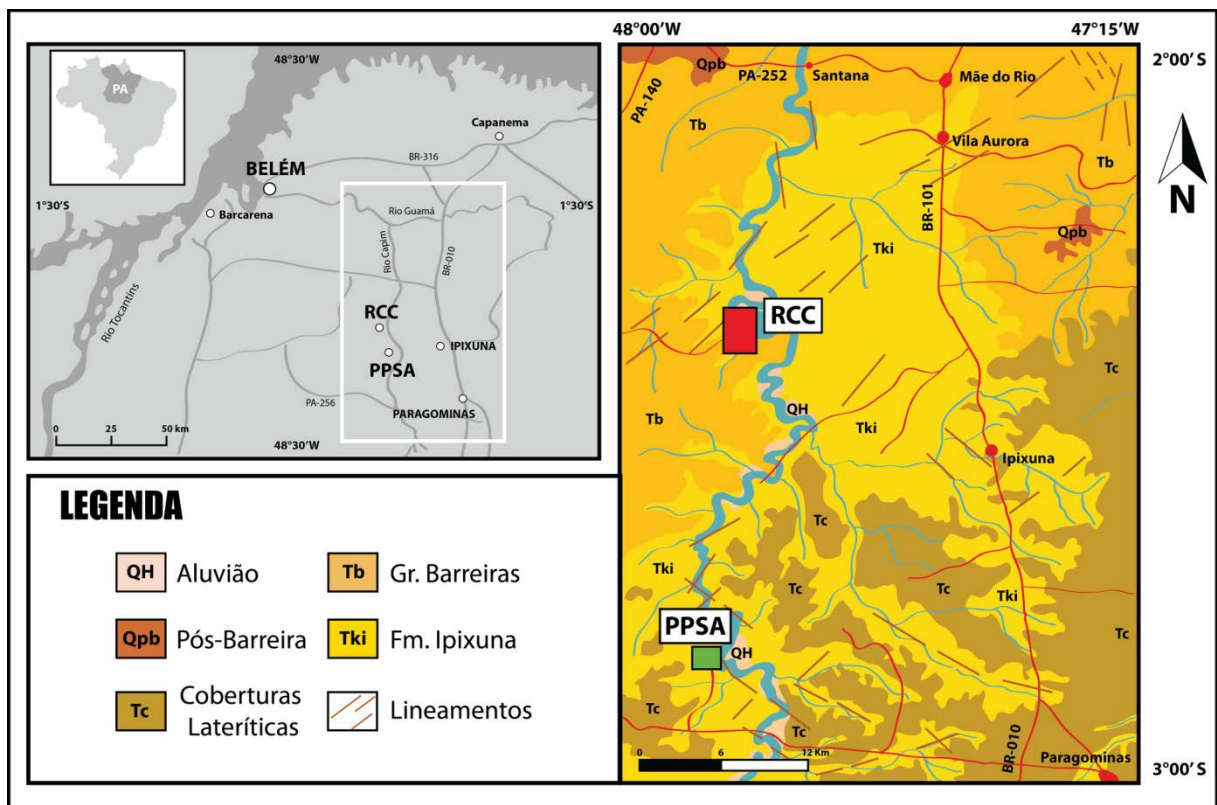


Figura 1 - Localização das jazidas RCC e PPSA na bacia do Rio Capim no estado do Pará (Amazônia Oriental) amostradas neste trabalho e as principais unidades geológicas (modificado de IBGE (1990), Rossetti & Santos (2006) e Sousa et al. (2007b).)

O caulim minerado na região do Rio Capim é utilizado, principalmente, na indústria de revestimento de papel e precisa passar por um processo de beneficiamento a fim de melhorar suas propriedades ópticas e físicas, como a alvura, brilho, tamanho de partícula e viscosidade. A presença de contaminantes nos depósitos pode ser extremamente problemática para o processamento do caulim, fazendo os produtos finais não atingirem as especificações determinadas e minérios bons sejam classificados como estéreis, o que gera custos elevados, atrasos na produção e dificuldade de aproveitamento das reservas.

## **1.2 SOBRE A ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO**

Esta dissertação de mestrado está estruturada na forma de artigo científico, conforme as normas do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGEO) da UFRGS.

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto de pesquisa de mestrado onde estão sumarizados os objetivos, a filosofia de pesquisa desenvolvida e a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados.
- b) O estado da arte sobre o tema da pesquisa.
- c) Artigo científico intitulado HEMATITES AND GOETHITES IN THE RIO CAPIM KAOLIN - PARÁ.
- d) O artigo foi submetido para a revista Clay Minerals.

## **1.3 GEOLOGIA E GÊNESE DOS DEPÓSITOS**

A gênese do caulim da Amazônia tem aspectos controvertidos, sendo amplamente discutidos por vários autores, entre os quais podemos citar Montes, Melfi, Carvalho, Vieira-Coelho, & Formoso (2002), Murray et al. (2007), Murray & Partridge (1981), Sousa et al. (2007a) e Santos et al. (2007). Em trabalhos mais recentes, observa-se uma tendência de consenso em torno da ligação genética da formação do caulim da Amazônia ao desenvolvimento de perfis lateríticos. Nas jazidas estudadas, identificam-se duas grandes unidades geológicas, normalmente

separadas por uma discordância: a unidade estratigraficamente inferior, composta por rochas sedimentares da Formação Ipixuna; e a unidade superior, formada pela Formação Barreiras (figura 1). Segundo Costa et al. (2009), o caulim encontra-se inteiramente inserido na unidade inferior, sendo considerado uma topossequência de um perfil laterítico maturo erodido, derivado da formação Ipixuna, contendo a fácies caulim arenítico (*sand kaolin*) na base, seguido da fácies caulim macio (*soft*) na porção intermediária. Posteriormente, parte deste conjunto laterítico foi erodido e submetido a um novo ciclo de laterização, proporcionando a formação sobreposta de um perfil laterítico imaturo, originando a fácies do caulim duro (*flint*) no topo da sequência. Na sequência, ocorre outra etapa de subsidência e posterior recobrimento do conjunto com sedimentos da Formação Barreiras.

Uma breve evolução geológica da região dentro de um modelo apresentado por Costa et al. (2009) é apresentada a seguir (figura 2):

Considera-se que a sedimentação da bacia do Rio Capim começou durante o final do Cretáceo e provavelmente foi uma transição de um ambiente marinho, para fluvial e estuarino. A área fonte principal originou-se a partir de rochas graníticas a N e NE da região.

Durante o Cretáceo para o Paleogeno Inferior, o clima na Amazônia era quente e úmido e favorável para a geração de perfis espessos de lateritas. Na área de interesse, a alteração dos feldspatos presentes nos arenitos da Formação Ipixuna deu origem às lateritas caulínicas. Durante o Oligoceno, o clima tornou-se semiárido e a porção superior da sequência foi erodida e truncada. Grande parte do perfil desapareceu e o caulim foi exposto. Durante o Mioceno Inferior o clima úmido retornou, havendo um aumento do nível do mar, sendo que o Mar Pirabas expandiu na região do hemi-graben do Rio Capim.

Depositado em discordância na Formação Ipixuna, foi descrito um ambiente de manguezais pertencente à Formação Barreiras. Acredita-se que as condições pantanosas do mangue favoreceram a dissolução e lixiviação dos oxihidróxidos de ferro, resultando no clareamento do caulim sotoposto. Os perfis submetidos a condições úmidas constantes favoreceram um intenso processo de dissolução e neoformação da argila, originando o caulim duro (*flint*) no topo do caulim macio (*soft*). Durante o Mioceno Superior, os manguezais foram encobertos por sedimentos flúvio-lacustres da Formação Barreiras.

Não existe nenhum registro de sedimentação a partir do Plioceno, o que sugere que o clima passou a ser semiárido durante este período. Durante o Pleistoceno, outra fase quente e úmida, seguida por um clima mais seco, gerou lateritas imaturas. No Holoceno, as condições quentes e úmidas tornaram possível o desenvolvimento da floresta tropical.

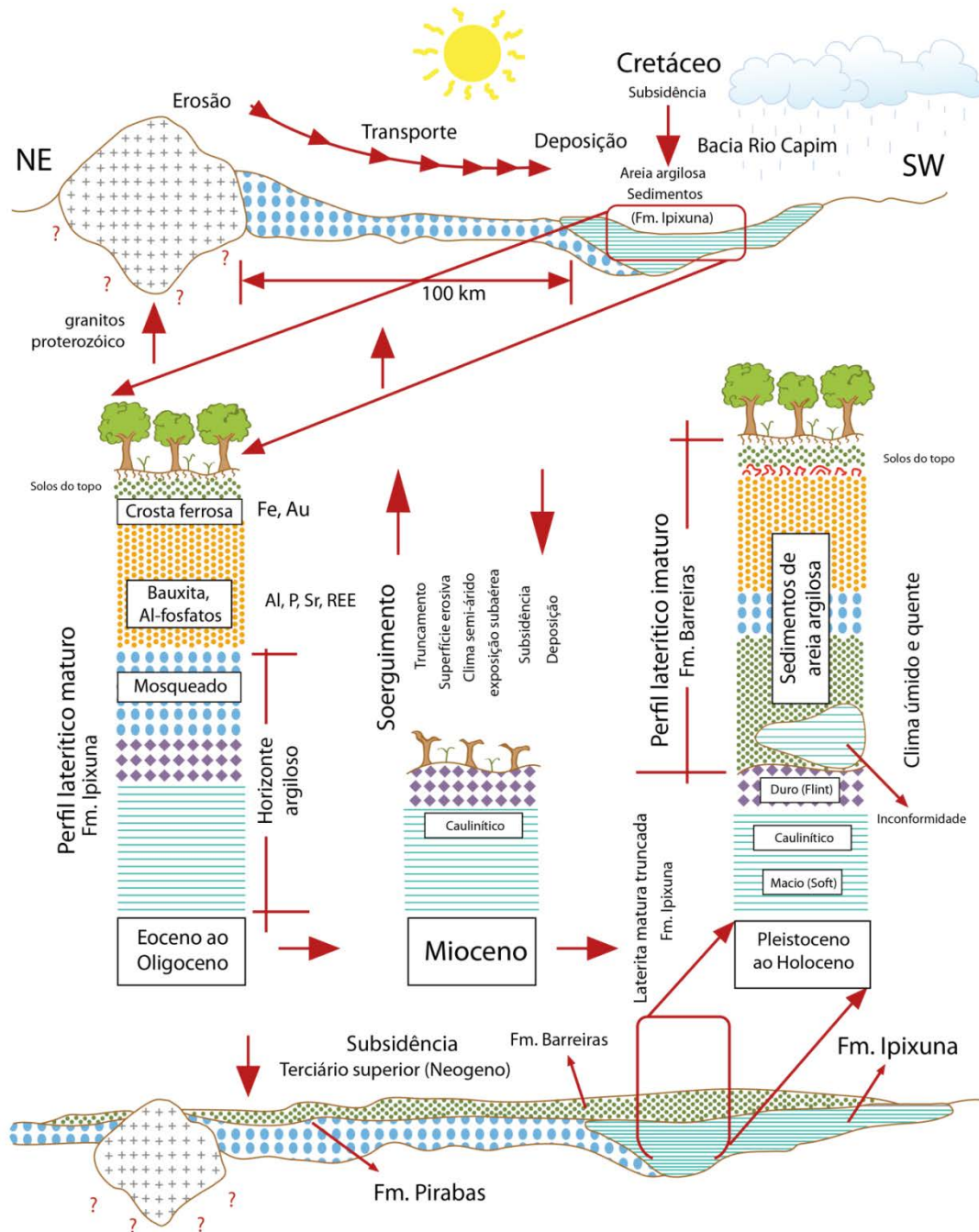


Figura 2 - Sequência de eventos possivelmente relacionados com a formação dos depósitos de caulim do Rio Capim (modificado de Costa et al., 2009).



Existem outras opiniões a respeito da gênese e da formação do caulim com variados graus de concordância com as interpretações do modelo de Costa et al., 2009. Por exemplo, Rosseti & Santos Jr. (2006) e Santos Jr. & Rossetti (2008) analisam o material numa perspectiva sedimentológica. Eles consideram que os caulins macios e duros representam duas sequências deposicionais distintas: o caulim macio, formado a partir da deposição e alteração de rochas vulcânicas num ambiente estuarino e o caulim duro, como um retrabalhamento da porção superior do caulim macio associado com uma área fonte adicional proveniente de sedimentos oriundos da erosão de rochas metamórficas. Nesta interpretação, o caulim duro seria formado por meio da pedogênese.

De acordo com Simonetti (2006), a mina da PPSA apresenta uma sequência de rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados representados por arenitos, folhelhos, argilitos, siltitos e caulim. O horizonte caulínico encontra-se recoberto por um capeamento argilo-arenoso, que grada para um arenito fino friável, localmente conglomerático. Estes sedimentos são denominados como Unidade Superior, enquanto a Unidade Inferior é formada por intercalações de caulim com caulim arenítico.

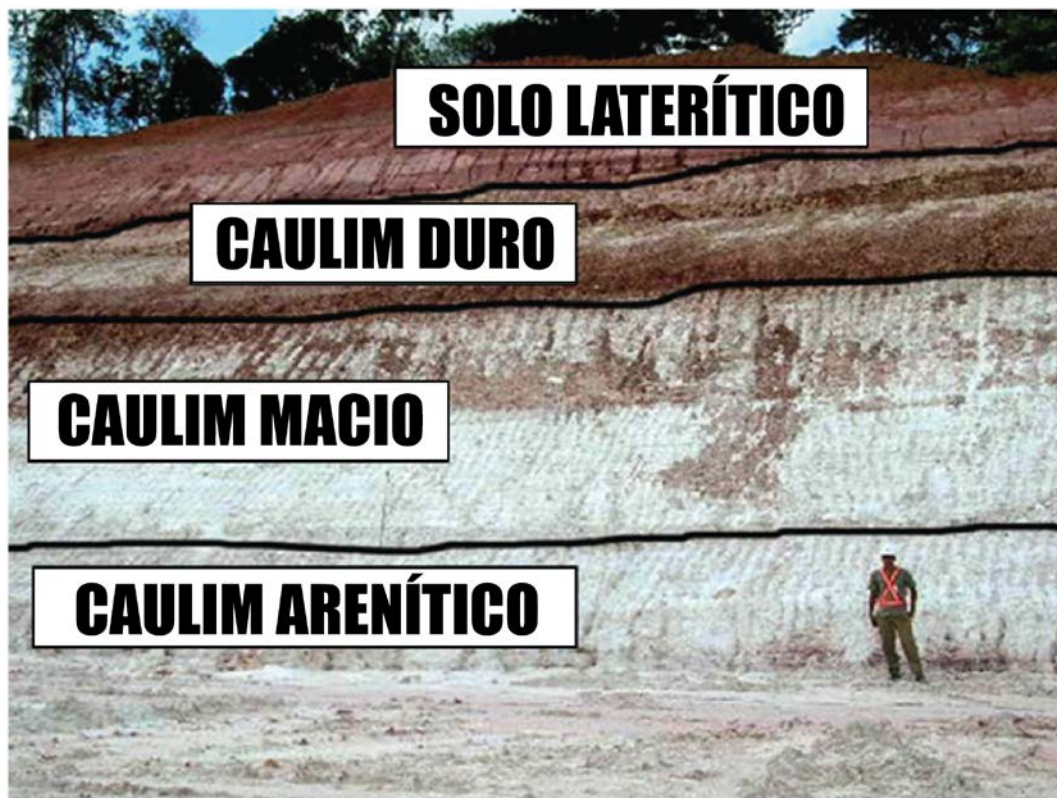


Figura 3 - Estratigrafia da jazida (PPSA). Diferenciação por granulometria e quantidade de quartzo (Criscuolo, 2008).

Enquanto a Unidade Superior é formada por sedimentos arenosos em sua base e topo, contendo silte e argila em sua porção central, a Unidade Inferior é constituída por camadas de caulim com estruturas de acamamento e concreções ferruginosas, que indicam um processo de lateritização.

Os depósitos de caulim da Unidade Inferior da mina PPSA são predominantemente formados por caulinita e podem ser divididos em quatro litologias: caulim duro, caulim intermediário, caulim macio e caulim arenítico. Esta diferenciação utiliza como critério a granulometria do argilomineral e a quantidade de quartzo presente no caulim (figura 3). De modo geral, à medida que a profundidade do perfil geológico aumenta, ocorre um acréscimo no valor da alvura do caulim, os teores de  $TiO_2$  e  $Fe_2O_3$  diminuem, a granulometria fica mais grosseira e o percentual de quartzo aumenta (figura 4).

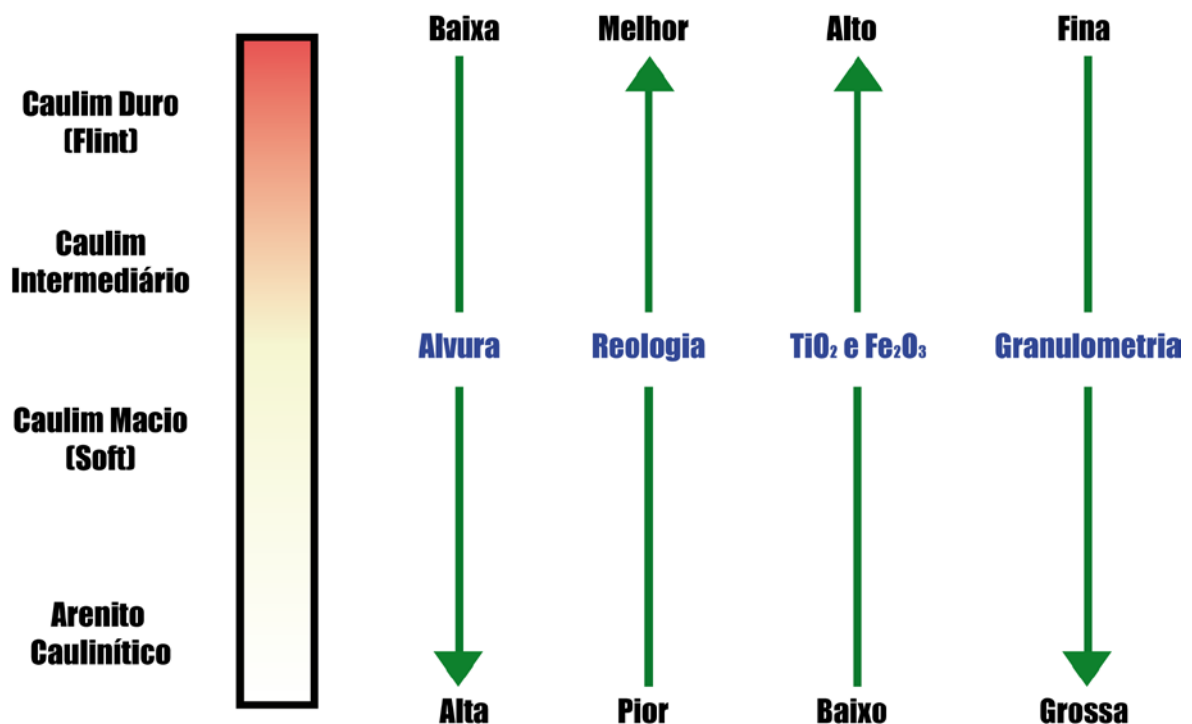


Figura 4 - Variação de algumas propriedades do caulim ao longo de um perfil típico na mina PPSA.

Segundo Sousa et al. (2007a), a caracterização do principal perfil do caulim pode ser classificado da seguinte forma:

O caulim arenítico está localizado na base do perfil sendo composto predominantemente por quartzo e caulinita de diferentes granulometrias. Podem ser observadas camadas intercaladas de argila e areia, além de estruturas plano-



paralelas e laminação cruzada. Algumas camadas são enriquecidas em minerais pesados, como zircão, turmalina, rutilo e estauroлита. O conteúdo de quartzo e o tamanho dos grãos decrescem da base para o topo, onde a caulinita é predominante, mostrando a transição para a fácies do caulim macio. Os cristais de caulinita formam *booklets* bem desenvolvidos de até 400 µm de comprimento. Os padrões obtidos por meio da difratometria de Raios X e da espectroscopia de infravermelho sugerem que a caulinita é bem ordenada.

O caulim duro possui essa nomenclatura devido à sua alta coesão, possuindo uma granulometria muito fina e uma forma de partícula menos alongada. Devido à baixa alvura e ao alto teor de óxido de titânio, esta camada é classificada como estéril atualmente (Correia, 2008 e Conceição, 2006). É delimitado no topo por uma superfície de discordância onde predominam as caulinitas, além de pequenas quantidades de goethita e anatásio. Suas principais características são a granulometria extremamente fina (90% < 0,5µm no produto processado) e uma forma de partícula menos alongada. Devido à sua baixa alvura e alto teor de TiO<sub>2</sub> esta camada está sendo atualmente classificada como estéril, mas estão sendo feitos esforços em busca de uma aplicação que viabilize a sua comercialização.

O caulim macio apresenta alvura maior que o duro, uma granulometria mais grossa e maior teor de quartzo, além de hematita e anatásio como minerais acessórios. Finas camadas de minerais pesados podem ser encontradas na base da fácies no perfil. A principal diferença da fácies arenítica subjacente é a quantidade de quartzo, que varia entre 5-20%. Os cristais de caulinita são euédricos e vermiformes, com um alto grau de ordenação. Juntamente com o caulim arenítico, é a fácies que dá origem aos produtos com valor comercial.. Na figura 5 é possível observar o enriquecimento de minerais contendo ferro na parte superior dos perfis da jazida de exploração.

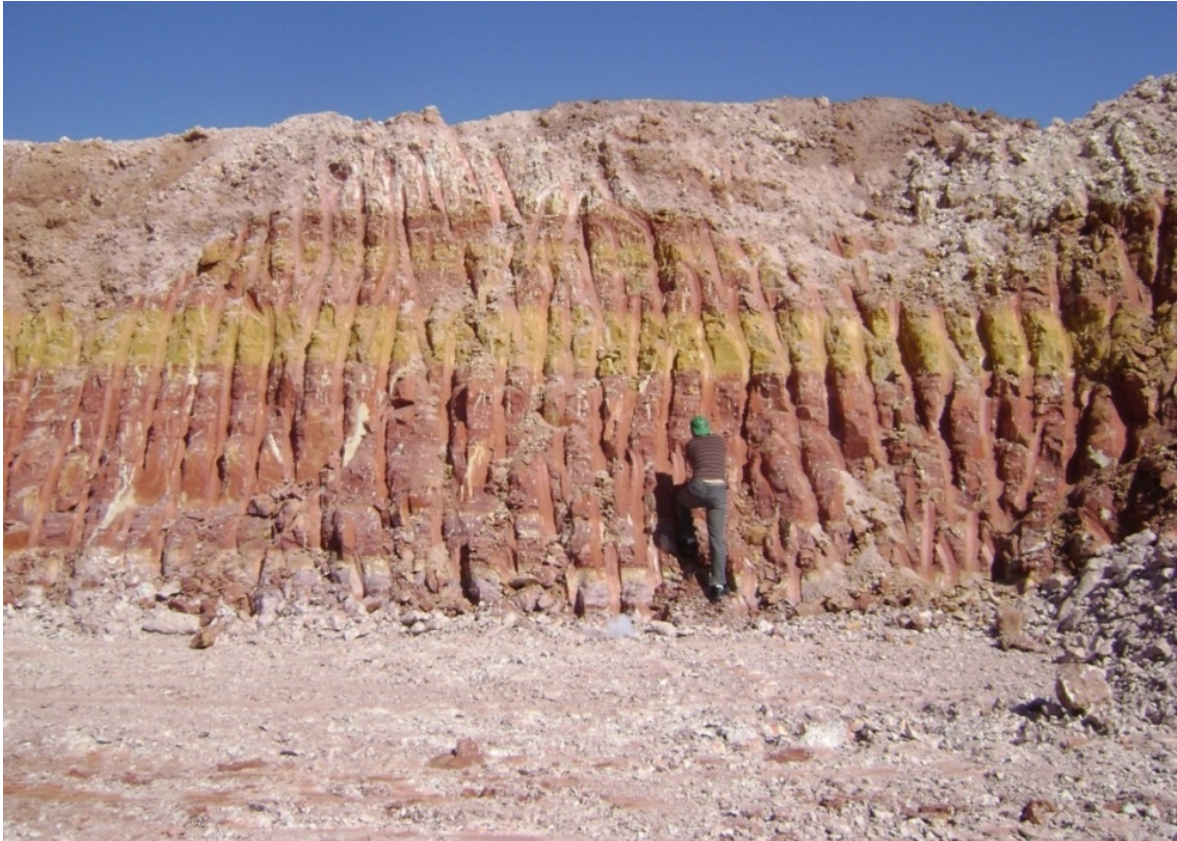


Figura 5 - Perfil mostrando o enriquecimento de óxidos e hidróxidos de ferro (goethita e hematita) na parte superior do perfil da mina PPSA.

A formação Ipixuna possui cerca de 20m de caulim arenítico em sua base (nomenclatura dada devido ao grande conteúdo de quartzo em relação ao resto da sucessão), seguida por 5-7 m de caulim macio (este é o horizonte principal, explorado devido a suas características para a indústria do papel), que é sobreposta por uma camada de aproximadamente 10 m de caulim duro. A formação Ipixuna é sobreposta por arenitos argilosos com lentes de siderita da formação Barreiras e sedimentos mais recentes. Entre o caulim macio e o duro pode existir uma zona de transição rica em minerais com ferro, principalmente hematita.

O perfil esquemático do caulim do Rio Capim (Sousa, Varajão, Yvon & Costa, 2007a) possui uma organização que segue a estruturação reproduzida na Figura 6. De acordo com as colorações observadas ao longo do perfil, predominam nas fácies do caulim arenítico e do caulim macio (soft) os contaminantes formados por minerais de ferro com cores violetas, seguido de pontuações e níveis contínuos com cores vermelhas. Em direção ao topo e ao fácies do caulim duro (flint), tem-se o predomínio de colorações vermelhas, seguida em menor proporção por colorações amarelas.

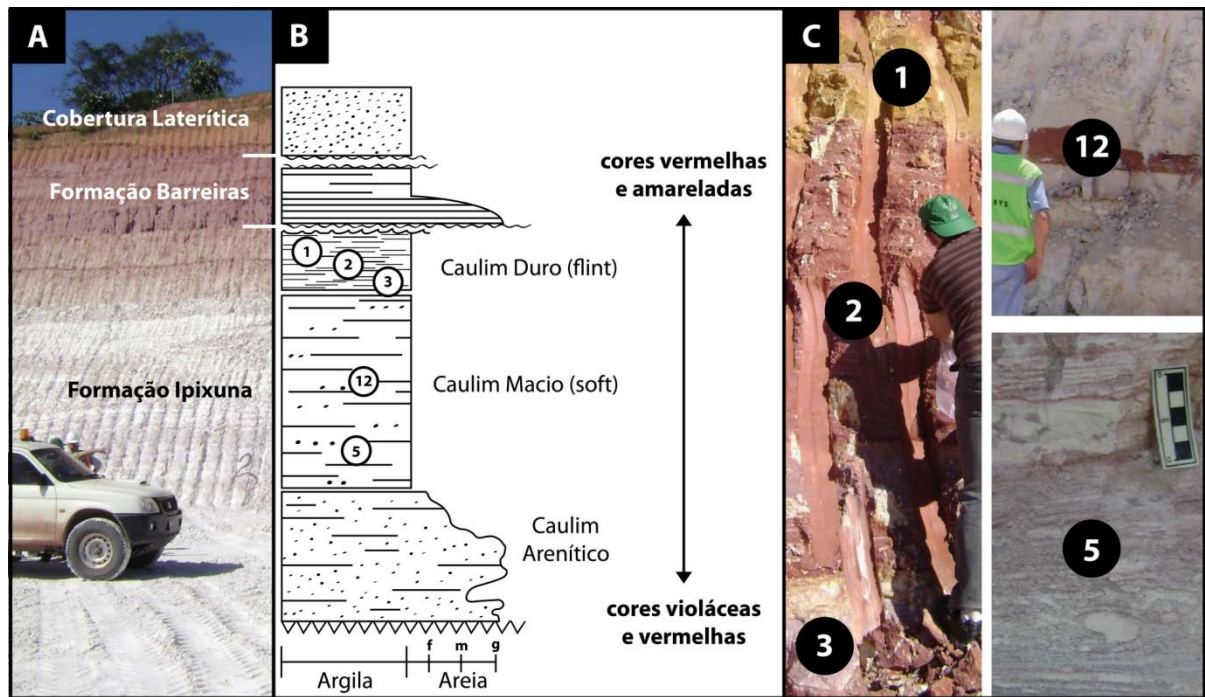


Figura 6 - **A** - Vista geral do perfil de caulim típico da região do Rio Capim com a sequência estratigráfica identificada (Mina PPSA). **B** - Perfil esquemático do caulim do Rio Capim com a respectiva estratigrafia e as fácies de caulim (modificado de Sousa et al., 2007a) e o posicionamento das amostras no perfil. **C** - Detalhe da preservação das estruturas sedimentares no caulim (laminação, clayballs), variação de coloração e posicionamento das amostras coletadas ao longo do perfil e processadas neste trabalho. Amostras 1, 2 e 3 da fácies caulim duro e amostra 5 da fácies caulim macio (Mina PPSA). Amostra 12 da fácies caulim macio (Mina RCC).

O aspecto dos depósitos não é homogêneo e alguns locais podem apresentar seqüências de camadas com contaminantes de diferentes colorações (figura 7). Esse tipo de alternância nas cores dos óxidos de ferro é encontrada em solos lateríticos, podendo ser resultado de redução cíclica, transferência e oxidação do ferro sob a influência de água subterrânea. A goethita amarela pode ter sido formada por conversão *in situ* da hematita vermelha. A cor roxa, da hematita, pode ter sido causada pela presença de partículas com granulometrias maiores comparadas as da hematita vermelha (Fritsch et al. 2002, 2005).

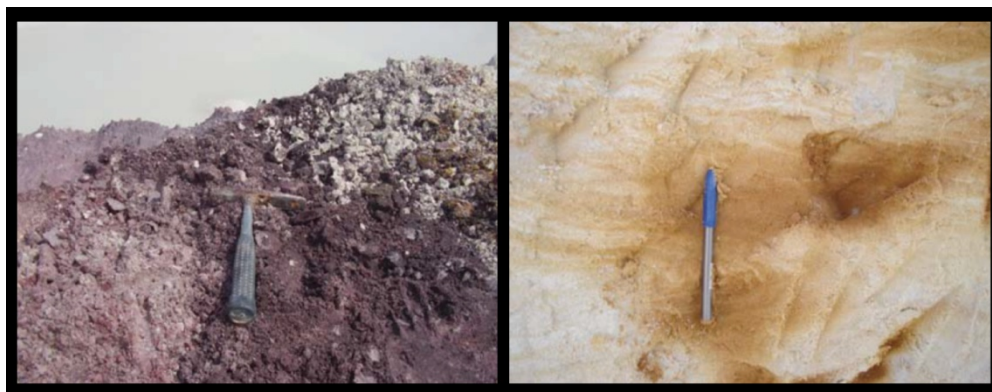


Figura 7 - Presença de níveis com concentrados de hematita e de goethita.

## **1.4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Sendo o objeto de estudo os contaminantes contendo óxidos e oxihidróxidos de ferro, a amostragem na frente de lavra da mina PPSA e RCC procurou selecionar níveis com concentrações naturais destes minerais. As cores marcantes dos compostos de ferro (variando do vermelho ao amarelo), contrastante com a alvura do caulim, fazem com que pequenas concentrações destes minerais tenham uma grande capacidade de coloração, sendo este um atributo utilizado como critério para a escolha das amostras na frente de lavra.

Foram coletadas diversas amostras de diferentes pontos do perfil geológico, que passaram por vários processos de preparação antes de serem encaminhadas para as etapas de técnicas analíticas empregadas neste estudo.

A metodologia utilizada nesse trabalho foi dividida em diversos estágios. Neste capítulo serão descritas de maneira detalhada todas as análises realizadas e seu funcionamento.

### **1.4.1 Processamento de amostras e separação de frações**

Para maximizar os resultados obtidos através das diversas análises, primeiramente as amostras coletadas passaram por um processo de separação de frações, que tem como objetivo isolar a fração granulométrica argila da rocha. O método utilizado para a separação de diferentes frações de argilominerais está baseado no comportamento das partículas em solução a partir da Lei de Stokes.

Inicialmente, as amostras são desagregadas através de um gral de porcelana, até a amostra atingir tamanho areia média. Em seguida, é feita a pesagem do material, separando-se 50g da amostra em um recipiente com cerca de 300 ml de água destilada. Estes frascos são colocados em um aparelho agitador durante 12 horas, para proporcionar uma desagregação natural dos argilominerais, sem que isto pulverize completamente a amostra. Após a agitação, as amostras são transferidas para um copo de Becker e passam por um processo de desagregação por meio de um ultra-som de ponteira, para otimizar a separação física das fases minerais.

Ao término da etapa de desagregação, as amostras passam para um recipiente onde é feita a decantação por processos de sedimentação, de acordo com a Lei de Stokes. Esse método é baseado nas mudanças na velocidade de



decantação de diferentes partículas em uma suspensão formada a partir de um fluido com viscosidade conhecida. A partir da densidade média das partículas e profundidade de decantação, são calculados intervalos de tempo para a separação dos materiais com dimensão pré-estabelecida. Para a realização desta etapa, cada amostra é transferida para uma proveta com acréscimo de água deionizada, até o volume de dois litros. Após isto, a amostra é deixada para decantar naturalmente por um período de tempo condizente com a temperatura da sala e com o tamanho médio das partículas que serão separadas. Após o período de tempo necessário, utiliza-se um sifão especialmente configurado para coletar a camada superior da proveta, aproximadamente um litro e meio de água deionizada em conjunto com o material com diâmetro da partícula desejado.

#### **1.4.2 Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH)**

Após a separação de frações, algumas amostras foram selecionadas para passarem por um processo de remoção da caulinita por meio do método de tratamento com NaOH.

Para a realização deste processo, foi utilizado o método de Norish & Taylor, (1961), que consiste em ferver 1g de amostra contendo caulinita a 109 °C, deixando-a em contato com 100 ml de 5M NaOH durante uma hora, sendo lavada com mais 100 ml de hidróxido de sódio após o término deste tempo. Depois desta primeira etapa, a amostra é centrifugada e deixada em contato por aproximadamente 20 minutos com hidróxido de sódio em uma concentração menor (0,5M). Por fim, a amostra passa por uma fase de lavagem com carbonato de amônio –1M  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$  - para remoção do cloreto de sódio formado durante o processo, e outra com água destilada, para remover o excesso de  $\text{NH}_4$  e  $\text{CO}_3$ . Após todo o procedimento, a amostra deve ficar em uma estufa secando a 110 °C para a volatilização do  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  restante.

O controle dos resultados foi realizado por meio de análises por difratometria de raios X das amostras antes e após o tratamento.

#### **1.4.3 Difratometria de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica do caulim. Ela consiste em utilizar raios X que, ao atingirem um

material, espalham-se elasticamente, sem perda de energia. O fóton de raio X, após atingir o material, muda sua trajetória sem perda de energia ou mudança de fase. Se os átomos do material analisado estiverem ordenados em uma estrutura cristalina, e a distância entre seus planos cristalinos forem próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, a difração dos fótons será construtiva quando a frente de onda for concordante com a Lei de Bragg, dando origem a linhas de difração. As linhas de difração ocorrem em posições definidas de acordo com as características cristalográficas dos minerais, permitindo a sua individualização e identificação. Como cada substância tem um conjunto de distâncias diferentes e características, é possível diferenciar e identificar todas as substâncias cristalinas por este método (Hardy & Tucker, 1995).



Figura 8 - Difratorômetro de raios X em operação no Laboratório de Difração de raios X – CPGq/UFRGS.

Para a realização da análise são preparadas lâminas orientadas. Dessa forma, privilegiam-se os planos cristalinos 001 para a identificação de argilominerais. As montagens em lâminas orientadas são deixadas para secagem natural em local protegido de poeira e contaminação e depois analisadas em um difratômetro de raios X.

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um equipamento Siemens - Bruker-AXS D5000 de radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 Kv , 25 mA) em operação no laboratório de

Difratometria de RaiosX da UFRGS (figura 8). As amostras passaram por análises em seu estado natural, aquecidas a 350°C e 550°C e tratadas com NaOH.

#### **1.4.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para analisar a estrutura e composição de materiais orgânicos, inorgânicos e polímeros.

A técnica consiste em emitir um feixe de raios infravermelhos na superfície de uma amostra, fazendo com que os vários comprimentos de onda do feixe sejam parcial ou totalmente absorvidos, gerando movimentos vibracionais e rotacionais nos grupos moleculares e ligações químicas das moléculas na região do infravermelho. O resultado dessa variação de absorção na amostra é plotado em um gráfico, onde o eixo vertical representa a intensidade de absorção, enquanto o eixo horizontal indica o comprimento de onda (Griffiths & Hasseth, 2007).

O método para a preparação do material analisado consiste na fabricação de pastilhas de 0,0015g de amostra com 0,1g de brometo de potássio. Essa mistura é macerada com gral e pistilo até formar um pó homogêneo, que é prensado a vácuo. O brometo de potássio não interfere nos resultados do método, uma vez que é utilizado apenas para dar volume à pastilha.

A mistura resultante é pensada a 15kgf durante 4 minutos, aumentando para 20kgf por 3 minutos e 30kgf nos últimos 3 minutos, totalizando 10 minutos. A pastilha é retirada da prensa e colocada no espectrofotômetro, onde ela é analisada e o gráfico resultante é comparado a um banco de dados de minerais.

#### **1.4.5 Análise química**

Por meio da análise química por fluorescência de raios X é possível obter os percentuais em peso de óxidos de elementos maiores e menores que compõem o material.

O espectrômetro mede a radiação fluorescente produzida por uma irradiação da amostra aos raios X. Essa irradiação causa uma ionização dos diferentes orbitais, arrancando elétrons de determinados níveis atômicos. Com isso, os elétrons dos níveis mais externos transicionam para os níveis mais internos, liberando fótons com quantidades diferentes de energia (figura 9). A partir desse fenômeno é possível

identificar de qual elemento químico provem uma determinada radiação. As contagens de cada elemento são comparadas com padrões, o que torna a técnica quantitativa (Beckhoff et al., 2006).

Para a realização da análise química, as amostras foram previamente cominuídas ao tamanho 200 mesh com a utilização de um gral e um pistilo. Todo o material utilizado na preparação das amostras foi prévia e posteriormente descontaminado, para evitar qualquer tipo de alteração indesejada nos resultados. Através desse processo de preparação obteve-se 10g de cada amostra, que passaram pelo processo de análise química.

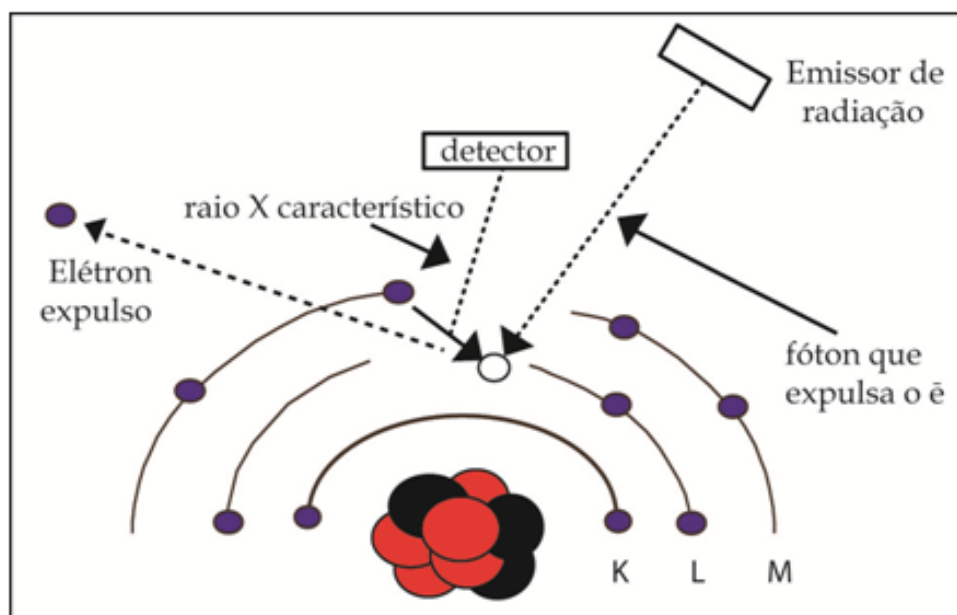


Figura 9 - Desenho esquemático das interações do feixe de raios X com os átomos dos elementos químicos.

#### 1.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento com capacidade para produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes



é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (Smith & Oatley, 1955).

Amostras representativas do perfil foram selecionadas e acopladas em pontas metálicas utilizando fitas de carbono e revestidas com carbono e ouro. Na figura 10 é possível observar as imagens comparativas de uma película de caulim duro e uma de caulim macio.

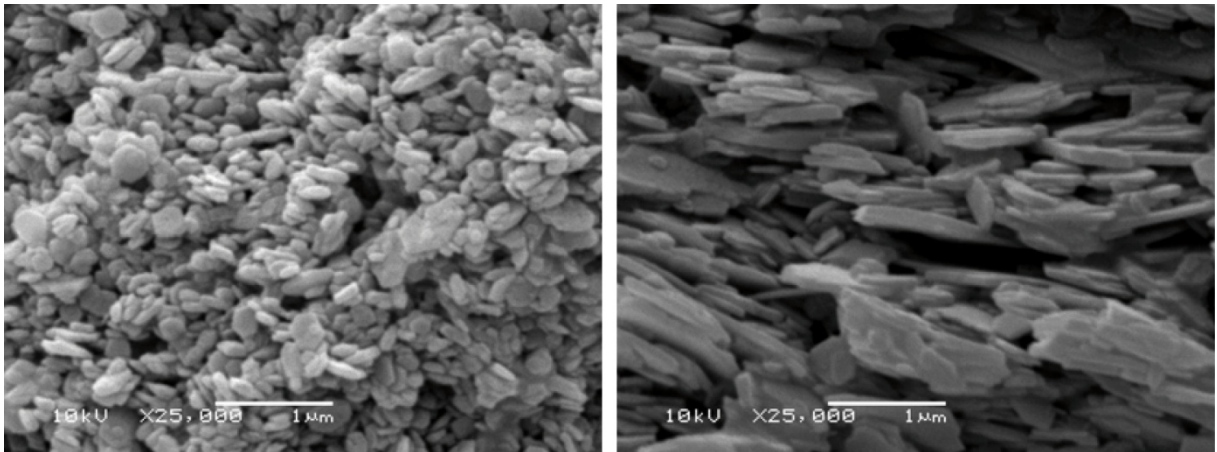


Figura 10 - imagens no modo de elétrons secundários de uma película de caulim duro (esq.) e macio (dir.).

#### 1.4.7 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação gama e, especialmente, voltada para o estudo de fases contendo ferro em sua composição. Na sua forma mais usada, a espectroscopia Mössbauer de absorção, uma amostra sólida é exposta a radiação gama e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra (Schuenemann & Paulsen, 2007).

Para esta técnica, foram analisadas as amostras com as maiores quantidades de goethita e hematita do perfil, além de duas amostras processadas de caulim “puro”.

### 1.4.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar informação química e estrutural de quase qualquer material, orgânico ou inorgânico, permitindo sua identificação.

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz que, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo, chamado espalhamento inelástico, é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia (Gardiner, 1989). Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer uma preparação especial no material. Além do mais, não há alteração na superfície que se faz a análise.

A aquisição das análises foi feita em um espectrômetro Renishaw inVia equipado com um laser de excitação à 532 nm. Dependendo da amostra, a potência do laser e o tempo de exposição foram modificados para a aquisição dos resultados.

## 2 REVISÃO CONCEITUAL SOBRE CAULIM

O termo caulim é utilizado para denominar o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio que engloba os argilominerais caulinita, dickita, nacrita e haloisita. Todos estes minerais apresentam uma estrutura do tipo 1:1, sendo formados por uma folha tetraedral, constituída de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio ( $\text{SiO}_4$ ), e outra folha octaedral, constituída por alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos OH (Caglar, 2012; Caglar et al., 2013).

O caulim apresenta cor branca ou quase branca (dependendo do teor de ferro) e, em função de suas propriedades físicas e químicas, pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, desde carga e cobertura para papel até fertilizantes (Luz, et al, 2005 e Pereira, 2001).

## 2.1 ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DA CAULINITA

A caulinita, principal constituinte do caulim, possui uma célula unitária  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  com composição percentual expressa em termos de óxidos de  $\text{SiO}_2$  – 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,50%;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,96%, distribuída por folhas octaedrais (Al-O/AlOH) e tetraedrais (Si-O) (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). A distância entre dois planos de oxigênios em camadas sucessivas é de 7,16 Å, com espessura de camada de 4,37 Å e um espaço entre as camadas de 2,79 Å, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas. O comprimento da ligação Si-O para os oxigênios apicais tetraédricos são menores em relação aos comprimentos da ligação Al-O (Khan et al, 2012). Uma representação esquemática da estrutura da caulinita pode ser observada na figura 11.

Entre os argilominerais lamelares, a caulinita é a única que possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, tendo ânions  $\text{OH}^-$  de um lado e  $\text{O}^{2-}$  do outro lado das folhas 1:1. Devido a essas características, sua estrutura cristalina apresenta um caráter hidrofílico ou lipofóbico (Coelho, et al.,2007).

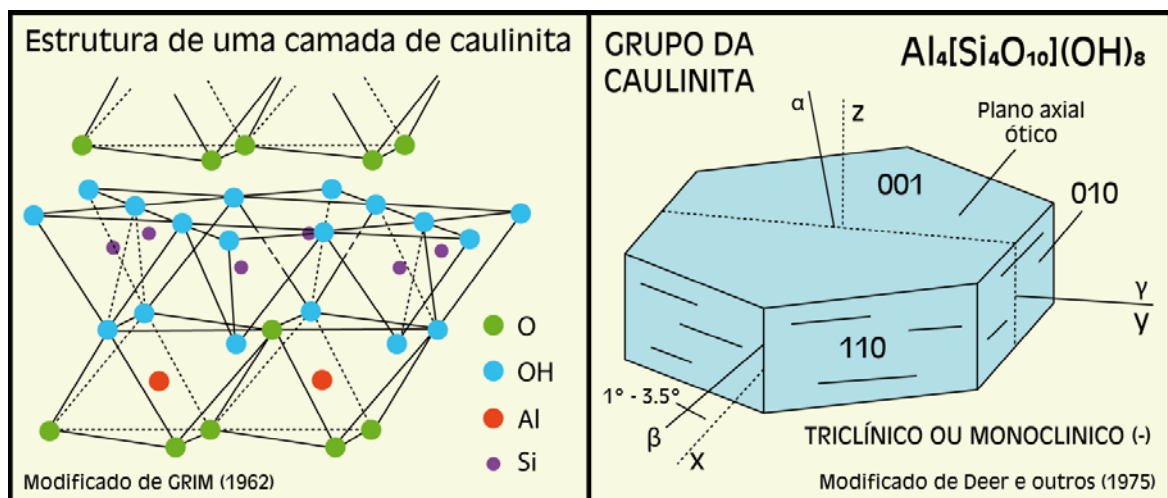


Figura 11 - Estrutura dos minerais do caulim.

A caulinita apresenta dois tipos de sequências de empilhamento das folhas octaedrais e tetraedrais. No primeiro ela é considerada bem cristalizada, pois suas folhas se empilham simetricamente umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico “c” (Hanna et al., 2005). No segundo, suas folhas são empilhadas ao acaso, sendo considerada mal cristalizada e apresentando poucas substituições isomórficas. Quando presentes, as substituições ocorrem do alumínio por ferro e/ou

titânio. Esse tipo de caulinita apresenta maior plasticidade que a bem cristalizada. Isso é explicado devido ao fato da caulinita apresentar cristais de dimensões e espessura média menor (Ribeiro et al., 2003).

Devido à existência da ligação de hidrogênio e ao baixo grau de carga permanente ( $<0,01$  íon por célula unitária/ $-0,064$  a  $-0,5c/m^2$ ), a caulinita praticamente não apresenta substituições isomórficas em sua estrutura e, assim, a capacidade de troca catiônica desse argilomineral é relativamente baixa, variando de 3 a 15 Cmolc kg<sup>-1</sup>, enquanto sua área superficial específica varia de 10 a 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Khawmee et al., 2013).

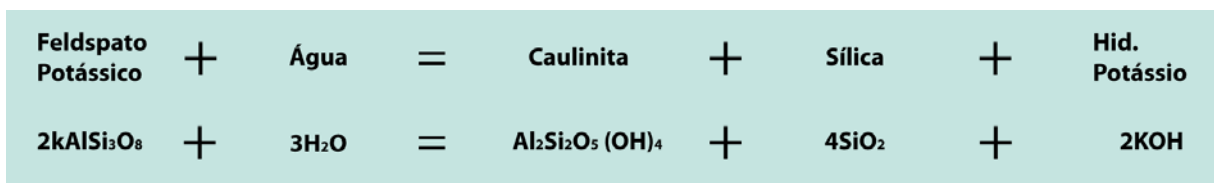
Embora a caulinita seja o principal constituinte do caulim, outros elementos podem estar presentes na forma de impurezas, consistindo, de modo geral, de quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro, titânio, etc (Silva, 2001).

## 2.2 DEPÓSITOS DE CAULIM

Os caulins são resultantes da alteração de silicatos de alumínio, particularmente os feldspatos, e, de acordo com Murray (1980), podem ser classificados em dois tipos de depósitos: primário ou residual (eluvial) e secundário.

Os caulins primários são formados a partir da alteração de rochas cristalinas, como granitos ou gnaisses, *in situ*. O mecanismo de alteração pode ser o intemperismo, diagênese ou hidrotermalismo.

No intemperismo de rochas feldspáticas em baixas temperaturas e envolvendo fluidos meteóricos, ocorre principalmente a liberação dos álcalis e, dependendo das condições, pode chegar até a liberação da sílica. Até mesmo outras argilas e silicatos podem ser alterados para produtos finais constituídos por caulinita. Do ponto de vista do processo, o que ocorre é a hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis, conforme a reação:



A diagênese inicia onde o intemperismo termina e se estende a profundidades que podem chegar até 5 km e em temperaturas ao redor de 200°C. Na ação

hidrotermal, o mecanismo de formação da caulinita a partir de rochas aluminossilicatadas ocorre pela alteração das rochas durante a circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil) (Meunier, 2005). Para que haja a circulação desse fluido, é necessário que a rocha tenha porosidade e permeabilidade adequada. Os granitos são as “rochas-mãe” mais comuns na formação dos depósitos hidrotermais de caulins primários. Os depósitos da região de Minas Gerais e São Paulo são exemplos de caulins primários (Bristow, 1969).

Os caulins secundários são depósitos sedimentares nos quais o material foi transportado do seu local de origem e depositado em leitos ou lentes. São depósitos que apresentam uma maior amplitude volumétrica quando comparados com os depósitos primários e formam-se por meio de três processos básicos: erosão, transporte e deposição de caulinitas já formadas; formação de caulinitas durante o processo de transporte e deposição; ou pela combinação desses dois processos. A sedimentação ocorre em diversos ambientes de deposição, sendo os mais importantes os marinhos, lacustres, fluviais e deltaicos (Meunier, 2005).

Os caulins secundários apresentam diferentes teores de quartzo e mica, mas possuem contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original. São classificados em 3 grupos: os caulins sedimentares, cuja característica é a alta porcentagem de caulinita, normalmente acima de 60% após o beneficiamento, que resulta em um produto com especificações adequadas à indústria do papel; as areias caulínicas, cujos caulins extraídos deste tipo de material contêm menos de 20% de caulinita e, normalmente, a areia rejeitada no processo de beneficiamento é destinada à construção civil; e as argilas plásticas, refratárias e silicosas. As argilas plásticas são constituídas principalmente de caulinita, com presença de ilita e material carbonoso e são usadas essencialmente na indústria cerâmica, as argilas refratárias possuem uma composição química similar às plásticas, mas associadas à gibbsita e halloisita e as argilas silicosas são compostas de caulinita contendo ferro e outros componentes de fundentes (Luz & Damasceno, 1993).

Os depósitos das regiões dos rios Jari e Capim, no estado do Pará, são exemplos de caulins secundários.

## 2.3 CAULIM NO BRASIL

Segundo dados do DNPM (<http://www.dnpm.gov.br/>) e CETEM (<http://www.cetem.gov.br/>), as reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas quatro países detêm cerca de 95% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53,0%), Brasil (28,0%), Ucrânia (7,0%) e Índia (7,0%).

No Brasil, os depósitos de caulim conhecidos nos estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel (coating). Nas demais Unidades da Federação verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de São Paulo, Goiás, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

A natureza da lavra de caulim no Brasil é, invariavelmente, a céu aberto, sendo utilizadas galerias apenas para pesquisa em alguns depósitos primários. Há casos em que a lavra se faz totalmente mecanizada, como nas minas de caulim sedimentar do Amapá e do Pará, ou de forma semi-mecanizada, comum nos depósitos de caulins primários de vários estados das regiões Sudeste, Sul e Nordeste. Como subprodutos do caulim há o aproveitamento de outros minerais industriais como quartzo, mica e feldspato (depósito primário), além da produção de grandes quantidades de areia.

Os caulins da região amazônica estão entre os melhores do mundo e suas reservas estão entre as mais abundantes. Apesar de sua lavra ser relativamente simples e barata, o processamento do caulim pode ser problemático em algumas ocasiões devido à presença de minerais contaminantes, principalmente hematita, goethita e anatásio. A alvura, principal parâmetro de qualidade do produto, é insuficiente para detectar a presença destes minerais no caulim in situ e ao longo das etapas de beneficiamento, e devido a isto ocorrem situações onde o minério não atinge as especificações de qualidade ao final do processo ou é mal aproveitado.

## REFERÊNCIAS

BAI, Y & CHEN, Q.; 2008. *First principle study of the cation vacancy in anatase TiO<sub>2</sub>*. Physica Status Solidi – Rapid Research Letters, Vol. 2, Nº 1, pág. 25-27.

BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H.; 2006. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer. ISBN 3-540-28603-9.

BRISTOW, C.M.; 1969. Kaolin deposit of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland: International Geological Congress Report of the Twenty-Third Session. Czechoslovakia. 1968. Proceedings of Symposium I. Kaolin Deposits of the World. A-Europe. p. 276-288.

CAGLAR, B.; 2012 Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite. Journal of Molecular Structure, v. 1020, p.48-55. Doi: 10.1016/j.molstruc.2012.03.061.

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. Journal of Molecular Structure, v. 1032, p. 12-22, 2013. Doi: 10.1016/j.molstruc.2012.08.004

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; 2007. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. Química Nova, v. 30, p. 1282-1294.

CONCEIÇÃO, P.R.N.; 2006. *Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Tese de doutorado).

CORREIA, A.D.; 2008. *Desenvolvimento de novos produtos derivados de caulins amazônicos a partir do tratamento térmico e da obtenção de nanoparticulados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Dissertação de mestrado).

- 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.
- CRISCUOLO, P.S.R.; 2008. Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. Dissertação de Mestrado, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 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., MORIN, G., BEDIDI, A., BONNIN, D., BALAN, E., CAQUINEAU, S., CALAS, G.; 2005. Transformation of hematite 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.
- GARDINER, D.J.; 1989. Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag. ISBN 978-0-387-50254-0.
- GRIFFITHS, P.; DE HASSETH, J.A.; 2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry (2nd ed.). Wiley-Blackwell. ISBN 0-471-19404-2.
- HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L.; 2005. O uso das argilas esmectíticas da região de Francas, SP, como adsorventes de compostos petroquímicos. *Ciência e Engenharia*, v. 15, p. 59-66.
- HARDY, R. E TUCKER, M.; 1995. X-ray powder diffraction of sediments. In: *Techniques in sedimentology* (Ed. M. Tucker). Blackwell Science. Oxford. 191-228.
- IBGE, 1990. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Projeto zoneamento das potencialidades dos recursos naturais da Amazônia Legal. Rio de Janeiro, IBGE, p. 212.



- KHAN, T. A.; IMRAN, S. D.; ALI, I.; 2012. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium dynamics and thermodynamics studies on their adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, v. 69, p. 58-66. Doi: 10.1016/j.clay.2012.09.001
- KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B.; 2013. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. *Geoderma*, v. 192, p. 120-131. Doi: 10.1016/j.geoderma.2012.07.010
- LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C.; 2005, Caulim: Usos e Especificações. In: Luz, A. B. e Lins, F. F (Edt) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A.B. da & DAMASCENO, E.C.; 1993. Caulim: um mineral industrial importante - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 29 p. (série Tecnologia Mineral, 65)
- MEUNIER, A.; 2005. *Clays. Geosciences* 472p. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- MURRAY, H.H.; 1980. Diagnostic test for evaluation of kaolin physical properties. *Acta mineralógica petrographica*, v. 24, p. 67-77. Suplemento do KAOLIN SYMPOSIUM, Budapest, 10, Sept. 1979. Proceedings.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M.; 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294- 306.
- PENG, H., LI, J., LI, S., XIA, J.; 2009. *Possible origin of ferromagnetism in undoped anatase TiO<sub>2</sub>*. *Physical review B*, N° 79.
- PEREIRA, S.; 2001. DNPM - Balanço Mineral brasileiro 2001. Caulim 1-13. In: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>
- RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A.; 2003. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelhas. *Cerâmica Industrial*, v. 8, p. 37-42.

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.; 2008. Origin of the Rio Capim Kaolin based on optical (petrographic and SEM) data. *Journal of South American Earth Sciences*26, 329-341.

SCHUENEMANN, V., PAULSEN, H.; 2007. Moessbauer spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-470-03217-6.

SILVA, S. P.; 2001. "Caulim", Balanço Mineral Brasileiro.

SIMONETTI, G.; 2006. Para Pigmentos - CAPIM I - Geologia e Mineração - Relatório Interno - Ano 2006.

SMITH KCA, OATLEY, CW; 1955. "The scanning electron microscope and its fields of application". *British Journal of Applied Physics* 6 (11): 391.  
Bibcode:1955BJAP....6..391S. doi:10.1088/0508-3443/6/11/304.

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.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A.; 2009. Modificação Química de Argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quimica Nova*, v. 32, p. 809-817.

### 3 ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA CLAY MINERALS

## HEMATITES AND GOETHITES IN THE RIO CAPIM KAOLIN - PARÁ

Gabriel Kolbe TEIXEIRA<sup>1</sup>, Norberto DANI<sup>2</sup>, Iulian Dumitru CHERATA<sup>3</sup>, Milton Luiz Laquintinie FORMOSO<sup>4</sup> & Carlos Otavio PETTER<sup>5</sup>

*(gabrielkolbe@gmail.com), (norberto.dani@ufrgs.br), (iulian\_cherata@yahoo.com), (milton.formoso@ufrgs.br) e (cpetter@ufrgs.br)*

Instituto de Geociências - Campus do Vale - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9.500, Caixa Postal 15001, CEP 91500-000, Porto Alegre, RS, BR, 55 51 33086361.

- 1 - Programa de pós-graduação em geociências, Universidade federal do Rio Grande do Sul.
- 2 - Instituto de geociências, Departamento de Geodésia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 3 - Programa de pós-graduação em geociências, Universidade federal do Rio Grande do Sul.
- 4 - Instituto de geociências, Departamento de Geologia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 5 - Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dear Dr. Kolbe,

Thank you for submitting your manuscript titled: "Hematites and goethites in the Rio Capim" for possible publication in Clay Minerals. The manuscript will go through the normal review process of the journal. You will be informed about the review process in due course.

Sincerely  
George Christidis

---

Dr. George E. Christidis  
Professor of Economic Geology Industrial Mineralogy  
Principal Editor Clay Minerals-Journal of Fine Particle Science  
Technical University of Crete  
School of Mineral Resources Engineering  
73100 Chania  
Greece  
Tel: +30-28210-37622 Fax: +30-28210-37888  
E-mail: [christid@mred.tuc.gr](mailto:christid@mred.tuc.gr)

---

**From:** Gabriel Kolbe [[gabrielkolbe@gmail.com](mailto:gabrielkolbe@gmail.com)]  
**Sent:** Tuesday, March 31, 2015 2:10 AM  
**To:** Christidis Georgios  
**Subject:** Submission of manuscript - Gabriel Kolbe Teixeira

# HEMATITES AND GOETHITES IN THE RIO CAPIM KAOLIN - PARÁ

## *Main iron oxide contaminants of the Rio Capim kaolin*

Gabriel Kolbe<sup>1</sup>, Norberto Dani<sup>1</sup>, Iulian Dumitru Cherata<sup>1</sup>, Milton Laquintinie Formoso<sup>1</sup>,  
Carlos Petter<sup>1</sup>

Instituto de Geociências - Campus do Vale - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Avenida  
Bento Gonçalves 9.500, Caixa Postal 15001, CEP 91500-000, Porto Alegre, RS, BR, 55 51 33086361,  
(gabrielkolbe@gmail.com), (norberto.dani@ufrgs.br), (iulian\_cherata@yahoo.com), (milton.formoso@ufrgs.br) e  
(cpetter@ufrgs.br)

### **Abstract**

The Rio Capim Kaolin from the eastern Amazon is recognized as one of the largest deposits of Brazil with a quality and volume that place this area amongst the most important deposits in the world. Despite the importance and the significant amount of studies about kaolin, many questions remain unanswered and the genesis of this occurrence is not well understood. Perhaps, the consensus today is the acceptance of the Rio Capim kaolin origin to be related to a lateritic weathering process during the Early Paleogene, period with favorable geotectonic, duration and climatic conditions to originate a thick cover with the development of a complete weathering profile above a substrate composed by sedimentary rocks of the Ipixuna Formation (Cretaceous). The models consider kaolin to be a bottom facies of a thick lateritic profile, but nowadays the upper lateritic facies was destroyed (probably by erosion periods along the middle to upper Paleogene). The kaolin profile has two facies: the bottom one, which is called soft kaolin, and the upper, differentiated one forming the flint kaolin. Most controversial points are related to the way that the flint kaolin was formed and the mechanism in which the iron was mobilized from the kaolin profile as a whole. This study aims to get some insight about the Rio Capim kaolin development using some properties measured from the iron oxides and oxyhydroxides. The iron and titanium minerals from the kaolin represent the most important contaminants, and a large effort is made by the industry to eliminate their influence but, despite this

negative reputation, those minerals also represent a source of valuable information about the environmental conditions of the profile. Among them, hematite is the most widespread in the entire kaolin profile, followed by goethite, whose importance increases in the direction of the flint kaolin facies. Representative samples of kaolin facies were selected from the kaolin profile and submitted to an approach that allowed concentrating the iron minerals and eliminating the influence of kaolinite. Using X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR), a set of properties of the hematite and goethite were determined, including median crystal dimensions, shapes, specific surface area and mineral composition by estimating the isomorphous replacement of iron (Fe) by aluminum (Al). The results show that hematites and goethites do not have enough differences in their properties to support a genesis model with radical changes in their conditions. In terms of behavior to acid leaching, the observed variations were important to predict differences in the rate of mineral dissolution and possibilities of preferential dissolution of hematite in relation to goethite, promoting the increase of the yellow component with the leaching. Both hematite and goethite have high crystallinity and the isomorphous replacement of Fe by Al is low. Comparing the properties observed in synthetic and natural environments, the hematite and goethite from the Rio Capim kaolin profile have characteristics that relate these minerals to a formation environment in hydromorphic conditions where the influence of organic matter was low, with low iron activity, weakly reduced and acidic conditions. These conditions are found in a saprolitic domain in accordance with the bottom facies of a thick laterite profile. Despite agreeing with a laterite model, differences make it difficult to explain iron depletion by organic matter only (Pirabas Event) and the origin of flint kaolin facies by a subsequent and superimposed laterite period. With the hematite and goethite properties found in this study, it is possible to propose that the Rio Capim kaolin is the bottom facies of a laterite profile formed in the zone permanently below the water table. Contrasting with the upper laterite portion of the profile, the bottom zone is in hydromorphic conditions and allowed the fixation of Al and Si to form kaolinite by primary feldspar and mica minerals of the Ipixuna Formation. This environment promotes the slow depletion of iron without the need of an exceptional accumulation of organic matter. The flint kaolin facies was formed in the same period of the soft kaolin facies and the observed differences in the kaolinite morphology are only related to changes caused by the location of this

facies in the intermediate zone characterized by the water table fluctuation, but again without the need of subsequent superimposed lateritic processes.

**Keywords:** Hematite; Goethite; Kaolin; Rio Capim; kaolinite; iron oxides; laterite.

## INTRODUCTION

Kaolin is a mineral resource consisting of the white-colored clay mineral kaolinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . It is considered an important mineral raw material with wide technological applications, especially for the industries of paper, ceramics, pharmaceuticals, chemicals, fertilizers, and others. Considering the global mining of the clay mineral groups, kaolin is the one with the largest share of all, with an annual production estimated in about 37 million tons (Mt), with the United States in the lead, with 5.3 Mt, followed by Brazil, with 2.5 Mt (Wilson et al., 2006 and Schroeder & Erickson, 2014).

In Brazil, three mines stand out in the Amazon region, two in the state of Pará, PPSA (Pará Pigmentos S/A) and RCC (Rio Capim Caolim), both located along the Capim River and operated by the Imerys group. The other one is in the state of Amapá, CADAM (Morro do Felipe).

The quality of the kaolin mined in the Rio Capim region drives it to the paper coating industry. For this industry, one of the important properties is its level of whiteness, a major concern in the various stages of the kaolin mining, from the mining planning to the method of beneficiation. The presence of contaminants in the deposits poses problems to the kaolin processing, causing the final products to not meet the requirements determined by the industry, especially in the case of contaminants that imprint color, such as the iron oxides and oxyhydroxides. In the kaolin deposits studied, the existence of different contaminants is normal (Muller & Calas, 1993). Among the main ones, and with great influence in the whiteness properties of the kaolin are the hematite, goethite and anatase, whose presence must be minimized through selective mining techniques or the processing of the kaolin by physical and chemical methods in beneficiation plants (Murray, Alves, & Bastos, 2007).

In this study, the samples were collected in the mining front of the PPSA and RCC mines, in the Rio Capim region (figure 1). The genesis of the Amazon kaolin has



controversial aspects, widely discussed by several authors, such as Montes, Melfi, Carvalho, Vieira-Coelho, and Formoso (2002), Murray et al. (2007), Murray & Partridge (1981), Sousa et al. (2007) and Santos et al. (2007). In more recent studies, there is a consensus around the genetic link between the Amazon kaolin formation and the development of lateritic profiles. In the studied deposits, two large geologic units are identified, usually separated by a disconformity: the stratigraphically lower unit, composed by sedimentary rocks of the Ipixuna Formation; and the upper unit, formed by the Barreiras Formation (figure 1). According to Costa et al. (2009), the kaolin is entirely found in the lower unit, and is considered to be a toposequence of an eroded mature lateritic profile, derived from the Ipixuna formation, containing a sandy kaolin facies at the base, followed by the soft kaolin facies in the intermediate portion. Subsequently, this entire lateritic set was eroded and subjected to a new laterization cycle, which brought on the superimposed formation of an immature lateritic profile, originating the flint kaolin facies at the top of the sequence. Afterwards, there is another subsidence stage and subsequent coverage of the set with sediments from the Barreiras Formation.

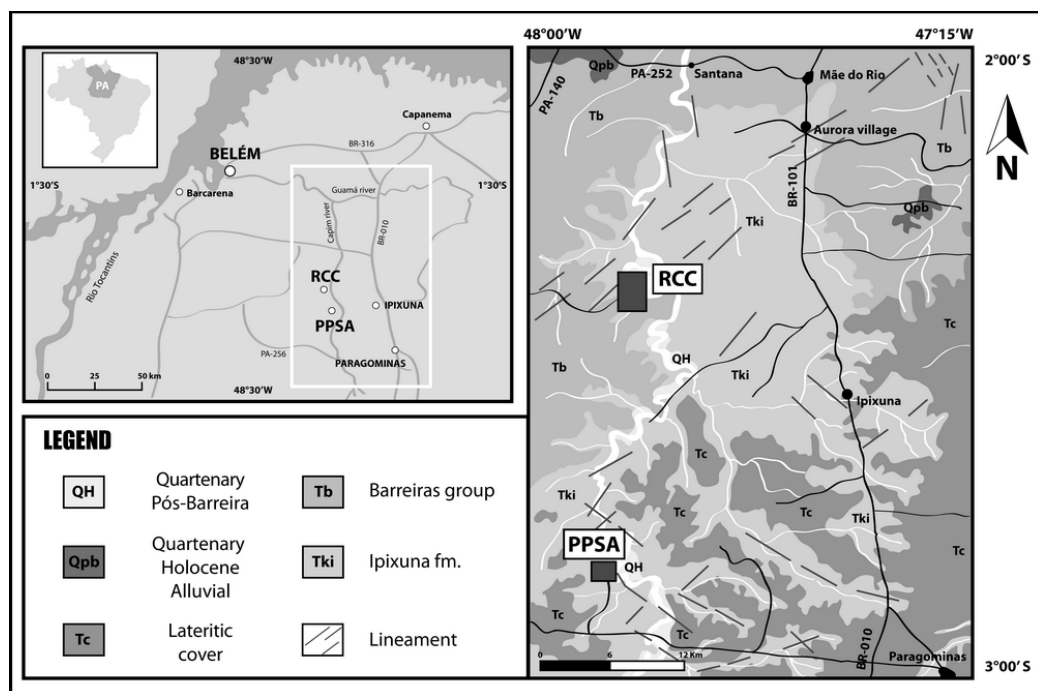


Figure 12 - Map of the main geologic units and location of the RCC and PPSA deposits in the Rio Capim basin in the state of Pará (Eastern Amazonia) sampled in this study.

This study utilizes X-ray diffraction techniques (XRD), in addition to Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), in samples selected from the Rio Capim kaolin profile in order to quantify the contribution of hematite and goethite and determine their main properties, such as crystal size, morphology, chemical composition in terms of isomorphous replacements and possible implications in the genesis of the kaolinite. Although there are still many uncertainties that require additional studies, the use of iron oxides and oxyhydroxides as indicators of formation conditions and alteration processes has been widely investigated (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Kämpf & Schwertmann 1982) and it is currently considered an important tool to the understanding of the weathering. The goal is to evaluate the potential of the use of iron oxides and oxyhydroxides in clarifying the genetic aspects of the profiles and beneficiation processes of the Rio Capim kaolin.

## **MATERIALS AND METHODS**

Since the object of study was the contaminants containing iron oxides and oxyhydroxides, the sampling at the mining front of the PPSA and RCC mines sought to select depths with natural concentrations of these minerals. The bold colors of the iron compounds (ranging from red to yellow), contrasting with the whiteness of the kaolin, cause small concentrations of these minerals to have high coloring capacity, and this attribute was used as a criterion for the choice of the samples in the mining front. Table 01 lists some of the iron minerals of this group, found in the natural environment with their respective dominant colors (Munsell table). The preferential formation of a mineral to the detriment of others depends on local factors, such as pH, Eh, temperature and water activity (Schwertmann & Cornell, 2000). Among these minerals, goethite and hematite are the most thermodynamically stable forms in the earth's surface.

**Table 1** - Main iron oxides and oxyhydroxides found in the natural environment with respective chemical formulas and colors, based on the Munsell chart (Schwertmann, 1985).

| <b>Mineral</b>       | <b>Formula</b>                                     | <b>Color</b> |
|----------------------|--|--------------|
| <b>hematite</b>      | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                     | 5R - 2.5YR   |
| <b>maghemite</b>     | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$                     | 2.5R - 5YR   |
| <b>goethite</b>      | $\alpha\text{-FeOOH}$                              | 2.5R - 7.5YR |
| <b>lepidocrocite</b> | $\gamma\text{-FeOOH}$                              | 5YR - 7.5YR  |
| <b>ferrihydrite</b>  | $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 5YR - 7.5YR  |

The diagram of the Rio Capim kaolin profile (Sousa, Varajão, Yvon & Costa, 2007) is organized as the structure reproduced in Figure 2. According to the colors observed along the profile, the contaminants formed by iron minerals with violet colors predominate in the sandy kaolin and soft kaolin facies, followed by red-colored spots and continuous depths. Towards the top and the flint kaolin facies, there is a predominance of red colors, followed to a lesser extent by yellow colors.

Twelve samples of the main kaolin facies were collected along the profiles. Five samples were collected from this set for this study, with four of them from the PPSA mine (samples 1, 2, 3, 5) and one from the RCC mine (sample 12), whose location in the profile can be seen in figure 2. Samples 2 and 12 are red, but they are in different facies (soft kaolin and flint kaolin). Likewise, samples 3 and 5 are violet, but come from the flint kaolin and soft kaolin facies, respectively.

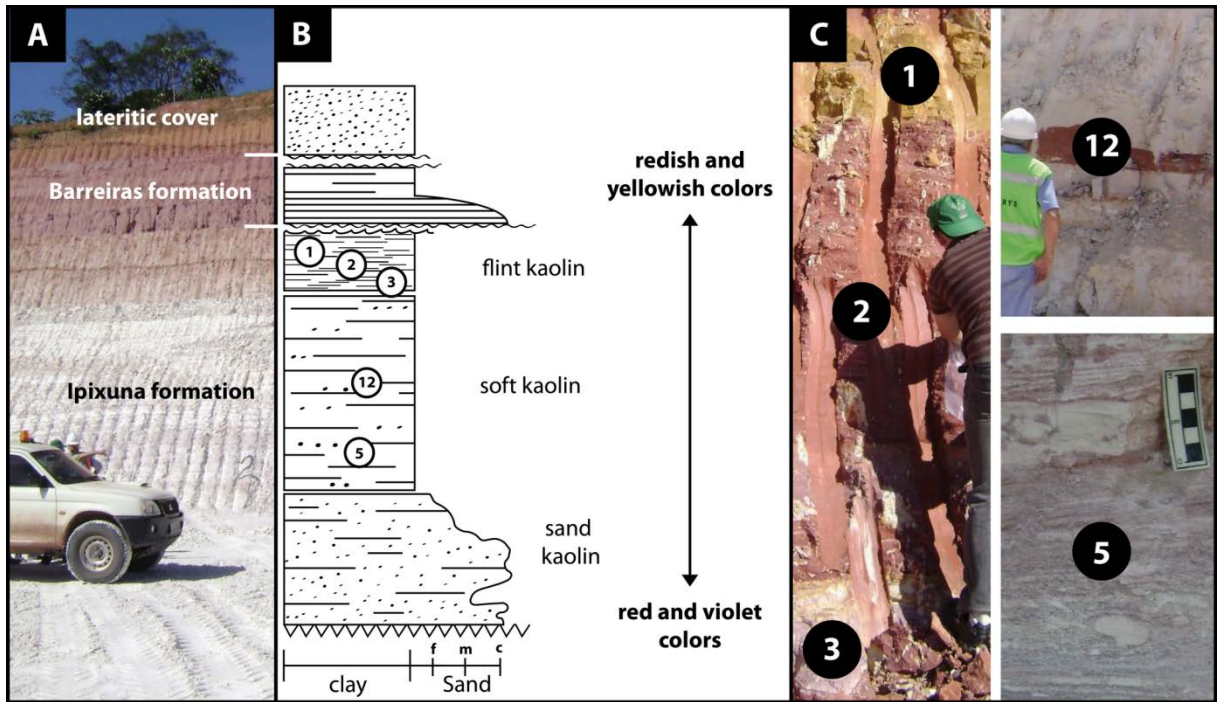


Figure 13 - **A** - Overview of the typical kaolin profile of the Rio Capim region with the identified stratigraphic sequence (PPSA Mine). **B** - Schematic profile of the Rio Capim kaolin with its respective stratigraphy and kaolin facies (modified from Sousa et al., 2007) and the location of the samples in the profile. **C** - Detail of the preservation of sedimentary structures in the kaolin (lamination, *clay balls*), color variation and location of the samples collected along the profile and processed in this study. Samples 1, 2 and 3 from the flint kaolin facies and sample 5 from the soft kaolin facies (PPSA Mine). Sample 12 of the soft kaolin facies (RCC Mine).

The mineralogical and crystallographic characterization was conducted by X-ray diffraction (XRD) (Siemens D5000 equipment with CuK radiation, Ni filter, 40 Kv, 25 mA), initially on the total sample, for the determination of the general mineralogy and subsequently, on a fraction smaller than 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3), for the analysis of the fine fraction and the kaolinite (separation by sedimentation based on Stokes law and procedures described by Jackson, 1965). The data acquisition was conducted in the range of 3 to 40° 2 $\theta$ , with step size of 0.02° 2 $\theta$  and 2 seconds per step. The concentration of the iron compounds was determined by attack with hot 5 molL<sup>-1</sup> NaOH (Kämpf & Schwertmann, 1982), using as initial material samples of approximately 300 mg of the fraction smaller than 5 $\mu\text{m}$ . Since the attacked samples predominantly consist of kaolinite, it is assumed that the silica content in the attack solution remained high enough during the process, reducing the chances of changes in

the morphology and chemical composition of the minerals by the alkaline treatment (Singh & Gilkes, 1991). The scanning of the samples treated with 5 molL<sup>-1</sup> NaOH was conducted in the interval of 23 to 40°2θ, with step size of 0.01°2θ and reading time of 8 seconds/step. In order to evaluate the data and determine the position and size of the diffraction lines, the MacDiff™4.2.5. software tools were used (Petschick, 2000). The position of the reflections was corrected by adding a NaCl pattern and the instrumental deviation, by the quartz curve (particle diameter between 0.5 – 1.0 mm).

The hematite/(hematite+goethite) ratio or Hm/(Hm+Gt), was estimated according to Almeida et al. (2000), by calculating the area of the Hm 012 and Gt (110) reflections, and multiplying the area of the Gt (110) reflection by 0.30, since the intensity of the Hm 012 reflection is 30 %.

The parameters related to the hematite and goethite obtained through XRD were reached by adapting the procedures described in Schwertmann (1985) and Inda Junior & Kampf (2005). In this methodology, the median crystal diameter was evaluated by the mean coherent domain (*MCD*) perpendicular to the (110) and (111) planes of the goethite and 012, 104 and ((110)) planes of the hematite (Schulze & Schwertmann, 1984), calculated based on the corrected half-height width (HHW) of the hkl reflections in the X-ray diffractograms through the Scherrer equation (Klug & Alexander, 1974). The specific surface area (SSA) of the goethite was estimated through the equation established for synthetic goethites  $ASE_{Gt} = (1049/MCD(100)) - 5$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (Schulze & Schwertmann, 1984), where:  $MCD(100) = MCD((110))0.42$  nm (Kämpf, 1981), and for the hematite through the equation  $ASE_{Hm} = 2(r+h)10^3/rhd$  (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), where:  $r = MCD((110))0.71/2$ ;  $h = MCD(012)0.59$ ;  $d = 5.26$  gcm<sup>-3</sup> (Schwertmann & Kämpf, 1985).

The presence of Al<sup>3+</sup> in the goethite composition was estimated through the regression equation  $Al(\text{mol}\%) = 17.30 - 5.72c$  (nm), where  $c = [(1/d_{111}^2) - (1/d_{(110)}^2)]^{1/2}$  (Schulze, 1984). The  $d_{(110)}$  and  $d_{(111)}$  spacing distances were determined based on the °2θ angle referring to the

central position of the (110) and (111) plane reflections of the goethite (average  $d$ ). The (110) and (111) diffraction lines of the goethite are quite intense and could be measured even when a small amount of contaminant was present in the sample. The presence of  $Al^{3+}$  in the hematite composition was estimated according to the regression equation  $Al (mol mol^{-1}) = 31.09 - 6.17a_0 (nm)$ , where  $a_0 = 2 \times d_{(110)}$  (Schwertmann, Fitzpatrick, Taylor, & Lewis, 1979). The  $d$  spacing of the (110) plane was determined through the same system used for the  $d_{111}$  of the goethite.

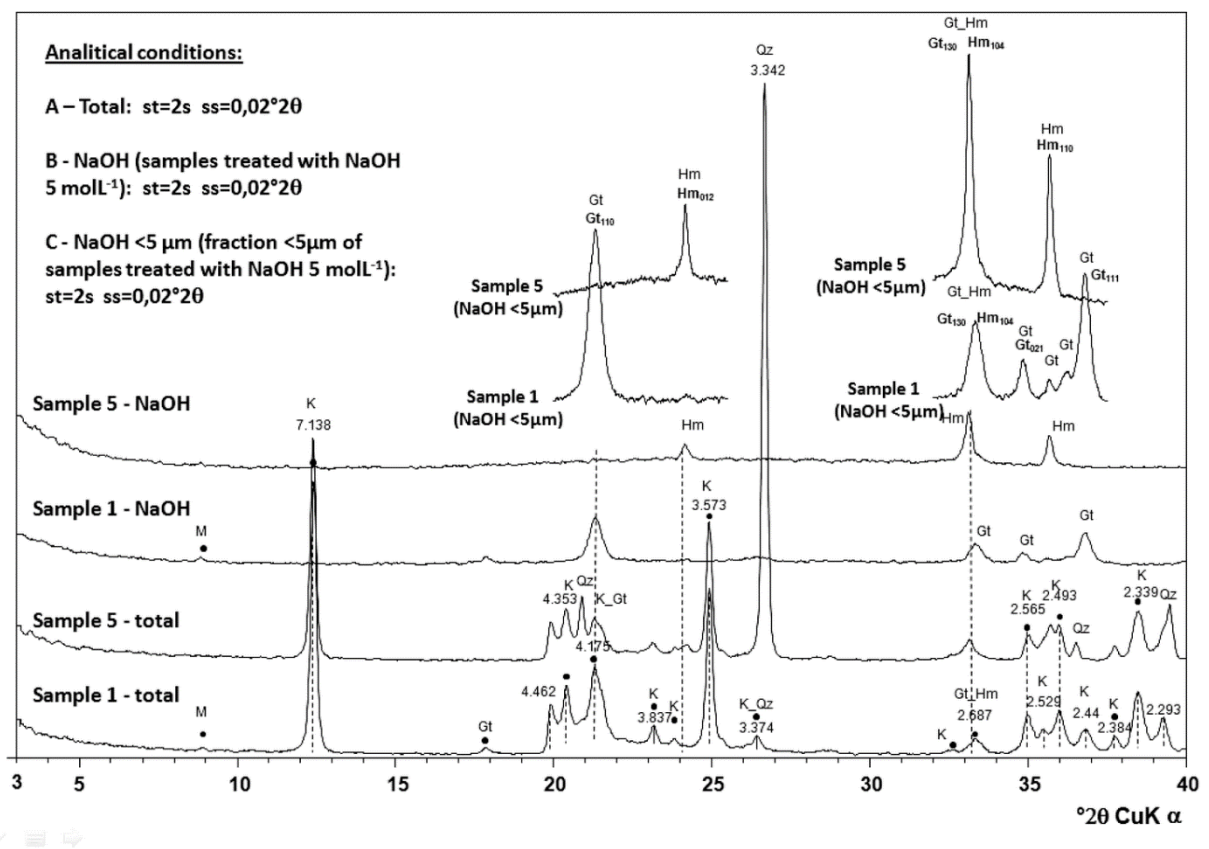


Figure 14 - Results obtained with X-ray diffraction illustrated with samples 1 and 5 of the Rio Capim kaolin profile. Comparison of the diffractograms obtained with the untreated samples (total) and samples with treatment by the hot 5 molL<sup>-1</sup> NaOH method (analytical conditions A and B used). For the <5μm fractions, the diffractograms were obtained in the analytical condition C. Mineralogy: K = kaolinite; M = muscovite; Qz = quartz; Gt = goethite; Hm = hematite. The values next to the mineral symbols correspond to the spacing in angstroms (Å). The elimination of the interference, especially with the kaolinite, allowed showing the main hematite and goethite lines used (Gt<sub>(110)</sub>, Gt<sub>(111)</sub>, Hm<sub>(110)</sub>, Hm<sub>(102)</sub>, Hm<sub>(104)</sub>).

The FTIR absorption spectra were obtained with the use of a Shimadzu spectrophotometer, IRprestige-21 model, equipped with an infrared source. The analyzed samples were prepared in pressed KBr discs (1 mg to 1.5 mg of sample dispersed in 100 mg of KBr) in a condition involving the mid-infrared (MIR) in the  $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  range and resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . In the  $1,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  range, the OH deformation region, spectra were obtained with a resolution of  $1 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 4). Before the analysis of the pellets in the spectrometer, the discs were kept in an oven at a temperature of  $110^\circ\text{C}$  for 12 hours, in order to minimize water absorption by the KBr and minerals. The interpretation and position of the absorption ranges was determined with the WinFirst™ (Mattson Instruments) tools, specific for the processing of FTIR data. Although the difference between the hematite and goethite was enhanced with the use of FTIR, the absorption ranges in the OH deformation region were very wide, making it difficult to determine its position, and the accuracy in the evaluation of the degree of substitution of iron by aluminum was much lower than what was obtained by XRD.

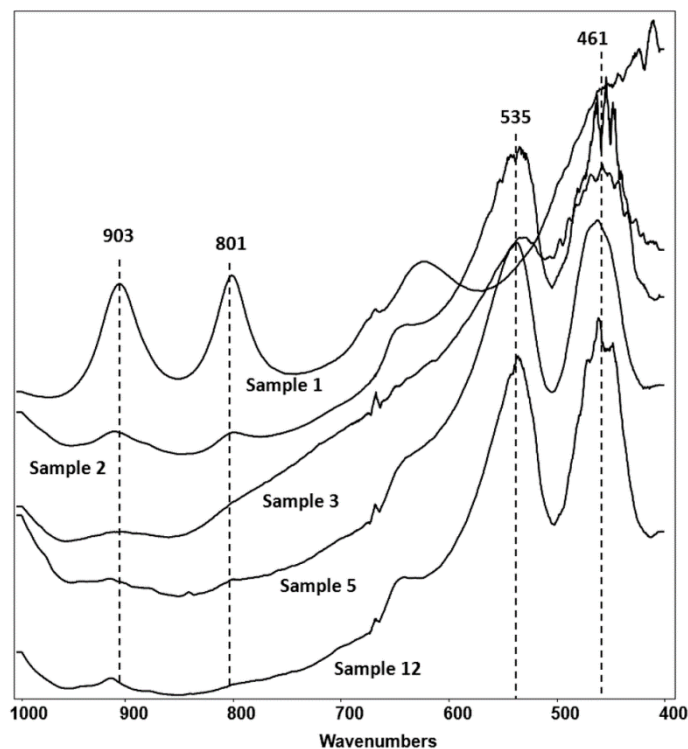


Figure 15 - Infrared spectra in the range between  $1,000$  and  $400 \text{ cm}^{-1}$  of the samples from the Rio Capim kaolin profile. Location of the absorption ranges used for identification and determination of the isomorphous replacement levels of iron by

aluminum in the goethites and hematites. The methodology showed sensitivity for the detection of the minerals. The application of the technique for determination of the isomorphous replacement met with problems, due to the amplitude of the absorption ranges resulting in estimates with low accuracy compared to the XRD. KBr pellets of the  $<5\mu\text{m}$  fraction treated with hot  $5\text{ molL}^{-1}$  NaOH.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Mineralogy of samples

In X-ray diffraction (XRD), the dominant minerals are kaolinite and quartz. Micaceous minerals follow as traces, probably from the group of muscovite, hematite and goethite (Figure 3). Detailed studies in specific samples identified rutile, ilmenite, anatase, zircon and phosphate of the crandallite-goyazite group in the upper facies of the profile. With the methodology of hot  $5\text{ molL}^{-1}$  NaOH treatment and respective dissolution of kaolinite, it was possible to obtain concentrates of iron oxides and oxyhydroxides, minimizing the interference of other minerals (especially kaolinite) in the identification of the hematite and goethite (Figure 3), which helps the determination of crystallographic parameters. The Hm/(Hm+Gt) ratio values establish the larger contribution of hematite compared to goethite along the studied profile (Table 02), and the materials with original violet colors are essentially composed by hematite.

Samples with red colors proportionally presented a larger share of the goethite in its composition, compared to the samples with violet colors, and the samples from the soft kaolin facies had a tendency to have a lower contribution of goethite compared to the flint kaolin facies. Some samples associated with the flint kaolin facies are yellow, related to the predominance of goethites, localized or forming continuous lenses in the profile. The color pattern observed in the profiles (Table 2), when compared to the colors characteristic of the iron compounds (Table 1), allows predicting the results obtained through XRD, with the



hematite occurring as the most common contaminant throughout the Rio Capim kaolin profile and the goethite, at a lower proportion, increasing its frequency from the base to the top towards the flint kaolin facies.

Table 2 - Colors of samples observed at the Rio Capim kaolin profile with respective estimates of the Hm/(Hm+Gt) ratio obtained from the XRD analysis in the samples treated with hot 5 molL<sup>-1</sup> NaOH.

| <b>Facies</b>       | <b>Sample</b> | <b>Color</b> | <b>Hm/(Hm+Gt)</b> |
|---------------------|---------------|--------------|-------------------|
| <b>flint kaolin</b> | 1             | yellow       | 0.06              |
|                     | 2             | red          | 0.89              |
|                     | 3             | red/violet   | 0.92              |
| <b>soft kaolin</b>  | 5             | violet       | 0.99              |
|                     | 12            | red          | 0.95              |

### **Crystallinity of hematite and goethite**

The mean crystallite diameter ( $MCD_{hkl}$ ) was evaluated based on the half-height width (HHW) of the diffraction lines of the (110) and (111) goethite planes and (110), (104) and (012) hematite planes (Table 03). In the natural environment, the degree of crystallinity of these minerals, using the HHW factor, has a wide variation range, reaching  $HHW_{(110)}$  values between 0.1 and 1.2°2θ in goethite and  $HHW_{(110)}$  variations between 0.1 and 0.8°2θ in hematites. The values obtained for the goethites and hematites of the Rio Capim kaolin are within this interval and are characterized by being in the group of lowest values characteristic of a high mineral crystallinity. This attribute, in the supergene environment (Schwertmann, 1985), is indicative of formation at a condition with low rate of iron ion release, low oxidation and low organic matter activity. In supergene conditions, the hematites normally show a morphology of flat plates (Schwertmann & Kämpf 1985), and this morphology was found for the hematites of the Rio Capim kaolin based on the generally lower  $HHW_{(110)}$  values

compared to the  $HHW_{012}$  and  $HHW_{104}$  (table 03), reinforced by the  $MCD_{(110)}/MCD_{104}$  ratio (between 1.03 and 2.35) or the  $MCDa/ MCDc$  ratio (between 1.09 and 2.12) always above 1.

Table 3 - Estimate of the half-height width (HHW) and mean crystallite diameter (MCD) in relation to the (110), 112 and 104 planes of the hematite and (110) and (111) planes of the goethite in the Rio Capim kaolin samples.

| HEMATITE     |        | HHW   |       |          | MCD (nm) |                    |                | MCD(110)/ | MCDa/ |
|--------------|--------|-------|-------|----------|----------|--------------------|----------------|-----------|-------|
| Facies       | Sample | (110) | 012   | 104      | (110)    | 012                | 104            | MCD104    | MCDc  |
| Flint kaolin | 1      | 0.187 | 0.225 | 0.437    | 46.66    | 37.75              | 19.84          | 2.35      | 1.51  |
|              | 2      | 0.226 | 0.382 | 0.448    | 38.60    | 22.23              | 19.34          | 2.00      | 2.12  |
|              | 3      | 0.247 | 0.215 | 0.254    | 35.33    | 39.50              | 34.12          | 1.04      | 1.09  |
| Soft kaolin  | 5      | 0.183 | 0.167 | 0.207    | 47.68    | 50.86              | 41.86          | 1.14      | 1.14  |
|              | 12     | 0.184 | 0.228 | 0.283    | 47.41    | 37.25              | 30.62          | 1.55      | 1.55  |
| GOETHITE     |        | HHW   |       | MCD (nm) |          | Ratios             | Morphology     |           |       |
| Facies       | Sample | (110) | (111) | (110)    | (111)    | MCD(111)/ MCD(110) | goethite       |           |       |
| Flint kaolin | 1      | 0.410 | 0.333 | 20.61    | 26.28    | 1.28               | acicular       |           |       |
|              | 2      | 0.227 | 0.245 | 37.22    | 35.73    | 0.96               | isodimensional |           |       |
|              | 3      | 0.379 | 0.334 | 22.30    | 26.20    | 1.18               | acicular       |           |       |
| Soft kaolin  | 5      | 0.167 | 0.111 | 50.59    | 78.84    | 1.56               | acicular       |           |       |
|              | 12     | 0.235 | 0.232 | 35.96    | 37.73    | 1.05               | isodimensional |           |       |

In the goethites, the  $MCD_{(110)}$  and  $MCD_{(111)}$  estimates ranged between 35 and 47 nm and between 26 and 78 nm respectively, which is compatible with the values usually found in goethites formed in tropical environments (Schwertmann, 1988). Based on these data, the shape of the goethite crystals is determined through the  $MCD_{(111)}/MCD_{(110)}$  ratio, assuming that, the closer the values of this ratio are to 1, the greater is the tendency of the crystals to have an isodimensional shape. With the results (Table 03), it can be stated that the goethites of samples 2 and 12 have an isodimensional shape. The other samples (1, 3 and 5) showed acicular goethite. Studies undertaken by Anand & Gilkes (1987), Schwertmann & Kämpf,

(1985) and Schwertmann (1985) established a relationship between the shape of goethite crystals and the crystallization conditions, and isodimensional crystals are indicative of the formation of this mineral in a lateritic environment, while the acicular shape is a property typical of the goethites formed in a hydromorphic environment. Among the studied samples, the goethite from sample 5 (soft kaolin facies) stands out for its highly acicular form, typical of a formation environment in hydromorphic conditions.

### **Crystal sizes**

In alteration profiles, the iron oxides and oxyhydroxides usually have sizes between 10 and 100 nm and, along with the clay minerals, are the smallest minerals that comprise the profiles. The violet colors associated with the soft kaolin facies is a property related to the larger size of the hematite crystals (Schwertmann, 1988a). The results obtained in this study (Table 3) confirm this relationship between color and size, and the larger value obtained for the mean crystallite dimension (MCD) coincides with the hematites of sample 5, which have a dominant violet color (Table 2).

The presence of small-size hematites and goethites in the profiles, even in small amounts, strongly influences some properties, especially the total surface area. The surfaces of these minerals in contact with solutions develop charges through adsorption and desorption of  $H^+$  or  $OH^-$  ions, whose magnitude depends on the  $H^+$  activity. The electrically charged iron mineral particles can interact with other phases of the alteration profile, especially the clay minerals, causing aggregation and cementation processes. Methodologically, there are difficulties in obtaining the estimate of the specific surface area (SSA) of the small minerals, and in this study the technique that determines the SSA through X-ray diffraction with the evaluation of the mean peak width (MPW) and mean crystallite dimension (MCD) parameters was adopted. The goethite SSA (Table 04) showed greater variation (44 to  $116 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ),

reflecting a greater heterogeneity of the HHW values, and the goethites of the soft kaolin facies had lower values, while the flint kaolin obtained higher values. In the hematites, the variation range was lower (35 to 56  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) and always below those estimated for the goethites, which is a pattern consistent to that observed by Schwertmann (1985) in synthetic goethites and hematites.

Table 4 - Estimate of the specific surface area (SSA) and isomorphous replacement of the iron by aluminum in the hematites and goethites of the Rio Capim kaolin samples.

| <b>HEMATITE</b>     | <b>SAMPLE</b> | <b>SSA</b>                                    |                             | <b>Al</b>      | <b>FTIR</b>                                | <b>Al_Gt/</b>                                       |
|---------------------|---------------|---|-----------------------------|----------------|--|---|
| <b>Facies</b>       |               | <b>(<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b> | <b><math>a_0</math> (Å)</b> | <b>(mole%)</b> | <b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>         | <b>Al_Hm</b>  |
| <b>Flint kaolin</b> | 1             | 40.0  | 5.031                       | 4.126          | 533  | 1.2   |
|                     | 2             | 56.7  | 5.036                       | 1.370          | 538  | 7.4   |
|                     | 3             | 46.6  | 5.030                       | 5.045          | 534  | 0.8   |
| <b>Soft kaolin</b>  | 5             | 35.1  | 5.033                       | 3.207          | 538  | 2.0   |
|                     | 12            | 39.9  | 5.037                       | 0.583          | 538.1                                      | 18.8  |
| <b>GOETHITE</b>     | <b>SAMPLE</b> | <b>SSA</b>                                    |                             | <b>Al</b>      | <b>FTIR - <math>\delta\text{OH}</math></b> | <b><math>\delta\text{OH-}\gamma\text{OH}</math></b> |
| <b>Facies</b>       |               | <b>(<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b> | <b><math>c</math> (Å)</b>   | <b>(mole%)</b> | <b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>         | <b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>                  |
| <b>Flint kaolin</b> | 1             | 116.2   | 3.016                       | 4.89           | 904  | 104   |
|                     | 2             | 62.1  | 3.007                       | 10.19          | 908  | 108   |
|                     | 3             | 107.0   | 3.018                       | 3.94           | 918  | 118   |
| <b>Soft kaolin</b>  | 5             | 44.4  | 3.014                       | 6.31           | 913  | 115   |
|                     | 12            | 64.5  | 3.005                       | 10.97          | 916  | 118   |

## Isomorphous replacement

Aluminum often replaces iron in octahedral positions of the goethite and hematite. Among the techniques that allow the evaluation of the degree of replacement are the XRD and the FTIR. Both use sensitive parameters related to the isomorphous replacement, since the diameter of the  $\text{Al}^{3+}$  cation is 16% smaller than the  $\text{Fe}^{3+}$  cation, causing displacements in the position in the XRD of some diffraction lines and in the absorption ranges in the FTIR. In the XRD, the degree of replacement is usually evaluated through a correlation between the dimension “ $c$ ” for the goethites and the parameter “ $a_0$ ” for the hematites, based on calibration curves constructed with standard minerals. In the same samples subjected to XRD, FTIR techniques were applied in order to complement the obtained results, although the absolute values of the rate of replacement of iron by aluminum estimated in both techniques are not comparable, due to the limitations in the method of determination of the parameters based on infrared. In the X-ray diffraction, the use of internal pattern and increase in the diffraction acquisition conditions allowed measurements with accuracy in the order of  $\pm 0.02^\circ$  in the position of the diffraction lines, enabling an estimate of the Al concentration within a margin of error of  $\pm 2.6$  mole% (Schulze, 1984).

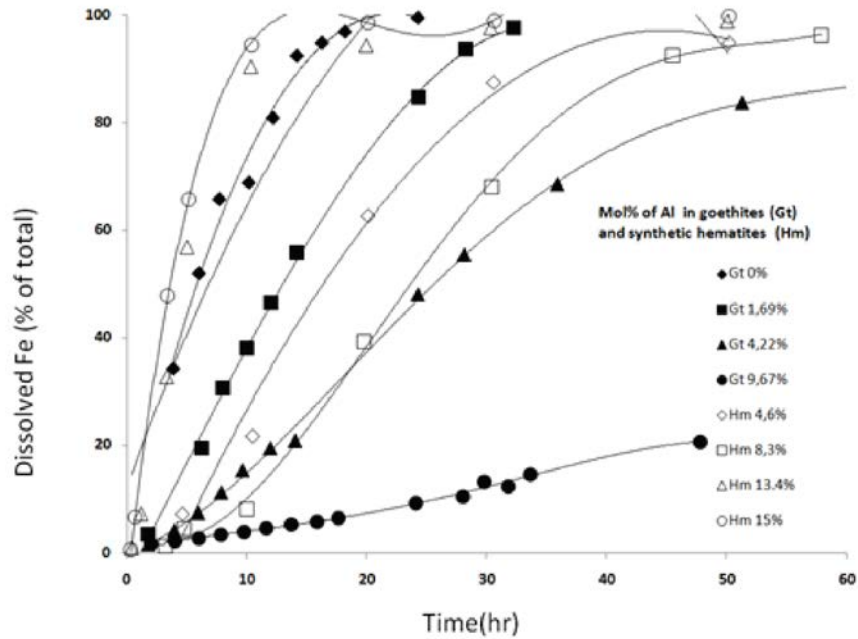


Figure 16 - Dissolution time curves as a function of the percentage of iron in solution of synthetic hematites (Hm) and goethites (Gt) with different isomorphous replacement rates of the Fe by Al (modified from Schwertmann, 1985 and Jeanroy, Rajot, Pillon & Herbillon, 1991). Attack conditions of the goethites: 6N HCl at 25°C. Attack conditions of the hematites: 1M HCl at 60°C. The composition of the analyzed hematites and goethites of the Rio Capim profile are within the range of higher resistance to acid dissolution.

The estimate of replacement by  $\text{Al}^{3+}$  in the goethites of the Rio Capim kaolin profile showed a variation range between 4 and 11 mole% in the different analyzed facies. The degree of replacement was lower in the hematites, ranging between 0.5 and 5 mole% (Table 4). These values were well below the maximum replacement limit of these minerals, which is 16 mole% in hematite and 33 mole% in goethite. The small variation range of the Al contribution indicates that the formation environments of these minerals were relatively undiversified, which is consistent with the geomorphological and climatic conditions of the kaolin profile, developed since its origin in the Lower Paleogene in tropical conditions, not indicating different environments for the soft and flint kaolin facies.

Schwertmann (1988b) states that the formation processes of hematite and goethite are not exclusive but competitive and are controlled by internal factors (physical and chemical

characteristics of the environment) and external factors, such as the environmental or microenvironmental conditions in which the profile is inserted (climate, hydrological and geomorphological conditions). In nature, hematite and goethite are usually associated and, depending on the degree of activity of internal and external factors, there is a predominance of one of these minerals over the other. Another complicating aspect about defining the environmental conditions as a function of the properties of these minerals is their great adaptability, reflecting the conditions existing in the profile due to the great sensitivity of these minerals to the physicochemical changes of the environment (ease of dissolution and precipitation). In this respect, information obtained from isomorphous replacement can provide additional elements (Schwertmann, 1988a), and the synchronous formation of these minerals in the profile produces goethites and hematites with the replacement of iron by aluminum in the order of 2:1 (goethite with twice as much Al in its structure than the coexisting hematite). The isomorphous replacement rate ratio of the iron by the aluminum in the hematites and goethites associated in the studied profile (Table 4) show that the 2:1 ratio is only observed in sample 5 (soft kaolin facies), which is a strong indication that the hematite and goethite in this facies have formed simultaneously, and therefore under the same environmental conditions.

The Al input in the structure causes changes without some properties of the iron oxides and oxyhydroxides. With the increase of the Al contribution, the goethite crystals become shorter and thicker (Eggleton, 1987) and the hematite forms larger, thinner plates. This interferes in the dissolution behavior of these minerals. The increase in the Al contribution in the goethite structures results in a greater resistance to dissolution in acid medium (Schwertmann, 1985; Torrent, Schwertmann, & Barron, 1987; Jeanroy, Rajot, Pillon, & Herbillon, 1991), while the hematites behave in the opposite way (Wells, Gilkes, & Fitzpatrick, 2001). The theoretical curves from experiments of dissolution in acid medium of synthetic goethites and hematites are shown in Figure 5.

Because of the isomorphous replacement factor and the dissolution curves, it is observed that the minerals from the Rio Capim kaolin profile are located in the region where the curves are characterized by a low solubility rate of the iron. There arises the possibility of using parameters indicative of the isomorphous replacement of the Fe by Al in the prediction of the behavior of these minerals in the whitening process. The results show that both minerals studied in the Rio Capim profile show a moderate to high resistance to dissolution in acid medium. Additional caution should be implemented in the efficiency control of the leaching process, with the adoption of changes involving the attack time or the concentration of the reagents. Another particularity of the analysis of this behavior is a clear trend of preferential dissolution of hematites (Figure 5) compared to the goethites. The consequence in the beneficiated kaolin is the undesired effect of increase of the yellow component, since the preferential hematite dissolution tends to increase the goethite/hematite ratio after treatment.

The intensity of the isomorphous replacement of Fe by Al in goethite and hematite in surface environments brings information that indicates the conditions in which the weathering of the minerals occurred, and therefore, about the alteration profile (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). In goethites, the lower replacement intensity (<15%) is related to a formation environment where low acidity and hydromorphism predominate. On the other hand, replacements above 15% are typical of products strongly weathered in tropical to subtropical areas, and in a lateritic condition with high Al activity, the goethites may show values close to the maximum capacity, which is 33 mole%. Likewise, variations in the degree of replacement in goethites formed in profiles that developed at different geomorphological conditions show that, in a top topographic situation and good water circulation, the goethites with greater isomorphous replacement rate predominate. In contrast, situations of restricted circulation of solutions in the alteration profile (e.g., in lower regions of the profile and with a hydromorphism tendency) are the normal condition for the formation of goethites with a lower level of isomorphous replacement. The results obtained in the Rio Capim kaolin profile



(table 04) show that the goethites from different facies belong to the group with replacement of Fe by Al that ranges from low to incipient (on average with an Al contribution lower than 10 mole%).

### **Implications for the formation model of the Rio Capim kaolin**

As noted above, general environmental variables – such as climate, altitude and geomorphological situation – interfere in the conditioning factors of the generation of hematite and goethite at the level of interactions between solutions and the primary or secondary host mineralogy of the iron in the rock, mainly in factors like temperature, pH, presence of organic matter, water activity, Al, Fe and Si activity. The importance of these minerals for soil science has led to the emergence of information in several fields, especially in the definition of the physical and chemical parameters of the formation environment, both through simulations of the natural conditions in laboratory and direct observation in various natural environments.

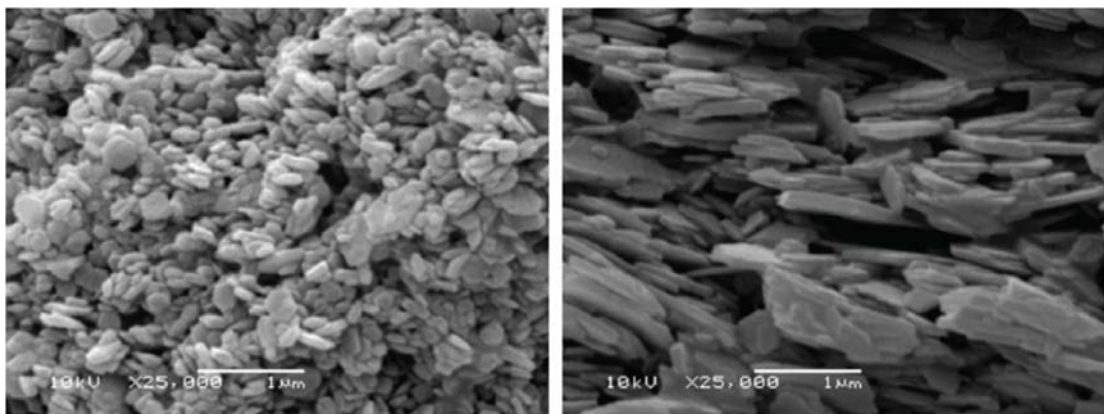


Figure 17 - Images obtained by scanning electron microscope (SEM) showing the contrasting morphology of the kaolinite crystals along the Rio Capim kaolin profile. **A** - Soft kaolin facies, where the presence of kaolinite in “accordion” and isolated crystals in smaller plates are common, showing different generations of kaolinite. **B** – Flint kaolin facies with the kaolinite in the form of small plates, probably related to a recrystallization process.

The formation model of the Rio Capim kaolin, located in the eastern Amazon, has its origin linked to the development of an alteration process of the Ipixuna sedimentary sequence in weathering conditions. The Ipixuna Formation consists of sandstones containing lenses and layers of red claystones interbedded with white de-ironized claystones (Kotschoubey et al., 1996), whose origin of its constituents is linked to the crystalline basement (Sousa, 2000; Nascimento & Góes, 2005; Sousa et al., 2007a). The kaolinization of the Ipixuna Formation occurred in a period after its deposition along the Lower Paleogene, and the rocks exposed during this period were subjected to the action of a tropical climate on a geotectonic condition of stable platform (stable cratonic terrane). Aspects like the preservation of the sedimentary depositional structures identified in the profile (Figure 2) and the accordion morphology (*booklets*) of the kaolinite (Figure 06) in the soft kaolin facies are strong evidence of an “*in situ*” formation process of the Rio Capim kaolin. It should be stressed that the Ipixuna Formation has an arkosean composition (Rossetti & Santos, 2006; Sousa et al., 2007a), whose alteration of the feldspar quartz framework favored the formation of kaolinite. In addition to the favorable composition of the substrate, the general conditions of the Lower Paleogene in the eastern Amazon were conducive to the development of a thick lateritic alteration mantle with developed and differentiated profiles (Costa, 2009), with a hydromorphic environment at the base with high Si and Al activity, which is important for the formation of a kaolinite saprolitic facies (ferrassialitization).

Subsequently, the alteration mantle was subjected to an erosive stage intense enough to dismantle the deep lateritic profiles, reaching their most basal facies, which in this scenario were probably located very close to the base level of erosion (mean sea level) in the Middle Paleogene. In the region, the record of a sea level rise is related to the Pirabas Formation (Rossetti et al., 1989; Behling & Costa, 2004), where clays containing organic matter and deposition of carbonates were identified, attributed to the existence of a shallow to transitional marine environment.

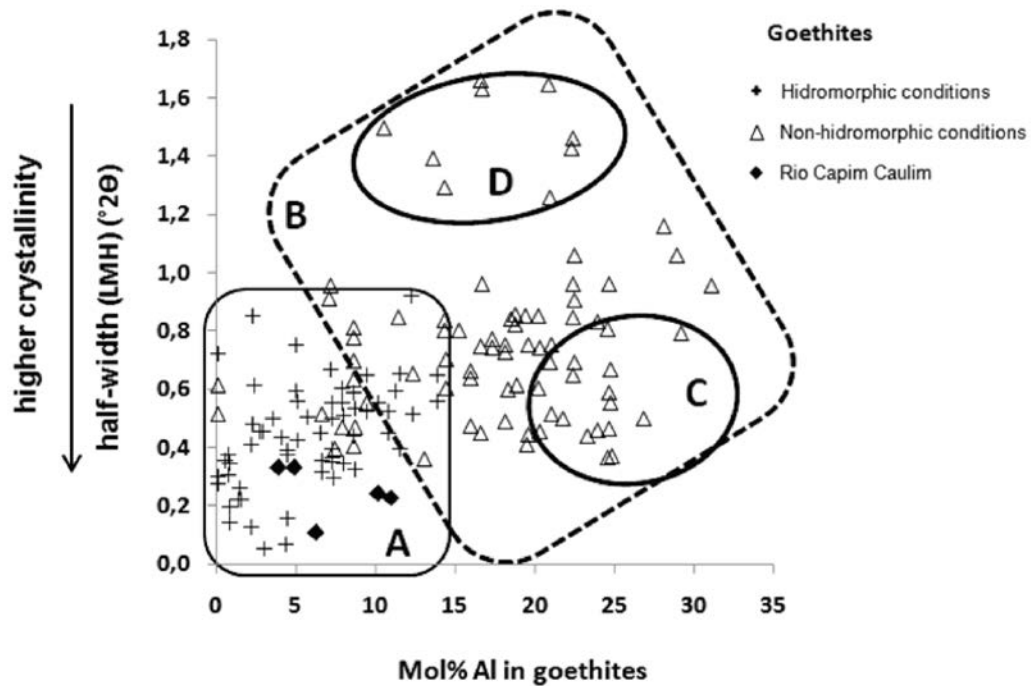


Figure 18 - Relationship between the half-height width of the (111) diffraction line ( $HHW_{111}$ ) and the intensity of isomorphous replacement of Fe by Al in 183 goethites from weathering profiles under various environmental conditions and the goethites analyzed in this study, collected from the Rio Capim kaolin profile. Modified from Fitzpatrick & Schwertmann, 1982. **A** - goethites from profiles under hydromorphic conditions; **B** - goethites from profiles under non-hydromorphic conditions; **C** - field of goethites associated to laterites and ferruginous bauxite; **D** - field of the goethites from environments with high organic matter contribution.

According to Costa (2007), the extent of the Pirabas event reached the eroded lateritic profiles of the Rio Capim region and is responsible for both the recrystallization process of the kaolin and the leaching of the iron compounds of the profile. The whitening and neoformation of kaolinite (flint kaolin) in this environment is comparable to the mechanisms described for the deposits of kaolin in Georgia and Europe. The organic matter from mangroves and coastal wetlands in the Pirabas event covers the kaolinitic saprolite and originates an acidic and reducing environment, which promotes the removal of the iron in solution (Costa & Moraes, 1998; Kotschoubey et al., 1994; Kotschoubey et al., 1999).

One of the results obtained by Fitzpatrick & Schwertmann (1982), based on the analysis of the properties of 183 goethites in equilibrium with different alteration

environments is reproduced in Figure 7. In the study, the detailed control of the formation environment allowed the determination of different behaviors of the goethites and the establishment of groups or fields. With the data obtained in this study, the goethites from the Rio Capim kaolin facies are compared and added to this data set (Figure 7).

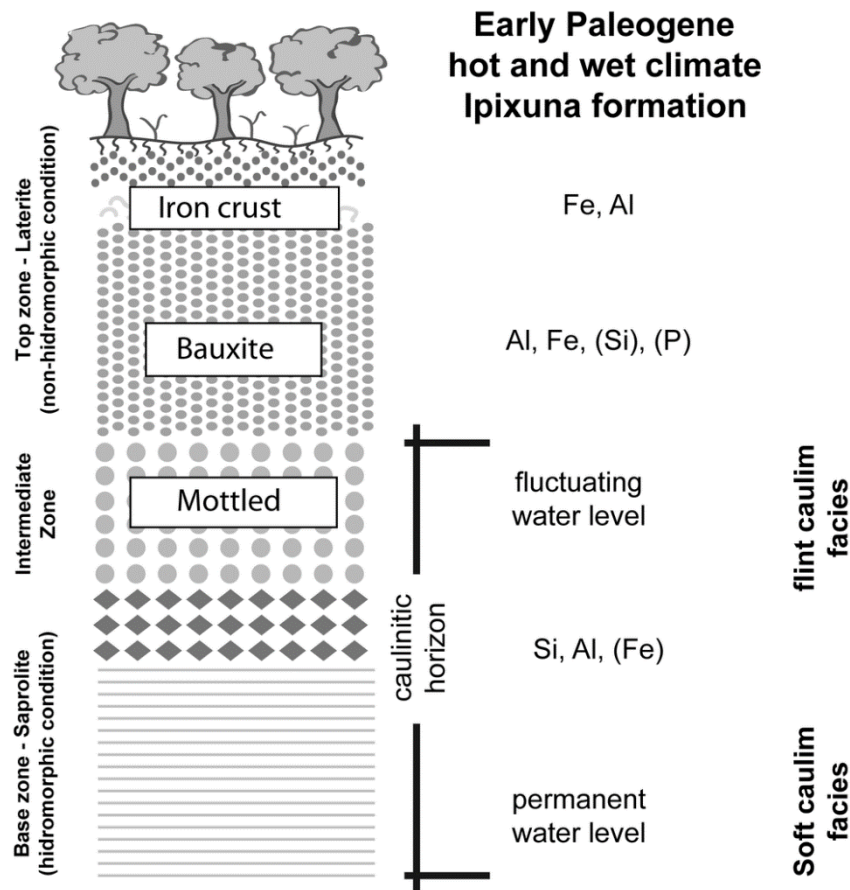


Figure 19 - Diagram of the various facies that make up the lateritic profile developed during the Lower Paleogene over a sedimentary substrate derived from the Ipixuna Formation. At the base zone and intermediate zone of the profile, the properties of the hematites and goethites are in equilibrium with a hydromorphic environment (developed below the water level) and with geochemical behavior different from the top lateritic profile. Modified from Costa et al. (2009).

While recognizing the limitations of this research as to the number of samples used in relation to the dimensions of the Rio Capim kaolin, it is noteworthy that the samples collected are representative of the distribution of the contaminants containing iron in the kaolin profile facies, allowing to make considerations about its application in the evolution conditions of the kaolin profile. The properties of the hematite and goethite from the soft kaolin and flint kaolin facies that compose the profile are very similar. They show a genesis linked to a

hydromorphic formation environment with slow release of the iron ion, low intensity of oxidation, low acidity and low organic matter contribution.

In the current situation, the kaolin is under the laterization domain. However, the iron oxides and oxyhydroxides studied in the profile do not show properties compatible with this situation, and are distant from the lateritic field of the goethites (figure 7). Similarly, the notion that these minerals are easily recrystallized when they are in equilibrium with the environmental conditions is not evident for the hematites and goethites of the Rio Capim kaolin profile.

Since the characteristics of the iron oxides and oxyhydroxides of the profile are unrelated to the current lateritic environment, it is reasonable that they maintain in their composition the influence from the last kaolin formation event, marked by the whitening process and iron removal from the system, however, the model that assumes the need of a strongly reducing environment and enriched in organic matter in order to promote the iron removal is not confirmed by the characteristics of the analyzed goethites and hematites. Goethites formed in environments dominated by organic matter are not compatible with the existing goethites in the main facies of the Rio Capim kaolin (Figure 7). The data interpretation suggests that the iron minerals, and therefore, the kaolin profile, were not formed in an environment that depends on a dominant organic matter activity.

The properties of the determined iron oxides and oxyhydroxides are consistent with the model of kaolin deformation at the base of a lateritic profile. This genetic model is compatible with the formation and also with the whitening process of the kaolin, without the need to establish an event with a strongly reducing environment derived from organic matter. The basal portion of the lateritic profiles is below the water level since its formation (Lower Paleogene), and it is an environment differentiated from the lateritic conditions prevailing in the upper portions of the profile (Figure 8). It is believed that the conditions at the base of the profiles were restrictive to the solution flow (hydromorphism), which originated a reducing

environment, ranging to weakly acidic near the water level fluctuation zone. In this condition, there is high Al and Si activity, enough to favor the formation of kaolinite, with reduced availability of Al to enter the goethite and hematite structures. Unlike a strongly reducing environment, in this condition of the profile base, the release of the iron ion occurs slowly, providing opportunities for the formation of hematite and goethite with a high crystallinity, such as the observed in the present study. The properties of the goethites are fully compatible with the goethites identified in the A field in figure 6.

As to the flint kaolin, the data show that the behavior of the goethites and hematites follows those determined for these minerals in the soft kaolin facies, therefore, it is believed that the formation environment was not different. Although more detailed studies are needed, the available data establish that the differentiation of the flint kaolin facies is related to its position in the intermediate zone of the original alteration profile (top of the kaolin) in the interface between the hydromorphic environment of the base and the lateritic environment of the upper portion (figure 8).

## **CONCLUSIONS**

The study focused in X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques to characterize the iron oxides and oxyhydroxides collected in selected samples from the Rio Capim kaolin profile. The Amazon kaolin is a major world reserve of this mineral, therefore, there is great scientific and technological interest in it. Many studies have been conducted about this subject, but specific studies involving the properties of the goethite and hematite in the Rio Capim kaolin are virtually nonexistent. Since they are the main contaminants of the kaolin, the goal was to determine their properties. With this information, the implications in the beneficiation process and in the study of the environmental conditions of its formation were evaluated. The limited scope of the used sampling is recognized when

compared with the enormous distribution of kaolin in the Amazon and caution is warranted in the widespread use of the conclusions of this study. On the other hand, at a profile level, the sampling of the facies in this study was significant and the results obtained with the technique showed its potential for the understanding of the genesis of the Rio Capim kaolin.

Among the results, the advantage in the use of XRD over the FTIR to determine the parameters should be mentioned, both in terms of accuracy and in diversity of the properties. Hematite is the most common component and widely predominates in the soft kaolin facies, while goethite appears in more significant proportions towards the flint kaolin. The hematite and the goethite show high crystallinity and low rate of isomorphous replacement of Fe by Al (lower than 15 mole% for goethite and lower than 5 mole% in hematites). The acicular form predominates in goethites and the flat plate shape is associated with the hematites.

The variation range of the isomorphous replacement of the iron observed in hematites (variation range between 0.5 and 5 mole%) and in goethites (between 4 and 11 mole%), are significant enough to influence the differential behavior for acid dissolution processes (bleaching). Depending on the composition of the goethite and hematite, the efficiency of the acid dissolution process may change, including the possibility of preferential dissolution of one contaminant over the other.

The properties of the hematite and goethite of the Rio Capim kaolin are compatible with formation in hydromorphic environments, with low influence from organic matter with moderately reducing and weakly acidic solutions. The determined characteristics do not relate the formation of hematite and goethite in the kaolin profile facies with a typical lateritic environment. According to the location of the Amazon kaolin along the Equator line, it is natural that the profiles have developed from a broad lateritic alteration mantle since the Lower Paleogene. Thus, based on the information obtained from the properties of the hematites and goethites, it is likely that the formation of the kaolin and the dissolution of the iron minerals have occurred in the more basal facies of a lateritic profile in a situation below

the water level and contrasting in relation to the conditions of the upper portion of the profile. The results show there is no need for a differential environment, strongly reducing and dependent on the organic matter, to explain the whiteness of the Rio Capim kaolin.

### **Acknowledgements**

The authors are very grateful to Imerys Pigments for Papers S.A., for the logistical support and access to the deposits; to Prof. Carlos Otavio Petter (LAPROM – UFRGS), for the opportunity to participate in the study design of the contaminants; to the Laboratories of the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul, used in this study, particularly those related to the Center for Studies in Petrology and Geochemistry; and to the institutions CAPES, FAPERGS and CNPQ, for the project funding.

### **References**

- Almeida, J.A.; Maçaneiro, K.C. & Klamt, E. 2000. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). *R. Bras. Ci. Solo*, 24:815-828.
- Anand, R. R.; Gilkes, R. J. Iron oxides in lateritic soils from Western Australia. *Journal of Soil Science, Oxfrd*, v.38, p.607-622, 1987.
- Behling, H., Costa, M.L., 2004. Mineralogy, geochemistry and palynology of modern and late tertiary mangrove deposits in the barreiras formation of Mosqueiro Island, Northeastern Pará State, Eastern Amazonia. *Journal of South American Earth Sciences* 17, 285–295.
- 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 Earth Sciences*, 27(2-3), 219–234.
- Costa, M.L., 2007. Introdução ao intemperismo laterítico e à lateritização. In: Otavio A.B. Licht, Carlos Siqueira Bandeira de Mello, Cassio Roberto da Silva (Eds.), *Prospecção Geoquímica de Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, óleo e Gás*. Sociedade Brasileira de Geoquímica, SBGq/CPRM, Serviço Geológico do Brasil (Geological Survey of Brazil), Rio de Janeiro, pp. 199–244.



Costa, M.L., Moraes, E.L., 1998. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. *Mineralium Deposita* 33, 283–297.

Eggleton, R. A. 1987. The application of micro-beam methods to iron mineral in soils. In: Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Eds.). *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht: Proc. NATO Advanced Study Institute, 1988. p.165-201. (NATO vol.217).

Fitzpatrick, R. W., & Schwertmann, U. (1982). Al-substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa, *27*, 335–347.

Inda Junior, A. V., & Kampf, N. (2005). Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. *R. Bras. Ci. Solo*, *29*, 851–866.

Jackson, M.L. 1965. *Soil chemical analysis. Advanced course*. 2.ed. 991p. Não publicado.

Jeanroy, E., Rajot, J. L., Pillon, P., & Herbillon, A. J. (1991). Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, *50*, 79–94.

Kämpf, N., & Schwertmann, U. (1982). The 5M- NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, *30*(6), 401–408.

Klug, H.P. & Alexander, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, J. Wiley Sons, 1974. 966p.

Kotschoubey, B., Duarte, A.L.S., Truckenbrodt, W., 1999. Cobertura bauxítica e origem do caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, Estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências* *29*, 443–450.

Kotschoubey, B., Truckenbrodt, W., Hieronymus, B., 1994. Gênese e evolução das bauxitas do NE do Pará – Nova proposta. In: *Anais 4 Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém 1*, pp. 272–274.

Kotschoubey, B., Truckenbrodt, W., Hieronymus, B., 1996. Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do Estado do Pará. *Revista Brasileira de Geociências* *26* (2), 71–80.

Montes, C. R., Melfi, A. J., Carvalho, A., Vieira-Coelho, A. C., & Formoso, M. L. L. (2002). Genesis, mineralogy and geochemistry of kaolin deposits of the Jari River, Amapá State, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, *50*(4), 494–503.

- Muller, J.P., Calas, G., 1993. Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. In: Murray, H., Bundy, W., Harvey, C. (Eds.), *Kaolin Genesis and Utilization*. The Clay Minerals Society, Boulder, pp. 261–290.
- Murray, H.H., Alves, C.A., Bastos, C.H., 2007. Mining, processing and application of Capim Basin kaolin, Brazil. *Clays Minerals* 42, 145–151.
- Murray, H.H., Partridge, P., 1981. Genesis of RioJari kaolin. In: *International Clay Conference*, pp. 279–291 (Development in Sedimentology, 35).
- Nascimento, M.S., Góes, A.M., 2005. Distribuição estratigráfica e proveniência de minerais pesados das formações Ipixuna e Barreiras, região do rio Capim, sul da sub-bacia de Cameté. *Revista Brasileira de Geociências* 35, 49–58.
- Petschick, R., 2000: *MacDiff 4.2.5. Manual*. [www.geologie.uni-frankfurt.de/Staff/Homepages/Petschick/PDFs/MacDiff\\_Manual\\_D.pdf](http://www.geologie.uni-frankfurt.de/Staff/Homepages/Petschick/PDFs/MacDiff_Manual_D.pdf)
- Rossetti, D., Truckenbrodt, W., Góes, A.M., 1989. Estudo Paleambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará. *Bol. do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra*. 1 (1), 25–74.
- Behling, H., Costa, M.L., 2004. Mineralogy, geochemistry and palynology of modern and late tertiary mangrove deposits in the barreiras formation of Mosqueiro Island, Northeastern Pará State, Eastern Amazonia. *Journal of South American Earth Sciences* 17, 285–295.
- Rossetti, D.F., Santos, A.E.A., 2006. Analysing the origin of upper cretaceous-? Lower tertiary Rio Capim semi flint kaolin (Para State, Brazil) under a sedimentologic perspective. *Sedimentary Geology* 186, 133–144.
- 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  $\delta^2\text{H}$  analyzes. *Applied Clay Science* 37, 281–294.
- Schroeder, P. A., & Erickson, G. (2014). Kaolin: From Ancient Porcelains to Nanocomposites. *Elements*, 10(3), 177–182. doi:10.2113/gselements.10.3.177
- Schulze, D. G. (1984). The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, 32(1), 36–44.

Schulze, D.G. & Schwertmann, U. 1984. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Miner.*, 19:521-539.

Schwertmann, U. & Kämpf, N. 1985. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Science*, Baltimore, v.139, p.344-350.

Schwertmann, U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In B. A. Stewart (Ed.), *Advances in Soil Science* (1st ed., Vol. 1, pp. 171–200). New York: Springer-Verlag New York Inc.

Schwertmann, U. 1988A. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Eds.). *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht: Proc. NATO Advanced Study Institute, 1988. p.203-250. (NATO vol. 217).

Schwertmann, U. 1988B. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Eds.). *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht: Proc. NATO Advanced Study Institute, 1988. p.267-308. (NATO vol.217).

Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory* (2nd ed., p. 210). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

Schwertmann, U., Fitzpatrick, R. W., Taylor, R. M., & Lewis, D. G. (1979). The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays and Clay Minerals*, 27(2), 105–112.

Singh, B., & Gilkes, R. J. (1991). Concentration of iron oxides from soil clays by 5M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Minerals*, 26, 463–472.

Sousa, D.J.L., 2000. Caracterização Geológica, Mineralógica, Química e Física do Caulim da Mina RCC – Rio Capim Caulim (PA). M.Sc. Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, p. 119.

Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J., Da Costa, G.M., 2007. Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (Northern Brazil). *Clays Minerals* 42, 69–87.

Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J., Scheller, T., Moura, C.A.V., 2007a. Age and possible provenance of the sediments of Capim river kaolin, Northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 24, 25–33.

Torrent, J., Schwertmann, U., & Barron, V. (1987). The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Minerals*, 22, 329–337.

Wells, M. A., Gilkes, R. J., & Fitzpatrick, R. W. (2001). Properties and acid dissolution of metal-substituted hematites. *Clays and Clay Minerals*, 49(1), 60–72.

Wilson, I.R., Souza Santos, H., Souza Santos, P., 2006. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. *Clay Minerals* 41, 697–716.