



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE FERRO ESTRUTURAL E NA FORMA DE COMPOSTOS CAULINS

NILCE ORTIZ

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo
1993

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE FERRO ESTRUTURAL E NA FORMA DE
COMPOSTOS EM CAULINS.**

Nilce Ortiz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de mestre em tecnologia
nuclear.

Orientador: Dr. José Carlos Bressiani

**São Paulo
1993**



AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças a colaboração e ao apoio de diversas pessoas e instituições a quem desejo agradecer.

Ao Prof. Dr. José Carlos Bressiani, orientador desta dissertação, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechemberg e ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela ajuda na obtenção dos dados de espectroscopia Mössbauer e pelas discussões durante o desenvolvimento da presente pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo. Agradecimento especial à Divisão de Química pelo apoio nas análises e medidas efetuadas.

Ao Prof. Dr. Alexandre Romildo Zandonadi pelas discussões que muito contribuíram para enriquecer esta dissertação.

Ao Eng. Ricardo Rezende Zucchini pela leitura crítica da dissertação e principalmente pela ajuda e encorajamento em todos os meus momentos difíceis.

Determinação de Ferro Estrutural e na Forma de Compostos em Caulins

Nilce Ortiz

RESUMO

Os caulins têm seu uso em indústrias de cerâmica branca, de papel, de borracha e plástico, de tintas, tecidos, inseticidas e pesticidas, abrasivos, adesivos, produtos farmacêuticos, reboco e argamassas, auxiliares de filtração e outras. O caulim, para ser utilizado nestes processos, deve apresentar baixa concentração de ferro. Este elemento químico se apresenta em compostos que reduzem os valores de alvura do caulim e conseqüentemente do produto final.

Neste trabalho efetuou-se a determinação do elemento ferro presente em caulim sedimentar e residual dentro e fora da estrutura cristalina. Por meio da espectroscopia Mössbauer aliada a análise química do teor de ferro total; os teores de ferro foram determinados nas amostras sem beneficiamento químico e com beneficiamento químico através da adição de ditonito de sódio em suspensão aquosa de caulim em pH 3.

As amostras de caulim residual analisadas apresentaram uma mistura de oxidohidróxidos de ferro externos à estrutura da caulinita, porém este espectro apresentou também grande dispersão de dados. Para minimizar este problema a amostra foi calcinada e o novo espectro apresentou picos bem definidos característicos da hematita. O cálculo das áreas relativas do novo espectro permitiu a quantificação de ferro dentro e fora da estrutura cristalina da caulinita.

O caulim residual analisado exhibe aproximadamente 50 % do teor de ferro total externo à estrutura na forma de oxidohidróxido de ferro enquanto que o caulim sedimentar apresenta 15 % de ferro total externo à estrutura na forma de hematita. Este fato explica porque o caulim sedimentar mostra elevada alvura apesar dos altos teores de ferro (1,4 % de Fe): a maior parte do ferro presente no caulim se encontra na estrutura e o ferro estrutural não altera substancialmente os valores de alvura de caulins.

O beneficiamento químico utilizado foi eficiente porque reduziu o teor de ferro não estrutural nos dois caulins analisados. A redução menos acentuada foi observada para o caulim residual e este fato ocorreu devido aos óxidos-hidroxidos de ferro serem menos solúveis que a hematita presente no caulim sedimentar. Este comportamento nos oxidohidróxidos é explicado através da presença de substituições de íons de ferro por íons de alumínio. Estas substituições tornam os oxidohidróxidos de ferro mais resistentes a ataques químicos.

Determination of structural and in-compound iron in kaolins

Nilce Ortiz

ABSTRACT

Kaolins are used in whiteware industries, paper, rubber, plastics, paints, textiles, insecticides, abrasives, adhesives, pharmaceuticals, plaster and building cements. Kaolin for those uses must show low concentration of iron. The presence of iron compounds reduces the brightness of kaolins and reduces the brightness of the final product too.

In this work the iron present has determined inside and outside the kaolinite structure for sedimentary and residual kaolin. The concentration of iron in kaolins has been determined in some natural and bleached samples using aqueous sodium dithionite solutions on pH 3. The Mössbauer spectroscopy together chemical analysis of iron, permitted the determination of quantities of iron inside and outside the structure of kaolinite.

The analyzed residual kaolin samples showed a mixture of iron oxyhydroxides outside the kaolinite structure. However this spectrum showed high data dispersion, too so the samples were calcined trying to improve the data resolution. New samples were analyzed, they showed better definition peaks for the hematite. The intensity of new peaks permits to quantify the presence of iron inside and outside the crystal structure of kaolinite.

The residual kaolin studied showed 50 % of the total external iron in the form of iron oxyhydroxide. Whereas sedimentary kaolin, showed only 15 %. This fact explains why sedimentary kaolin presents enhanced brightness even with high concentration of iron (1,4 % of Fe). The main quantity of iron is present in the kaolinite structure and the structural iron doesn't change the brightness of kaolins.

The chemical improvement used has been efficient because it has reduced reduces the non-structural iron concentration. A lower reduction has been observed because the oxyhydroxyde is less soluble than the hematite present in sedimentary kaolin. This fact is due to some substitution of ferric ions by aluminum ions, which makes those compounds more resistant to some chemical attacks.

SUMÁRIO

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Sumário	IV

1. INTRODUÇÃO, 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, 2

2.1. Argilas e Argilominerais, 2

- 2.1.1. Morfologia e Estrutura de Argilominerais, 3
- 2.1.2. Morfologia e Estrutura da Caulinita, 6
- 2.1.3. Substituição Isomórfica na Estrutura da Caulinita, 7

2.2 Caulins, 8

- 2.2.1. Composição Mineralógica de Caulins, 8
- 2.2.2. Composição Química de Caulins, 10
- 2.2.3. Origem Geológica de Caulins, 11
- 2.2.4. Ferro Presente em Caulins, 12
 - 2.2.4.1. Óxidos e Oxidohidróxidos de Ferro, 13
 - 2.2.4.2. Ferro em Minerais Presentes no Caulim, 14

2.3. Caulim e seus usos, 14

- 2.3.1. Caulim em Cerâmica Branca, 15
- 2.3.2. Caulim para Fabricação de Papel, 17
- 2.3.3. Caulim como Carga Reforçadora de Borracha, 18
- 2.3.4. Caulim em Tintas, 20
- 2.3.5. Caulim em Plásticos, 20
- 2.3.6. Caulim em Tecidos, 21

2.4. Beneficiamento de caulins, 21

- 2.4.1. Extração e Beneficiamento de Caulins, 21
- 2.4.2. Beneficiamento Químico Usando Ditionito de Sódio, 22
- 2.4.3. Beneficiamento Químico Usando Bissulfito de Sódio e Zinco, 24
- 2.4.4. Beneficiamento Químico com Gás Sulfuroso e Zinco, 25
- 2.4.5. Beneficiamento Químico com Bissulfito de Sódio e Alumínio Metálico, 25

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, 27

3.1. Metodologia do Estudo, 27

- 3.1.1. Amostras Seleccionadas, 27**
- 3.1.2. Método de Beneficiamento Químico Utilizado, 27**
- 3.1.3. Caracterização das Amostras de Caulim, 28**
- 3.1.4. Método de Análise do Elemento Ferro Estrutural e em Compostos, 28**

3.2. Técnicas Experimentais, 29

- 3.2.1. Medidas de Alvura, 29**
- 3.2.2. Análise Granulométrica, 29**
- 3.2.3. Difractometria de Raios X, 29**
- 3.2.4. Espectroscopia Infravermelho, 30**
- 3.2.5. Espectroscopia Mössbauer, 31**
 - 3.2.5.1. Análise Quantitativa de Ferro Total, 31**
 - 3.2.5.2. Localização do Ferro nas Amostras, 31**

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES, 35

4.1. Análise das Amostras de Caulim, 35

- 4.1.1. Medidas de Alvura, 35**
- 4.1.2. Análise Granulométrica, 36**
- 4.1.3. Difração de Raios X, 37**
- 4.1.4. Espectroscopia de Infravermelho, 38**

4.2. Análise do Teor de Ferro Total, 40

4.3 Análise do Teor de Ferro Estrutural e em Compostos, 41

- 4.3.1. Caulim Sedimentar(Amostra S), 41**
- 4.3.2. Caulim Residual(Amostra R), 42**
- 4.3.3. Caulim Sedimentar Beneficiado(Amostra SB), 45**
- 4.3.4. Caulim Residual Beneficiado(Amostra RB), 45**

4.4. Análise das Amostras de Caulim Beneficiadas e os Valores de Alvura Obtidos, 47

5. CONCLUSÕES, 48

Referências Bibliográficas, 50

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O caulim é uma argila constituída predominantemente pelo argilomineral caulinita apresentando teores variados de minerais como o quartzo e mica(1 e 2). Estes teores variam conforme a origem geológica da argila. As origens geológicas do caulim são duas: sedimentar ou residual(3). O caulim residual é formado a partir da decomposição de rochas feldspáticas sob a ação hidrotermal ou do Intemperismo. O caulim sedimentar é composto pelos mesmos produtos de decomposição de rochas feldspáticas, porém os produtos de decomposição das rochas são arrastados e sedimentados em local diferente do original. Os caulins sedimentares normalmente apresentam granulometria inferior a àquela observada para caulins residuais.

O ferro presente em caulins pode ser encontrado na forma de compostos de ferro externos à caulinita ou ainda dentro da estrutura da caulinita em posição octaédrica ou tetraédrica. Os compostos de ferro mais comumente encontrados em caulins são: hematita, goethita e akaganeita(4). A akaganeita tem composição química muito semelhante a goethita no entanto apresenta estrutura cristalina diferente.

Grande quantidade de produtos industriais têm o caulim em sua composição, destacando-se seu uso na produção de Cerâmica Branca(5), na Fabricação de Papel(6), em Formulações de Borracha, Tintas, Plásticos(7) e de Tecidos(1 e 8). Devido a problemas principalmente relacionados com a coloração, o caulim deve possuir baixa concentração de ferro para ser aplicado nestes processos industriais. Esta restrição, leva a maioria das mineradoras a efetuar o beneficiamento químico do caulim lavrado, visando sua adequação às necessidades industriais.

A identificação e quantificação do elemento ferro em caulins dentro e fora da estrutura cristalina é importante porque explica como e porque alguns caulins apresentam coloração escura. Os resultados apresentam também quanto do elemento ferro pode ser retirado por beneficiamento químico e quanto permanece firmemente ligado na estrutura cristalina do caulim beneficiado.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da presença do ferro em um caulim sedimentar e um caulim residual antes e depois de beneficiados quimicamente. Este estudo permitiu explicar como o ferro presente em compostos altera a alvura do caulim e porque alguns caulins apresentam comportamento incomum, aonde apesar dos elevados teores de ferro (1,4 % de Fe) o caulim exibe elevados valores de alvura .

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas e Argilominerais

O caulim é um tipo especial de argila(1) " Material argiloso de baixo teor de ferro e apresentando cor branca ou quase branca ". O caulim foi extraído na mina Kauling, próxima da vila Kaulim na China(9) e devido a sua exacerbada extração a mina foi exaurida, tendo sido fechada em 1964. A localidade aonde o caulim foi descoberto chama-se Kauling ou Kao-ling (ou Gaoling). No entanto o caulim é uma espécie argilomineral não exclusiva de uma localidade específica.

A argila é um material fino, de textura terrosa, que quando misturado à água, desenvolve plasticidade, ou seja, o material pastoso resultante da adição da água à argila quando submetido a uma força mecânica apresentará deformação permanente. Esta deformação permanente permite por exemplo a preparação de objetos tais como: potes, vasos, telhas, manilhas, etc. As argilas são rochas finamente divididas constituídas predominantemente por complexas estruturas cristalinas chamadas argilominerais que comumente apresentam contaminadores minerais como o quartzo e a mica. Os argilominerais são constituídos essencialmente por silício, alumínio e água sendo que apresentam teores variados de ferro, titânio, metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os elementos químicos estão ligados formando estruturas tetraédricas ou octaédricas, e por sua vez, estas estruturas se ligam formando camadas. Os argilominerais são formados por estas camadas e se diferenciam por suas composições e disposição no plano. A ocorrência de reservas de argilas constituídas apenas pelo argilomineral puro é muito rara, o mais comum é a ocorrência de pequenas quantidades de argilominerais puros em determinados pontos da jazida.

Os argilominerais e minerais que constituem as argilas podem apresentar diferentes propriedades como: diferentes produtos de desidratação e de decomposição e também a existência ou não da troca de cátions quando em suspensão. Estas características diferentes são resultantes das diferentes composições químicas e estruturas cristalinas e estas diferenças levaram a classificação em cinco grupos principais(8):

- Grupo das Iilitas,
- Grupo das Smectitas,
- Grupo da Vermiculita,
- Grupo da Paligorsquita
- Grupo da Caulinita.

No presente estudo será dado maior ênfase ao grupo da caulinita, visto que o caulim é constituído predominantemente pelo argilomineral caulinita.

2.1.1. Morfologia e Estrutura de Argilominerais

A estrutura cristalina dos argilominerais é composta por dois tipos de grupos: os tetraédricos e os octaédricos. Os dois arranjos recebem esses nomes porque neles os átomos estão ligados formando um tetraedro e um octaedro. Estes dois arranjos são compostos por um metal no centro e átomos de oxigênio e hidroxilas nos vértices. O metal presente no centro destas estruturas é normalmente o Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} e às vezes podem ser encontrados Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} (8).

As figuras 1 e 2 apresentam esquematicamente o grupo tetraédrico e o grupo octaédrico, pode ser observado nestas figuras que o arranjo tetraédrico é mais compacto que o octaédrico(8).

Os grupos tetraédricos podem ligar-se formando camadas de simetria hexagonal. Estas camadas podem ser observadas na figura 3.

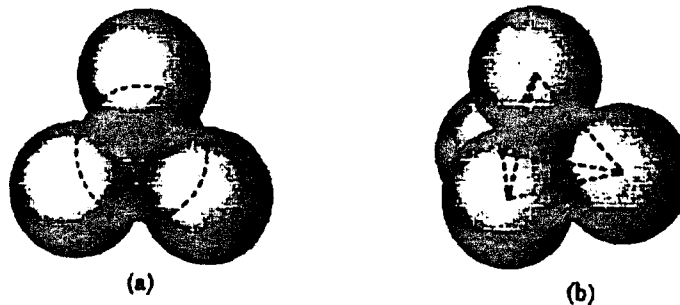


Figura 1 : Grupo de Átomos em Coordenação Tetraédrica(10)

Os arranjos octaédricos da mesma forma que os tetraédricos ligam-se formando camadas, novamente de simetria hexagonal, figura 4.

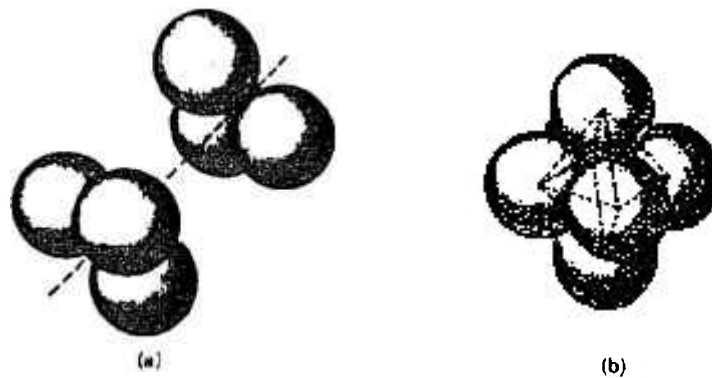


Figura 2 : Arranjo de Átomos em Coordenação Octaédrica(10)

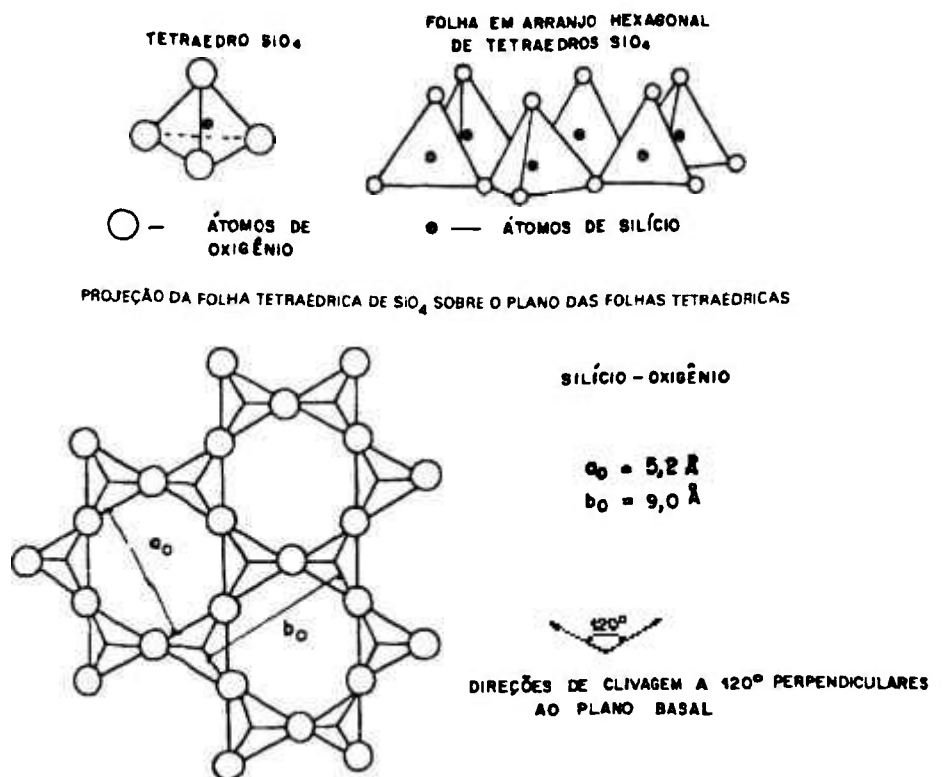


Figura 3 - Unidade estrutural tetraédrica: composição e estrutura das camadas tetraédricas(8)

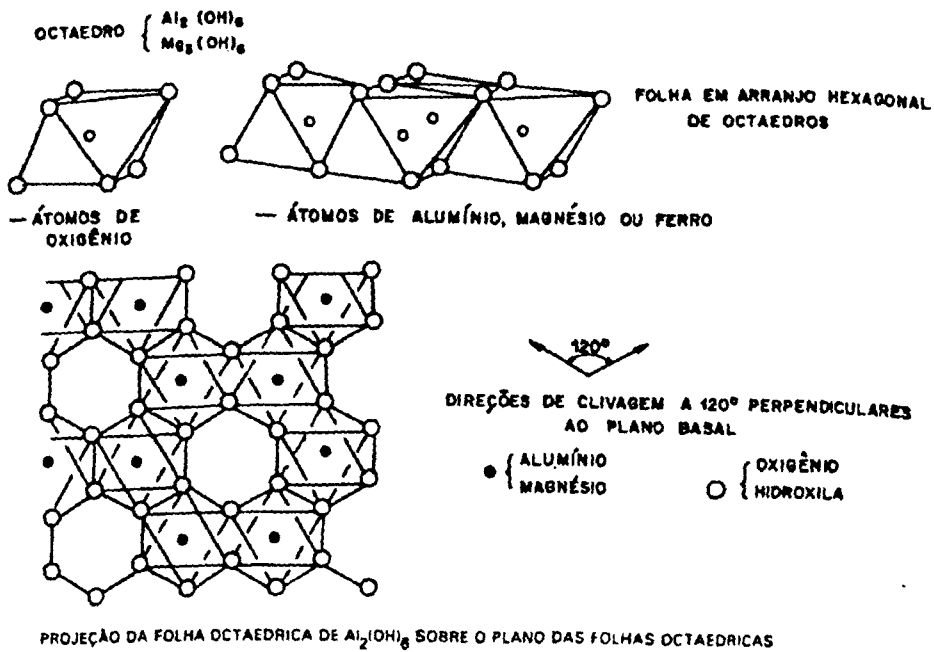


Figura 4 - Unidade estrutural octaédrica: composição e estrutura das camadas octaédricas(8)

As camadas tetraédricas podem empilhar-se sobre as camadas octaédricas e as duas camadas dão origem as camadas compostas. A composição química das camadas e a forma como elas se ligam é que determinará a estrutura cristalina do argilomineral.

As camadas de arranjos tetraédricos possuem dimensões diferente das camadas de arranjos octaédricos. Para a formação das camadas compostas através da superposição de camadas diferentes é necessário um ajuste estrutural. A camada de arranjos tetraédricos é maior que a camada de arranjos octaédricos, para se ligarem uma das camadas deverá ser tracionada e a outra comprimida. A tensão resultante deste ajuste poderá ser observada pela baixa energia de ligação e pela diminuição na espessura da camada de arranjos octaédricos tracionada(1).

Observando o perfil da camada octaédrica na figura 4, nota-se que ela pode ser considerada como constituída de três planos atômicos sobrepostos. O primeiro mais acima constituído pelas hidroxilas dos vértices dos arranjos octaédricos. O segundo, composto pelos átomos de alumínio e o terceiro, mais abaixo, composto por oxigênios e hidroxilas. Assim forma-se uma estrutura com dois planos paralelos de hidroxilas e oxigênios e os íons Al^{3+} no plano intermediário. Esta camada recebe o nome de folha de gibbsita.

2.1.2. Morfologia e Estrutura da Caulinita

A caulinita é formada por uma camada tetraédrica de silicatos e uma octaédrica (gibbsita), estas camadas estão ligadas entre si de tal modo que alguns vértices se tornam comuns às duas camadas, outros se apóiam sobre o plano intermediário, **figura 5**.

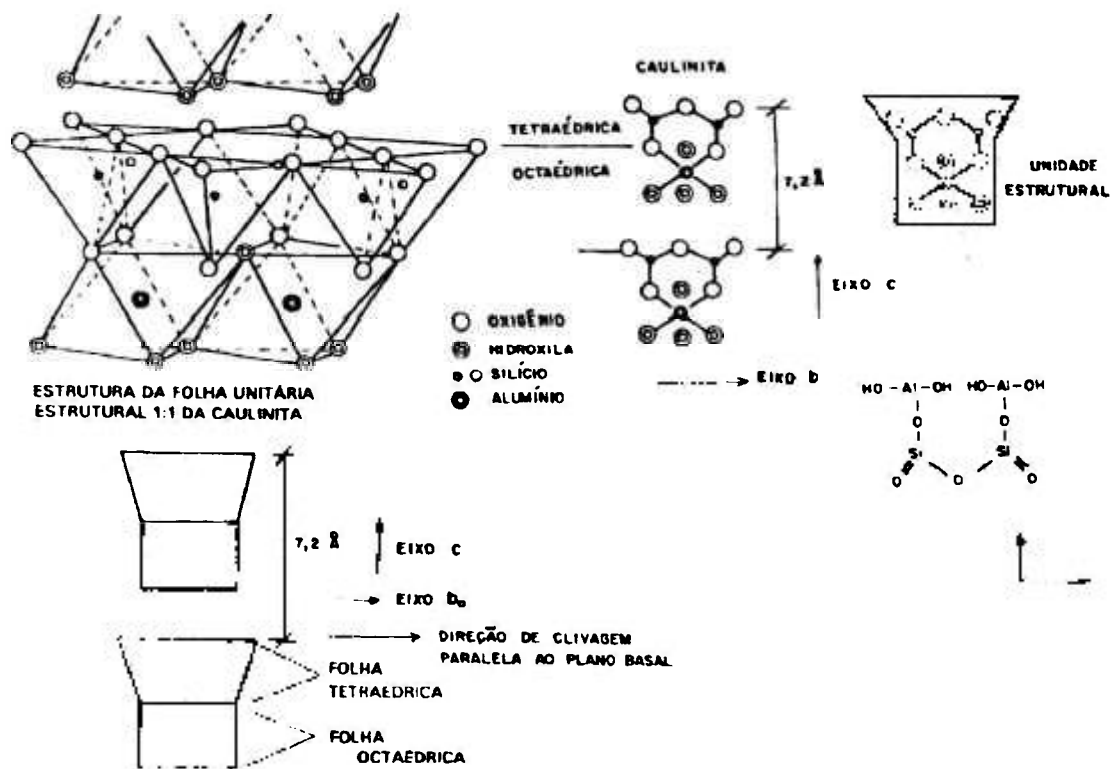
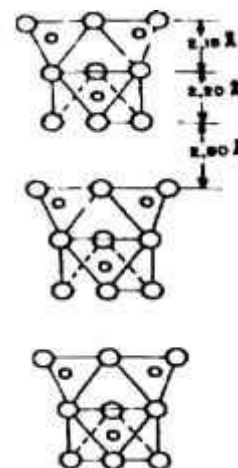


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita(8)

A unidade estrutural se repete continuamente nas direções a e b (ver **figura 5**) e são empilhadas umas sobre as outras na direção c. Há um grande número de variações no modo como as unidades estruturais podem ser arranjadas neste empilhamento. Esta estrutura cristalina é esperada para vários minerais do grupo da caulinita(8).

Normalmente admite-se que o íon Al^{3+} fica entre quatro hidroxilas e dois átomos de oxigênio(2) como pode ser observado na **figura 6**.

A caulinita pertence ao sistema triclinico com as distâncias a, b e c diferindo entre si, sendo que os ângulos formados por estes planos são chamados de alfa, beta e gama e estão todos próximos e diferentes de 90° (5). Na figura 7 podem ser observados os parâmetros do sistema triclinico(6).



CAULINITA

Figura 6 : Unidade estrutural da caulinita(8)

Sistema cristalino

Triclinico

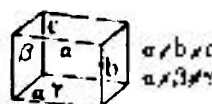


Figura 7 : Sistema Cristalino Triclinico(6)

Quando argilas cauliniticas de diferentes origens são analisadas através de difração de raios X, observa-se a existência de algumas variações estruturais. As caulinitas bem cristalizadas apresentam costumeiramente ângulos ligeiramente acima do normal, ao redor de $91,8^\circ$. As caulinitas na forma mais desordenada apresentam valores mais próximos de 90° .

2.1.3. Substituição Isomórfica na Estrutura da Caulinita

A origem geológica do argilomineral influencia muito a composição final da caulinita. Como exemplo, caulins de origem sedimentar apresentam costumeiramente maiores teores de titânio.

A presença de íons de ferro no meio em que ocorre a formação da caulinita pode provocar a substituição dos íons Al^{3+} originais, por íons Fe^{3+} , pois ambos possuem

aproximadamente o mesmo raio iônico. Esta substituição é favorecida pela difusão dos íons Fe^{3+} na homogeneização da composição química diminuindo a energia livre do sistema antes da formação da caulinita. A troca destes íons foi comprovada através das técnicas de ressonância eletrônica de spin e de espectroscopia Mössbauer (12 e 3). Estas técnicas analíticas também indicaram a existência da substituição de 3 Fe^{2+} por 2 Al^{3+} presentes na caulinita.

Estudos realizados em caulinitas formadas por alteração hidrotermal comprovam que podem ocorrer também substituições de íons Al^{3+} estruturais por íons Cr^{3+} , também do Si^{4+} pelo Al^{3+} na camada tetraédrica e Mg^{2+} e Fe^{3+} no lugar do Al^{3+} da camada octaédrica(13) resultando na composição $(\text{Si}_{1,982} \text{Al}_{0,018})(\text{Al}_{1,958} \text{Fe}_{0,039} \text{Mg}_{0,003})$.

O efeito do ferro estrutural na alvura do caulim não tem sido muito estudado. No entanto, estudos efetuados indicam que o ferro estrutural não altera significativamente a alvura de caulins não calcinados(14).

2.2. Caulins

2.2.1. Composição Mineralógica de Caulins

Os caulins residuais, devido à sua origem geológica, apresentam comumente maior contaminação com quartzo e mica do que os caulins sedimentares. No entanto, observa-se que alguns caulins sedimentares, devido ao fato de ocorrerem associados a rochas areníticas, apresentam maiores quantidades de quartzo e mica (14)

Na **figura 8** observam-se as frações granulométricas de um caulim sedimentar. As frações apresentam diferentes concentrações de caulinita, quartzo e mica. Observar que nas frações acima de 15 μm passam a predominar os minerais mica e quartzo. Este caulim, para ser usado, deverá ser beneficiado através de separação granulométrica para reduzir as quantidades de mica e quartzo .

A caulinita predomina nas frações menores com diâmetro médio na faixa de 0,5 a 15 μm . As curvas observadas na figura 8 representam a distribuição granulométrica da caulinita, mica e quartzo.

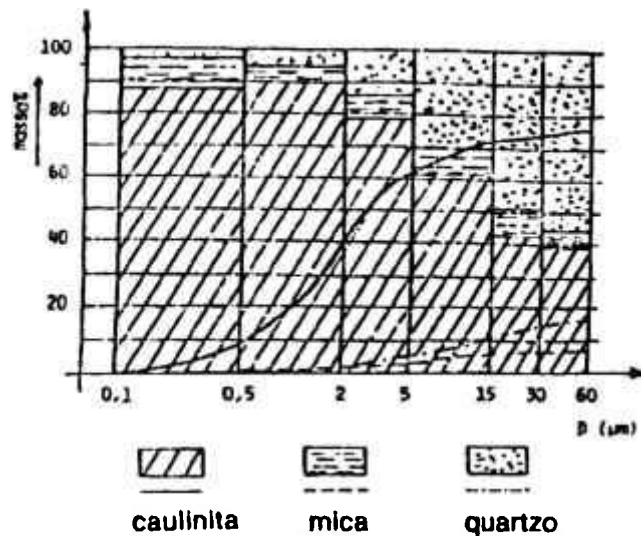


Figura 8 : Análise granulométrica e composição mineralógica de cada fração para caulim sedimentar(14).

2.2.2. Composição Química de Caulins

Os caulins são constituídos predominantemente pelo argilomineral caulinita possuindo também teores variados de minerais como quartzo e mica. A composição química que melhor caracteriza os caulins é aproximadamente aquela característica da caulinita com contribuição dos minerais mica e quartzo (14). A porcentagem de cada elemento existente na caulinita pode variar um pouco conforme a quantidade de contaminadores que apresente, no entanto a composição química mais comum é a seguinte:

SiO_2	47,24 %
Al_2O_3	40,16 %
H_2O	12,60 % (água de constituição)

Na tabela 1 pode ser observada a composição química mais comum para dois caulins usados como tinta de revestimento nos Estados Unidos da América(6).

Tabela 1 : Composição química de caulins usados como "coating" nos EUA(6)

Componentes	Composição (%)	
	Caulim n°1	Caulim n°2
SiO ₂	45,30	46,77
Al ₂ O ₃	38,38	37,79
Fe ₂ O ₃	0,30	0,56
TiO ₂	1,44	0,02
MgO	0,25	0,24
CaO	0,05	0,13
Na ₂ O	0,27	0,05
K ₂ O	0,04	1,49
Perda de água (950 °C)	13,97	12,79

A composição química de alguns caulins nacionais pode ser observada na tabela 2. O caulim H é um caulim típico sedimentar, os outros caulins são residuais.

Tabela 2 : Composição química de caulins nacionais(6).

Composição	A	B	C	D	E	F	G	H
SiO ₂ (%)	47,6	44,6	44,7	48,4	46,2	45,0	45,3	44,0
Al ₂ O ₃ (%)	37,2	40,1	39,8	35,9	38,7	39,1	39,2	38,5
Fe ₂ O ₃ (%)	0,62	0,34	0,34	0,37	0,25	0,40	0,33	1,84
TiO ₂ (%)	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	<0,04	0,10	<0,04	1,12
CaO (%)	<0,04	<0,04	<0,04	0,15	<0,04	<0,04	<0,04	<0,05
MgO (%)	0,14	<0,05	<0,05	0,51	0,06	0,10	0,09	<0,06
K ₂ O (%)	1,36	0,32	0,29	2,20	0,57	1,22	0,98	<0,05
Na ₂ O (%)	0,16	0,06	0,08	0,94	0,10	0,10	0,09	0,05
Perda ao Fogo	12,8	14,4	14,5	11,4	14,0	13,9	13,9	14,2

OBS : Procedência dos caulins : A - Paraíba (SP), B - São Paulo (SP), C - Espera Feliz (MG), D - Carangola (MG)
E - UBÁ (MG), F - Mar de Espanha (MG), G - Juiz de Fora (MG), H - Amazon 88 (PA)

Analisando-se a **tabela 2** observa-se que o caulim H possui elevado teor de ferro. Este fato quando considerado isoladamente inviabiliza a sua aplicação industrial. No entanto, nota-se que apesar do alto teor de ferro o caulim H apresenta elevados valores de alvura. Esta dissertação explicará mais adiante como isto pode ocorrer.

Na **figura 9** observa-se a composição de ferro nas diferentes frações granulométricas de caulim sedimentar. As quantidades de Fe_2O_3 ligado correspondem aos valores de ferro estrutural presente na caulinita e as quantidades de Fe_2O_3 livre correspondem aos valores do ferro presente nos compostos externos à estrutura da caulinita. A curva observada nesta figura representa a quantidade de ferro estrutural em relação à quantidade de ferro total aumentando à medida em que aumenta a os tamanhos das partículas passando a um patamar em frações superiores a $15\ \mu\text{m}$.

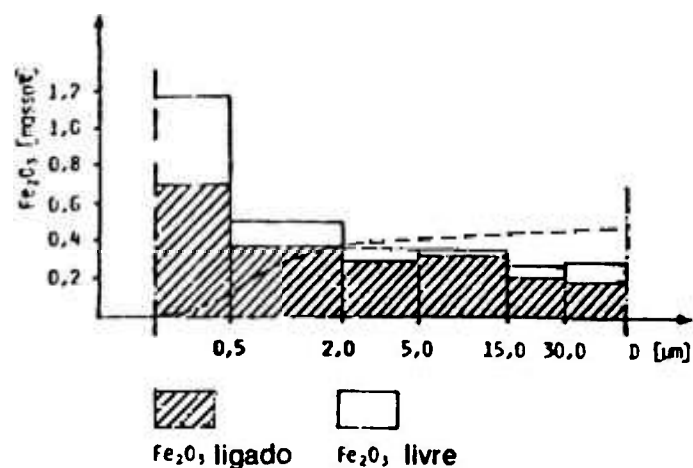


Figura 9 : Distribuição de ferro livre e ligado em diferentes frações granulométricas de um caulim sedimentar(14).

2.2.3. Origem Geológica de Caulins

Os caulins são formados a partir dos produtos de decomposição de rochas com teores de SiO_2 acima de 65 %. São exemplos destas rochas os granitos, gnaisses e pegmatitos (3). O caulim² que resulta dos produtos de decomposição que permanecem no mesmo local é chamado de caulim residual ou primário e aquele caulim formado por produto de decomposição transportado e sedimentado em outro local é chamado de caulim sedimentar ou secundário.

O intemperismo e a ação hidrotermal são os responsáveis pela decomposição destas rochas. O intemperismo através das variações climáticas resulta em ataque químico nas rochas promovendo a decomposição e dissolução de alguns de seus constituintes. A ação hidrotermal produz também um processo semelhante de decomposição, ocorrendo a temperaturas mais elevadas geralmente entre 50 e 500 °C (3).

Os caulins sedimentares apresentam via de regra granulometria inferior àquela observada em caulins residuais. Os caulins residuais costumam apresentar, por sua vez, maior contaminação com minerais como mica e quartzo. Estes últimos são remanescentes da rocha que deu origem ao caulim, sendo mais estáveis que os feldspatos.

2.2.4. Ferro Presente em Caulins

Os caulins formam-se a partir do produto de decomposição de rochas. O meio em que este processo ocorre determinará a existência e a forma em que o elemento ferro permanecerá no caulim. A existência do ferro no caulim pode ocorrer de três formas(3).

* A presença de gases como o CO_2 e S^2 no meio de formação do caulim provocará precipitação local de minerais de ferro de baixa solubilidade, como é o caso da magnetita, hematita, siderita, sulfetos e hidróxidos de ferro cristalinos e amorfos

* Os íons de ferro presentes no meio de formação da caulinita são incorporados às camadas silicosas dos argilominerais em formação. O ferro presente desta forma será incorporado em argilominerais como a caulinita, esmectita, mica e outros.

* A superfície da caulinita em formação poderá apresentar cargas residuais que atraem eletricamente os óxidos e oxidohidróxidos de ferro presentes no meio, compondo um recobrimento na superfície da caulinita.

O material orgânico presente no meio de formação do caulim auxilia muito na retirada do ferro, favorecendo a formação de caulim de elevada alvura. Esta retirada de ferro ocorre por que a presença de ácidos orgânicos proporciona redução do valor de pH, o que resulta na dissolução de oxidohidróxidos de ferro presentes no meio. Os ácidos orgânicos produzem ainda, ao se dissociarem, agentes complexantes que retiram os íons de ferro da solução estabilizando-os e impedindo que reprecipitem sobre o caulim.

2.2.4.1. Óxidos e Oxidohidróxidos de Ferro

Caulins de diferentes jazidas apresentam diferentes tipos de contaminação. Estudos efetuados apresentaram como maiores contaminadores de ferro os óxidos de ferro III como: a hematita e a akaganeita sendo que o resto do ferro III presente no caulim se encontra na estrutura cristalina(15). Outros estudos efetuados em um caulim secundário permitiram identificar como principal contaminante a hematita(16). Posteriormente esta contaminação foi comprovada e constatou-se ainda que a hematita se encontrava sob a forma de partículas muito finas(16).

Na figura 10 pode ser observado que a presença de óxidos e oxidohidróxidos de ferro recobrimo a superfície da caulinita provocam uma acentuada diminuição na alvura do caulim.

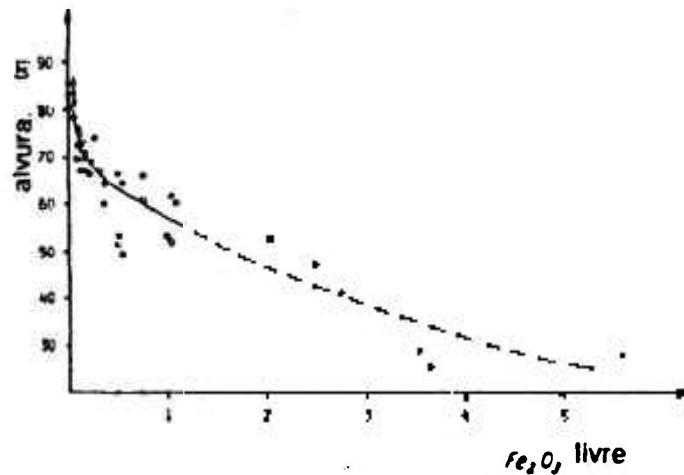


Figura 10 - Curva obtida da alvura em relação à concentração de ferro presente no caulim(14).

De acordo com a figura 10 observa-se que para a obtenção de elevados valores de alvura, é necessária a redução da concentração de ferro livre a níveis abaixo de 0,1 %.

Há alguns indícios da presença de ferro II estrutural não sendo todavia muito comum, ocorrendo apenas em pequenas proporções, tabela 3. Estes caulins apresentam também contaminação com óxidos e hidróxidos de ferro II.

Tabela 3 : Formas de ferro em caulins, quantificação de aluminossilicatos de ferro amorfo(13).

Amostra	Ferro total (Fe_2O_3 %)	Ferro II (Fe_2O_3 %)	Ferro III (amorfo)	Ferro III (Fe_2O_3 %)
A	4,65	0,25	1,00	3,40
B	5,20	0,20	1,20	3,80
C	3,55	0,20	0,65	2,70
D	3,85	0,20	0,85	2,80
E	3,90	0,15	1,00	2,75

OBS : O ferro III engloba o ferro III estrutural e o ferro na forma de óxido e oxidohidróxidos.

Os compostos aluminossilicatos de ferro amorfos são compostos de ferro que possuem também alumínio e silício. Estes compostos são pouco estudados devido a sua difícil determinação já que as técnicas de determinação comumente usadas não fornecem resultados conclusivos. Estes compostos são medidos apenas através de espectroscopia infravermelho e perda de massa após o ataque ácido.

2.3. Caulim e seus Usos

Os caulins apresentam propriedades especiais que favorecem sua utilização em diversas áreas de aplicação industrial. As propriedades são: grande estabilidade na presença de produtos químicos, composição estável a baixas temperaturas, granulometria fina e elevados valores de alvura. Estas propriedades estão aliadas ao fato de o caulim ser uma matéria-prima de baixo custo.

Tabela 4 : Granulometria Típica e Alvura de Caulins para Diversas Aplicações.(Adaptada 17)

Aplicação	Observação	Fração (%)		Alvura (%)
		< 2 μ m	> 2 μ m	
Recobrimento (papel)	Típico	90 ~ 98		
	1ª qualidade	95	2 ~ 4 (1)	> 88
	2ª qualidade	75 ~ 85	5 (1)	> 85
Carga (papel)	Variação Típica	25 ~ 60	2 ~ 4 (2)	> 78
		30 ~ 50	2	
Borracha	1ª qualidade	90 ~ 100	1 (2)	< 80
Pigmentos	2ª qualidade	60 ~ 80	5 ~ 15 (2)	< 80
Plásticos	3ª qualidade	10 ~ 30	2 ~ 55 (2)	< 80
Cerâmica	Variação Típica	30 ~ 70	0,1 (3)	depende
		40 ~ 60	0,2 (4)	

(1) < 5 μ m

(2) < 25 μ m

(3) > 63 μ m

(4) > 44 μ m

Os caulins têm seu uso mais comum em indústrias de cerâmica branca, cerâmica vermelha, refratários, de papel, de borracha e plástico, de tintas, tecidos, inseticidas e pesticidas, abrasivos, adesivos, produtos farmacêuticos, reboco e argamassas, auxiliares de filtração, cosméticos, lápis coloridos e crayons, detergentes e esmaltes cerâmicos. Na Tabela 4 estão listadas algumas características necessárias para caulins empregados na preparação de papel, como cobertura e carga, na preparação de borracha, em pigmentos, plásticos e cerâmica.

2.3.1. Caulim em cerâmica branca

O caulim para ser usado em formulações de cerâmica branca deve apresentar as seguintes características(5).

- 1- A faixa de granulometria apropriada é de 50% de partículas com diâmetro médio menor que $2 \mu\text{m}$ e 66% das partículas com diâmetro médio menor que $5 \mu\text{m}$.
- 2- A porcentagem de Fe_2O_3 presente neste material é usualmente ao redor de 2,0%. Valores inferiores a este resultarão em peças mais brancas. O valor máximo tolerável é de 2,25% de Fe_2O_3 presente no caulim.
- 3- A análise térmica diferencial deverá apresentar picos para a caulinita, sendo também aceitos alguns picos característicos da gibbsita.
- 4- O material quando analisado por difratometria de raios-X, deverá apresentar predominantemente os picos de difração característicos da caulinita sendo aceitos também, em menores proporções os picos da mica, quartzo e gibbsita. O caulim usado em cerâmica branca pode ser submetido a calcinação para em seguida ser utilizado no processo de colagem. Nestes casos a barbotina preparada com o caulim calcinado apresenta velocidade de colagem muito elevada e pequena opacidade.

Tabela 5 : Alguns dados físicos e químicos de três caulins usados em massas de cerâmica branca (5).

Caulim Fração		Lavada	Flutuada	Sedimentada
Densidade Real(g/ml)		2,63	2,56	-
pH		6,40	6,50	6,50
CTC (meq/100g)		4,0	5,0	2,3
Densidade da barbotina(g/ml)		1,56	1,46	-
Concentração da Barbotina(g/100)		59%	52%	-
Resíduo na Peneira No 325(ASTM)		11,8%	0,1%	-
Retração Linear	1100 ^o C	6,0%	-	-
	1280 ^o C	8,0%	9,7%	-
	1400 ^o C	9,0%	-	-
	total	11,0%	12,0%	-
Ruptura à Flexão (kg/cm ²)	1100 ^o C	26,0	-	-
	1280 ^o C	125,0	-	-
	1400 ^o C	263,0	-	-
Absorção de Água	1100 ^o C	37,3%	-	-
	1280 ^o C	20,0%	-	-
	1400 ^o C	16,0%	-	-

Obs: CTC = Capacidade de Troca de Cátions
Flutuado = Produzido pelo processo de flotação

A suspensão usada no processo de colagem para a preparação de corpos de cerâmica branca, deverá apresentar características como: granulometria fina, grande homogeneidade, fácil defloculação e baixa viscosidade. As propriedades de peças de cerâmicas brancas que devem ser analisadas são: retração à secagem, tensão de ruptura a flexão, absorção de água após a queima, porosidade e densidade aparente das amostras após a queima. A **tabela 5** apresenta algumas características de caulins usados em cerâmica branca (5).

2.3.2. Caulim para a fabricação de papel

O caulim possui várias propriedades físicas e químicas desejáveis para seu uso na fabricação de papel. Dentre elas, cor branca, baixo poder de abrasão, baixa granulometria, partículas em formato de placas e inércia química frente aos meios em que é normalmente usado. O caulim após ser minerado é moído e peneirado e, em seguida, é misturado com água e agentes dispersantes. A lama resultante é peneirada para remover os "grits" (material abrasivo de tamanho superior a $45 \mu\text{m}$); Após esta remoção a lama é separada em duas frações, a fração mais grossa pode ser usada na formulação de papel como carga e a mais fina (se possuir granulometria pequena o suficiente) pode ser usada fazendo parte da tinta de revestimento na preparação de papel de melhor qualidade (18).

A presença do elemento ferro confere ao caulim coloração indesejável, de um modo geral concentrações acima de 0,35 % de Fe já implicam em alteração da qualidade do caulim usado para cobertura (18). Esta contaminação pode ser retirada por meio de processos químicos específicos (18 e 19).

O caulim é utilizado na preparação de suspensões usadas para o revestimento de papel (coating), para melhorar características como alvura, recepção de tintas de impressão, brilho e maciez. Estas características são também influenciadas pelo empacotamento das partículas de caulim (17), pela forma das partículas, pela granulometria e pelo volume de poros do material de revestimento. Observa-se que o aumento do volume de poros do material de revestimento favorece a opacidade. Em alguns casos, caulim calcinado é adicionado à suspensão de revestimento para melhorar suas características, **tabela 6**.

Tabela 6 : Propriedades de um caulim usado para recobrimento (coating) para papel (6).

Propriedades	Valores Obtidos
Massa Específica	2,62
Índice de Refração	1,57
Dureza (Mohs)	1,5 ~ 2,0
Temperatura de Fusão (°C)	1850
Abrasão Valley	4 ~ 10
Alvura GE (457 nm)	75 ~ 91
Sistema Cristalino	triclínico
Análise Química	
SiO ₂ (%)	45,30
Al ₂ O ₃ (%)	38,38
Fe ₂ O ₃ (%)	0,30
TiO ₂ (%)	1,44
CaO ² (%)	0,05
MgO (%)	0,25
K ₂ O (%)	0,04
Na ₂ O (%)	0,27
* Perda ao Fogo 950°C (%)	13,97

2.3.3. Caulim como carga reforçadora de borracha

O Caulim quando em suspensão aquosa apresenta comportamento hidrofílico (dispersa facilmente em meio aquoso, moléculas de água se aproximam facilmente das arestas da partícula da caulinita). Esta característica confere ao caulim propriedades como boa dispersão das partículas em meio aquoso, baixa viscosidade, etc. Estes caulins quando em suspensão são utilizados mais comumente no processo de colagem em cerâmica branca e em formulações para papel. Condicionadores químicos podem ser adicionados à suspensão de caulim para que este se torne organofílico (se dispersa facilmente em meio orgânico apolar, o aditivo químico neutraliza as cargas residuais nas partículas da caulinita).

As suspensões de caulim organofílico apresentam fácil incorporação a polímeros em formulações de borracha, possibilitando maiores velocidades de cura e de vulcanização, além de maior resistência à tração. Os caulins organofílicos são utilizados também em formulações de tintas e plásticos porque apresentam alta molhabilidade e fácil dispersão em meio orgânico tornando estes produtos também mais resistentes à água.

O caulim é importante carga reforçadora em formulações de borracha. Chama-se reforçador o pigmento ou carga (20 e 21) que, ao ser incorporado à borracha, confere propriedades mecânicas superiores às da borracha vulcanizada sem carga. A essa capacidade

dá-se o nome de "poder-reforçador", que é medido por um conjunto de ensaios tecnológicos sobre a borracha vulcanizada, tais como : carga de ruptura, módulo de resistência ao rasgamento, resistência à abrasão, dureza "Shore" e resistência à fadiga. O poder reforçador está diretamente relacionado às dimensões das partículas ou mais diretamente relacionado à área específica da carga. Na tabela 7 podem ser observados alguns dados experimentais de caulins do Recôncavo Baiano usados como carga reforçadora em formulações de borracha(21).

Tabela 7 : Propriedades de caulins usados como carga reforçadora de borracha(21).

Caulins	A	B	C	D
Densidade Real (g/cm ³)	2,58	2,59	2,62	2,59
Resíduo Peneira 325 (ASTM)	0,30	0,03	0,52	0,01
Umidade (%)	0,52	0,50	0,50	0,50
Cor (%)	76,0	75,0	75,0	69,0
pH	5,2	5,0	6,2	5,5
Partículas < 2µm (%)	56,0	66,0	28,0	48,0

Devido ao seu baixo custo, os caulins e argilas são as cargas inorgânicas mais usadas na indústria de borracha (21). Os caulins agindo como reforçadores podem ser classificados em "duros" e "moles". Os caulins "duros" são aqueles usados quando é necessário elevar o módulo de resistência à abrasão.

Os argilominerais do grupo da caulinita agem como bons reforçadores em formulações de borracha. A haloisita é a que apresenta melhor poder reforçador neste grupo. Outros grupos de argilominerais não apresentam bom poder reforçador, como é o caso das argilas montmoriloníticas, micas hidratadas e cloritas. As argilas compostas predominantemente por estes últimos argilominerais são consideradas "moles".

Observa-se experimentalmente que uma argila "dura" de boa qualidade possui, em peso, mais de 80% de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 µm, enquanto que argilas "moles" tem 56% em peso de partículas abaixo desse diâmetro (Tabela 4). Essa distribuição demonstra que a característica reforçadora está diretamente relacionada com a área específica da argila. Analisando-se o formato de alguns argilominerais observa-se que para os caulíníticos e haloisíticos tem-se placas hexagonais ou ainda placas que adquiriram a forma

próxima da tubular; experimentalmente estes dois argilominerais apresentam melhores resultados em formulações de borracha, apresentando boa dureza e alta qualidade.

Estudos demonstraram que a presença de elementos como ferro, cobre e manganês em altas concentrações nas argilas utilizadas como carga, em formulações de borracha prejudicam a cor do produto final além de acarretarem problemas no processo de vulcanização(21).

2.3.4. Caulim em tintas

O caulim é um dos vários argilominerais que funcionam como cargas minerais em formulações de tintas. Estes minerais, adicionados em sua maioria como carga, interferem diretamente na correção de defeitos e em propriedades do filme como: porosidade, resistência química e mecânica, lavabilidade e polimento, flexibilidade, brilho e lustre, reologia, poder de cobertura e cor. Cada um desses minerais modifica as características da tinta, dando origem a dezenas ou centenas de produtos diferenciados. No entanto, de um modo geral, no Brasil essas cargas são apenas consideradas como elementos que visam a redução dos custos (12).

O caulim é usado freqüentemente como diluente na composição de pigmentos brancos e azuis, e como agente de suspensão em tintas a óleo e aquosas. Desta maneira ele deve apresentar elevados valores de alvura, conseqüentemente reduzidos teores de ferro (12).

2.3.5. Caulim em plásticos

O caulim é usado como carga em plásticos, para aumento de resistência mecânica e resistência à abrasão. De maneira geral os produtos de plástico podem ser mais facilmente extrudados com a adição de caulim como carga. O caulim além disso possui propriedades que facilitam o seu emprego, tais como: elevados valores de alvura, inércia química e ainda se mantem insolúvel no sistema complexo que compõe um plástico (Tabela 4) (7). O ferro presente em caulins é prejudicial na formulação de plásticos porque acarreta perda de alvura no material final.

A adição de caulim a massas termoplásticas e termofixas resulta em superfícies mais lisas, um acabamento mais atraente, boa estabilidade dimensional e elevada resistência ao ataque químico. Além disso, as placas lamelares da caulinita ocultam as fibras reforçadoras do plástico e dão à massa propriedades de fluidez satisfatórias para a moldagem de formas complexas (7)

2.3.6. Caulim em Tecidos

O caulim é usado na indústria de fibras têxteis, juntamente com um agente de ligação apropriado, para dar peso e corpo aos tecidos. Para esta finalidade, o caulim deve ser branco, livre de substâncias arenosas e com baixo teor de ferro e carbonato de cálcio (7)

2.4. Beneficiamento de Caulins

Os caulins nacionais via de regra possuem grande quantidade de compostos de ferro como contaminadores. Desta forma, para serem usados, os caulins devem sofrer processos de beneficiamento para que passem a apresentar características necessárias para a sua aplicação.

A separação da fração fina do caulim (fração < 45 μm) de impurezas como: pedras, quartzo e mica usualmente de granulometria maior é feita logo na primeira etapa de beneficiamento físico. Ao final desta primeira etapa obtém-se uma suspensão fina de caulim. Esta suspensão será colocada num reator e em seguida será efetuado o beneficiamento químico.

O processo de beneficiamento químico deverá ser adequado ao caulim. Existem muitos reagentes químicos que podem ser utilizados. Nesta dissertação serão listados os mais comuns.

2.4.1. Extração e Beneficiamento de Caulins

Há dois processos mais usados para a extração do caulim de uma jazida. O primeiro utiliza uma retroescavadeira para a extração e o transporte do caulim presente no barranco, **Figura 11** (22). O segundo método mais usado é a utilização de um potente jato de água para a quebra do barranco, este processo é também chamado de "Desmonte"(17), **Figura 12**. Deste processo resultará uma suspensão grossa que, após tratamento com um dispersante, é bombeada a um sistema de peneiras e em seguida de hidrocliclonagem.

O caulim extraído pelo primeiro processo é levado por meio de caminhões até um misturador e em seguida é colocado em um tanque com água e dispersante. A partir desta

etapa os dois processos se tornam muito parecidos(22 e 17). A suspensão de caulim passa através de sistemas de peneiras e hidrociclones até a obtenção de suspensão de caulim composta por partículas de diâmetro inferior a $45 \mu\text{m}$ (peneira n° 325 ASTM).

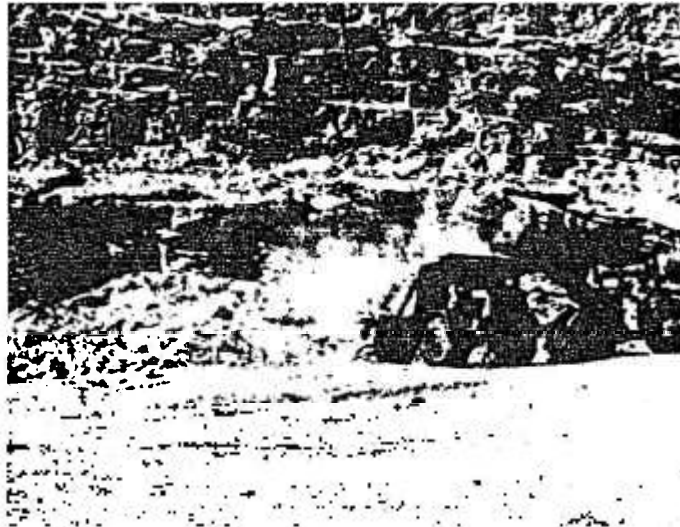


Figura 11 : Processo de extração através de retroscavadeira(22).



Figura 12 : Processo de extração através de "Desmonte"(17)

2.4.2. Beneficiamento Químico Usando Ditionito de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

A suspensão fina passante na peneira n° 325 ASTM é colocada num reator e é adicionado um reagente químico com a função de diminuir o pH do sistema. Isto é efetuado através da adição de ácido sulfúrico ou ainda de sulfato de alumínio (a precipitação de hidróxido de alumínio diminuirá o pH do sistema). O valor de pH resultante desta adição deverá ser ao redor de 3. O sistema não deve ser nem mais ácido (porque aceleraria a

decomposição do agente redutor-ditionito de sódio)(23 e 24), nem mais alcalino (provocaria a reprecipitação dos íons de ferro presentes em solução, mantendo a argila escura). Após agitação é adicionado o reagente redutor dos íons de Fe^{3+} presentes na suspensão. O reagente químico comumente usado nesta etapa é o ditionito de sódio, cuja quantidade usada varia conforme a quantidade de compostos de ferro presentes no caulim.

A influência dos valores de pH e do tempo de agitação com o agente redutor para o beneficiamento são mostradas na figura 13 onde ocorre a diminuição da concentração do íon redutor à medida em que a suspensão se torna ácida ou ainda conforme ocorre o aumento no tempo de agitação do sistema (23).

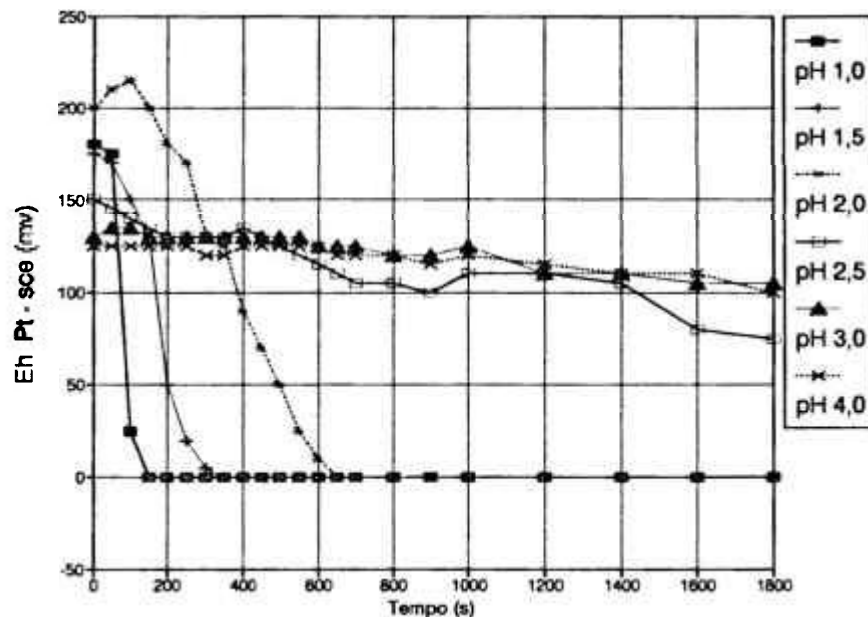
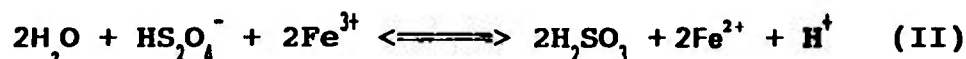


Figura 13: Curva de decomposição do íon ditionito com o tempo e pH do sistema(23).

As quantidades de reagentes necessárias e suficientes para o beneficiamento químico serão determinadas por técnicas analíticas que definirão como e em que quantidade o ferro está presente no caulim bruto. Concentrações de reagentes acima daquelas exigidas representam um desperdício e quantidades abaixo das necessárias resultam em um valor de alvura baixo.

As reações de dissolução dos compostos de ferro contaminadores do caulim podem ser observadas a seguir (reações I e II) (25). Os íons de Fe^{2+} são mais solúveis que os íons Fe^{3+}

formando soluções mais estáveis e assim são facilmente eliminados pois permanecem em solução durante a filtração.



Os óxidos de ferro quando em solução serão hidratados podendo reagir em seguida com o meio ácido (equação I) (25).

A equação I representa a reação de dissolução do oxidohidróxido de ferro em meio ácido e a equação II representa a redução dos íons Fe^{3+} pelo íon ditonito (25, 26, 27, 28 e 29). Os íons Fe^{2+} resultantes são mais facilmente eliminados que os íons Fe^{3+} .

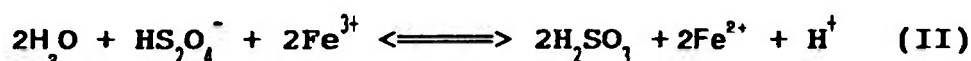
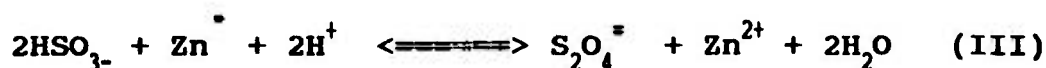
Após a reação de redução a suspensão é filtrada através de filtros prensa. A torta obtida é encaminhada para secadores rotativos ou ainda para fornos de teto quente (17, 24 e 30). Em alguns casos usam-se "spray-drier" principalmente para suspensões de caulim com granulometria fina e baixa viscosidade.

2.4.3. Beneficiamento Químico com Bissulfito de Sódio e Zinco ($\text{HSO}_3^- / \text{Zn}^0$).

Da mesma forma que no item anterior, a fração fina de caulim é colocada em um reator sendo, o meio acidificado e submetido a agitação. Procedese a adição do bissulfito de sódio em solução. Após sua completa mistura adiciona-se o Zn^0 em pó.

A reação química característica do processo pode ser observada a seguir (reação III). Deve-se tomar cuidado para que o pH do sistema não seja muito diferente de 3 pois para sistemas mais ácidos ocorre além da decomposição dos íons ditonito formados, a decomposição do bissulfito de sódio presente na suspensão, figura 13. Da mesma forma que

no item anterior, são dados 30 min. de reação e a suspensão é filtrada e o caulim assim obtido é seco a 60 °C por dois dias.



Os óxidos de ferro quando colocados em suspensão hidratam-se e em meio ácido serão dissolvidos conforme equação I (25).

A equação I apresenta a reação de dissolução do oxidohidróxido de ferro presente no caulim em seguida ocorre a reação de produção do íon $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (25,26,27,28 e 29). Este íon reduz o Fe^{3+} gerando íon Fe^{2+} de fácil eliminação do sistema (17,24 e 30).

2.4.4. Beneficiamento Químico com Gás Sulfuroso e Zinco ($\text{SO}_2 / \text{Zn}^0$).

Este método de beneficiamento repete em quase tudo o método anterior. Novamente o caulim é tratado em suspensão em um reator, porém desta vez ao invés de ser adicionado o reagente químico em pó ou em solução, o reator possui em sua base uma válvula de gás, que produz um borbulhamento uniforme de SO_2 (31 e 32). As pequenas bolhas produzidas, passam pela suspensão promovendo a dissolução do gás no meio aquoso. Esta dissolução gerará íons bissulfito que posteriormente reagirão com o zinco metálico em suspensão, produzindo íons ditionito que reduzirão os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , os quais são facilmente removíveis por filtração. Os íons Fe^{2+} formam compostos mais solúveis que os íons de Fe^{3+} e durante a filtração permanecem em solução sendo assim eliminados do caulim. O caulim após a filtração é seco a 60 °C por dois dias.

O processo de beneficiamento químico usando o gás SO_2 e o Zn^0 é semelhante ao anterior com a vantagem que simplifica a adição de reagentes à suspensão, pois apenas através de abertura de uma válvula pode-se controlar o teor de HSO_3^- em suspensão.

A grande desvantagem dos dois últimos métodos consiste no uso de metal pesado (o Zn metálico). Este metal provoca prejuízo ao meio ambiente. No entanto tal fator já esta sendo

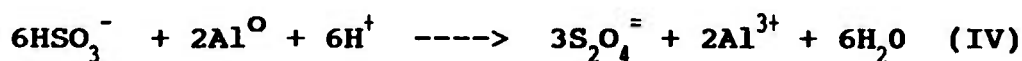
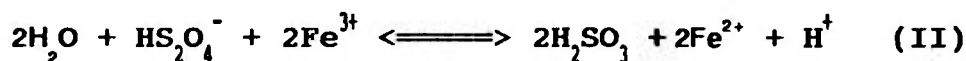
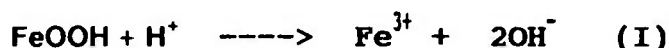
motivo de estudos que visam o reaproveitamento deste metal, reutilizando-o no mesmo processo.

2.4.5. Beneficiamento Químico com Bissulfito de Sódio e Alumínio Metálico ($\text{HSO}_3^- / \text{Al}^0$)

Este método de beneficiamento teve sua origem na necessidade de apresentar uma alternativa ao uso do zinco metálico, que é um metal pesado. O uso do alumínio ao invés do zinco reduz o impacto ambiental. No entanto, atualmente nota-se que a presença do alumínio também causa prejuízo ao solo, sendo observada a sua acidificação.

O processo de beneficiamento com o alumínio e bissulfito é muito parecido com aquele que usa bissulfito e zinco. Neste processo é usado o alumínio metálico em pó (reação IV)(23 e 26).

O caulim é colocado num tanque, o meio é acidificado e é adicionado o bissulfito de sódio sendo seguido pela adição de uma solução de ácido clorídrico com alumínio em pó. Novamente são aguardados 30 min. com agitação e em seguida a suspensão é filtrada, o caulim assim tratado é seco.



O óxido de ferro quando em solução aquosa hidrata-se e em meio ácido dissolve-se segundo a equação I (25).

O alumínio ao reagir com o bissulfito em solução produz o íon ditonito (23) e este por sua vez reduzirá os íons Fe^{3+} tornando-os íons Fe^{2+} (23, 24, 25) de fácil eliminação do sistema(24).

O alumínio metálico é adicionado à solução de ácido clorídrico para a destruição da camada superficial de óxido de alumínio hidratado que impede a reação com o bissulfito. Esta etapa do processo deve ser cuidadosamente estudada pois ocorre a liberação de hidrogênio

gasoso, o que em contato com o ar poderá provocar explosão. Assim sendo, o processo deve ser melhorado, principalmente evitando que ocorra esta liberação de gás hidrogênio. Antes de ser contornado este fator, o processo não poderá ser aplicado industrialmente.

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia do Estudo

3.1.1. Amostras de Caulim Seleccionadas

Dois caulins de diferentes origens foram escolhidos para o presente estudo. O primeiro caulim originário de uma mina localizada nas margens do rio Jari no Pará. Este material é um caulim sedimentar típico. A amostra utilizada já havia sofrido um beneficiamento inicial, por meio de peneiramento e hidrociclonagem, realizada pelo próprio produtor, possuindo apenas partículas de diâmetro equivalente menor que $45\ \mu\text{m}$ (passante em peneira ASTM nº 325). Este material foi denominado neste estudo, amostra S.

O segundo caulim estudado é originário de uma mina localizada na região de Suzano em São Paulo, e apresenta características típicas de um caulim residual. A amostra utilizada também já havia sofrido um beneficiamento inicial por peneiramento e hidrociclonagem, realizado pelo produtor. A amostra estudada, aqui denominada R, constituía-se de partículas exclusivamente menores que $45\ \mu\text{m}$ (6).

O uso de frações menores que $45\ \mu\text{m}$ foi escolhida porque como pode ser observado nas Figura 8 do capítulo 2 (14), para frações maiores de $45\ \mu\text{m}$, há um aumento na contaminação com quartzo e mica.

3.1.2. Método de Beneficiamento Químico Utilizado.

Dentre as inúmeras possibilidades de escolha de métodos de beneficiamento químico disponíveis, foi selecionado o mais comumente e empregado na prática industrial(22 e 24).

Pesou-se $80\ \text{g}$ do caulim a ser beneficiado e colocou-se em um béquer de $500\ \text{cm}^3$ e adicionou-se $200\ \text{cm}^3$ de água deionizada, agitou-se bem e adicionou-se algumas gotas de sulfato de alumínio até que a suspensão apresentasse valor de $\text{pH}=3$. Adicionou-se em seguida $0,18\ \text{g}$ de ditonito de sódio($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e, após a adição, agitou-se a suspensão

resultante por 30 min. No término deste tempo filtrou-se a suspensão com papel de filtro para análise quantitativa. O sólido resultante foi colocado num vidro de relógio e numa estufa a 80°C por dois dias. Após esta secagem o sólido desagregado foi embalado em saco plástico para posterior determinação do ferro presente.

Deste procedimento resultaram as amostras:

S-B Amostra S dispersada e beneficiada quimicamente com ditonito de sódio.

R-B Amostra R dispersada e beneficiada quimicamente com ditonito de sódio.

3.1.3. Caracterização das Amostras de Caulim

As amostras de caulim selecionadas com e sem beneficiamento químico foram analisadas utilizando: medidas de alvura, análise granulométrica, difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Mössbauer. Os resultados fornecidos por estas técnicas auxiliam na determinação das características dos caulins antes e após o beneficiamento químico.

3.1.4. Método de Análise do Elemento Ferro Estrutural e em Compostos.

A espectroscopia Mössbauer é hoje a técnica capaz de apresentar os melhores resultados na determinação do elemento ferro em caulins. Através dela pode-se quantificar o ferro estrutural e o ferro presente em compostos, localizados fora da estrutura cristalina da caulinita, permitindo saber-se inclusive em que estado de oxidação eles se encontram (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) (33,34,35 e 36).

Os compostos de ferro externos à estrutura cristalina são determinados através de seu comportamento na presença de campo magnético (33, 34,35 e 36). A técnica de espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada em combinação a tratamentos químicos auxiliando na determinação das quantidades de ferro dentro e fora da estrutura cristalina (37). Os espectros obtidos permitem também a identificação da forma cristalina dos compostos de ferro externos a estrutura (35, 36, 37, 38 e 39).

A quantificação dos compostos de ferro foi determinada a partir da análise química do teor de ferro total presente na amostra e do cálculo das áreas dos picos nos espectros obtidos pela espectroscopia Mössbauer. A quantidade de ferro presente num composto é proporcional à intensidade do pico deste composto no espectro; assim, neste caso, a área do dubleto central será proporcional à quantidade de ferro estrutural no caulim. Calculando-se as áreas e

sabendo-se o valor do ferro total na amostra sabe-se quanto ferro existe dentro e fora da estrutura cristalina(40 e 41).

3.2. Técnicas Experimentais

3.2.1. Medidas de Alvura

As medidas de alvura efetuadas nas amostras de caulim com e sem beneficiamento químico foram efetuadas seguindo a norma TAPPI - T646.

A amostra a ser medida deverá ser passante na peneira no 325 (ASTM) e esta amostra é seca a 105 oC por 1 h sendo em seguida pulverizada em um molde e através de prensagem deste material é obtida uma pastilha com 2 cm de diâmetro. Esta pastilha é colocada no aparelho Elrepho e sua alvura é medida em comprimento de onda 457 nm. O aparelho foi previamente calibrado com um padrão de óxido de magnésio e os valores obtidos são expressos em porcentagem em relação à alvura do padrão de calibração(6).

3.2.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi efetuada nas amostras de caulim sem beneficiamento químico. A fração analisada era passante na peneira no 325 (ASTM) e a amostra analisada foi submetida a quartearamento para ser representativa da amostra como um todo(6).

A amostra preparada é colocada em suspensão e esta é adicionada a Câmara de amostras do instrumento Malvern. Através deste instrumento obtém-se a curva granulométrica com e sem agitação da suspensão a ser analisada por ultrassom. Este aparelho efetua as medidas de diâmetro de partícula através da difração de raios laser incidente sobre a câmara aonde circula a suspensão com a amostra.

3.2.3. Difractometria de Raios X

Esta técnica é usada costumeiramente na análise de materiais cristalinos(1, 2 e 8). Nestes materiais os átomos estão ordenados segundo planos e com espaçamentos característicos bem definidos. Como os comprimentos de onda da radiação X são da mesma ordem de grandeza dos raios atômicos que constituem o retículo cristalino, ocorrerá a

difração da radiação durante a sua interação com o cristal. Quando as condições da Lei de Bragg forem satisfeitas, esta difração resultará em Interferência aditiva da radiação, que será detectada por um dispositivo apropriado, como um material fotográfico, um cintilador, etc. Na prática considera-se como se o plano cristalino refletisse a radiação incidente(1, 2, 8 e 11).

Os resultados obtidos através da difratometria de raios-X são comumente apresentados em um difratograma. Este difratograma é obtido através da variação do ângulo da fonte em relação a amostra. Os picos são observados quando, para determinado ângulo, ocorre a reflexão, em relação ao plano cristalino da amostra. Se estiver sendo analisada uma amostra composta por mais de um mineral, as reflexões ocorridas no mesmo ângulo serão aditivas(8 e 40). A técnica de difratometria de raios X apresenta importante informação a respeito da constituição mineralógica de uma amostra. Esta técnica, no entanto, não possibilita detecção de compostos em concentração inferior a 2%. Nas amostras de caulim mais comuns o oxidohidróxido de ferro e o óxido de ferro existem em quantidades inferiores a 2%. Portanto no estudo de ferro em caulins, esta técnica é limitada, sendo utilizada apenas como meio de obtenção de informações a respeito da estrutura cristalina e da forma dos minerais e argilominerais preponderantes.

3.2.4. Espectroscopia Infravermelho

O infravermelho é uma radiação situada entre o visível e a frequência de microondas. Esta radiação ao incidir sobre moléculas é parcialmente absorvida e esta absorção causa uma alteração rítmica no momento dipolar da molécula através do acoplamento do campo elétrico da radiação com o campo alternado resultante da distribuição de cargas de uma ligação. Esta técnica permite diferenciar uma ligação química de outra, observando-se também desvios quando os átomos característicos de uma ligação são substituídos por outros de peso molecular diferente(1, 8, 41 e 42).

A técnica de espectroscopia infravermelho para amostras de argilominerais em pó usa as amostras em forma de pastilhas transparentes. A amostra de caulim a ser analisada foi seca a 80 °C por 24 h e em seguida pesou-se 0,06 g e colocou-se em um almofariz de ágata adicionando-se 6 g de brometo de potássio PA previamente seco e mantido em dessecador. A mistura foi efetuada manualmente usando-se o almofariz por 3 vezes desagregando por um minuto cada. Produziu-se dessa forma uma massa homogênea e colocou-se 3 g desta mistura em um molde de aço de 1,5 cm de diâmetro com saída para vácuo e prensou-se o molde obtendo-se discos transparentes.

A pastilha resultante foi colocada no suporte de amostras do aparelho com fixação através de uma fita adesiva e o espectro obtido apresentou bandas de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . O espectro infravermelho apresentou boa resolução e razoável intensidade. Antes das determinações o equipamento de infravermelho foi calibrado para que as bandas se apresentassem no número de onda correto(42 e 43).

3.2.5. Espetroscopia Mössbauer

3.2.5.1 Método de Análise do Ferro Estrutural e em Compostos

A técnica de Espetroscopia Mössbauer quando aplicada em caulins, possibilita a determinação da forma e a quantificação do elemento ferro presente. A forma é determinada pelas características do espectro obtido, e a quantificação será efetuada com o auxílio de valores de ferro total presentes no caulim. Este valor de ferro total no presente estudo foi obtido através da técnica de Espetroscopia de absorção atômica em relação ao caulim padrão de referência IPT.

A amostra de caulim analisada foi seca a 80 °C por 24 h e foram pesadas 0,25 g em um cadinho de platina sendo em seguida adicionado 5 ml de ácido fluorídrico(48%) e 5 ml de ácido sulfúrico sendo que a suspensão resultante foi aquecida até a secar e o cadinho foi levado a mufla a 1000 °C lá permanecendo 30 min. Depois de frio são adicionados 10 ml de solução de ácido clorídrico(1X1) e se for observada a presença de corpo de fundo a suspensão deverá ser filtrada e o resíduo fundido com tetraborato de lítio PA, o cadinho ao sair da mufla é resfriado, sendo em seguida adicionados novamente 5 ml da solução de ácido clorídrico(1X1). O filtrado dos dois procedimentos deverá ser recebido em um balão de 500 ml e após acertar o menisco a solução será aspirada por um aparelho de espectroscopia de absorção atômica.

As amostras analisadas são comumente feitas em duplicata sendo também analisado em paralelo uma amostra em "branco". Os resultados obtidos são expressos em % do elemento ferro presente na amostra, mas ha casos em que o resultado é expresso em % de Fe_2O_3 .

A absorção atômica é uma técnica que utiliza comumente a dissolução completa da amostra, para em seguida analisar os seus constituintes(2). Como decorrência deste procedimento, esta técnica apresenta como resultado a quantidade total do elemento analisado na amostra, não possibilitando a determinação de sua localização na amostra.

3.2.5.2. Efeito Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer aliada a análise química de ferro total permite a determinação da forma e a quantificação do elemento ferro presente. O espectro obtido apresentará uma série de picos característicos dos compostos de ferro e dos íons de ferro presentes. As áreas relativas destes picos são proporcionais a quantidade de núcleos de Fe

em cada um dos compostos e íons. Através do valor da concentração de ferro total e a intensidade relativa dos picos calculou-se quanto do elemento ferro esta presente na forma de compostos e quanto de ferro esta na forma de íons. A posição dos picos também forneceu resultados quanto a estrutura do composto e também quanto a qual dos íons de ferro estava presente na estrutura, o íon Fe^{3+} ou Fe^{2+} (37 e 44).

O efeito Mössbauer possibilitou a criação de um método espectroscópico para a observação da fluorescência nuclear de raios gama através da transição livre de recuo de um núcleo ligado a uma rede cristalina. Este efeito também é conhecido como ressonância de raios gama. Os espectros Mössbauer são obtidos através de varredura utilizando o efeito Doppler, obtendo a variação de energia através da velocidade relativa entre a fonte de raios gama e um alvo que absorve ou espalha seus raios. O espectro resultante consiste de uma variação na taxa de transmissão versus a velocidade relativa. A informação que todo espectro Mössbauer fornece é um padrão de linhas características das várias fases ou das várias espécies químicas apresentando variações na posição relativa do espectro advindas do efeito isomérico e as separações nas linhas causadas pelas interações nucleares do campo hiperfino. Essas informações podem ser interpretadas e proporcionam a descoberta de qual o átomo responsável pela ressonância e qual a sua localização(37 e 44).

Na figura 14 pode ser observado a esquerda uma representação do decaimento de Co^{57} a Fe^{57} numa fonte de raios gama em equipamento de Espectroscopia Mössbauer. Esta figura apresenta também a direita como elemento ferro presente na amostra absorve os raios gama apresentando espectro correspondente às seguintes interações hiperfinas:

- 1) Um pico central com efeito isomérico (g em relação a velocidade do núcleo = 0).
- 2) Dubleto, dois picos centrais com efeito isomérico (g) e desdobramento quadrupolar (Δ distância entre o centro dos picos).
- 3) Sexteto, seis picos que correspondem as interações hiperfinas magnéticas (H_{hf} - é proporcional a distância entre o centro do primeiro pico e o centro do último pico)(37).

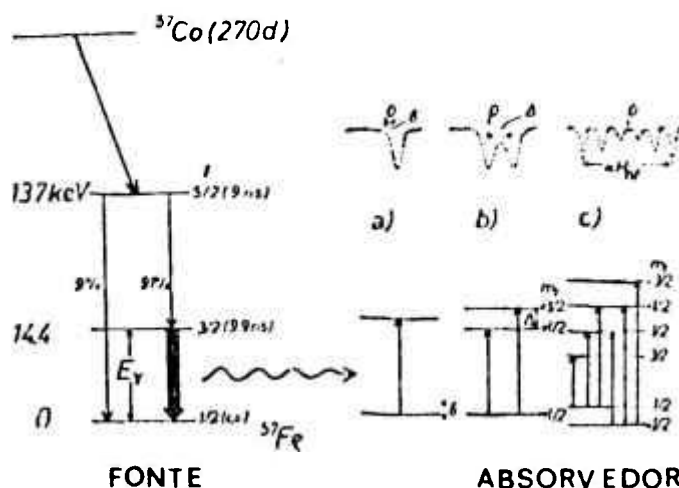


Figura 14 : Decaimento da fonte de raios gama utilizada no espectro Mössbauer e o esquema de níveis de energia atingindo pelo núcleo de Fe⁵⁷ absorvedor(37).

As interações hiperfinas observáveis dos momentos elétricos e magnéticos do núcleo de Fe⁵⁷ no estado excitado ou fundamental e os campos produzidos pelos elétrons nas vizinhanças são de três tipos. Os efeitos das interações nos níveis de energia nucleares são indicados na figura 14. Eles correspondem aos três termos do Hamiltoniano hiperfino(37).

$$H(I, I_z = - \frac{3}{2} | \psi(0) |^2 R^3 + \frac{eq^2 Q}{4I(2I-1)} [\hat{O}_2^0 + \eta \hat{O}_2^2] - \mathcal{E} \mu_N \vec{H}_{hf} \cdot \vec{I}$$

O primeiro termo desta equação é a interação de coulomb entre a densidade de carga nuclear e a densidade eletrônica de carga característica do nível s. Este é o efeito isomérico (g) e este valor serve para identificar a carga e o spin do ferro em um espectro devendo revelar também sua coordenação. Os valores de g de 0,8 a 1,5 mm/s são típicos de Fe²⁺ iônico e valores de g de 0,2 a 0,6 mm/s são característicos para Fe³⁺ iônico.

O segundo termo representa a interação entre o momento quadrupolar Q do Fe⁵⁷ no seu estado excitado e o gradiente do campo elétrico neste estado. A figura 14 apresenta um dubleto quadrupolar separado por Δ (mm/s), com seu centro em g (mm/s) relativo ao centro do espectro do ferro metálico. Intervalos de Δ normais para o Fe³⁺ estão entre 0 e 1,8 mm/s e para Fe²⁺ estão entre 1 e 3,5 mm/s.

O terceiro termo representa a interação magnética hiperfina observada quando um composto de ferro se alinha magneticamente. Os níveis nucleares através do campo hiperfino H_{hf}, como indicado na figura 14 apresentam seis linhas no espectro Mössbauer com as seguintes intensidades relativas 3:2:1:1:2:3. Alguns compostos de ferro possuem H_{hf} tabelados(45), sendo possível seu reconhecimento.

3.2.5.3. Localização do Ferro nas Amostras

As amostras de caulim analisadas foram secas a 80 °C por 8 h e em seguida foram pesados 1,5 g do caulim seco e colocadas em um molde de aço produzindo pastilhas com 2 cm de diâmetro e espessura aproximada de 2,8 mm. As pastilhas preparadas foram colocadas em um suporte de amostras metálico e o conjunto foi colocado na câmara de resfriamento com nitrogênio líquido pertencente ao aparelho de espectroscopia Mössbauer. A irradiação foi efetuada por um período de aproximadamente 24 h e os raios gama que penetraram no absorvedor foram detectados e convertidos em dados que foram processados com o auxílio de um microcomputador. Os dados armazenados são expressos como uma função da velocidade relativa entre a fonte e o absorvedor.

Capítulo 4

RESULTADOS e DISCUSSÕES

4.1. Análise das Amostras de Caulim

As amostras de caulim selecionadas com e sem beneficiamento químico foram analisadas e a seguir são relacionados os resultados obtidos por: medidas de alvura, análise granulométrica, difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Mössbauer.

4.1.1. Medidas de Alvura

As amostras de caulim beneficiadas quimicamente apresentaram aumento nos valores de alvura conforme pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de alvura das amostras de caulim.

Amostras	Alvura (%)
S	78,2
R	62,7
SB	81,0
RB	80,0

4.1.2. Análise Granulométrica

A amostra de caulim sedimentar (amostra S) apresenta granulometria menor que a amostra de caulim residual (amostra R), figura 15 e 16.

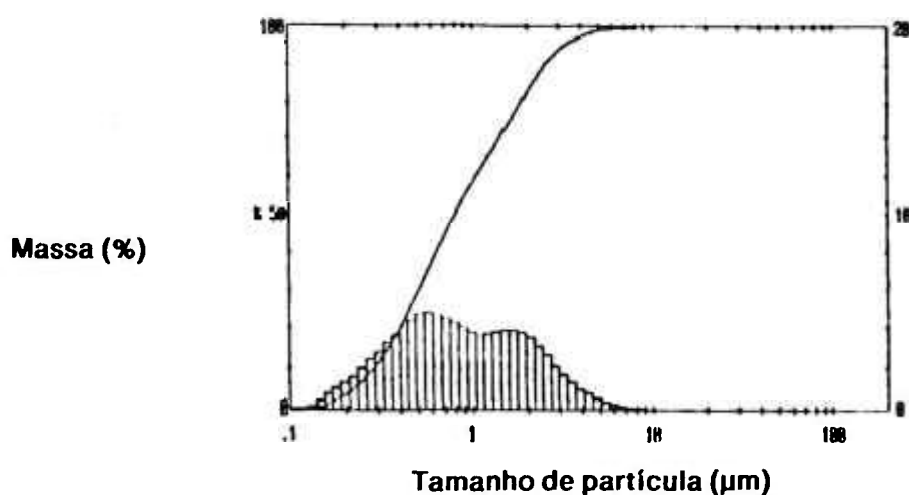


Figura 15: Análise Granulométrica do caulim sedimentar (amostra S)

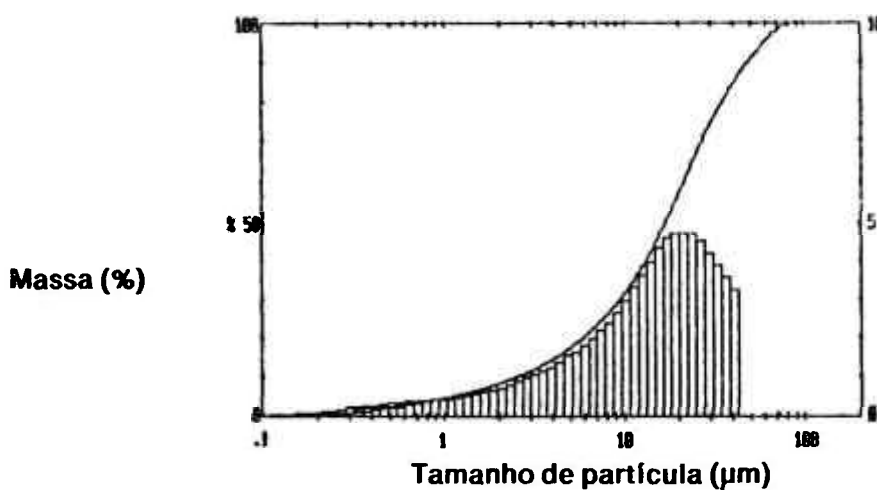


Figura 16: Análise granulométrica do caulim residual (amostra R)

4.1.3. Difração de raios X

As amostras de caulim com e sem beneficiamento químico foram analisadas utilizando a técnica de difratometria de raios-X. As amostras beneficiadas quimicamente apresentaram difratograma semelhante a aqueles obtidos para as amostras sem beneficiamento químico. Os difratogramas das amostras com beneficiamento e os difratogramas das amostras sem beneficiamento não apresentaram nenhum pico característico de compostos de ferro.

O difratograma obtido para a amostra de caulim sedimentar apresenta apenas os picos característicos da caulinita e o difratograma da amostra de caulim residual apresenta os picos característicos da caulinita e os picos da mica e o quartzo, **figura 17 e 18**.

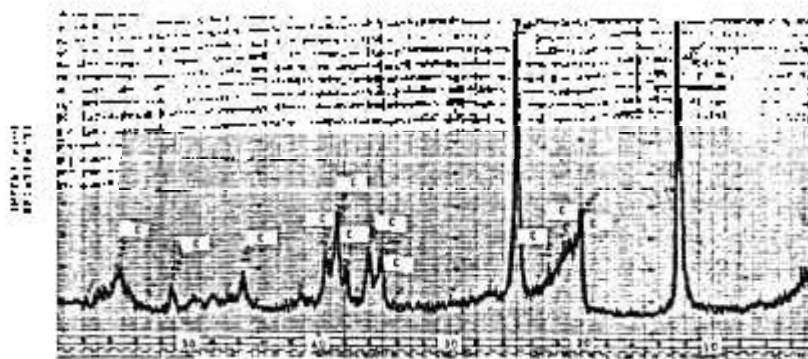


Figura 17 - Difratograma da amostra de caulim sedimentar (Amostra S)

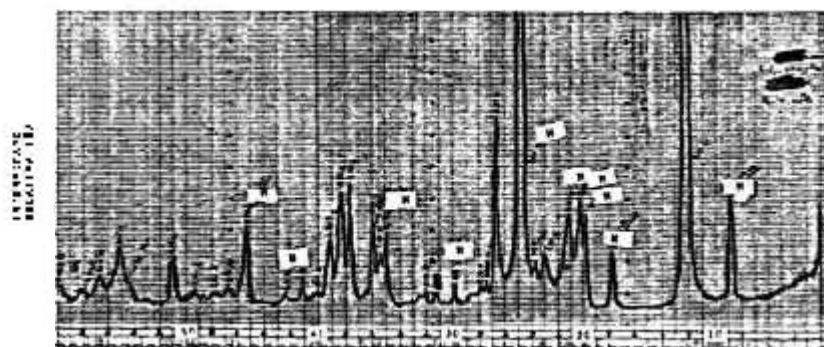


Figura 18 - Difratograma da amostra de caulim residual (Amostra R)

4.1.4. Espectroscopia Infravermelho

As amostras de caulim com e sem beneficiamento químico foram analisadas usando-se a espectroscopia infravermelho. Todos os espectros obtidos se assemelham muito com aqueles obtidos em literatura, figura 19(42). Porém nenhum deles apresentou indícios da presença do elemento ferro estrutural e nem na forma de compostos(42, 43, 46, 47 e 48). Para facilitar a análise do espectro infravermelho obtido foi selecionada a faixa de 400 a 1200 cm^{-1}

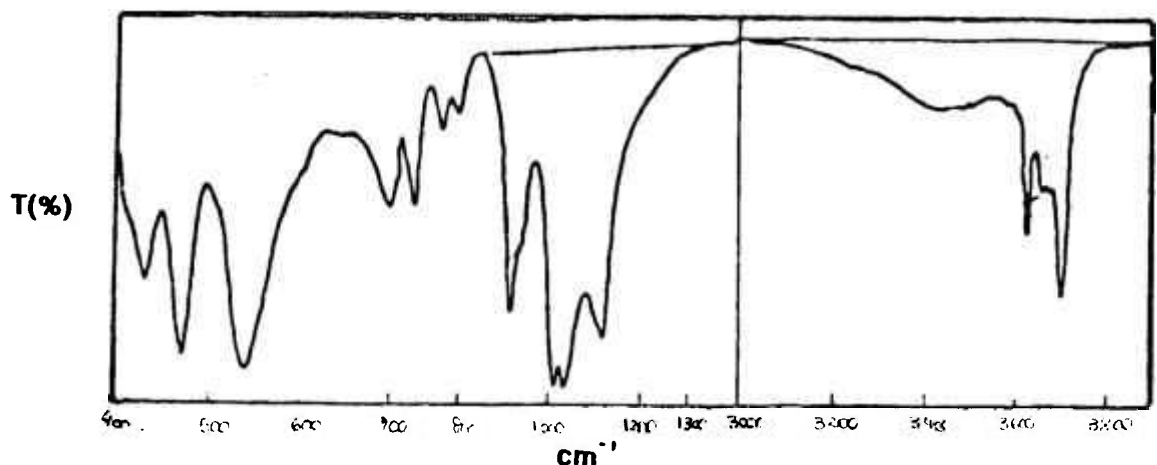


Figura 19: Espectro infravermelho característico de uma amostra de caulim típica(42)

Os espectros infravermelho obtidos para as amostras de caulim residual e sedimentar (amostras R e S) não apresentam nenhum pico característico de compostos de ferro(42, 48 e 49). Estes espectros apresentam picos a 540, 760, 795 e 920 cm^{-1} e não foram observados deslocamentos destes picos.

Os caulins que possuem elevados teores de ferro estrutural devem apresentar desvios nos picos característicos das ligações compostas em que o íon alumínio foi substituído pelo íon de ferro (de peso atômico diferente) este efeito deve ser observado nos números de onda 540, 795, 760 e 920 cm^{-1} . Para caulins que possuem grande contaminação com compostos de ferro espera-se a presença de picos característicos destes compostos, como por exemplo: um pico a 600 cm^{-1} característico da hematita. Estes dois efeitos não foram observados nos espectros obtidos para as amostras de caulim residual e sedimentar analisadas, este fato pode ser explicado pelas baixas concentrações deste elemento mostrada pela análise química de ferro total efetuada nas amostras analisadas, como será confirmado na análise química de ferro total a seguir.

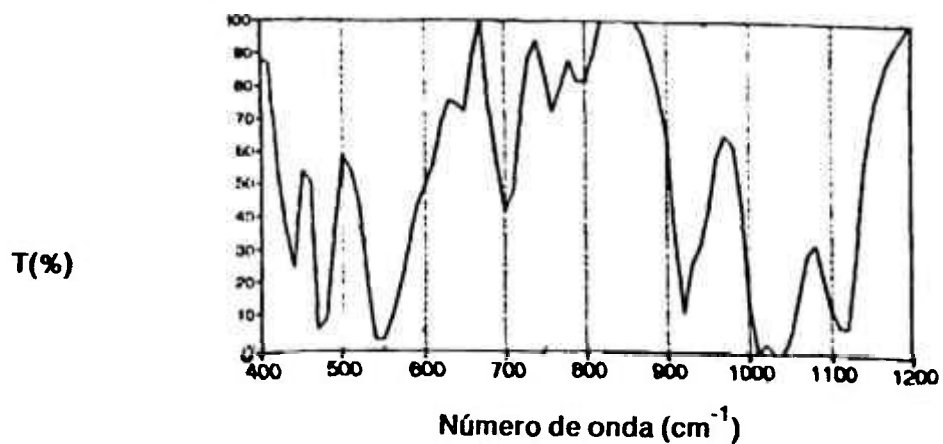


Figura 20 - Espectro Infravermelho obtido para a amostra S.

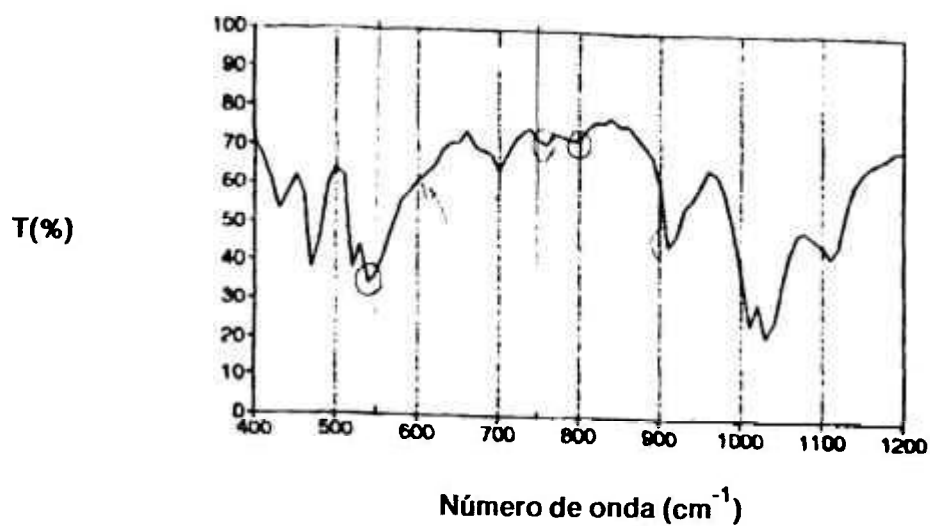


Figura 21 - Espectro Infravermelho obtido para a amostra R.

4.1.5. Análise do Teor de Ferro Total

Os valores da concentração de ferro total presente nas amostras foram obtidos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica(50 ,51 e 52). Estes resultados não especificam qual parcela do elemento ferro é estrutural e qual encontra-se na forma de compostos, no entanto são resultados essenciais para complementar a técnica de Espectroscopia Mössbauer.

Tabela 9 : Concentração de ferro nas amostras de caulim sedimentar e residual.

Origem	Amostra	Ferro Total Fe(%)
Sedimentar	S	1,4±0,1
	SB	1,18±0,02
Residual	R	0,57±0,03
	RB	0,40±0,02

Os valores da concentração de ferro obtidos para as amostras de caulins analisadas(tabela 9) estão dentro dos valores esperados para caulins nacionais, tabela 2 no capítulo 2. O teor de ferro observado para o caulim residual é menor que aquele exibido pelo caulim sedimentar.

Os teores de ferro observados para as amostras beneficiadas na tabela 9 demonstram que o beneficiamento químico reduz a concentração de elemento ferro em caulins e que para o

caulim sedimentar houve redução de 0,22 % de Fe^{O} enquanto que para o caulim residual foi de 0,17 % de Fe^{O} .

4.1.6. Análise do Teor de Ferro Estrutural e em Compostos

4.1.6.1. Caulim Sedimentar (Amostra S)

O espectro Mössbauer obtido para a amostra S pode ser observado na Figura 22. O espectro apresenta dois picos centrais (dubleto) de grande intensidade e quatro picos laterais pequenos. O dubleto central devido a sua intensidade se sobrepõe aos dois picos centrais do sexteto. A interpretação das duas contribuições é analisada com o auxílio de microcomputador e através de programa de modelagem que decompõe o espectro em dois, um para o dubleto e outro para o sexteto e analisa suas áreas separadamente.

O dubleto central apresenta $A = 0,51 \text{ mm/s}$, este valor é característico para o Fe^{3+} estrutural em posição octaédrica(37). O sexteto apresenta campo hiperfino magnético $B_{\text{hf}} = 53,4 \text{ T}$, que é característico da hematita(37 e 45).

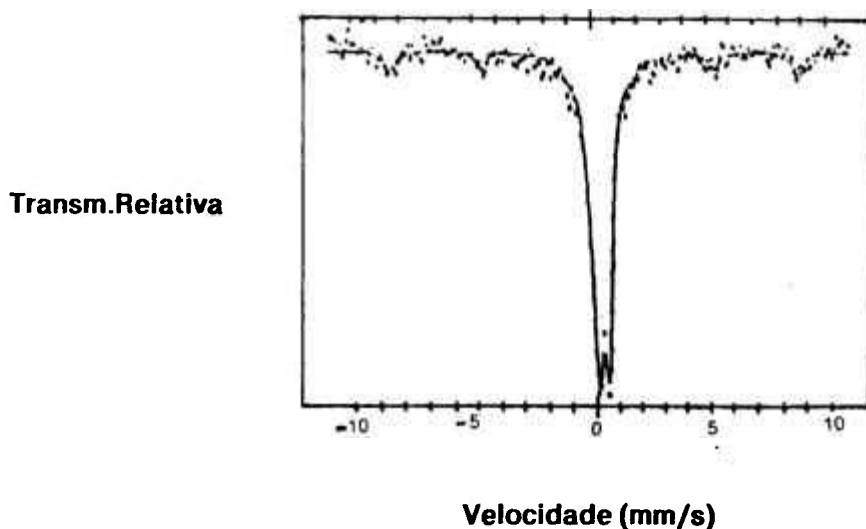


Figura 22 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra S.

Através da intensidade relativa dos picos pode-se afirmar que o ferro presente na amostra se encontra preferencialmente na forma de Fe^{3+} estrutural e que parte do ferro também se encontra externo à estrutura cristalina na forma de hematita.

O valor de ferro total e as áreas relativas dos espectros obtidos permitem o cálculo dos teores de ferro presentes na amostra de caulim, dentro e fora da estrutura cristalina. Dos resultados obtidos determinou-se que a amostra S possui $1,2 \pm 0,2\%$ do Fe na estrutura em posição octaédrica (37 e 45). Os restantes $0,18 \pm 0,07\%$ se encontram externos à estrutura em forma de hematita. (Tabela 10)

Tabela 10 - Distribuição de Ferro(em % de Fe) nas Amostras de Caulim em Estudo

Caulim	Fe total	Distribuição do Ferro	
		Estrutural	Não Estrutural
S	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,07$
SB	$1,18 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,04$
R	$0,57 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,06$
RB	$0,40 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$

4.1.6.2. Caulim Residual (Amostra R).

O espectro Mössbauer obtido para a amostra R pode ser observado na Figura 23. Este espectro apresenta uma grande dispersão dos dados notando-se um dubleto central com base alargada e quatro picos laterais que juntos com os dois picos centrais (ocultos pelo dubleto) formam um sexteto.

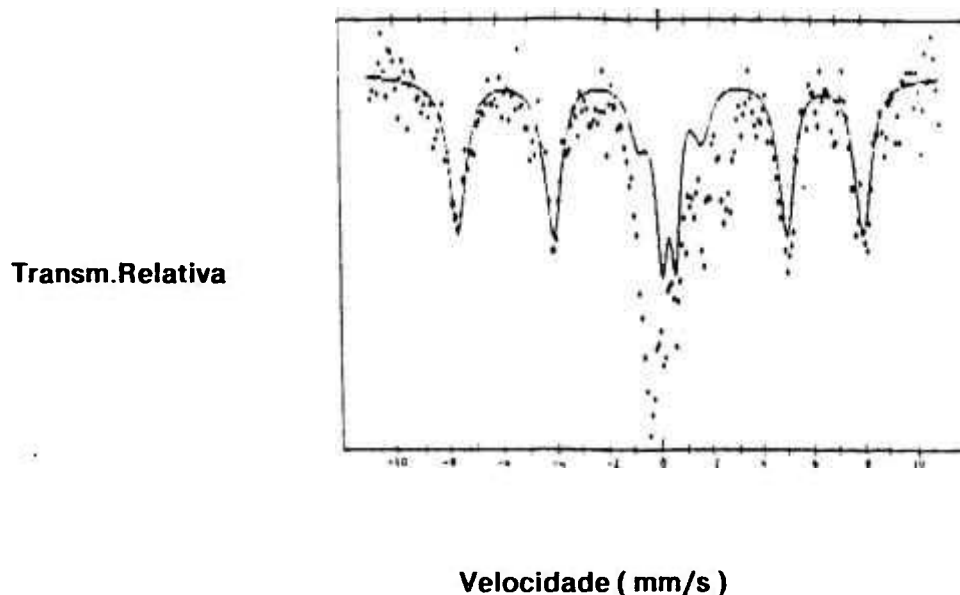


Figura 23 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra R.

Apesar da grande dispersão dos dados o uso de programa de modelagem permitiu determinar o valor de $g = 0,26$ mm/s do dubleto central e o sexteto possui campo hiperfino magnético $B_{hf} = 48,5$ T apresentando valores próximos para o Fe^{3+} estrutural sendo que externamente à estrutura(40) o campo hiperfino magnético indica a existência de oxidohidróxidos de ferro: uma mistura de alfa-FeOOH (goethita) e beta-FeOOH (akaganeita).

O sexteto resultante da mistura de oxidohidróxidos de ferro apresenta pouca definição, não sendo possível diferencia-lo do dubleto central para o calculo das áreas relativas. Para eliminar este problema a amostra foi aquecida a $800^{\circ}C$ por 3h(53,54 e 55). O caulim após o resfriamento foi pastilhado e foram feitas novas medidas por Espectroscopia Mössbauer.

A calcinação foi efetuada com o objetivo de transformar a mistura de oxidohidróxidos de ferro em hematita e em seguida calcular as áreas relativas. A calcinação no entanto altera um pouco os parâmetros da rede cristalina da caulinita. Observando-se certos desvios nos valores de A e de B_{nr} para o sexteto(37).

Apesar da alteração nos parâmetros da rede a quantidade de ferro dentro e fora da estrutura a este tempo e temperatura de queima permanece constante. O espectro Mössbauer obtido para a amostra R após a calcinação apresenta o dubleto central e o sexteto bem definidos podendo ser feito o calculo das áreas relativas, **figura 24**.

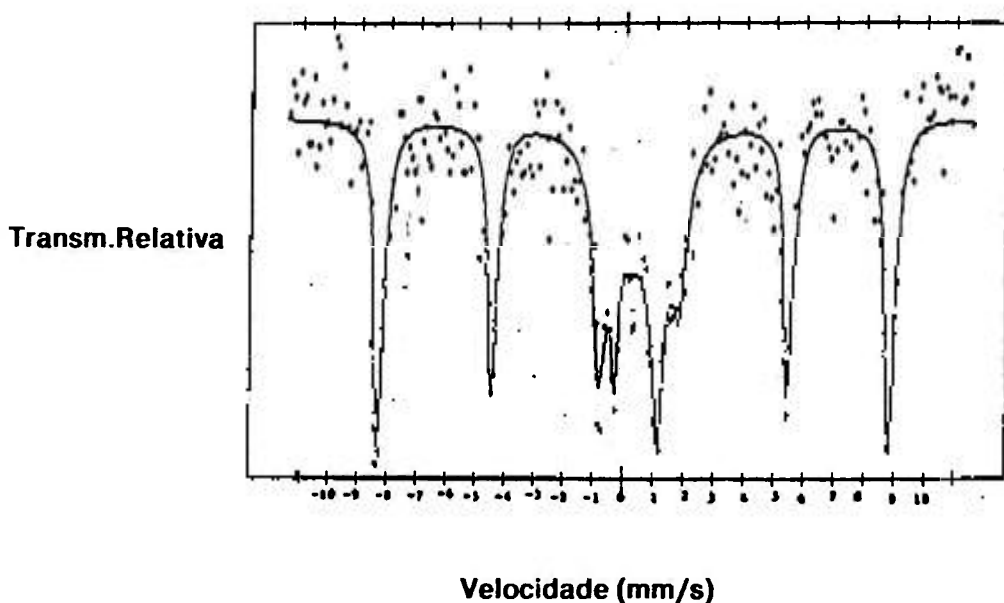


Figura 24 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra R calcinada.

O valor de ferro total obtido através da Espectroscopia de absorção atômica e as áreas relativas do espectro da figura 24 foram usados para os cálculos do ferro estrutural e em compostos, externos à estrutura. Obteve-se $0,32 \pm 0,09\%$ de Fe estrutural e $0,25 \pm 0,06\%$ não estrutural medido como hematita mas presente originalmente como uma mistura de oxidohidróxidos de ferro (Tabela 10).

O valor de ferro estrutural obtido para o caulim residual apresenta-se menor que aquele obtido para o caulim sedimentar. O fato de o ferro encontrar-se preferencialmente na estrutura no caulim sedimentar explica porque ele apresenta elevados valores de alvura apesar

de altos teores de ferro, sendo que é considerado que o ferro estrutural não reduz quantitativamente os valores de alvura de caulins(14).

4.3.3. Caulim Sedimentar Beneficiado (Amostra SB)

O espectro Mössbauer obtido para a amostra SB pode ser observado na **Figura 25**. O espectro apresenta um dubleto central de grande intensidade e quatro picos pequenos laterais. Os quatro picos laterais e dois centrais superpostos pelo dubleto central formam um sexteto e seu comportamento em relação ao campo hiperfino magnético fornecerá informações quanto a sua composição.

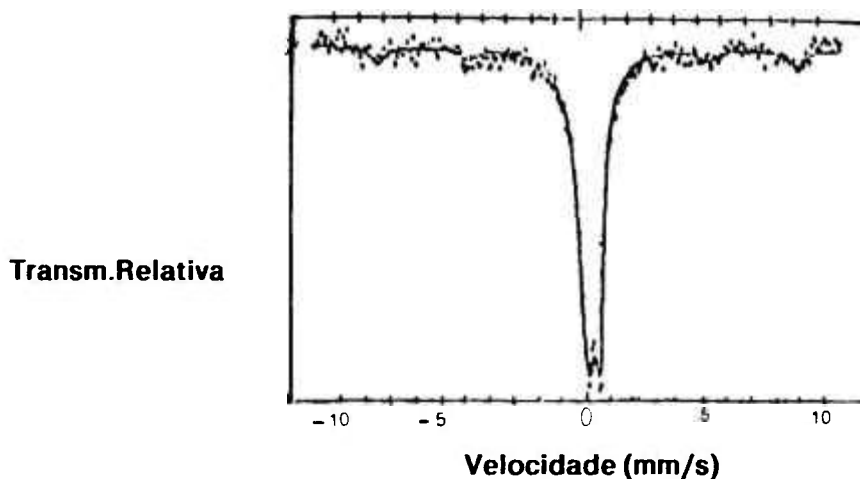


Figura 25 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra SB

Os valores para A e o campo hiperfino magnético foram os mesmos que aqueles obtidos para a amostra S, não sendo observadas mudanças em seus formatos apenas nota-se uma diminuição na intensidade dos picos do sexteto, o que foi confirmado quando efetuou-se o cálculo das áreas relativas. Obteve-se $1,10 \pm 0,06$ % de ferro estrutural e $0,08 \pm 0,04$ % de ferro na forma de compostos, o que nesta amostra corresponde a hematita, tabela 11. Os resultados obtidos demonstram que o ferro externo é preferencialmente extraído em relação ao ferro estrutural.

4.3.4. Caulim Residual Beneficiado (Amostra RB).

O espectro Mössbauer obtido para a amostra RB apresentou também grande dispersão de dados, sendo de difícil interpretação. Da mesma forma que para a amostra R, a interpretação do espectro obtido indica a presença de uma mistura de oxidohidróxidos de ferro. Da mesma forma que anteriormente a amostra RB foi calcinada a 800°C por 3h, e o espectro obtido (Figura 26) foi submetido a um programa de modelagem utilizando um microcomputador. Através dele pôde-se decompor o espectro em um sexteto, característico da hematita e alguns dubletos predominantes de Fe^{3+} estrutural, mas com alguma distorção da rede cristalina (devido ao aquecimento). As áreas relativas e a concentração de ferro total possibilitam a quantificação do ferro estrutural $0,31 \pm 0,03$ % de Fe e do ferro externo $0,09 \pm 0,01$ % de Fe na forma de hematita que na amostra SB sem calcinação se encontra como uma mistura de oxidohidróxidos de ferro.

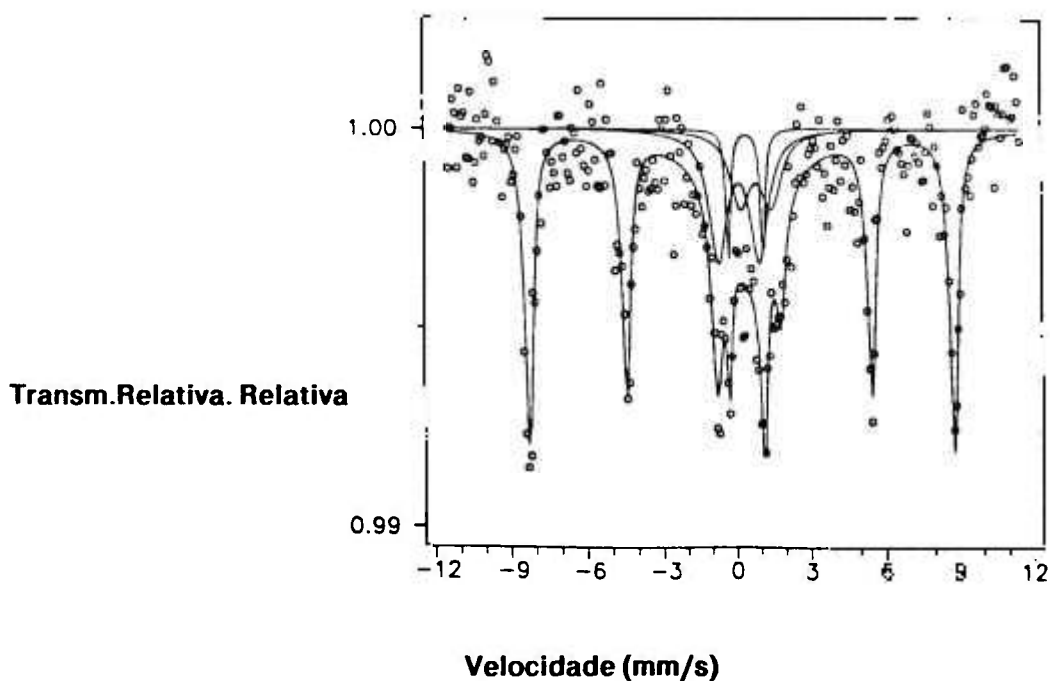


Figura 26 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra RB calcinada

Os teores de ferro obtidos nas amostras beneficiadas indicam que o beneficiamento químico reduz as concentrações dos compostos de ferro presentes no caulim sem contudo eliminá-los completamente. A redução da concentração dos teores de ferro em valores absolutos através do beneficiamento químico usado não são muito grandes, sendo no entanto na mesma faixa de obtida em literatura (4).

O beneficiamento químico efetuado na amostra S foi mais eficiente que na amostra R porque houve uma redução de aproximadamente 0,22% de Fe para na amostra SB e uma redução de 0,17% de Fe para a amostra RB. Este fato é explicado porque os oxidohidróxidos de ferro da amostra R são menos solúveis que a hematita presente na amostra S, **tabela 11**. Isto ocorre porque os oxidohidróxidos de ferro apresentam substituição dos íons de ferro por íons de alumínio, o que os torna mais resistentes a alguns beneficiamentos químicos.

4.4. Análise das Amostras de Caulim Beneficiadas e os Valores de Alvura Obtidos

As amostras de caulim foram analisadas e obteve-se os valores de ferro estrutural e em compostos externos a estrutura. Na **tabela 11** pode-se observar que quanto maior a quantidade de ferro não estrutural menores os valores de alvura obtidos. Estes valores estão de acordo com a literatura 14 (ver figura 10 do capítulo 2).

Tabela 11: Valores de alvura e teores de ferro dentro e fora da estrutura cristalina para as amostras de caulim analisadas.

Caulim	Fe total	Distribuição do Ferro		Valores de Alvura
		Estrutural	Não Estrutural	
S	1,4±0,1	1,2±0,2	0,18±0,07	78,2
SB	1,18±0,02	1,10±0,06	0,08±0,04	81,0
R	0,57±0,03	0,32±0,09	0,25±0,06	62,7
RB	0,40±0,02	0,31±0,03	0,09±0,01	80,0

A diminuição da concentração de ferro na forma de compostos externos à estrutura resulta em amostras com maiores valores de alvura. Na figura 10 (capítulo 2) observa-se no início da curva uma grande inflexão; isto significa que pequenos teores de ferro externo à estrutura reduz em muito a alvura do caulim. Assim através de beneficiamento químico um caulim com alvura de 78,2 % passa a apresentar 81,0 % sendo que sua concentração de ferro externo foi reduzida em apenas 0,08 % de Fe.

O beneficiamento químico apresentou eficiência na remoção dos compostos de ferro externos à estrutura cristalina para o caulim sedimentar que passou de 0,18 % de Fe para 0,08 % de Fe e para o caulim residual de 0,25 % para 0,09 % de Fe. No primeiro caso reduz em quase 50% e no segundo a quase 30%. O composto de ferro externo à estrutura observado para o caulim residual é uma mistura de akaganeita e goethita e ambos apresentam substituição estrutural dos átomos de ferro por átomos de alumínio(4) e isto torna estes compostos menos solúveis a ataques químicos e mais estáveis do que a hematita em solução ácida.

O presente estudo esclarece também como o caulim com elevados teores de ferro apresenta elevados valores de alvura. Isto ocorre porque este caulim possui o elemento ferro em quase sua totalidade ligado firmemente à estrutura e o íon de ferro estrutural não altera significativamente a alvura do caulim(14).

Através dos resultados obtidos observa-se também que o beneficiamento químico reduz a concentração dos compostos de ferro presentes externamente à estrutura da caulinita, porém após sua completa remoção só restará o ferro estrutural e este só poderá ser eliminado através de métodos de beneficiamento especiais que poderão comprometer a estrutura cristalina.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

A técnica de espectroscopia Mössbauer forneceu importantes elementos que, aliados aos resultados das análises químicas de ferro total, permitiram a identificação e quantificação do ferro presente dentro e fora da estrutura da caulinita.

Beneficiamento químico apresentaram grande dispersão de dados por se tratar de uma mistura de óxido-hidróxidos de ferro (akaganeita e goethita). Para contornar este problema a amostra foi calcinada a 800 °C por 3 h e, após o resfriamento, submetida à irradiação, sendo obtido um espectro com duplete central (Fe^{3+} estrutural) e um sexteto característico da hematita. Este artifício possibilitou a quantificação dos dois compostos e conseqüentemente a determinação da quantidade total de FeOOH presente anteriormente na amostra. O mesmo procedimento foi repetido para a amostra de caulim residual beneficiada.

A amostra de caulim residual exibe cerca de 50 % do total de ferro na forma de óxido-hidróxido de ferro externo à estrutura da caulinita, enquanto que a amostra de caulim sedimentar apresenta cerca de 85% do ferro na forma estrutural. Assim apesar de elevado teor de ferro o caulim sedimentar apresenta elevados valores de alvura. A amostra de caulim residual apresenta externamente à estrutura uma mistura de goethita e akaganeita e a amostra de caulim sedimentar apresenta a hematita como composto de ferro externo a caulinita.

O beneficiamento químico nas amostras analisadas reduz eficazmente os teores de ferro não estrutural, diminuindo as quantidades de hematita e de goethita e akaganeita. Os teores de hematita do caulim sedimentar tiveram maior redução que aquela observada para a mistura de akaganeita e goethita porque estes últimos apresentam maior resistência a ataques químicos.

O beneficiamento químico reduziu a concentração total do elemento ferro do caulim sedimentar em 0,10 % de Fe e na ordem de 0,16% de Fe para o caulim residual o que em valores absolutos não parece muito, mas observa-se grande variação nos valores de alvura das amostras beneficiadas.

O caulim S apresenta elevados valores de alvura apesar de possuir altos teores de ferro. Este caulim tem sido muito usado na preparação de papel no entanto não se aplica na preparação de peças de cerâmica branca porque observa-se que quando este caulim é calcinado a temperaturas superiores que 1000 oC ele passa a apresentar coloração escura. Este efeito pode ser resultante da destruição da estrutura do caulim a altas temperaturas e consequente oxidação do ferro na liberado. Esta reação de oxidação poderia dar origem a compostos de ferro de coloração escura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GRIM, R.E. *Clay mineralogy*. 2ª ed. . s.l., McGraw-Hill, 1968 p.142.
- (2) ZANDONADI, A.R. & JORDÃO M.A.P. *Matérias primas plásticas e não plásticas* São Paulo, IPT, 1993. (Apostila do Curso Jica de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica, cap.4)
- (3) SANTOS, P.S. & SANTOS, H.L.S. - Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil. *Cerâmica* 15:21-133, 1969.
- (4) FONTES, M.P.F. & WEED S.B. - Soil mineralogy - iron oxides in selected brazilian oxisols: I. Mineralogy- *J. Soil Sci. Am. Soc* 55:1143-49, 1991.
- (5) SANTOS, P.S. - Argilas e caulins para cerâmica técnica. In : ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. *Cerâmica : Argilas - métodos de estudo e aplicações tecnológicas: Resumo do Simpósio*. sem data. *Cerâmica* (47 / 48), 1966.
- (6) D'ALMEIDA, M.L.O.- *Metodologia de avaliação de minerais para a indústria de papel*. São Paulo, I.P.T., 1991 (IPT-Pub. nº.1821)

- (7) SANTOS, P.S. Caulins para borracha e plástico. In : ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica : Argilas - métodos de estudo e aplicações tecnológicas: Resumo do Simpósio. sem data. *Cerâmica* (47 / 48), 1966
- (8) SANTOS, P.S. *Ciência e tecnologia de argilas* 2.ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1991.
- (9) KELLER W.D.; CHENG H.; JOHNS W.D.; Meng C.S. Kaolin from the original Kauling (Gaoling) mine locality, Kiangsi Province, China *Clays Clay Miner*, 28:97-104, 1980.
- (10) MAHAN B.H. *University chemistry* 2.ed. California, Addison & Wesley p.112-13, 1971.
- (11) PADILHA A.F. & Ambrosio F^o F. *Técnicas de análise microestrutural* São Paulo, Hemus, 1991.
- (12) CIMINELLI R.R. Parâmetros para a seleção e formulação de cargas minerais na indústria de tintas. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA . Tintas : *Anais do 1^o congresso internacional de ...* São Paulo, 1991.
- (13) RENGASAMY, P.; KRISHMA, G.S.R.; SARMA, V.A.K. Isomorphous substitution of iron for aluminium in some soil kaolinites *Clays Clay Miner*. 28:211-14, 1975.

- (14)STOCH L. Iron in kaolins-mineralogical, crystallo-chemical and technological aspects. *Interceram.*, 6:21-28 ,1987.
- (15)SIMOPOULOS,A.; KOSTIGAS,A; SIGALAS,I. Mössbauer study of transformations induced in clay by firing. *Clays Clay Miner.*, 23:393-99, 1975.
- (16)FISH,S.A.; CASHION,J.D. ; CLARK,P.E. Mössbauer effect studies of iron in Kaolin I. Structural iron. *Clay Miner.*, 31:285-292, 1983.
- (17)TRAWINSKI,H. & EISENLOHR,V. O beneficiamento de caulim: 1ª parte *Cerâmica*, 26:25-33, 1980.
- (18)D'ALMEIDA M.L.O. Avaliação de minerais para a industria de papel *Química industrial*, 6:27-30, 1991.
- (19)SANTOS,P.S. Caulim para papel: *Cerâmica* Simpósio de argilas - métodos de estudo e aplicações tecnológicas 47 / 48:243-258, 1966.
- (20)SANTOS,P.S. Característicos físicos-químicos e tecnológicos de caulins nacionais utilizados como cargas reforçadoras de borracha *Cerâmica*, 12:243-258, 1966.
- (21)SANTOS P.S.; GENOVA J. ; SANTOS H.L.S Característicos físico-químicos e tecnológicos de caulins nacionais utilizados como cargas reforçadoras de borracha *Cerâmica*, 5:2-23, 1959.