



UNICAMP

## ESTUDO DA PRESENÇA DE FERRO EM UM CAULIM NATURAL E BENEFICIADO QUIMICAMENTE

NILCE ORTIZ - IPT  
DR. JOSÉ CARLOS BRESSIANI - IPEN  
DR. HERCÍLIO RODOLF RECHEMBERG - IFUSP



cbecimat

Matérias Primas de um modo geral são beneficiadas para adequar suas características a seu uso industrial. O caulim não foge à regra, tendo o ferro como um de seus principais contaminadores, que pode ser encontrado fortemente ligado na estrutura cristalina da caulinita, onde o íon  $Fe^{3+}$  substitui os íons  $Al^{3+}$ , ou externamente à estrutura da caulinita na forma de óxidos. A técnica de Espetroscopia Mössbauer fornece informações para a determinação das formas e quantidades de ferro existentes.

### INTRODUÇÃO

Caulim é um mineral argiloso utilizado em diversas áreas produtivas tais como: cerâmica, papel, plásticos, tintas, fármacos, etc. Como a maioria das matérias primas naturais, os caulins também apresentam contaminações que exigem tratamentos adequados às necessidades técnicas requeridas pelos processos industriais consumidores. Uma das características mais importantes do caulim, sob o ponto de vista de seus consumidores, é a sua cor. Via de regra as aplicações do caulim requerem elevada brancura e homogeneidade. No entanto, o material extraído das minas não apresenta estas características, sendo necessário seu beneficiamento, principalmente visando a retirada de compostos de ferro pois este é o maior responsável pela queda nos valores de alvura.

O ferro presente no caulim se encontra sob duas formas distintas: em solução sólida substituindo outros metais na estrutura cristalina da caulinita, ou na forma de óxidos ou óxido-hidróxidos de ferro externos à estrutura da caulinita. O ferro localizado dentro da estrutura cristalina não escurece o caulim, sendo o escurecimento causado por compostos de ferro não estruturais. Os beneficiamentos de caulim mais comuns não quebram a estrutura cristalina e estão limitados à retirada dos compostos de ferro não estruturais.

Do trabalho com otimização de processos de beneficiamento de caulins surgiu a necessidade da determinação mais precisa da localização e quantificação dos compostos de ferro nos caulins. Foram pesquisadas diversas técnicas experimentais que pudessem esclarecer estes pontos.

A técnica de Espetroscopia de Mössbauer possibilita a identificação

das quantidades relativas de ferro na estrutura (em solução sólida) ou fora da estrutura.

### AMOSTRAS ESTUDADAS

O caulim escolhido para o presente estudo apresenta grande interesse nacional devido a sua larga aplicação, principalmente no setor papeleiro. A análise química deste caulim demonstra altos teores de ferro (aproximadamente 1,4% de Fe), mas o argilomineral apresenta elevados valores de alvura. Este caulim foi beneficiado por dois métodos:

1- Dispersão simples, resultando na amostra "DIS".

2- Beneficiamento químico em suspensão com bissulfito, resultando na amostra "RED".

O caulim escolhido em sua forma bruta, após o processo de moagem será chamado de amostra "KAO".

### MÉTODOS DE CONCENTRAÇÃO DE FERRO

Caulins utilizados industrialmente apresentam teores inferiores a 0,7% em Fe. No entanto, para um estudo rigoroso da presença de ferro, mesmo teores de 1,4% em Fe ainda podem ser muito pequenos para a detecção em determinados instrumentos. Assim foram realizados tratamentos visando o aumento da concentração de ferro nas amostras de caulins previamente beneficiadas, separando-se os compostos de ferro externos à estrutura do argilomineral.

De um modo geral os diferentes óxidos e óxido-hidróxidos externos à estrutura de caulins apresentam características como baixa granulometria e alguma resposta ao campo magnético. Essas duas propriedades foram utilizadas para separação

### Sedimentação Diferencial

Amostras de caulim beneficiado foram previamente desagregadas utilizando-se um aparelho ultrassom. Em uma estufa aquecida foi colocado um béquer contendo a amostra de caulim previamente desagregada, suspensa em água. A suspensão de caulim foi sifonada a 10 cm do topo, após decorrido o tempo de sedimentação, separando-se assim a fração  $< 2 \mu\text{m}$  da fração  $> 2 \mu\text{m}$ . Ajustando a temperatura de sedimentação e levando em conta o fator de esfericidade aplicável à caulinita, através da Lei de Stokes obtém-se o tempo necessário para a separação. Este procedimento foi efetuado para as duas amostras beneficiadas: amostras DIS e RED [1]. As frações obtidas foram secas a  $60^{\circ}\text{C}$  por dois dias. Esta secagem foi efetuada lentamente para que não viesse a interferir na estrutura dos compostos de ferro obtidos. Os resultados podem ser analisados na tabela 1.

### Separação Magnética

Duas amostras de caulim beneficiado (DIS E RED) foram previamente dispersadas com o auxílio de ultrassom e foram submetidas à ação de um separador magnético, Magnetic Separator H/W1-4-Eriez Magnetics Japan Co. Ltd.-Tokyo Japan, com ddp de 115 V, e 20 A de corrente para produzir o campo magnético necessário para a separação em duas frações: uma que responde fracamente ao campo magnético e outra que não é afetada por ele. De cada amostra inicial obteve-se duas novas amostras. As amostras separadas foram secas a  $60^{\circ}\text{C}$  por dois dias para que a secagem não viesse a alterar a estrutura dos compostos de ferro. Os resultados podem ser observados na tabela 1.

As frações concentradas resultantes realmente apresentaram maiores quantidades de ferro, o que foi confirmado posteriormente através de análise química e espectroscopia Mossbauer.

### ANÁLISE QUÍMICA

A amostra KAO, as amostras beneficiadas DIS e RED, as frações  $> 2 \mu\text{m}$  de DIS e de RED, e as frações de resposta magnética de DIS e de RED, foram analisadas QUIMICAMENTE através da dissolução completa e medidas de absorção atômica. Os valores obtidos em % de Fe podem ser observados na tabela 1.

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Foram confeccionadas pastilhas de 2 cm de diâmetro pesando 1,5 g cada. Utilizou-se um espectro convencional à aceleração constante, com fonte de  $^{57}\text{Co}$  em Rh. Para a amostra KAO foram efetuadas duas medidas de Mössbauer (figura 1), a primeira à temperatura ambiente de 296 K e a segunda resfriada à 78 K. O procedimento de resfriamento foi necessário devido a baixa definição da curva obtida à temperatura ambiente. A ausência de

um espectro magnético à temperatura ambiente é consequência da relaxação superparamagnética, sugerindo que o composto de ferro se apresenta na forma de partículas com diâmetros inferiores a 10 nm [2]. A diminuição da agitação térmica através do resfriamento passa a evidenciar o espectro que se apresenta como um sexteto, característico de alguns compostos de ferro. As frações com resposta magnética das amostras com RED também foram analisadas através de espectroscopia Mossbauer e seus espectros podem ser observados na figura 2.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro Mössbauer obtido a temperatura de 78 K apresenta para a amostra KAO um dubleto quadrupolar ( $\delta = 0,51 \text{ mm/s}$ ) e um sexteto com campo hiperfino magnético  $B_{hf} = 53,4$  tesla. Este valor é característico de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Estimada pelas áreas relativas dos espectros, a hematita representa  $(17 \pm 4)\%$  do ferro total presente na amostra.

A amostra KAO analisada QUIMICAMENTE apresentou 1,4 % de Fe em massa (tabela 2), considerando que 17 % desse ferro se encontra na forma de hematita calcula-se que 1,2 % de Fe se encontra dentro da estrutura cristalina, enquanto que os restantes 0,2 % estão externos à caulinita, na forma de hematita.

A amostra DIS analisada QUIMICAMENTE apresentou 1,3 % de Fe e após a separação magnética a fração com resposta magnética apresentou 1,4 % de Fe. Analisando por espectroscopia Mössbauer e estimadas as áreas relativas dos espectros, a hematita representa  $(13 \pm 4)\%$  do ferro total presente na amostra. Esta amostra, por sua vez, apresentou os mesmos 1,2 % na estrutura e externamente, como hematita 0,2 % de Fe.

A amostra RED analisada apresentou 1,2 % de Fe e a fração de resposta magnética 1,3 % de Fe e analisando o espectro Mössbauer  $(7 \pm 3)\%$  destes 0,1 % de Fe estão na forma de hematita. Assim a amostra apresenta os mesmos 1,2 % de Fe dentro da estrutura.

Comparando-se os sextetos obtidos para as amostras DIS e RED observa-se que esta última representa um maior poder de eliminação do ferro. Os dois tratamentos não apresentam alteração na composição cristalina do argilomineral.

As amostras separadas através de sedimentação diferencial apresentam 1,2 % de Fe estrutural, que permaneceu inalterado, 0,2 % de Fe em Hematita para a amostra DIS e 0,1 % de Fe restante na amostra RED. A fração mais rica em ferro foi a  $> 2 \mu\text{m}$  provavelmente devido a ligação estabelecida entre os compostos de ferro e as cargas

residuais superficiais da caulinita. Assim tais compostos ficam ligados a fracção mais grossa.

CONCLUSÃO

A espectroscopia Mössbauer oferece importante informação a respeito da quantidade e localização do ferro junto ao argilomineral. Através dela, pode-se determinar quanto de ferro se encontra na forma de compostos externos ao caulim e quanto de ferro se encontra em sua estrutura, como no caso da amostra KAO aonde o caulim estudado, em estado não beneficiado, apresenta 1,4 % de Fe

total sendo que 1,2 % de Fe se encontra interno, na estrutura cristalina e os restantes 0,2 % se encontram na forma de Hematita.

A localização do ferro em caulins é importante pois através dela pode-se determinar o limite de retirada do ferro, valor a partir do qual não é possível a redução dos teores de ferro sem que ocorra a destruição da estrutura cristalina. Esse conhecimento permite o uso adequado de processos de beneficiamento ao caulim, sem a perda de textura, maciez, etc.

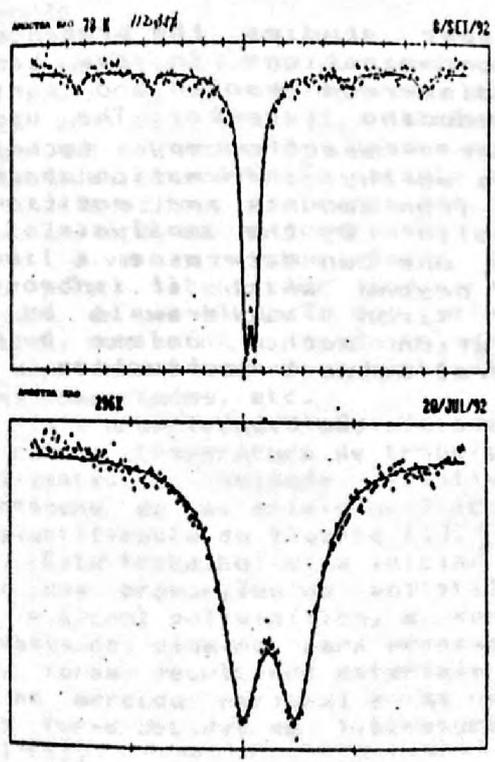


FIGURA 1 - Espectro Mössbauer obtido em 296 K ( temp. amb.) e resfriado a 78 K para a amostra de caulim nao beneficiado, amostra KAO.

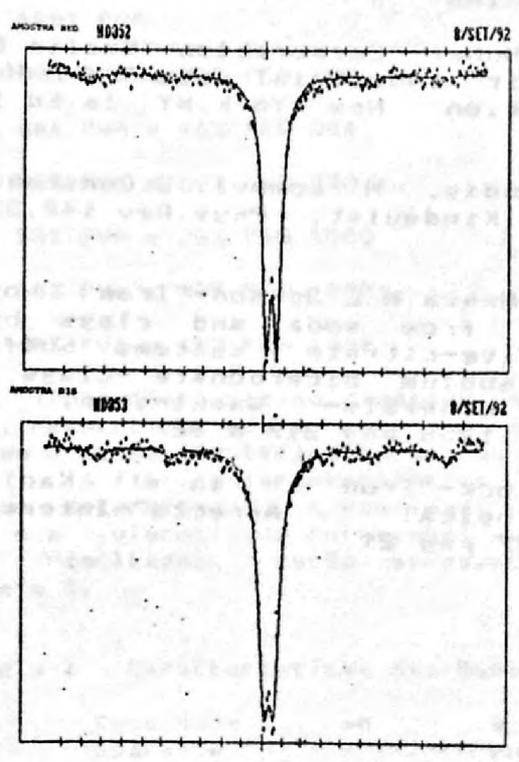


FIGURA 2 - Espectro Mössbauer para as amostras DIS e RED, ambos efetuados a 78 K.

TABELA 1 - Valores de % de Fe nas amostras de caulim KAO, DIS e RED nas fracções > 2 um e de resposta magnética.

| AMOSTRA | ORIGINAL | FRACÇÃO >2 UM | FRACÇÃO MAGNÉTICA |
|---------|----------|---------------|-------------------|
| KAO     | 1,4      | -             | -                 |
| DIS     | 1,3      | 1,4           | 1,4               |
| RED     | 1,2      | 1,3           | 1,3               |

TABELA 2 - Valores de % de Fe para as amostras de caulim KAO e para as frações magnéticas das amostras DIS e RED.

| AMOSTRAS | ANALISE QUIMICA | FRACAO MAGN. | % HEMATITA | %Fe EXTRUT | % Fe EXTERN |
|----------|-----------------|--------------|------------|------------|-------------|
| KAO      | 1,4             | -            | 17+4       | 1,2        | 0,2         |
| DIS      | 1,3             | 1,4          | 13+4       | 1,2        | 0,2         |
| RED      | 1,2             | 1,3          | 7+3        | 1,2        | 0,1         |

OBS : % HEMATITA refere-se a porcentagem de hematita sobre o total de ferro existente na amostra.

#### REFERÊNCIAS

- [1] J.M. Huber Corporation - "Kaolin Clay and their industrial uses", J.M. Huber Corporation New York, NY 1a. Ed. 1949 p99
- [2] W. Kundig, H. Bommel, G. Constabaris e R.H. Kindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966)
- [3] O.P. Mehra, M.L. Jackson - "Iron oxide removal from soda and clays by a dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate" - Clays and Clay minerals - Washington, D.C. October, 1958, pag 317 a 327
- [4] L. Stock - "Iron in Kaolins - Mineralogical Aspects" - Interceram n06, 1987 pag 21.

#### SUMMARY

This paper studies the presence of iron contaminations in raw kaolin, water dispersed kaolin and purified with reducing agents. The use of Mössbauer spectroscopy techniques provides worthy information about the actual iron amounts and positions in the kaolin. By the analysis of the results, one can determine a limiting value, beyond which it isn't possible further iron withdrawals by any purification method, unless by means of mineral network destruction.

| AMOSTRA | FRACAO MAGN. | % HEMATITA | %Fe EXTRUT | % Fe EXTERN |
|---------|--------------|------------|------------|-------------|
| KAO     | -            | 17+4       | 1,2        | 0,2         |
| DIS     | 1,4          | 13+4       | 1,2        | 0,2         |
| RED     | 1,3          | 7+3        | 1,2        | 0,1         |