

## ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NO ESTUDO DE FERRO EM CAULINS

Nilce Ortiz (\*)  
José Carlos Bressiani (\*\*)  
Hercílio Rodolfo Rechenberg (\*\*\*)

(\*) Instituto de Pesquisas Tecnológicas  
do Estado de São Paulo S A - IPT

(\*\*) Instituto da Pesquisas Energéticas  
e Nucleares - IPEN

(\*\*\*) Instituto de Física da Universidade  
de São Paulo - IFUSP

### RESUMO

*O ferro em caulins pode se encontrar sob duas formas distintas: em solução sólida substituindo outros elementos na estrutura do caulim, ou ainda na forma de óxidos e/ou óxidos-hidróxidos de ferro externos à estrutura. A espectroscopia Mössbauer oferece elementos para distinguir e quantificar o ferro existente em caulins. Nesse trabalho foram estudadas, por esta técnica, amostras de caulins de duas origens diferentes.*

### Abstract

*In kaolins iron can be found in two distinct ways: First in solid solution replacing another element in the kaolin structure. Second as oxides or oxyde-hydroxide. The use of Mossbauer Spectroscopy allows to identify in which way iron is present and quantify its content in Kaolins. In this work kaolin samples of two different sources were studied using this technique.*

## INTRODUÇÃO

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 alvura e homogeneidade em sua composição. No entanto, o material extraído das minas freqüentemente não apresenta estas características, sendo necessário seu beneficiamento, principalmente visando a retirada de compostos de ferro, pois este é o principal 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 óxidos-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[1].

Para a determinação do ferro dentro ou fora da estrutura em caulins foi utilizada a técnica de Espectroscopia Mössbauer.

## AMOSTRAS ESTUDADAS

Os dois caulins escolhidos para este estudo apresentam características bem definidas e opostas, um apresenta elevados valores de alvura apesar de alta concentração de ferro e baixa granulometria ( amostra PARA ) o outro, por sua vez, apesar da baixa concentração de ferro apresenta reduzidos valores de alvura e granulometria mais grosseira ( amostra SAO ).

Foram preparadas duas suspensões: uma com o caulim PARA e outra com o caulim SAO, em seguida foram adicionadas algumas gotas de dispersante ( hexametáfosfato de sódio ) e de cada suspensão resultante parte foi separada para o beneficiamento químico. Este beneficiamento foi efetuado através da adição de ditonito de sódio. Após o término do tratamento químico as amostras foram filtradas e secas a 80 C por dois dias. Este procedimento gerou três amostras beneficiadas, uma resultante apenas da dispersão da amostra PARA ( amostra DIS ) e duas outras amostras, resultantes do beneficiamento com ditonio ( amostras RED e SAOB ).

Para as Medidas de espectroscopia Mossbauer foram confeccionadas pastilhas de 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura para as seguintes amostras :

DIS - Caulim PARA tratado através de dispersão simples.

RED - Caulim PARA disperso e em seguida tratado com ditionito de sódio(2).

SAOb - Caulim SAO disperso e em seguida tratado com ditionito de sódio.

SAOb + FeOOH - O caulim SAOb após ter sido seco foi misturado com FeOOH ( akaganeite ) em proporção de 3 % em massa.

#### ANÁLISE QUÍMICA

Todas as amostras tanto as recebidas quanto as preparadas foram analisadas quimicamente e os teores de ferro total resultantes podem ser observados na tabela 1.

A análise química efetuada consistiu na dissolução completa da amostra e medidas de absorção atômica.

TABELA 1 : Valores de % de Fe nas amostras de caulim recebidas e preparadas.

AMOSTRA	% Fe
PARA	1,4
DIS	1,3
RED	1,2
SAO	0,6
SAOb	0,4
SAOb + FeOOH	3,4

## ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Utilizou-se um espectro convencional a aceleração constante, com fonte de  $^{57}\text{Co}$  em Rh e para efetuar as medidas de Mössbauer foi necessário resfriamento devido a baixa definição do espectro obtido a temperatura ambiente. A ausência de espectro a temperatura ambiente é consequência da relaxação super-paramagnética, sugerindo que o composto de ferro se apresenta na forma de partículas com diâmetro inferior a 10 nm(2).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostra PARA: O espectro Mössbauer obtido a temperatura de 78 K apresenta um dubleto quadrupolar ( $\delta = 0,51$  mm/s) e um sexteto com campo hiperfino magnético  $B_{hf} = 53,4$  T. Este valor é característico de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Estimada pelas áreas relativas dos espectros, a hematita representa ( $17 \pm 4$ ) % do ferro total presente na amostra. A amostra PARA analisada quimicamente apresenta 1,4 % em massa de Fe (tabela 1), considerando-se que os 17 % calculados correspondem a 0,2 % do ferro total que se encontra na forma de hematita, calcula-se que os 1,2 % de ferro total restantes se encontram dentro da estrutura cristalina (figura 1).

Como foi comentado anteriormente a amostra PARA tem alta concentração de ferro e elevados valores de alvura. Este comportamento pode ser explicado através das medidas e cálculos efetuados, o ferro encontra-se em sua maioria na estrutura do caulim, como ele é estrutural ele não interferirá na coloração do caulim, o aumento de alvura será efetuado através da retirada dos restantes 0,2 % de ferro não estrutural, mais especificamente para este caulim com a remoção da hematita.

Amostra SAO: O espectro também foi obtido a 78 K e apresenta dubleto quadrupolar ( $\delta = -0,26$  mm/s) e um sexteto com campo hiperfino magnético  $B_{hf} = 48,5$  T. Este valor é intermediário entre os valores característicos para o  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite) e  $\beta\text{-FeOOH}$  (akaganeite) o que representa a presença de uma mistura de óxidos-hidróxidos externos a caulinita (figura 2).

Para as duas amostras o dubleto central representa os íons férricos presentes na estrutura da caulinita. Comparando os dois espectros obtidos para as amostras PARA e SAO observa-se que na amostra PARA há preponderância de ferro estrutural enquanto que na amostra SAO as quantidades de ferro estrutural e não estrutural apresentam

aproximadamente as mesmas proporções. É importante observar também que nas amostras PARA e SAO os compostos de ferro externos a estrutura apresentam comportamento magnético diferente, na figura 1 temos a hematita e na a figura 2, dois tipos de óxidos-hidróxidos.

Amostras DIS e RED: AS amostras DIS e RED foram analisadas quimicamente apresentando 1,3 e 1,2 % de Fe total respectivamente. Analisando-se por espectroscopia Mossbauer e estimadas as áreas relativas dos espectros a hematita representa  $13 \pm 4$  % e  $7 \pm 3$  % do Fe total presente nas amostras. Os mesmos 1,2 % de ferro total estruturais e 0,2 % de Fe como hematita para a amostra DIS e 0,1 de Fe para a amostra RED. A amostra DIS apresenta mais hematita que a amostra RED o que é esperado uma vez que o tratamento com agente redutor é mais eficiente que a simples dispersão ( figuras 1 e 2 ).

Amostras SAOb e RED: A amostra SAOb analisada por espectroscopia Mössbauer não apresentou boa resolução, principalmente do sexteto de composto de ferro externo ao caulim, este comportamento se deve a acentuada diminuição da concentração desses compostos após o beneficiamento químico e também ser o sexteto a resultante da mistura de dois óxido hidróxidos de estruturas diferentes ( alfa e beta ).

Amostra SAOb + FeOOH: Esta amostra da mesma forma que a amostra SAOb, não apresenta boa resolução, mas comparando-se com a anterior há um forte aumento da intensidade do sexteto relativa a adição de FeOOH.

A baixa definição do sexteto nos espectros obtidos para as amostras SAO, SAOb e SAOb + FeOOH tornou impossível a quantificação do ferro externo a estrutura, porém qualitativamente pode-se observar a redução da intensidade dos picos quando o caulim SAO foi beneficiado ( amostra SAOb ), da mesma forma pode-se observar o aumento de intensidade quando foi adicionado FeOOH a amostra beneficiada ( SAOb + FeOOH ).

## CONCLUSÃO

A espectroscopia Mössbauer oferece importante informação a respeito das quantidades e localização do ferro em caulins. Através dela, pode-se determinar quanto de ferro se encontra na forma de compostos externos ao caulim e quanto de ferro se encontra na sua estrutura, como no caso da amostra PARA 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.

Analisando-se as amostras DIS e RED confirma-se o valor da concentração de ferro estrutural além de observar-se que o tratamento com ditionito de sódio, para este caulim reduz em apenas 0,2 % o teor de ferro total do caulim beneficiado. O mesmo não ocorrendo com o caulim SAO aonde observa-se uma sensível redução na intensidade do sexteto para a amostra beneficiada ( amostra SAOb ).

Infelizmente devido a baixa definição do espectro não foi possível avaliar quantitativamente a concentração de ferro externo à estrutura para as amostras SAO,SAOb e SAOb+FeOOH . Serão efetuados testes complementares que visem a decomposição do sexteto global, desta forma pode-se quantificar em separado a contribuição de cada composto de ferro.

#### REFERÊNCIAS

- (1) R.E.Grim - "Clay Mineralogy" , 2ed,1968, McGraw Hill
- (2) J.M.Huber Corporation - "kaolin Clay and their industrial uses", J.M.Huber Corporation NY 1aEd 1J949 p99
- (3) W.Kundig, H.Bommel, G.Constaberis e R.H.Kindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966)
- (4) D.P.Mehra, M.L.Jackson, - " Iron oxide removal from soda and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate" -Clays and Clay minerals -Washington, DC october, 1968 pag 317 a 327
- (5) L.Stock - "Iron in kaolins" Mineralogical aspects" - Interceram n 6,1987 pag 21.
- (6) N.Ortiz, J.C.Bressiani, H.R.Rechenberg - "Estudo da presença de ferro em um caulim natural e beneficiado quimicamente" - Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais" -Aguas de Lindóia-SP ( 1992).

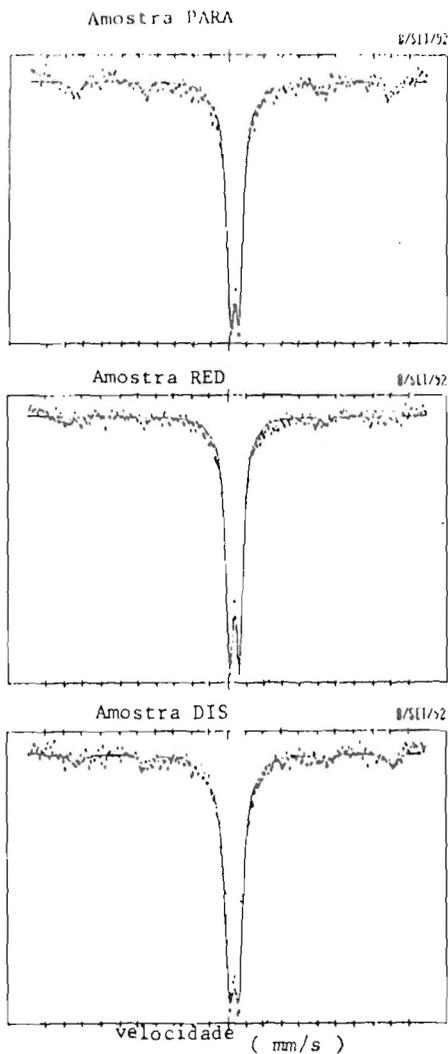


Figura 1 - Espectro Mössbauer obtido para a amostra PARA e as amostras : DIS e RED.

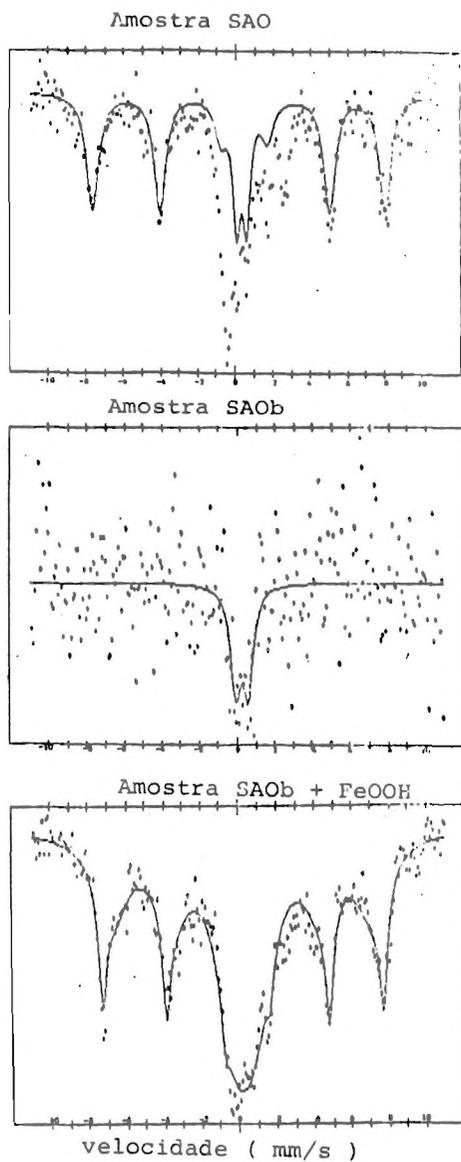


Figura 2 - Espectro Mössbauer obtido  
para a amostra SAO, amostra  
SAOb e a amostra SAOb +FeOOH