

DETERMINAÇÃO DO FERRO EM CAULINS DE MINAS GERAIS ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Camila Leão Roland

Aluna de Graduação em Geologia, 10º período, UFRJ.

Período BIC CNPq: agosto de 2011 a julho de 2012

croland@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D. Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um argilomineral de empilhamento 1:1 e o principal componente do caulim. Nessa rocha, ocorrem também argilominerais polimorfos, como halloysita, além de quartzo, feldspato, micas, hematita, rutilo e anatásio (SCORZELLI *et al.*, 2008). Os principais contaminantes do caulim são os íons Fe^{+3} e Fe^{+2} , que podem estar presentes nos minerais associados, ou substituindo o íon Al^{+3} na estrutura da caulinita, comprometendo as suas propriedades de aplicação industrial. Os procedimentos convencionais do beneficiamento têm efeito somente nos minerais associados ao caulim, não agindo sobre o ferro estrutural. Os estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) permitem a identificação, localização e quantificação dos teores dessas impurezas, bem como a sua influência no grau de desordem dos caulins (SANTOS *et al.*, 2011; MURRAY e KELLER, 1993).

2. OBJETIVOS

O estudo tem como objetivo avaliar a distribuição do íon ferro nos caulins de Belmiro Braga (BB), São Miguel do Anta (SMA) e Novo Cruzeiro (NC) de Minas Gerais, e sua influência no índice de alvura.

3. METODOLOGIA

As amostras brutas dos caulins BB, SMA e NC foram submetidas à homogeneização e quarteamento por pilhas cônicas e longitudinais e classificação granulométrica em peneiras 74, 53 e 44 μm . A fração <44 μm foi submetida a etapa de separação magnética no separador *Boxmag Rapid* em campo de 15.000 Gauss. Com a fração não-magnética foram feitos; alvejamento químico com ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) na proporção de 4 kg/t e pH entre 3,0 e 3,5 por adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), determinação de índice de alvura, análise química e difratometria de raios X (DRX).

As frações <44 μm , magnética, não-magnética e alvejada foram analisadas na ressonância paramagnética eletrônica no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As medidas de RPE à temperatura ambiente identificaram três sinais: o primeiro associado ao Fe estrutural em dois sítios distintos, o segundo a óxi-hidróxidos de Fe, e o terceiro aos defeitos induzidos por radiação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X da fração alvejada dos caulins BB, SMA e NC (Figura 1), mostram que, após a classificação granulométrica, a separação magnética e o alvejamento, todas as amostras apresentaram aumento de intensidade dos picos característicos da caulinita. O caulim NC obteve os melhores resultados para todas as frações, e o caulim SMA apresentou as reduções mais significativas dos picos de quartzo.

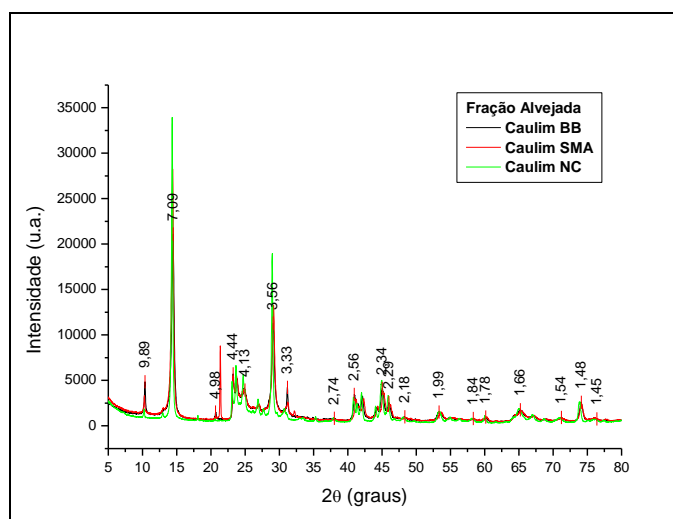


Figura 1: Difratomogramas de raios X das frações alvejadas dos caulins BB, SMA e NC. Radiação Co K α (40kV/40mA).

4.2. Análise química

Na Tabela 1, são apresentados os resultados das análises químicas dos caulins BB, SMA e NC. Para os caulins BB e SMA, houve redução nos teores de Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃. A amostra NC manteve os teores de Fe₂O₃ nas frações bruta e alvejada, porém, a fração magnética foi a que apresentou maior concentração deste componente, mostrando melhor aproveitamento da separação magnética.

Tabela 1: Resultados das análises químicas dos caulins BB, SMA e NC (% em peso).

Amostra	Caulim BB			Caulim SMA			Caulim NC		
	Bruta	Não-mag.	Alvejado	Bruta	Não-mag.	Alvejado	Bruta	Mag.	Alvejado
Al ₂ O ₃	38,40	40,2	40,5	40,57	40,53	40,58	40,08	39,55	39,99
SiO ₂	47,05	45,33	44,99	44,25	44,35	44,39	44,98	44,07	45,28
K ₂ O	1,36	0,79	0,81	0,77	0,78	0,74	0,05	0,07	0,05
Fe ₂ O ₃	0,59	0,28	0,3	0,52	0,35	0,3	0,19	1,65	0,19
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,49	ND
P ₂ O ₅	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	0,22	0,22
CaO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	0,17	ND
P.F.	12,56	13,38	13,31	13,83	13,94	13,92	14,27	13,75	14,25
Total	99,96	99,98	99,91	99,93	99,94	99,93	99,85	99,97	99,98

4.3. Índices de Alvura

Na Tabela 2, são apresentados os resultados dos índices de alvura dos caulins BB, SMA e NC. Os melhores resultados são os do Caulim NC, que apresentou maior valor de índice de alvura em menor tempo de alvejamento (90,5% ISO em 1h de alvejamento), para a mesma concentração de ditonito de sódio (4 kg/t).

Tabela 2. Índices de alvura dos caulins BB, SMA e NC (% ISO).

Amostra	Caulim BB	Caulim SMA	Caulim NC
30 min	79,5	62,5	90,2
1h	-	63,5	90,5
1h 30 min	80,11	63,9	90,4
2h	-	64,1	90,3
2h 30 min	81	64,3	90,1
3h	79,6	63,9	90,2
3h 30 min	79,4	64,4	90,3
4h	79,5	64,5	90,2

4.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Nas Figuras 2 e 3, são apresentados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de caulim, frações magnética, não magnética e alvejada com ditonito de sódio. A RPE permitiu confirmar que os óxi-hidróxidos de Fe são removidos pelo processo de beneficiamento e, portanto, sugere que estas impurezas estariam na forma de grãos individuais e/ou recobriam a superfície da caulinita. Todavia, mesmo após o beneficiamento, foram detectados os sinais relacionados ao Fe estrutural.

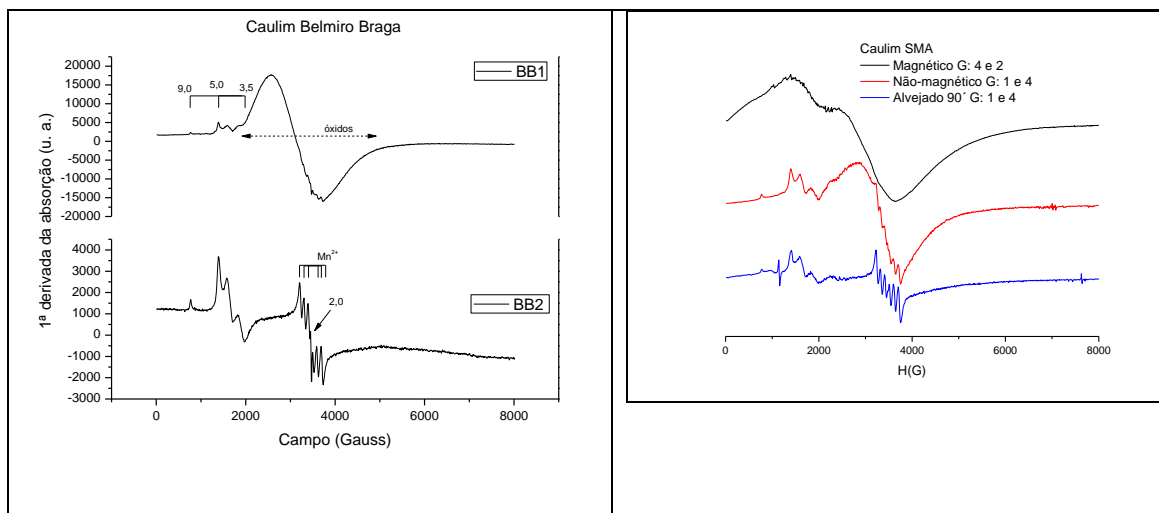


Figura 2: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica do caulim de Belmiro Braga e São Miguel do Anta (MG).

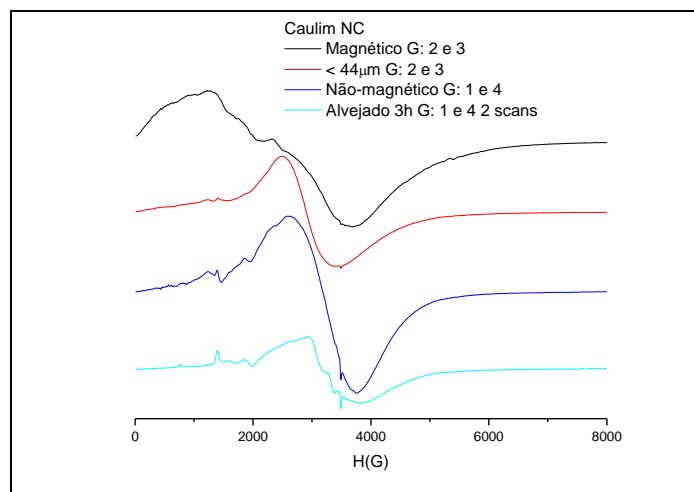


Figura 3: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica do caulim do Novo Cruzeiro (MG).

5. CONCLUSÕES

O beneficiamento físico e o alvejamento químico com ditionito de sódio promoveram o aumento da alvura do caulim; todavia, o tratamento não é capaz de eliminar todo o ferro presente. O Fe sensível à separação magnética encontra-se nos minerais associados, enquanto que o ferro estrutural e o de partículas situadas entre as lamelas da caulinita são parcialmente removidos pelo alvejamento. Os melhores resultados de alvura foram obtidos com a amostra Novo Cruzeiro, e os piores com a amostra São Miguel do Anta.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica mostrou-se uma técnica importante na determinação da distribuição do Fe^{3+} no caulim. Os espectros exibiram picos de ressonância paramagnética na região do $g = 4,2$, atribuídos ao ferro em sítios de simetria octaedral na estrutura da caulinita substituindo o Al^{3+} e ressonância ferromagnética na região do $g = 2,0$, associada a óxidos de ferro presentes em fases externas.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa; ao CBPF pelas análises de EPR, em particular ao pesquisador Odivaldo Cambraia; ao CETEM pelo apoio laboratorial durante a preparação das amostras e à empresa Caulim Azzi Ltda. pelo fornecimento das amostras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

MURRAY, H.H. and KELLER, W. Kaolins, kaolins, and kaolins. In *Kaolin Genesis and Utilization*, H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, Editors, The Clay Minerals Society: Boulder. 1993. p. 1-24.

SANTOS, E. dos; SCORZELLI, R.B.; BERTOLINO, L.C.; ALVES, O.C. & MUNAYCO. Characterization of kaolin from the Capim River region, Brazil. *Applied Clay Science*, v.55, p.164-167, 2011.

SCORZELLI, R.B.; BERTOLINO, L.C.; LUZ, A. B.; DUTTINE, M.; SILVA, F.A.N.G. & MUNYACO, P. Spectroscopy studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clay Minerals*, 43: 1-7, 2008.