

APLICAÇÃO DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NA DETERMINAÇÃO DO ÍON FERRO NO CAULIM DA REGIÃO DE PRADO - BA.

L.C. Bertolino¹, M.L. Torem², A.M. Rossi³ e R.B. Scorzelli³

1 – Departamento de Geografia/FFP – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Rua Francisco Portela, 794, Paraíso, CEP 24.435-000, São Gonçalo - RJ

E-mail: lcberto@uerj.br

2 – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, CEP 22.453-900, Rio de Janeiro – RJ.

3 – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Rio de Janeiro.

Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Urca, Rio de Janeiro – RJ.

RESUMO

O caulim é um importante bem mineral e tem a sua principal utilização na indústria de papel. Nos últimos anos o Brasil tem se destacado no cenário internacional pela produção de caulim, sendo os estados do Pará e Amapá os principais produtores. Um grande esforço vem sendo empregado no sentido de aumentar a produção interna e na melhoria do produto final.

Neste estudo procurou-se avaliar a presença do íon ferro no caulim através da ressonância paramagnética eletrônica e a influência desse íon no índice de alvura do minério. Foram estudadas amostras de caulim da região de Prado, sul do estado da Bahia, fornecidas pela Mineração de Caulim Monte Pascoal Ltda.

Foram analisadas amostras de caulim antes e após as etapas de separação magnética e tratamento químico com agente redutor ditionito de sódio. Este tipo de tratamento é utilizado pela indústria para eliminar as impurezas mineralógicas e elevar o índice de alvura do minério.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica indicam que parte do ferro presente no caulim encontra-se substituindo o Al^{3+} na estrutura da caulinita. As etapas de beneficiamento físico e químico não foram suficientes para reduzir o ferro estrutural. Estes resultados são importantes para o melhor entendimento da gênese dos depósitos de caulim e a escolha dos melhores métodos de beneficiamento do minério.

PALAVRAS-CHAVE: ressonância paramagnética eletrônica; caulim; caracterização; ferro; alvura.

1. INTRODUÇÃO

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica utilizada para estudar sistemas paramagnéticos, como átomos e moléculas com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas incompletas, defeitos em sólidos, radicais livres e elétrons de condução em metais e semicondutores (Rossi, 1987). Através dela, pode-se determinar estruturas locais em sólidos, caracterizar o ambiente químico de moléculas e íons paramagnéticos e obter informações sobre estados de valência, ligação química de moléculas e metais em estruturas cristalinas.

A ressonância paramagnética eletrônica tem sido amplamente utilizada na mineralogia e petrologia, recentemente tem sido aplicada em geocronologia, na dosimetria de acidentes radiológicos e no controle de doses de alimentos irradiados. A ressonância paramagnética eletrônica não é capaz de identificar o tipo de argilomineral, mas é extremamente útil na caracterização dos sítios de ocupação do Fe^{3+} em amostras de caulim (Angel *et al.*, 1974, Angel *et al.*, 1978). A determinação dos sítios de ocupação do Fe^{3+} são importantes na correlação da gênese dos depósitos e com a qualidade do minério, principalmente para utilização na indústria do papel.

2. BENEFICIAMENTO DO CAULIM

O caulim ocorre associado à diversas impurezas, sendo necessários processos de beneficiamento eficientes para adequá-lo ao uso industrial. Existem basicamente dois processos de beneficiamento do caulim, a seco e a úmido (Prasad *et al.*, 1991 e Singh *et al.*, 1991 e Luz, 1998). O processo a úmido é o mais utilizado nas indústrias e permite a obtenção de um

produto mais uniforme e de qualidade superior.

Através dos beneficiamentos físico e químico procura-se eliminar as impurezas associadas ao caulim e promover um aumento no índice de alvura. Observa-se que mesmo após várias etapas de beneficiamento, alguns caulins não apresentam índice de alvura adequado para utilização na indústria de papel como cobertura. Estudos estão sendo desenvolvidos no sentido de melhor entender os fatores que influenciam a alvura do caulim.

3. CAULIM DA REGIÃO DE PRADO

Na região de Prado, sul do estado da Bahia, ocorrem extensos depósitos de caulim. Desde 1992 o minério é explorado pela Mineração de Caulim Monte Pascoal Ltda., sendo utilizado principalmente na indústria de papel e na produção de catalisadores para a indústria do petróleo.

As jazidas de caulim da Mineração Monte Pascoal localizam-se a cerca de 13 km a nordeste da localidade de Guarani, município de Prado, coordenadas geográficas 17°20'28"S e 39°13'15"W (Figura 1). Os depósitos de caulim do sul da Bahia pertencem a uma grande unidade geológica denominada de Grupo Barreiras, formada por extensos depósitos de sedimentos terrígenos dispersos na forma de tabuleiros em patamares ligeiramente inclinados para o litoral (Bigarella, 1975). Os sedimentos são constituídos por camadas de espessura variada de sedimentos arenosos de coloração bege ou levemente esbranquiçados, ricos em caulinita e quartzo (Bertolino, 2000).

O beneficiamento do caulim é realizado a úmido e compreende as seguintes etapas: dispersão, classificação granulométrica, alvejamento químico, filtragem, secagem e embalagem. A fração menor que 44µm do caulim do tipo "coating" é submetida a etapas de lixiviação redutora com ditionito de sódio, esta etapa visa reduzir o Fe^{3+} presente em minerais associados ao caulim a Fe^{2+} . Nas condições físico-químicas em que é mantida a polpa, o Fe^{2+} é solúvel, e durante a filtragem o efluente contendo Fe^{2+} é obtido. Este tipo de tratamento promove considerável aumento no índice de alvura do minério, e é utilizado por várias empresas produtoras de caulim do tipo "coating".

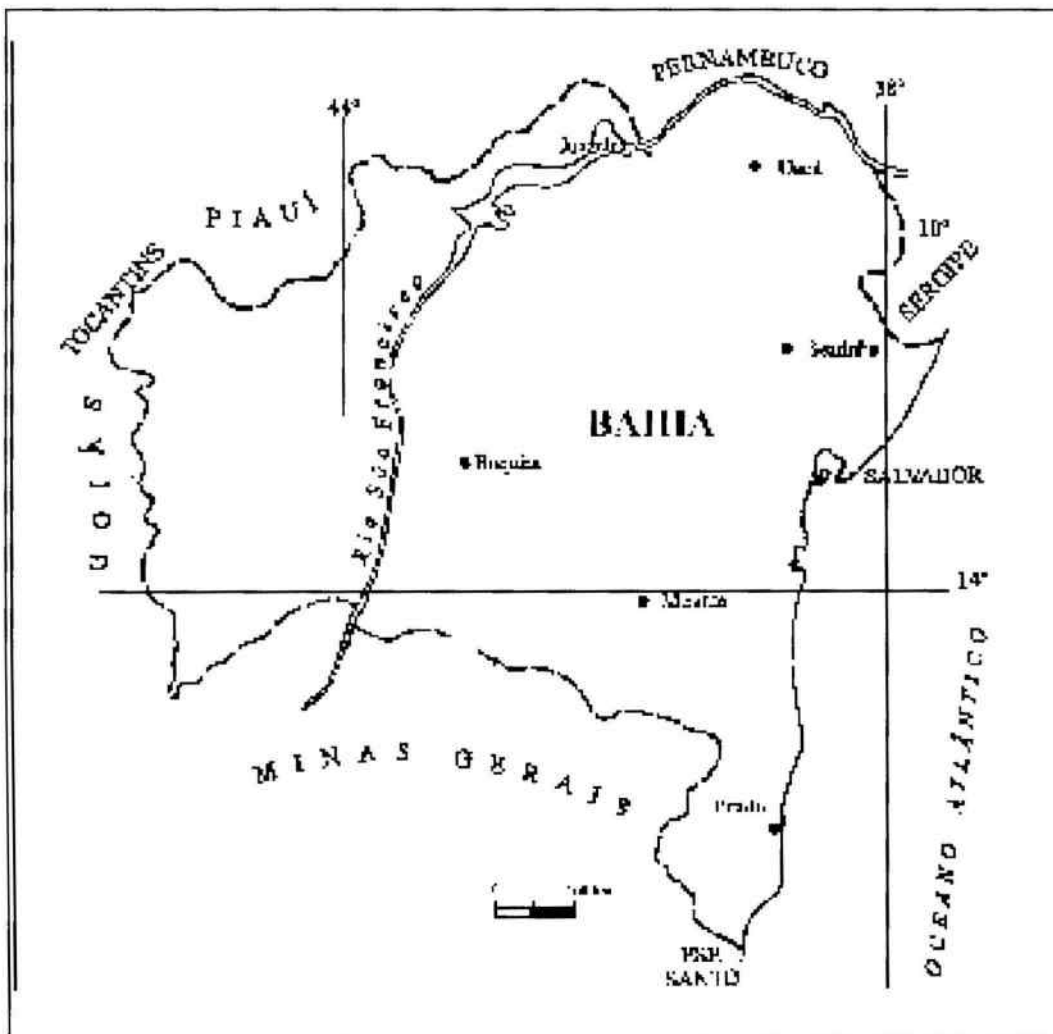


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.

3.1. Caracterização Mineralógica

Durante o desenvolvimento deste estudo adotou-se uma metodologia visando determinar os constituintes mineralógicos do caulim e avaliar os fatores que interferem no índice de alvura do minério. Foram utilizadas técnicas analíticas, como microscópio eletrônico de varredura/EDS, difratometria de raios-X, análise termodiferencial e termogravimétrica e analisador de tamanho de partículas.

Todas as mostras de caulim foram analisadas através da difratometria de raios-X para determinação dos constituintes mineralógicos. Os resultados indicam que as amostras beneficiadas são constituídas exclusivamente por caulinita, as outras fases mineralógicas presentes no caulim bruto são eliminadas durante as diferentes etapas de beneficiamento e preparação das amostras. Na Figura 2 é apresentado um difratograma de raios-X da amostras de caulim de Prado, todas as reflexões estão relacionadas ao mineral caulinita.

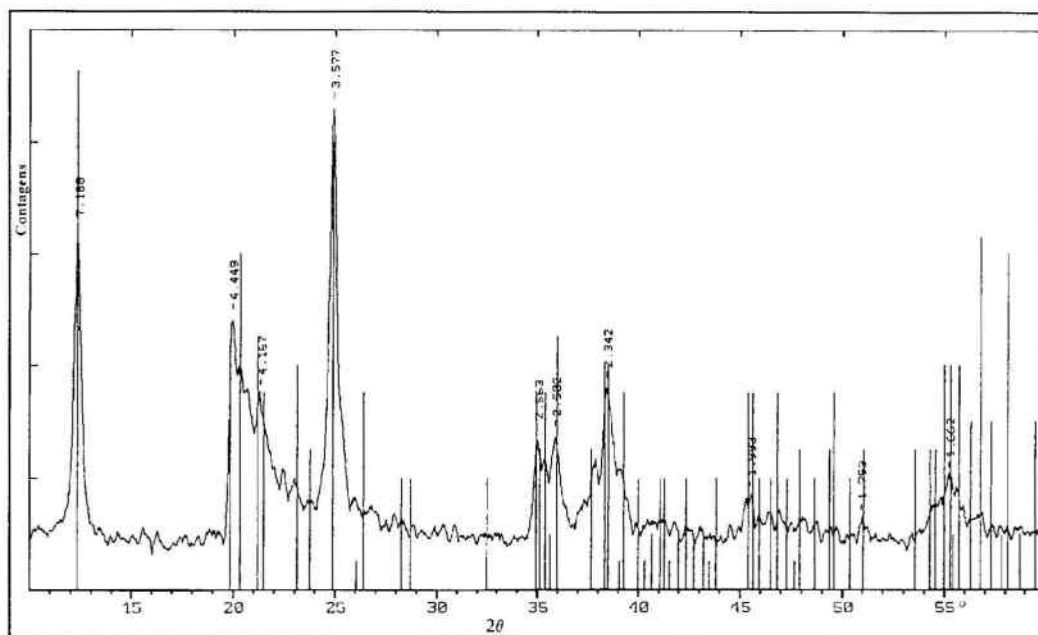


Figura 2 - Difratograma de raios-X de uma amostra de caulim. $V = 40$ kV, $I = 40$ mA, λ $K\alpha_{Cu} = 1,5418$.

3.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

As análises de RPE foram realizadas em amostras de caulim submetidas a diferentes fases do tratamento industrial para estimar e acompanhar a influência do processo de retirada do ferro e na alvura do caulim. Estes estudos foram complementados com a análise química das amostras, principalmente no que diz respeito ao conteúdo de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} e por difratometria de raios-X.

Os resultados obtidos através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE), mostram que esta técnica espectroscopia é extremamente importante na determinação dos sítios de ocupação do íon ferro nas amostras de caulim. A correlação entre estes resultados e os dados obtidos da difratometria de raios-X, análises químicas e a microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), possibilitaram um melhor entendimento da distribuição do ferro no caulim e da sua relação com a alvura do minério.

Os espectros de RPE das amostras estudadas são similares aos analisados na literatura, eles indicam a presença de ferro em dois ambientes distintos de ocupação no caulim (Figura 3). As linhas na região de $g = 4,2$ estão associadas a duas espécies de Fe^{3+} em sítios octaédricos substituindo o íon Al^{3+} na estrutura da caulinita. A linha larga na região do $g = 2$ é associada ao ferro presente na forma de óxidos e/ou hidróxidos externos localizados entre as lamelas da caulinita.

3.3. Separação Magnética

Com o objetivo de avaliar a influência da separação magnética nos espectros de RPE, a fração < 44 μm foi submetida à separação magnética em campo de alta intensidade (14.000 Gauss) no separador tipo BOXMAG-RAPID. Os espectros do caulim após a separação magnética são constituídos por linhas na região de $g = 4,3$, características do ferro estrutural e por sinais associados a defeitos criados por irradiações ou durante de cristalização da caulinita. Pode-se observar também que, após o tratamento, o espectro apresenta uma linha larga associada ao ferro externo.

Os espectros de RPE das amostras de Prado que foram submetidas à separação magnética não apresentam contribuição da fração do ferro na forma de óxido. A separação magnética produz uma pequena diminuição no sinal atribuído Fe^{3+} estrutural e na forma de espécie de ferro, onde a interação magnética entre os vizinhos mais próximos é grande. Os espectros das amostras que foram submetidas as etapas de beneficiamento apresentam sinais intensos na região do $g = 4.2$ e $g = 2$. A presença destes sinais de RPE indicam que mesmo após o beneficiamento o Fe^{3+} permanece no caulim.

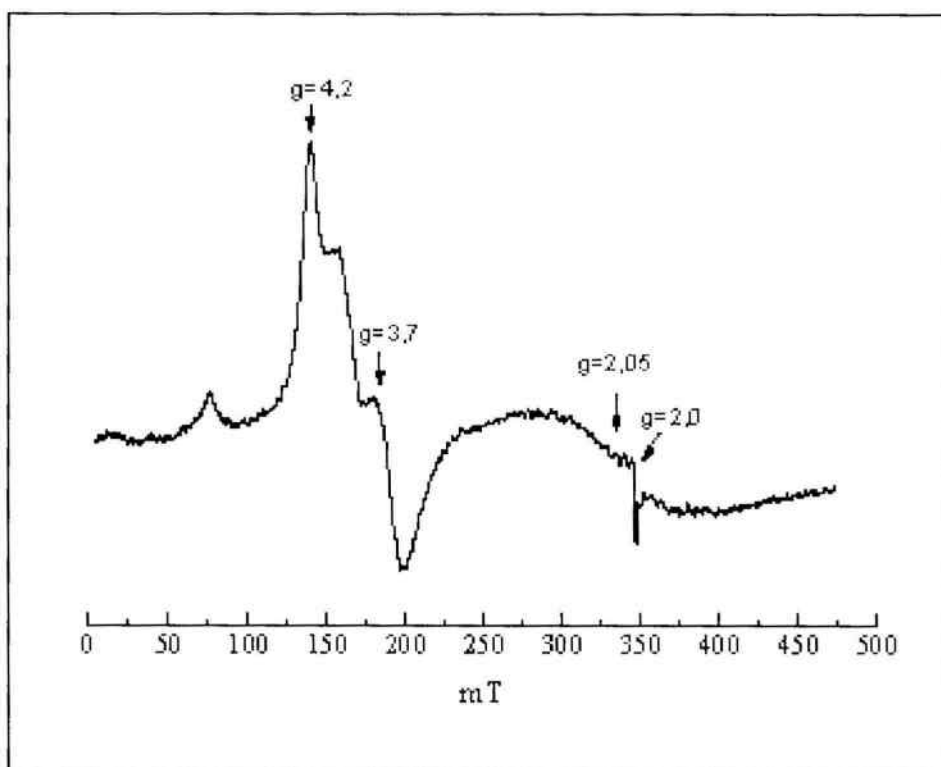


Figura 3 - Espectro de RPE da amostra de caulim de Prado após o beneficiamento.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da RPE mostram que parte do Fe^{3+} encontra-se substituindo o Al^{3+} em sítios octaédricos na estrutura da caulinita, e parte encontra-se externo à estrutura do mineral. As evidências indicam que o ferro responsável pela banda larga na região do $g = 2$ está adsorvido a superfície da caulinita, provavelmente entre as diversas lamelas que constituem o mineral.

Os óxidos de ferro adsorvidos entre as lamelas da caulinita provavelmente são os responsáveis pela diminuição do índice de alvura do caulim. Apesar desse ferro encontrar-se externamente à estrutura do mineral ele não é facilmente removido durante a separação magnética e lixiviação química com ditionito de sódio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Mineração de Caulim Monte Pascoal Ltda. pelo fornecimento das amostras e apoio durante as etapas de campo. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela oportunidade de utilização dos seus laboratórios. Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angel, B.R. and Vincent, W.E.J. Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins. *Clays and clay Minerals*, 1978. vol. 26(4): p. 263-272.
- Angel, B.R.; Jones, J.P.E and Hall, P.L. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals*, 1974. vol. 10: p. 247-255.
- Bertolino, L.C. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Prado - BA, visando a sua utilização na indústria de papel. *Tese de Doutorado*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2000. 137 p.

- Bigarella, J.J. The Barreiras Group in Northeastern Brazil. In *An. Acad. Bras. de Cien.*, 1975, vol. 47 (Supl.), p. 365-393.
- Luz, A.B. Estudo de reoxidação e redução de ferro contido em caulins. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. *Tese de doutorado*. São Paulo, 1998. 121 p.
- Muller, J.P. and Calas, G. Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). *Economic Geology*, 1989, vol. 84, p. 694-707.
- Prasad, M.S., Reid, K.J. and Murray, H.H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 1991, vol. 6: p. 87-119.
- Rossi, A.M. Estudo por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e termoluminescência (TL) dos defeitos criados pela radiação ionizante em calcitas naturais. Aplicação à geocronologia. *Tese de Doutorado*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: Rio de Janeiro, 1987, p. 202.
- Singh, P.K.; Gangopadhyay, P.K. and Sharma, V.P. Beneficiation of China clay by chemical decolourisation and their industrial utilisation. *Research and Industry*, 1991, vol. 36, p. 88-91.