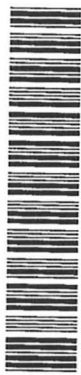


syms = 1173322

ANAI S

VOLUME 2

DEDALUS - Acervo - IGC



309000006640



CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA



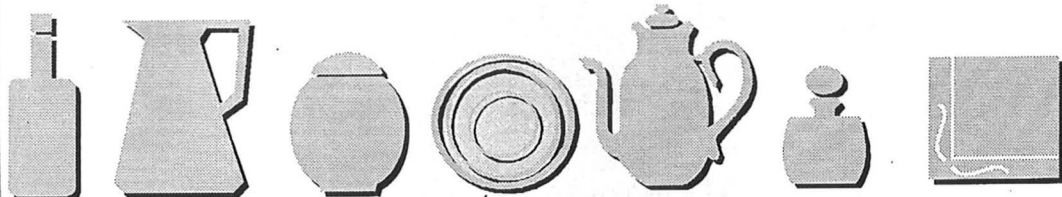
2º

CONGRESSO DE CERÂMICA
E MINERAIS INDUSTRIAIS
DO MERCOSUL

3 A6 DE JUNHO DE 1997

EXPO CENTER NORTE

SÃO PAULO - SP



Utilização de Métodos Espectroscópicos (Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE e Espectroscopia Óptica em Reflectância Difusa - ERD) na Caracterização de Impurezas de Metais de Transição em Caulins.

Célia Regina Montes-Lauar¹, Antonio Carlos Vieira-Coelho² e Adilson Carvalho¹

¹ Departamento de Geologia Geral, Instituto de Geociências da USP e Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litostera (NUPEGEL)-USP - Av. Miguel Stefano 4200, 04301-970, São Paulo, SP. Email : crmlauar@usp.br ; acarvalh@usp.br.

² Grupo de Química Industrial - Escola Politécnica da USP - Deptº de Engª Química - Av. Prof. Luciano Gualberto 380 travessa 3, 05508-900, São Paulo, SP. Fax : (011) 211-3020 - Email : acvcoelh@usp.br.

RESUMO

Com o desenvolvimento tecnológico que vem sendo experimentado por todos os ramos da indústria que empregam caulins como matéria-prima, as exigências no sentido de uma melhor caracterização dessas argilas vem sendo crescentes. Um dos principais problemas encontrados na valorização dos caulins está associado à presença de impurezas de metais de transição, dos quais os mais importantes são Fe e Ti. As duas técnicas de caracterização apresentadas permitem a identificação da posição desses metais, na estrutura cristalina da caulinita ou em fases associadas, externas às partículas de argilominerais. A localização e o conhecimento da natureza das fases contendo Fe e Ti é fundamental para o desenvolvimento de técnicas adequadas para a sua eventual eliminação. Como exemplo das informações que podem ser obtidas, são apresentados resultados da análise de caulins da região do rio Jari (Amapá).

Palavras-chaves: caulim, Jari, Fe, RPE, reflectância difusa

INTRODUÇÃO

As argilas naturais em geral, não são quimicamente puras. A presença de cátions de metais de transição, localizados no seio das camadas dos argilominerais como substituições isomórficas de Al ou Si, ou como fases associadas - óxidos ou oxi-hidróxidos de Fe, Mn ou Ti, por exemplo - pode ser observada em praticamente todas as argilas. Mesmo que essas impurezas estejam presentes em quantidades ínfimas, não podendo ser detectadas com o emprego de ferramentas tradicionais da mineralogia como a difração de raios-X, a sua existência pode afetar propriedades de interesse industrial, tais como as superficiais, de adsorção, de troca iônica, de pigmentação e outras propriedades físico-químicas, sendo na maioria dos casos, prejudicial para a valorização industrial das argilas.

A utilização de técnicas espectroscópicas, que possuem grande sensibilidade e que podem analisar tanto a estrutura do sólido quanto a natureza química de seus constituintes, permite a caracterização de vários tipos de impurezas presentes em diversas argilas.

O presente trabalho apresenta as potencialidades de duas dessas técnicas, a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e a espectroscopia óptica em reflectância difusa (ERD), que foram empregadas para a obtenção de informações a respeito de impurezas de Fe e Ti presentes em caulins do rio Jari.

ABSTRACT

The industrial fields that make use of kaolin as raw material have undergone an intense technological development in the last few years. As a consequence, the need of a better characterization of these clay materials has been increased. One of the main problem concerning the kaolinite valorization, is associated with the presence of the transition metal impurities, being the most important Fe and Ti. The characterization techniques presented here are rather useful for the identification of the metal position in the kaolinite crystalline structure or in associated phases, externally to the clay particle.

The localization and the nature of the Ti and Fe bearing phases is fundamental for the development of adequate removal technics. As an example of the information that can be obtained, the results of the analysis of kaolinite from Jari region are presented.

Key words: kaolin, Jari, Fe, RPE, diffuse reflectance

DESCRIÇÃO E POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS

Neste trabalho, devido ao pequeno espaço disponível, não serão dados detalhes a respeito da teoria das RPE e ERD. Os interessados nesses detalhes poderão obtê-los nas referências (1,2).

Em todos os métodos espectroscópicos existentes, o que se analisa é a resposta de um sistema (no caso, o sólido analisado) a uma excitação externa produzida por uma radiação eletromagnética. Na ERD, a radiação utilizada pode ter comprimento de onda variável, indo desde o infravermelho até o ultra-violeta, passando pela região do visível. Nesse método, a radiação incide sobre amostras de sólidos particulados não compactados, interage com o sólido, e a radiação emergente de forma difusa é analisada. A natureza dessa radiação dá informações a respeito do sólido sobre o qual a luz incidiu, fornecendo dados sobre a sua composição química e a natureza das fases que o compõem. Em princípio, todos os metais de transição são sensíveis à essa técnica, podendo ser não só identificada a sua presença como também a natureza da fase que os contém. A técnica permite:

- identificar, através de sinais intensos e característicos na região do visível, fases cristalinas e não cristalinas contendo ferro, tais como goetita, hematita, lepidocrocita e ferrihidrita, sendo assim um instrumento interessante para verificar a existência de tais fases associadas às caulinitas nos caulins naturais (4). A Figura 1 apresenta espectros obtidos a partir de

diferentes óxidos e oxi-hidróxidos de Fe, onde estão assinaladas as bandas características das diversas fases;

- identificar, através da posição de uma transição intensa na região do ultravioleta, fases cristalinas e não cristalinas contendo titânio, tais como anatásio, rutilo e géis de titânio (5).

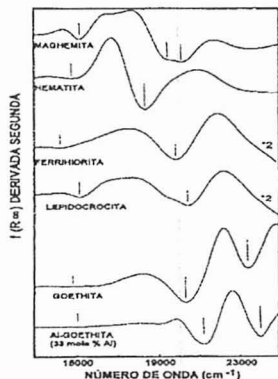


Figura 1. Espectros obtidos para óxidos e oxi-hidróxidos de ferro de referência na região do visível, diluídos em carbonatos. As bandas de absorção estão indicadas pelas linhas verticais (modificada de (4)).

Informações a respeito de fases associadas contendo Fe e Ti são muito importantes, pois sua presença leva a uma diminuição da alvura dos caulins. No caso do caulim do Jari, que tem como principal aplicação a indústria do papel, a existência de tais fases leva a uma diminuição de seu valor comercial. O método, apesar de eminentemente qualitativo, é bastante interessante, uma vez que é não destrutivo e é capaz de identificar a presença de fases contendo Fe ou Ti em quantidades tão pequenas que seriam indetectáveis por outros métodos, como a difração de raios-X ou a espectroscopia Mössbauer (1,2).

Apesar de ser bastante útil para a identificação de fases associadas, a ERD não é muito apropriada para o estudo do ferro estrutural na caulinita. Para essa finalidade, a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica muito mais interessante.

A RPE permite o estudo de espécies que possuam elétrons não emparelhados ou centros paramagnéticos (radicais livres, íons de transição, defeitos eletrônicos), em especial elementos de metais de transição. Na RPE as amostras são submetidas a um campo magnético. Emprega-se como fonte de excitação dos elétrons radiações na faixa de frequências das microondas. A energia dessas radiações é absorvida pelos centros paramagnéticos (elétrons desemparelhados) através de um fenômeno de ressonância magnética, que ocorre quando a diferença de energia de dois sub-níveis eletrônicos é igual à energia de excitação. Normalmente, mantém-se a fonte de microondas em uma frequência fixa, e varia-se o campo magnético ao qual o material é submetido.

A RPE é uma técnica bastante sensível e pode detectar concentrações de espécies paramagnéticas na ordem do ppb, adsorvidas na superfície das partículas de argilominerais, intercaladas ou fazendo parte da sua estrutura cristalina (1-3), além de ser uma técnica não destrutiva, que utiliza apenas uma pequena quantidade de material.

O espectro RPE de uma caulinita pode variar bastante, dependendo da origem da argila e do tipo de impurezas que ela possua, como pode ser visto na Figura 2.

A literatura (1,3) mostra a existência de dois tipos de sinais RPE, presentes em todas as argilas caulínicas naturais, que podem ser atribuídos a diferentes posições ocupadas pelo Fe^{3+} em substituição isomórfica na caulinita (região de $g = 4$, sinais (1), Fig. 2) :

- o primeiro tipo é indicado por um sinal anisotrópico característico da presença de Fe numa posição distorcida axialmente (no sentido do eixo c), designado por Fe_H , que corresponderia a íons Fe^{3+} substituindo Al^{3+} em posições octaédricas na folha octaédrica da caulinita, em domínios onde a cristalinidade é boa e apresenta poucos defeitos de empilhamento (3,6) ;
- o segundo tipo mostra um sinal único, isotrópico, designado por Fe_I , que provavelmente corresponde a Fe^{3+} substituindo Al^{3+} em zonas desordenadas de cristais de caulinita. A real natureza da posição que geraria este sinal ainda não é perfeitamente conhecida (3,6).

Da mesma forma que os sinais indicativos de Fe^{3+} estrutural, sinais indicativos de centros de defeitos paramagnéticos estão presentes em todas as caulinitas naturais. Esses sinais são observados na região do espectro correspondendo a altos valores de campo magnético (região de $g = 2$), e são resultantes da superposição das ressonâncias de dois grupos de centros de defeitos diferentes. Sua intensidade pode ser indicativa da cristalinidade (1,3).

Os óxidos de Fe externos às partículas de caulinita originam um sinal bastante largo, exemplificado pela banda indicada por (4) (Fig. 2). Como esse sinal acaba por se sobrepor aos sinais mais importantes descritos anteriormente, é interessante eliminar esses óxidos externos por meio de um tratamento químico (7) antes da realização das análises por RPE. Caso o sinal dos óxidos persista mesmo após o tratamento químico, a primeira interpretação é que o mesmo não foi eficiente, e deve ser repetido. Caso esse sinal permaneça mesmo após algumas repetições do tratamento, isso indicaria que os óxidos responsáveis por esse sinal poderiam estar oclusos entre empilhamentos dos cristais de caulinita, não estando portanto acessíveis ao ataque químico (3,4).

Outras impurezas podem ser detectadas por RPE, como por exemplo Mn e V (Fig. 2). Compostos de Ti não foram identificados por RPE.

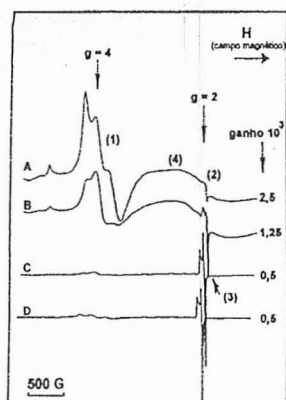


Figura 2. Espectros RPE em banda X (frequência 9 GHz) à temperatura ambiente (registro após tratamentos de deferrificação) de caulinitas típicas: A caulinita do solo (Goyoum, Camaroun); B caulinita do solo de nódulos ferruginosos (Goyoum, Camaroun); C caulinita sedimentar (Georgia, U.S.A.); D caulinita hidrotermal (St. Austell, Southwest England). Variações na forma e na intensidade são função da presença do (1) Fe substituído (sinal do Fe nas posições de Fe_i e Fe_{II}); (2) centros de defeitos cristalinos; (3) íons de vanádio; (4) óxidos de ferro superparamagnéticos resistentes aos tratamentos de deferrificação (modificada da ref. (3)).

EXEMPLO DE APLICAÇÃO : CAULINS DO JARI

As amostras de caulins do Jari foram estudadas através de ERD e RPE, visando obter informações a respeito do Fe e do Ti presentes nesses materiais. Foram analisadas vinte e cinco amostras, da mina localizada no Morro do Felipe, coletadas ao longo de um perfil de aproximadamente 60m de espessura.

Foram estudadas por ERD tanto amostras sem tratamento químico quanto tratadas quimicamente para a eliminação de compostos de Fe externos às partículas de caulinita (7). A análise das amostras não tratadas permitiu a sua classificação em dois grupos, o primeiro compreendendo amostras tomadas até aproximadamente 20m de profundidade correspondendo à argila de cobertura Belterra e o segundo as amostras coletadas entre 20 e 60m de profundidade. As argilas utilizadas industrialmente encontram-se no segundo grupo. Os espectros característicos de três argilas cauliniticas estudadas são apresentados na Figura 3, os quais correspondem a uma amostra do primeiro grupo (JA 11), uma amostra da zona de transição entre os dois grupos (JA 19) e outra do segundo grupo (utilizada industrialmente; JA 23), antes e depois de tratamento químico. A presença de goetita foi observada em todas as amostras, sendo que nas do primeiro grupo sua concentração é muito maior. A hematita foi observada em todas as amostras do primeiro grupo, sendo que apenas em algumas do segundo grupo pôde ser identificada. É interessante ressaltar que as análises por difração de raios-X não permitiram identificar essas fases com exceção de poucas amostras com teores de Fe extremamente elevados. Nenhum outro composto de Fe foi identificado por ERD.

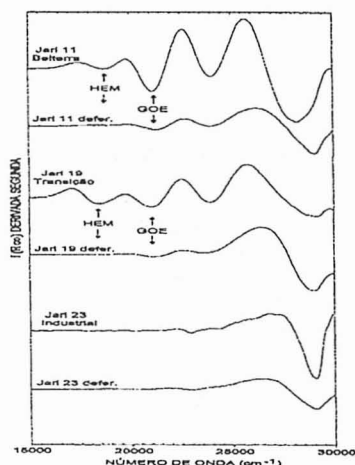


Figura 3. Espectros de ERD de três argilas cauliniticas típicas do Jari antes e após tratamento químico de deferrificação. O fundo de escala da intensidade das curvas dos caulins de transição e industrial são iguais à metade do correspondente a amostra da argila Belterra.

Após o tratamento de "deferrificação", uma banda na região característica da goetita ainda pode ser observada, com uma perda considerável de intensidade, apenas nos espectros das amostras do primeiro grupo. A permanência dessa banda mesmo depois do tratamento químico poderia ser devido à:

- presença de goetita "aprisionada" no interior de empilhamentos de partículas de caulinita, que não pode ser confirmada por ERD nem por RPE (essa hipótese poderia eventualmente ser verificada por microscopia eletrônica);
- presença nessas argilas não só de goetita mas também de anatásio contendo ferro em substituição isomórfica, que não seria dissolvido no tratamento químico de deferrificação. Esse composto foi observado em uma amostra do primeiro grupo utilizando-se o procedimento descrito por Delineau (8).

A banda característica da hematita desaparece nas amostras do segundo grupo depois do tratamento químico, permanecendo apenas em algumas amostras do primeiro grupo, com pequena intensidade. O quase total desaparecimento da hematita após o tratamento químico indica que essa fase provavelmente está "revestindo" as partículas de caulinita, sendo portanto, mais facilmente eliminada que a goetita.

O espectrômetro óptico utilizado neste trabalho, por problemas técnicos, não permitiu uma observação adequada da região do ultra-violeta, onde se localizam as transições originadas pelas fases contendo Ti e pelo Fe estrutural. Ainda assim, foi possível observar a presença de anatásio na maioria das amostras analisadas. Depois do tratamento químico para eliminação do Fe as transições originadas pelas fases contendo titânio continuaram a ser observadas. Nenhum tratamento químico específico visando a dissolução de fases contendo titânio, que poderia colocar em evidência a presença de

cristalitos "encapsulados" em empilhamentos de cristais de caulinita, foi realizado.

Curvas de RPE típicas das amostras analisadas neste trabalho são apresentadas na Figura 4. Todos os ensaios foram feitos na chamada "banda X" (frequência de 9 GHz), com as amostras resfriadas a temperaturas em torno de 120 K. Somente foram analisadas amostras submetidas ao tratamento de deferrificação. Os dois tipos de sinais relativos ao Fe estrutural foram observados em todas as amostras analisadas. Qualitativamente os resultados obtidos mostram que, o sinal relativo ao Fe, diminui com o aumento da profundidade da amostra no perfil, sendo que esse sinal é predominante nas amostras que foram agrupadas no chamado "primeiro grupo" com relação aos resultados de ERD. A evolução do sinal Fe_{II} se dá de maneira complementar predominando nas amostras do "segundo grupo". Essas informações indicam que caulinitas com melhor cristalinidade são encontradas preferencialmente em regiões mais profundas do perfil que foi analisado. Uma evolução semelhante foi observada no estudo de um perfil laterítico da região de Manaus (6).

A partir dos resultados experimentais podem ser feitas simulações visando o estabelecimento das quantidades relativas das duas espécies de ferro em substituição nas caulinitas do Jari que foram estudadas. Tais simulações deverão ser feitas em continuidade ao presente trabalho.

Nas curvas RPE de todas as amostras foram observados sinais relativos a defeitos de radiação (Fig. 4, campo da ordem de 3400G). Esses sinais mostram um aumento de intensidade evidente com o aumento da profundidade de coleta das amostras, indicando também um aumento de cristalinidade com a profundidade (1).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As informações obtidas por ERD e RPE a partir de amostras de caulins naturais podem ser de grande utilidade, tanto para os estudos acadêmicos sobre a gênese dos depósitos, quanto para utilização desses materiais na indústria. Por exemplo, a informação de que o ferro estrutural ocupa dois tipos de posições diferentes e que a relação da ocupação dessas posições se altera com a profundidade poderia indicar a existência de duas gerações diferentes de caulinitas no mesmo depósito sugerindo processos diversos de formação dessas argilas. Do ponto de vista industrial, é extremamente importante ter à disposição ferramentas sensíveis, de resposta rápida, capazes de identificar a localização das impurezas de Fe ou Ti que devem ser eliminadas. Se essas fases são externas as partículas de caulinita é possível sua eliminação por tratamentos químicos. Se ocorrem em substituição isomórfica sua eliminação é praticamente impossível sem a destruição da caulinita.

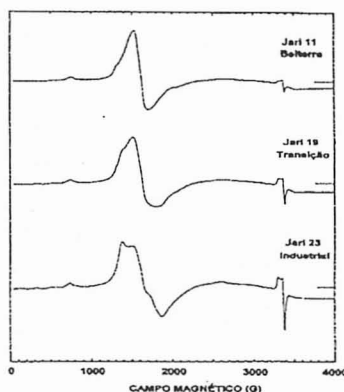


Figura 4. Espectros RPE para três argilas cauliniticas típicas do Jari.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao ORSTOM (Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération) e à CADAM.

REFERÊNCIAS

- (1) WILSON, M.J. (ed.) - Clay Mineralogy : Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman & Hall. Londres. 1994.
- (2) STUCKI, J.W.; BANWART, W.L. (eds) - Advanced Chemical Methods for Soils and Clay Minerals Research. D.Reidel Publishing. Dordrecht. 1980.
- (3) MULLER, J.-P.; CALAS, G. - Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites, in Murray, H.H.; Bundy, W.M.; Harvey, C.C. (eds) - Kaolin Genesis and Utilization. The Clay Minerals Society. USA. 1993. pp. 265-289.
- (4) MALENGREAU, N.; MULLER, J.-P.; CALAS, G. - Fe-speciation in kaolins : a diffuse reflectance study. Clays and Clay Minerals 42 (2), 137-147 (1994).
- (5) MALENGREAU, N.; MULLER, J.-P.; CALAS, G. - Spectroscopic approach for investigating the status and mobility of Ti in kaolinitic materials. Clays and Clay Minerals 43 (5), 615-621 (1995).
- (6) BALAN, E. - Cristallochimie du Fer dans les Kaolinites. DEA de Géochimie Fondamentale et Appliquée. Université Paris VII et IPGP. Paris. 1995.
- (7) MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. - Iron oxide removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. Proc. 7th Natl. Conf. Clays Clay Miner., 317-327 (1960).
- (8) DELINEAU, T. - Les Argiles Kaoliniques du Bassin de Charentes (France) : Analyses Typologique, Cristallo-Chimique, Spéciation du Fer et Applications. Tese de Doutorado. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy. 1994.