

ESTUDO DE BENEFICIAMENTO DO REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO DO SERIDÓ

Fernanda. A. N. G. Silva^{1,2}, Luiz Carlos Bertolino², Adão Benvindo da Luz²

RESUMO

No presente trabalho, o rejeito de caulim da região do Seridó foi beneficiado por meio de ensaios físico-químico. Para tanto, foram realizados estudos de separação magnética a úmido de alta intensidade e alvejamento químico com a fração granulométrica $-37\mu\text{m}$. A amostra de caulim beneficiada foi caracterizada pelas técnicas de difratometria de raios X e medidas do índice de alvura (%ISO). De acordo com os resultados de alvura de 77,88% obtidos para o produto beneficiado, este caulim poderá ser utilizado para indústria de tinta, plástico, papel como carga.

Palavras-chave: Caulim, beneficiamento de caulim, caracterização mineralógica.

ABSTRACT

Kaolin tailing from the Seridó region was processed through physico-chemical testwork. In this context, the $-37\mu\text{m}$ fraction was submitted to wet high intensity magnetic separation and chemical bleaching. The processed kaolin sample was characterized by using X-ray diffraction and ISO brightness determination. It was obtained a 77.88 % ISO brightness product, and so this kaolin product can be used in the paint, plastic and paper fuller industry.

Key-words: Kaolin, kaolin beneficiation, kaolin characterization.

1. INTRODUÇÃO

Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito. A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Na região Junco-Ecuador (RN/PB) ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinitizados estão inseridos no Grupo Seridó de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura (Silva e Dantas, 1997).

Quando comparados com os caulins do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina, sendo a caulinita o seu principal constituinte mineralógico. Os cristais de caulinita são de perfil hexagonal e bem cristalizado, não apresentando haloisita tubular (Wilson *et al.*, 1998).

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: fnogueira@cetem.gov.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Inorgânica/ Instituto de Química
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bloco A. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ. CEP 21.941-909.

Os depósitos de caulins da província Borborema-Seridó são lavrados há bastante tempo, porém de maneira rudimentar e predatória, sem um estudo prévio das jazidas e das condições geológicas de formação dos depósitos. A ausência de conhecimento sobre a geologia dos depósitos da região e a aplicação dessas tecnologias rudimentares de lavra e beneficiamento, acarretam significativas perdas do minério.

O uso mais importante do caulim é na indústria de papel. Estima-se que das 25 milhões de toneladas de caulim beneficiado, cerca de 10 milhões sejam utilizados nessa indústria (Murray e Kobel, 2005). O caulim é utilizado como cobertura e carga, sendo como cobertura o seu uso mais importante. Neste caso, o caulim deve apresentar uma combinação adequada de alvura e de opacidade.

O caulim como cobertura confere ao papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta. As principais características de um caulim para cobertura estão ilustradas na Tabela 1. A Tabela 2 contém informações referentes às faixas granulométricas e os índices de alvura de três caulins comercialmente utilizados como cobertura na indústria de papel.

Tabela 1 – Características dos caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Ciullo, 2004).

Características	Descrições
Faixa Granulométrica	70 - 90% < 2 μm
Viscosidade	até 1000 mPa.s a 70% de sólidos
Área superficial	6 – 22 m ² /g
Densidade	2,6
Índice de Refração	Próximo a 1,5
Alvura	80 – 90% ISO

Tabela 2 – Faixa granulométrica e alvura de três caulins utilizados como cobertura na indústria de papel (Murray e Kobel, 2005)

Identificação do caulim	Faixa granulométrica (< 2 μm)	Alvura (ISO)
3	70 - 72	84,5 - 86,0
2	80 - 82	85,5 - 87,0
1	90 - 92	87,0 - 88,0

O caulim como carga é utilizado para reduzir a quantidade de polpa de celulose, bem como promover uma melhoria considerável na impermeabilidade e receptividade à tinta. Na Tabela 3 estão apresentadas as percentagens em peso de caulim a ser utilizado como carga na produção de diferentes tipos de papéis. A quantidade de caulim a ser adicionado como carga à massa fibrosa de celulose é limitada. No caso de papéis para revistas e jornais, o teor de caulim acima de certo valor promove uma diminuição da resistência mecânica do papel devido à interferência dos minerais com as ligações das fibras de celulose (Luz *et al.*, 2009).

Tabela 3 – Proporção de caulim utilizado como carga na indústria de papel (Kendal, 1995)

Tipo de papel	Proporção de caulim (% peso)
Para revistas e jornais	0 - 12
A partir de pasta mecânica	0 - 35
A partir de pasta química	15 - 30

2. EXPERIMENTAL

2.1 Caulim

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de blocos das etapas utilizadas na realização dos ensaios de beneficiamento e caracterização do rejeito de caulim.

2.2 Preparação da Amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra. De início, procedeu-se o quarteamento da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 1 kg. Na etapa seguinte, com amostra de 1 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 0,5 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa com 30% de sólidos, para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 74 μm foi secada, desagregada e quarteada em amostras de 100 g que foram utilizadas nos ensaios de separação magnética a úmido.

2.3 Separação Magnética a Úmido

O ensaio de separação magnética a úmido de alta intensidade foi realizado no equipamento Boxmag Rapid, a intensidade do campo foi de aproximadamente 1,4 Tesla. Com o objetivo de realizar uma separação magnética eficiente, uma polpa agitada com 20% de sólidos foi adicionada de forma lenta ao separador. Por se tratar de uma amostra de granulometria muito fina, utilizou-se lã de aço como matriz do separador.

2.4 Alveamento Químico

Os ensaios de alveamento químico foram realizados com uma polpa de 30% de sólidos, com agitação controlada (90 rpm), por um período de 4 h. O reagente utilizado foi o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), na concentração de 3 kg/t. O pH foi uma das variáveis do processo, assim, os ensaios foram realizados com valores de pH iguais a 3; 3,5; 4 e 4,5. Para o ajuste e o controle do pH da polpa foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 ml foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas e secadas em estufa a 100°C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos do alveamento.

As frações não magnéticas foram submetidas ao ensaio de alveamento químico. Para a realização deste ensaio foi preparada uma polpa com 30% de sólidos e a seguir colocada em um reator sob agitação. A essa polpa adicionou-se ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) com agitação

controlada a 90 rpm, por um período de 2 h. Cada ensaio foi realizado em meio ácido, pH 3. Para o ajuste e o controle do valor do pH da polpa foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 20 ml foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas e secadas em estufa a 100°C. Após a secagem foi determinada a alvura dos produtos de alveamento.

2.4.1 Medidas de pH

As medidas do pH da polpa foram realizadas num pH-metro da marca *Digimed*, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão com valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de vidro com referência Ag/AgCl, que possui um potencial conhecido e independente da solução.

2.5 Caracterização Mineralógica

Medidas de Alvura

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras, após secagem em estufa por aproximadamente 30 minutos, foram desagregadas em moinho analítico da marca *Tekmar* modelo A-10 da *Analytical Mill*, por 1 min. Preparou-se a pastilha, utilizando uma pressão de 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro *Color Touch 2*, modelo ISO, da marca *Technidyne*.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D5005, radiação $Co K\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$.

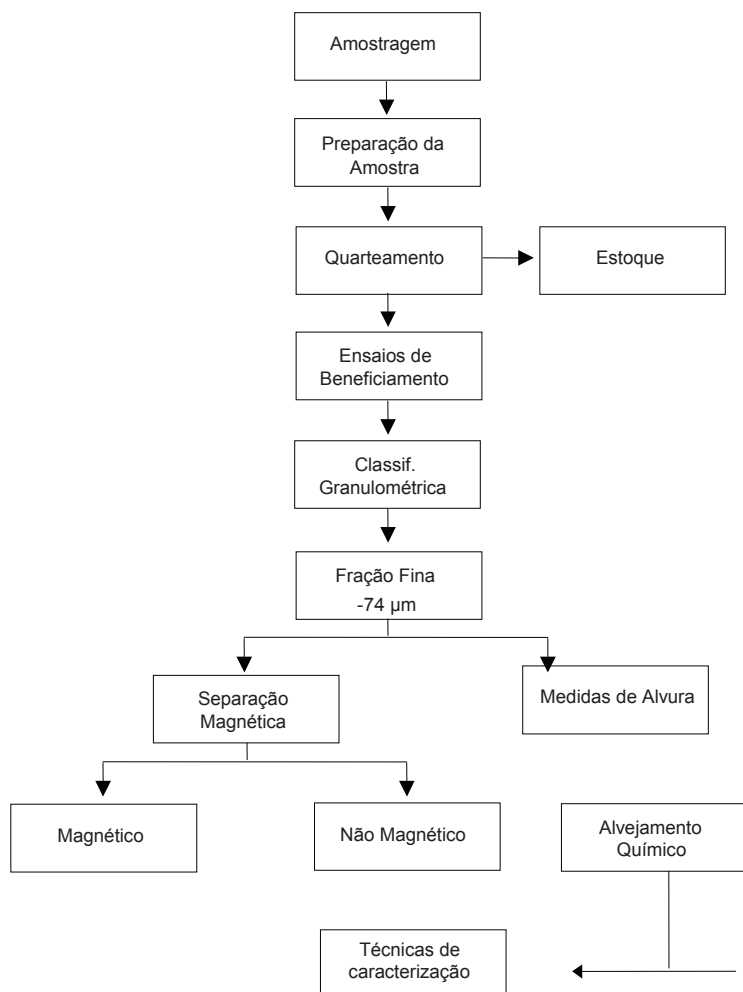


Figura 1 – Diagrama de blocos das etapas utilizadas nos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do rejeito de caulim da região Seridó.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados de análise granulométrica a úmido, a fração fina ($<74 \mu\text{m}$) contém 76% (peso) do caulim, já a fração grossa ($>74 \mu\text{m}$) contém 24% da amostra. Após a análise granulométrica a úmido, as amostras com granulometria inferior a $74 \mu\text{m}$ foram submetidas a ensaios de alvejamento (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados de alvura da fração $<74 \mu\text{m}$.

Fração	1	2	3
Alvura ISO (%)	73,05	73,07	72,92

O ensaio de separação magnética foi realizado com o objetivo de promover melhoria na alvura do caulim, por meio da remoção de impurezas mineralógicas magnéticas e ricas em ferro.

A Tabela 5 ilustra a eficiência da separação magnética por meio das medidas de alvura do caulim após este processo. O índice de alvura das frações não magnética aumentou de 2,11% , sinalizando a ocorrência de magnetita e hematita na fração < 37 μm .

Tabela 5 – Alvura do caulim após separação magnética (fração não magnética).

Fração não magnética	1	2	3
Alvura ISO (%)	75,37	75,29	74,71

Os ensaios de alveamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura do caulim. Esses ensaios, conduzidos com a fração não magnética da amostra, consistiram na lixiviação, em meio ácido, do óxido férrico em condições redutoras ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos ensaios, cujos valores da alvura foram obtidos com base em alíquotas retiradas a cada 15 min.

Tabela 6 – Alvura do caulim (fração não magnética), após ensaios de Alveamento Químico.

Alvura Inicial (ISO)	Tempo (min)	pH	Alvura Final (ISO %)
$\cong 75,12$	15	3,20	76,46
	30	2,90	76,75
	45	2,92	76,13
	60	3,02	77,23
	75	2,99	76,92
	90	3,05	76,36
	105	3,11	77,72
	120	3,03	77,88

A avaliação dos resultados da Tabela 6 confirma que, após 2 h de alveamento, com pH do meio, aproximadamente 3,0, promoveu um aumento significativo no índice de alvura do caulim, de 0,03 a 2,78% ISO. O tempo recomendado para o processo de alveamento químico, para estas amostras e nas condições apresentadas, situa-se próximo a 90 min.

A difratometria de raios X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. O difratograma da amostra de caulim < 74 μm alvejada encontra-se ilustrado na Figura 2. A análise do difratograma da fração <74 μm indica que o caulim dessa região é essencialmente caulínítico. No entanto, pode-se observar que essa amostra possui o pico da muscovita e quartzo.

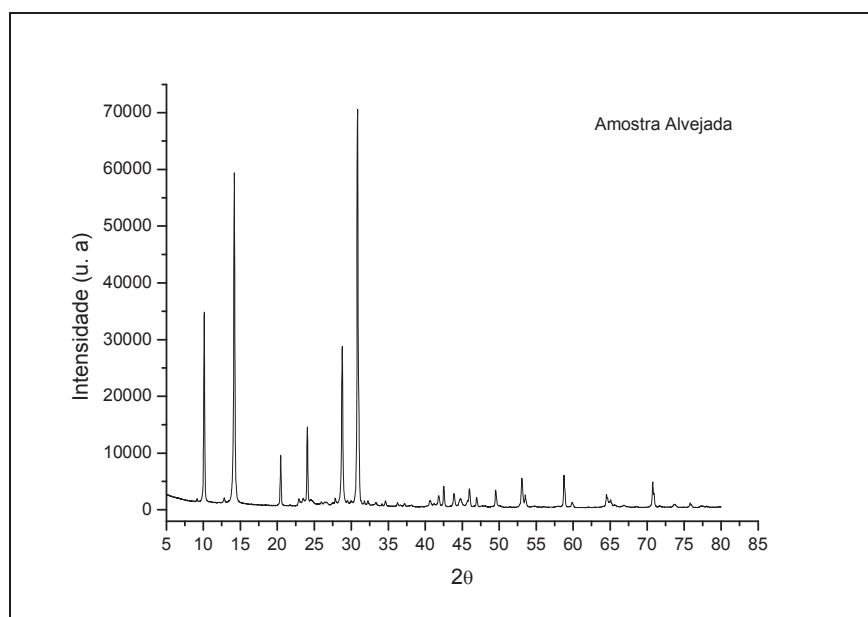


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra beneficiada. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

4. CONCLUSÕES

As técnicas de beneficiamento utilizadas para o desenvolvimento de um processo, visando ao aproveitamento do rejeito de caulim do Seridó, foram promissoras para prover um aumento significativo de sua alvura, de aproximadamente, 5,0 pontos percentuais.

De acordo com o comportamento da amostra, durante os ensaios de separação magnética, os minerais de ferro presentes (possivelmente magnetita) apresentaram susceptibilidade magnética, e os mesmos foram removidos, totalizando 16% p/p da fração -74 μm , o que promoveu um aumento de 2,11% ISO na alvura desse caulim.

O ensaio de alvejamento químico removeu os minerais remanescentes, portadores de ferro, principalmente a hematita, e elevou em, aproximadamente, 3% ISO a alvura da fração não magnética. Assim, as duas etapas de beneficiamento são complementares, proporcionando ao caulim uma alvura final de 77,72% ISO.

O produto de caulim obtido neste beneficiamento, considerado ainda preliminar, não apresentou alvura suficiente para ser usado como carga ou cobertura de papel, aplicação industrial mais nobre do caulim. No entanto, no segundo mercado consumidor de caulim, isto é, indústria de tinta, plástico, papel como carga, o valor de alvura exigido está entre 65 e 90% ISO. Assim, para estas aplicações o caulim encontra-se dentro das especificações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ciullo, P. A., 2004, Kaolin clay: functional optical additives. In: <www.pcimag.com/CDA/articleinformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,105008,00.html>
- Luz, A. B., Campos, A. R., Carvalho, E. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Caulim - Usos e Especificações. //: Rochas e Minerais Industriais. Luz A. B. e Lins F. F (eds), Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral, 2 ed., cap. 12, p. 255-294, 2009.
- Middea, A., 2004, Inovação Tecnológica do Uso de Minerais na Agricultura. Caracterização de Amostra de Zeólita Natural, In: Relatório de Atividade Individual, RHAÉ, Centro de Tecnologia Mineral.
- Murray, H. H., Kobel, J. E., 2005, "Engineered clay products for the paper industry", Applied Clay Science, v. 28, pp. 199-206.
- Silva, F. A. N. G., Luz, A. B., Sampaio, J. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B., Duttine, M., Silva, F. T., Technological Characterization of Kaolin: Study of the case Borborema-Seridó Region (Brazil), Applied Clay Science, v. 44, p. 189-193, 2009.
- Silva, M. R. R., Dantas, J. R. A., 1997, "Província pegmatítica da Borborema-Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte". In: DNPM/CPRM (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil, 1 ed., v. 4b, Brasília, Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Wilson, I. R., Santos, H. S., Santos, P. S., 1998, "Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia", Cerâmica, v. 44, nº 287-288, pp. 118-129.

PARTE III - AGROMINERAIS

