

CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ

Fernanda. A. N. G. Silva^{1,2}, Livia S. Mello^{1,2}, João A. Sampaio¹, Adão B Luz¹ & Flávio S. Teixeira¹

RESUMO

Estudos de beneficiamento e caracterização tecnológica foram realizados com o caulim da região Borborema-Seridó. A fração do caulim abaixo 37 μm foi submetida a ensaios de separação magnética a úmido de alta intensidade e alvejamento químico e caracterizado pelas seguintes técnicas: picnometria, área superficial, distribuição de tamanho de partícula, medidas de alvura, análise química por absorção atômica e difração de raios X. De acordo com os resultados, é possível concluir, que este caulim é essencialmente caulínítico. A distribuição de tamanho de partículas mostrou que 50% das partículas estão abaixo de 2 μm e as medidas de densidade e área superficial encontradas foram 2,4 e aproximadamente 9 m^2/g , respectivamente. Após os ensaios de separação magnética a úmido de alta intensidade e alvejamento químico, o resultado de alvura encontrado para este produto foi 87,72% ISO com um teor de 0,16% de ferro remanescente na fração alvejada, indicando que este caulim pode ser utilizado na indústria de papel, tintas, cerâmicas entre outras.

Palavras-chave: Caulim Borborema-Seridó, Beneficiamento, Caracterização.

ABSTRACT

Studies of ore dressing and characterization were carried out on kaolin from Borborema-Seridó Region. The minus 37 μm kaolin fraction was submitted to wet high intensity magnetic separation and chemical bleaching and characterized with the use of following techniques: picnometry, surface area, particle size distribution, brightness, chemical analysis by atomic absorption, and X ray diffraction. In accordance to the results, it was possible to conclude that this kaolin is predominantly kaolinitic. The particle size distribution shows 50% below 2 μm , the density and surface area are 2.4 and 9 m^2/g , respectively. After magnetic separation followed by chemical bleaching, the kaolin reached a brightness index of 87.72% ISO with only 0.16% of iron content, indicating that it can be used mainly as filler and coating paper industry, paint and pottery, among other industries.

Key-words: Borborema-Seridó Kaolin, Ore Dressing, Characterization.

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 UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE). Av. Horácio de Macedo, 2030, Centro de
Tecnologia, Bloco F. Ilha da Cidade Universitária, CEP 21.941-972. Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

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).

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 de papel, 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. Já 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 (Luz et al., 2009).

As principais características de um o 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

Neste contexto, este trabalho tem por finalidade realizar estudos de caracterização e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó. Estes estudos visam ao maior conhecimento das jazidas de caulim da região, bem como seu comportamento físico e químico nas etapas de beneficiamento, para que se possa obter um produto com propriedades e/ou características que atendam às especificações de diferentes segmentos industriais, principalmente a indústria de papel.

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

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostra de Caulim

A caulinita da formação Equador e dos micaxistos do Seridó é oriunda da alteração de feldspatos potássicos dos pegmatitos. Nestes, o caulim apresenta-se encaixado em mica do tipo muscovita e quartzitos.

A Figura 1 ilustra o diagrama de blocos das etapas utilizadas na realização dos ensaios de beneficiamento e caracterização do caulim da região de Borborema-Seridó.

2.2. Preparação da Amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra. De início, procedeu-se o quartejamento da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 20 kg. Na etapa seguinte, com amostra de 20 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 1,0 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa de 30% de sólidos, para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 37 μm foi secada, desagregada e quarteada em amostras de 200 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: 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.

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 Física, Química e Mineralógica

2.5.1. Determinação da Densidade

A determinação da densidade da amostra de caulim foi feita por meio de picnometria. O método consiste na determinação da densidade de materiais sólidos, mediante a medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando água ou outro líquido. No caso do caulim foi utilizada a água. No presente caso, utilizou-se um picnômetro com volume de 100 mL. Recomenda-se a utilização de amostra com granulometria abaixo de 150 μm , para determinação da densidade de sólidos por esse método.

2.5.2. Determinação da Área Superficial

As determinações foram realizadas em um equipamento ASAP 2000 da *Micromeritics Instruments Corporation*. Como adsorvente foi utilizado nitrogênio ultrapuro. As amostras foram tratadas para remoção de umidade e de materiais voláteis em um sistema a vácuo, à temperatura de 25°C.

2.5.3. Medida de Tamanho de Partícula

A análise de tamanho de partícula foi realizada em equipamento Sedigraph 5100, com o Software da Micromeritic V1.02. A distribuição granulométrica das partículas utilizando a técnica do equipamento Malvern foi obtida com auxílio de um analisador de partícula tipo Mastersize 2000 Malvern.

2.5.4. Medidas de Alvura

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras, após secagem, foram acondicionadas em estufa por aproximadamente 30 minutos e, em seguida, 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 aproximadamente 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro Color Touch 2, modelo ISO, da marca Technidyne.

2.5.5. Análise Química por Absorção Atômica

A análise química foi feita por absorção atômica, no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e com ar/acetileno.

2.5.6. Difração de raios X (DRX)

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

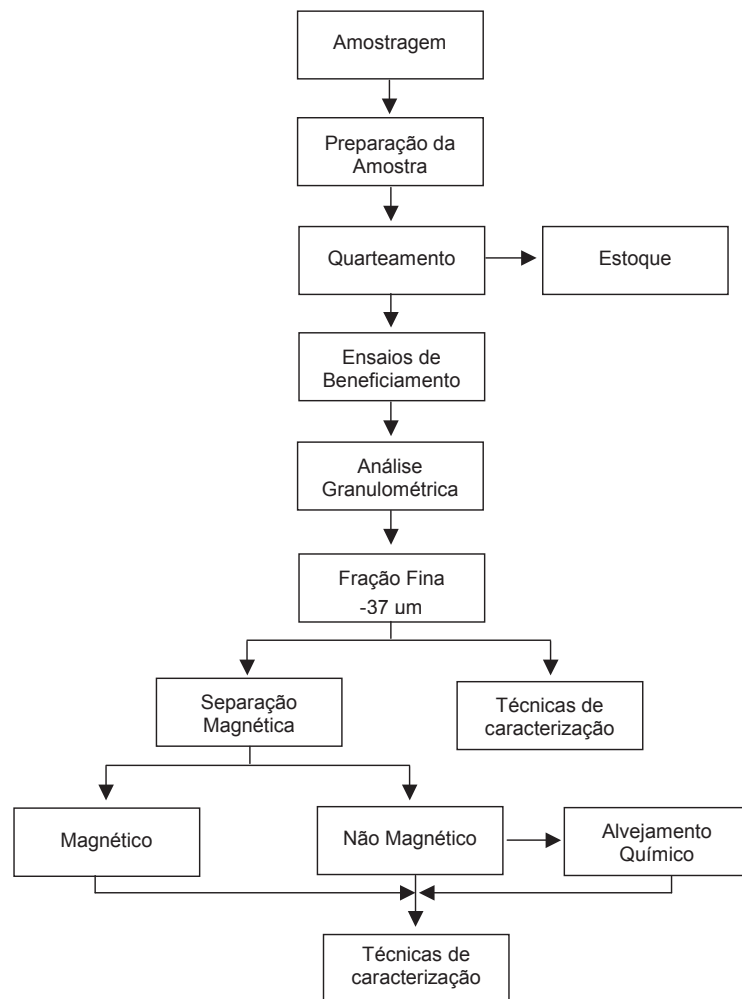


Figura 1 – Diagrama de blocos das etapas utilizadas nos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do caulim da Região Borborema-Seridó.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do ensaio de análise granulométrica a úmido do caulim da Região de Borborema-Seridó está ilustrado na Tabela 3. Observa-se que a fração abaixo de 37 µm corresponde a 47% em massa da alimentação e constitui a fração caulim. A densidade da amostra foi determinada pelo método de picnometria e o valor encontrado foi 2,4.

Tabela 3 – Distribuições granulométricas resultantes do ensaio de análise granulométrica a úmido.

Fração (mm)	(% peso)	
	Retida	Passante
3,350	8,55	91,45
2,623	5,19	86,26
1,700	5,20	81,07
1,170	4,52	76,55
0,830	5,25	71,30
0,589	5,63	65,67
0,420	3,92	61,75
0,290	3,74	58,01
0,210	2,54	55,47
0,150	2,05	53,42
0,100	1,49	51,93
0,074	1,25	50,69
0,053	1,99	48,70
0,045	0,28	48,42
0,037	1,08	47,34
-0,037	47,35	0,00

A área superficial encontrada para a amostra de caulim $-37 \mu\text{m}$ foi $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor foi determinado segundo a Equação BET que se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (Middea, 2004). Um caulim utilizado para cobertura de papel deve possuir área superficial entre 6 e $22 \text{ m}^2/\text{g}$.

A análise de tamanho de partícula da fração $-37 \mu\text{m}$ foi realizada por meio dos equipamentos Sedigraph e Malvern.

A curva de distribuição granulométrica obtida pelo equipamento Sedigraph, ilustrada na Figura 2, indica que 87% das partículas possuem tamanho abaixo de $10 \mu\text{m}$, 73%, $5 \mu\text{m}$ e 48% estão abaixo de $2 \mu\text{m}$. O exame dos resultados obtidos com o equipamento Malvern, Figura 3, indica que 8% das partículas possuem tamanho próximo a $26 \mu\text{m}$, 50%, $6 \mu\text{m}$ e 90%, $2 \mu\text{m}$.

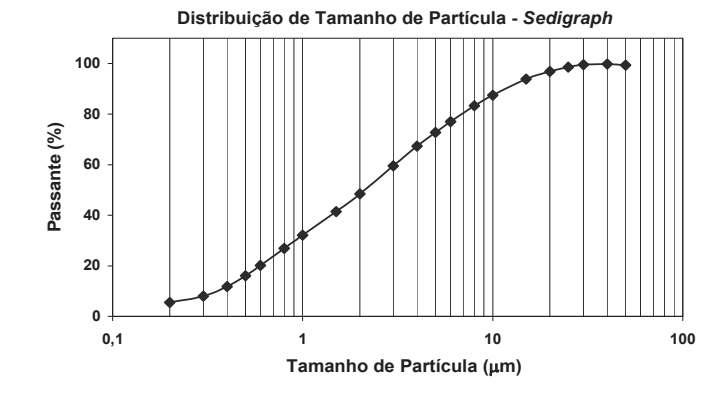


Figura 2 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração $-37 \mu\text{m}$, obtida pelo equipamento Sedigraph.

As técnicas dos equipamentos Sedigraph e Malvern diferem em resultados, uma vez que se baseiam em princípios físicos diferentes. O equipamento Sedigraph baseia-se na lei de Stokes que determina o tamanho de partícula por meio da sedimentação. O Malvern determina o volume das partículas por meio da difração da luz.

A indústria de papel utiliza os dados obtidos com a técnica de sedimentação e a indústria de tinta, aqueles obtidos com a difração da luz. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial, na indústria de tinta e papel é de $2 \mu\text{m}$.

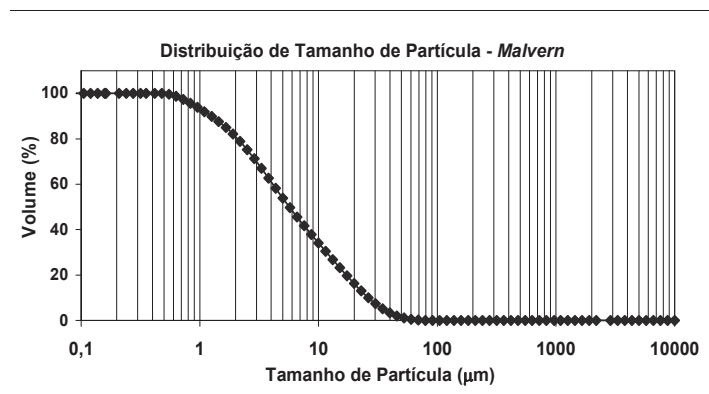


Figura 3 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração $-37 \mu\text{m}$ obtida pelo equipamento Malvern.

A difratometria de raios-X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. Os difratogramas das amostras de caulim $-37 \mu\text{m}$ e não magnética encontram-se ilustrados na Figura 4.

A análise dos difratogramas das frações $-37 \mu\text{m}$ e não magnética são semelhantes, evidenciando não haver variações na composição mineralógica, após a etapa de separação magnética. Estes difratogramas denotam que o caulim dessa região é essencialmente caulínico, uma vez que não possui picos de ilita e halloysita. No entanto, pode-se observar que a amostra $-37 \mu\text{m}$ possui o pico da muscovita em $10,24^\circ (2\theta)$, o mesmo não se verifica na fração não magnética. Este resultado

indica que na etapa de separação magnética, a muscovita foi removida e sugere a existência de ferro associado à muscovita, ou possivelmente, na sua estrutura cristalina

Análises químicas da amostra -37 μm e não magnética indicaram uma redução do teor de óxido de ferro da ordem de 15% na fração não magnética em relação à alimentação, como pode ser observado na Tabela 5.

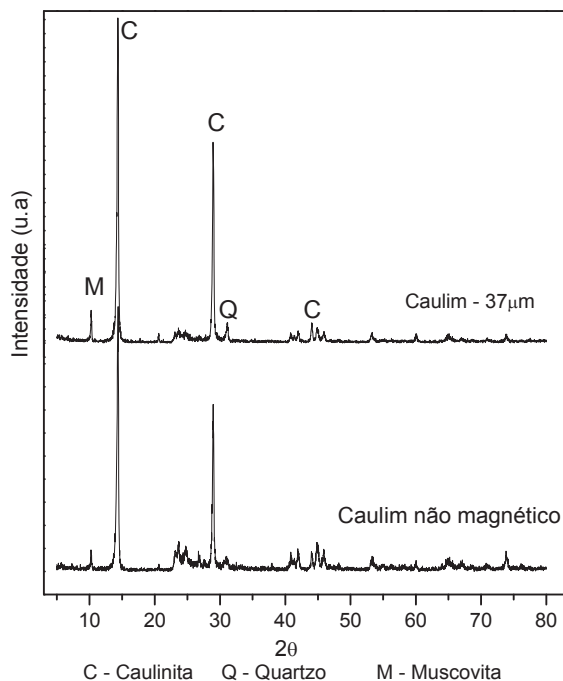


Figura 4 – Difratogramas ilustrativos das amostras de caulim -37 μm , e produtos da separação magnética.

Tabela 4 – Composição química da fração -37 μm da alimentação e da fração não magnética.

Óxidos	Caulim -37 μm Alimentação (%)	Caulim -37 μm Fração Não Magnética (%)
Fe_2O_3^*	0,26	0,22
SiO_2	51,60	45,9
Al_2O_3	36,32	39,2

(*) Teor de ferro convertido a Fe_2O_3

A fração não magnética foi, então, submetida aos ensaios de alveamento químico em meio ácido, na presença de um reagente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

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, consistiram na lixiviação ácida do óxido férrico em condições redutoras. A Tabela 5 e a Figura 5 ilustram os resultados desses ensaios, cujos valores da alvura foram obtidos com base em alíquotas retiradas a cada 30 min.

Tabela 5 – Resultados do alvejamento químico do caulim, isto é, produto não magnético.

Ensaio de Alvejamento Químico – Caulim não magnético, 4 kg/t de Na ₂ S ₂ O ₄ .							
pH 3		pH 3,5		pH 4		pH 4,5	
Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)	Tempo (h)	Alvura ISO (%)
0,5	87,49	0,5	87,36	0,5	87,01	0,5	87,16
1	87,48	1	87,31	1	87,09	1	87,30
1,5	87,67	1,5	87,38	1,5	87,11	1,5	87,35
2	87,64	2	87,44	2	87,05	2	87,40
2,5	87,67	2,5	87,50	2,5	87,04	2,5	87,41
3	87,65	3	87,46	3	86,97	3	87,42
3,5	87,74	3,5	87,45	3,5	87,08	3,5	87,48
4	87,78	4	87,25	4	87,18	4	87,44

A variação nos resultados de alvura nas diferentes condições de alvejamento químico pode ter sido proveniente de flutuações do pH da polpa. Por exemplo, uma queda do índice de alvura, com o aumento da concentração de ditionito de sódio, não seria esperada. No entanto, na faixa de pH e de Eh compatível com as condições de alvejamento e de equilíbrio, o enxofre elementar poderia precipitar-se da solução em função da superposição dos campos de estabilidade do S e do Fe²⁺, Silva et al. 2009, o que comprometeria a alvura do caulim.

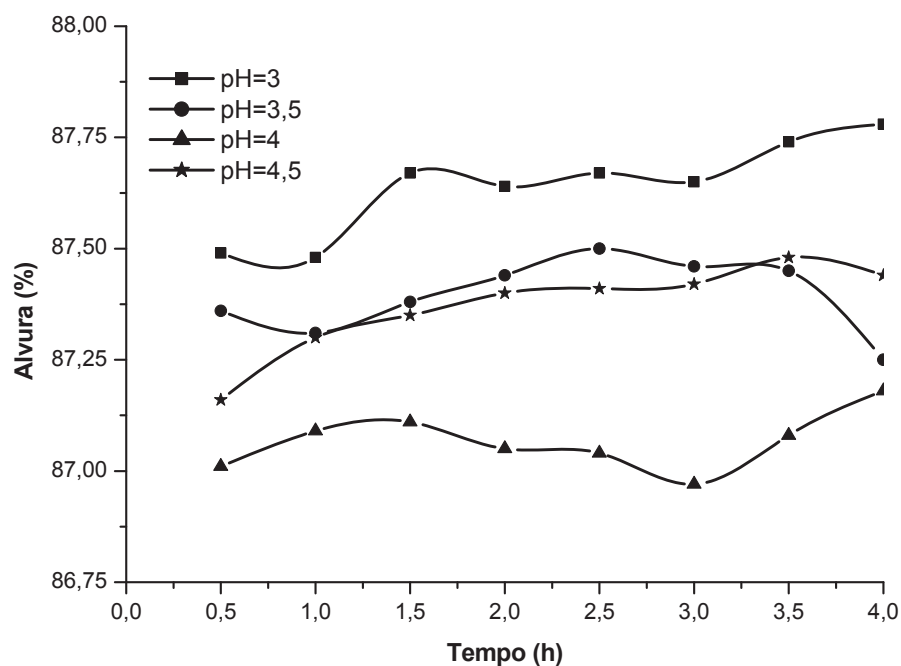


Figura 5 – Influência do tempo de condicionamento e do pH da polpa no índice de alvura do caulim.

A avaliação dos resultados da Tabela 5 confirma que, após 2 h de condicionamento na faixa de pH de 3,0 a 4,5, não se observou aumento significativo no índice de alvura do caulim. O tempo recomendado para o processo de alveamento químico situa-se próximo a 2 h.

4. CONCLUSÕES

O caulim da região Borborema-Seridó é de origem primária, essencialmente caulínítico, e encontra-se associado aos minerais quartzo, feldspato e muscovita. A fração abaixo de 37 μm , de densidade 2,4, corresponde a 47% em massa da alimentação. Suas principais impurezas são os óxidos de ferro, hematita e magnetita, e íons Fe^{2+} e Fe^{3+}

na estrutura cristalina da caulinita.

As operações de classificação granulométrica, separação magnética e de alveamento químico são necessárias ao beneficiamento do caulim. A separação magnética elevou o índice de alvura em 0,44 ponto percentual, pela remoção das espécies magnéticas, possivelmente, magnetita. Já o alveamento químico removeu os remanescentes minerais portadores de ferro, principalmente a hematita. Assim, as duas etapas de beneficiamento são complementares, proporcionando ao caulim uma alvura final de 87,72% ISO.

O controle do pH durante o alveamento químico é fundamental para garantir a remoção do ferro e inibir qualquer possibilidade de precipitação de enxofre elementar, a qual pode comprometer a alvura do caulim.

Os resultados de distribuição granulométrica, caracterização e alvura indicam que o caulim pode ser utilizado nas indústrias de papel (carga e cobertura), tinta, cerâmica, borracha, entre outras.

5. 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. In: 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.