

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DO CAULIM HALLOYSÍTICO DE UM PEGMATITO DO MUNICÍPIO DE PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO

MINERALOGICAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF HALLOYSITIC KAOLIN IN A PEGMATITE FROM PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO

Sarah Acatauassú Kalil

Aluna de Graduação da Geologia 9º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período como BIC: fevereiro de 2020 a junho de 2022

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Victor Matheus Joaquim Salgado Campos

Coorientador, Geólogo, D.Sc.
victorsalgadocampos@ufrj.br

RESUMO

Halloysita é um argilomineral de coloração clara, dioctaédrico, polimorfo da caulinita o qual compõe o caulim, uma rocha de coloração branca e granulometria fina. Sua utilização abrange o ramo agrícola e setores da nanotecnologia, além de promissoras aplicações na indústria farmacêutica. O objetivo do presente estudo consiste na caracterização mineralógica e tecnológica de caulim, intentando a identificação de halloysita. Nesse sentido, foram coletadas quatro amostras em pegmatito, no município de Paraíba do Sul, conduzidas a etapas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e etapa de elutriação. A halloysita foi identificada, indicando a possibilidade de depósitos promissores no estado do Rio de Janeiro, todavia são necessários estudos mais avançados para a separação entre a halloysita e caulinita.

Palavras-chave: halloysita, caulim, beneficiamento, Rio de Janeiro.

ABSTRACT

Halloysite is a clay mineral of light coloration, dioctahedral, polymorph of kaolinite which composes the kaolin, a rock of white color and fine granulometry. Its use covers the agricultural sector and nanotechnology sectors, as well as promising applications in the pharmaceutical industry. The aim of this study is the mineralogical and technological characterization of kaolin, in order to identify halloysite. In this sense, four pegmatite samples were collected in the city of Paraíba do Sul, to be conducted at stages of X-ray dilateme (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), X-ray fluorescence spectrometry (FRX) and elutriation stage. Halloysite was identified, indicating the possibility of promising deposits in the state of Rio de Janeiro, however more advanced studies are needed for separation between halloysite and kaolinite.

Keywords: halloysite, kaolinite, beneficiation, Rio de Janeiro.

1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha de granulometria fina e coloração branca composta principalmente por caulinita, além de minerais como quartzo, feldspatos e micas (PRASAD et al., 1991). A caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um silicato hidratado (1:1) composto essencialmente de alumínio e formado principalmente pelo hidrotermalismo.

A halloysita é inicialmente descrita por Berthier (1826) como um argilomineral dioctaédrico do tipo 1:1, politipo da caulinita. A distinção encontra-se no teor de água na composição e sua morfologia. Nesse sentido, a halloysita ocorre na natureza em duas formas: uma hidratada, a qual possui um espaçamento basal de 10Å e uma camada de moléculas de água entre suas camadas, bem como uma desidratada, com espaçamento interplanar de aproximadamente 7Å. Deste modo, o comitê internacional recomenda nomeá-las de halloysita-10Å ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e halloysita-7Å ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), respectivamente (Murray, 2007).

Ela é frequentemente identificada em seu formato tubular, mas também pode ser encontrada como placóide, esferoidal e prismática (JOUSSEIN et al., 2005), enquanto a caulinita é descrita por uma geometria pseudo-hexagonal em forma de placas (MURRAY, 2007). A aplicação deste mineral relaciona-se à sua morfologia tubular, a qual permite o seu emprego na área da nanotecnologia, além da inovadora utilização na indústria farmacêutica, na qual participa como carreadora de princípios ativos, bem como na área agrícola, uma vez que a halloysita pode ser benéfica como fixadora de potássio em solos (CHURCHMAN et al., 2016).

Estudos anteriores indicaram a possibilidade de depósitos de halloysita na Província Pegmatítica do Rio de Janeiro (PPRJ) (Salgado-Campos et al., 2020, 2021). Na área de Paraíba do Sul, o caulim halloysítico é encontrado em pegmatitos encaixados em gnaisses laminados. As rochas estão alteradas e caulinizadas, embora seja possível testemunhar a presença de grãos de quartzo, restos de feldspato potássico, ocasionais placas de muscovita, bem como biotitas. A presente pesquisa constitui-se no estudo de novos depósitos de halloysita, bem como nos métodos operacionais de separação entre o mineral e caulinita. Por conseguinte, há ainda a intenção de solucionar o desafio tecnológico internacional de separação de argilominerais através do experimento preliminar no método de elutriação, o qual em teoria busca alcançar uma amostra pura em halloysita.

2. OBJETIVOS

A pesquisa tem como objetivo principal expandir a identificação da presença do argilomineral halloysita no caulim associado aos pegmatitos da região de Paraíba do Sul, além de realizar seu beneficiamento e caracterização mineralógica, visando a concentração da halloysita para seu uso industrial.

3. METODOLOGIA

Quatro amostras de caulim denominadas PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS2D foram coletadas por amostragem do tipo canal horizontal (0,5 metros cada), retiradas de um ponto de antiga lavra de caulim no município de Paraíba do Sul (RJ). A amostra PS-2A é particularizada pela sua coloração rosada com manchas, enquanto as demais possuem a tonalidade mais próxima ao marrom claro.

No Laboratório de Argilas Aplicadas do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), as amostras foram pesadas e encaminhadas para a estufa a 60° C antes de serem processadas em britador de mandíbula (<2mm), homogeneizadas pelo método de pilhas cônicas e longitudinais, e quarteadas em alíquotas de 500 g. As amostras foram submetidas à classificação granulométrica a úmido em 20 µm, em que uma alíquota foi separada para mineralogia total (fração bruta).

Após a classificação, as amostras com granulometria inferior a 20 μm e dispersas em água, foram encaminhadas para o processo de separação magnética, realizado no equipamento do Boxmag Rapid, com intensidade de 14.000 Gauss, resultando na origem de duas frações: magnética e não magnética. Após o processo, indicado por Simões e Souza Santos (2017), todas amostras foram filtradas em filtro prensa (5bar) e posteriormente secas em estufa a 60°.

A caracterização mineralógica das amostras ocorreu por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), além da microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), realizada em todas as amostras. A etapa de difratometria de raios X foi realizada apenas para as amostras PS2A e PS2B, na qual o seu preparo consistiu no encaminhamento ao moinho de bolas para cominuição em tamanho menor que 106 μm , como também o moinho McCrone. A outra alíquota foi encaminhada para concentração da fração argila (< 2 μm), segundo a metodologia proposta por Moore e Reynolds Jr., 1989. Os dados dos difratogramas de raios X foram obtidos através do difratômetro Bruker D8 Advanced com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A interpretação dos difratogramas foi realizada através de comparação com padrões obtidos no banco de dados PDF4 com software Bruker Diffrac Plus. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em equipamento TM3030Plus Hitachi operado em 15 kV. As análises químicas foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) no laboratório do CETEM para identificar a composição química das amostras PS-2A e PS-2B.

No processo de concentração denominado elutriação, utilizado na área de beneficiamento de minérios, objetiva-se separar duas espécies de sólidos, a halloysita e caulinita. Nessa etapa, o fluido de escoamento arrasta as partículas de modo seletivo de acordo com as características das partículas sólidas, como densidade, tamanho e forma, além das características da água, fluido escolhido nesta abordagem. Desse modo, para um dado fluido de elutriação, pode ocorrer um dos possíveis cenários: A partícula mais leve é elutriada e sobe (overflow), enquanto a partícula mais densa é retida no equipamento e desce (underflow). No processo foi utilizado o classificador hidráulico gravitacional (CHG) construído pela empresa INBRAS (2016) e em seguida os resultados de cada amostra foram filtrados em filtro prensa e secas em estufa a 60°. Em seguida, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas visando avaliar a eficiência do processo de elutriação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas amostras analisadas, a caulinita e/ou halloysita foram identificadas pelos picos em 7 \AA e 3,57 \AA , quartzo, pelos picos principais em 3,34 \AA e 4,25 \AA . Vale mencionar ainda que, as frações PS-2A e PS-2B brutas apresentam um pico basal de mica em 10 \AA e a fração PS-2A bruta um pico de talco em 9,35 \AA , diferenciando dos demais difratogramas (Figura 1). Os difratogramas mostram que os picos característicos do quartzo são menores na fração <2 μm , indicando que o processo de beneficiamento foi eficiente na remoção das impurezas.

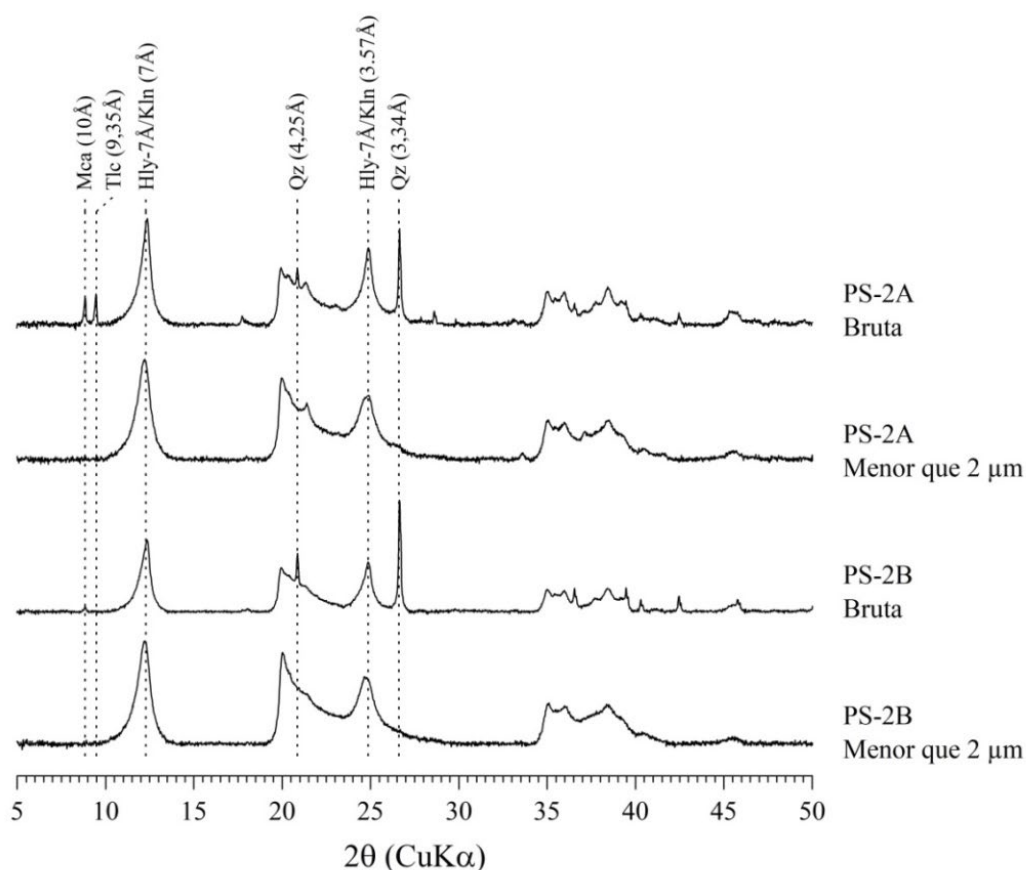


Figura 1: Difratogramas de raios X normalizados das amostras PS-2A e PS-2B, subdivididos em fração bruta e menos que 2 μm (eixo y em escala quadrática). Mca: mica; Tlc: talco; Kln: caulinita; Hly: halloysita; Qtz: quartzo.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) das amostras PS-2A e PS-2B foram realizadas com o intuito de identificar a halloysita, bem como obter a descrição textural do mineral. Os resultados indicam que as amostras analisadas são constituídas por caulinita e halloysita, a qual encontra-se com o hábito tabular. Além disso, as análises das amostras PS-2C e PS-2D foram realizadas com o intuito de obter um panorama comparativo oriundo do mesmo pegmatito, além de acrescentar os dados da fração abaixo de 20 μm magnética e não magnética (Figura 2). Em adição, as frações obtidas através do processo de elutriação (*overflow* e *underflow*) das frações brutas e abaixo de 20 μm das amostras PS-2A e PS-2B foram encaminhadas ao MEV com o objetivo de constatar a efetividade do método de separação de argilominerais (Figura 3).

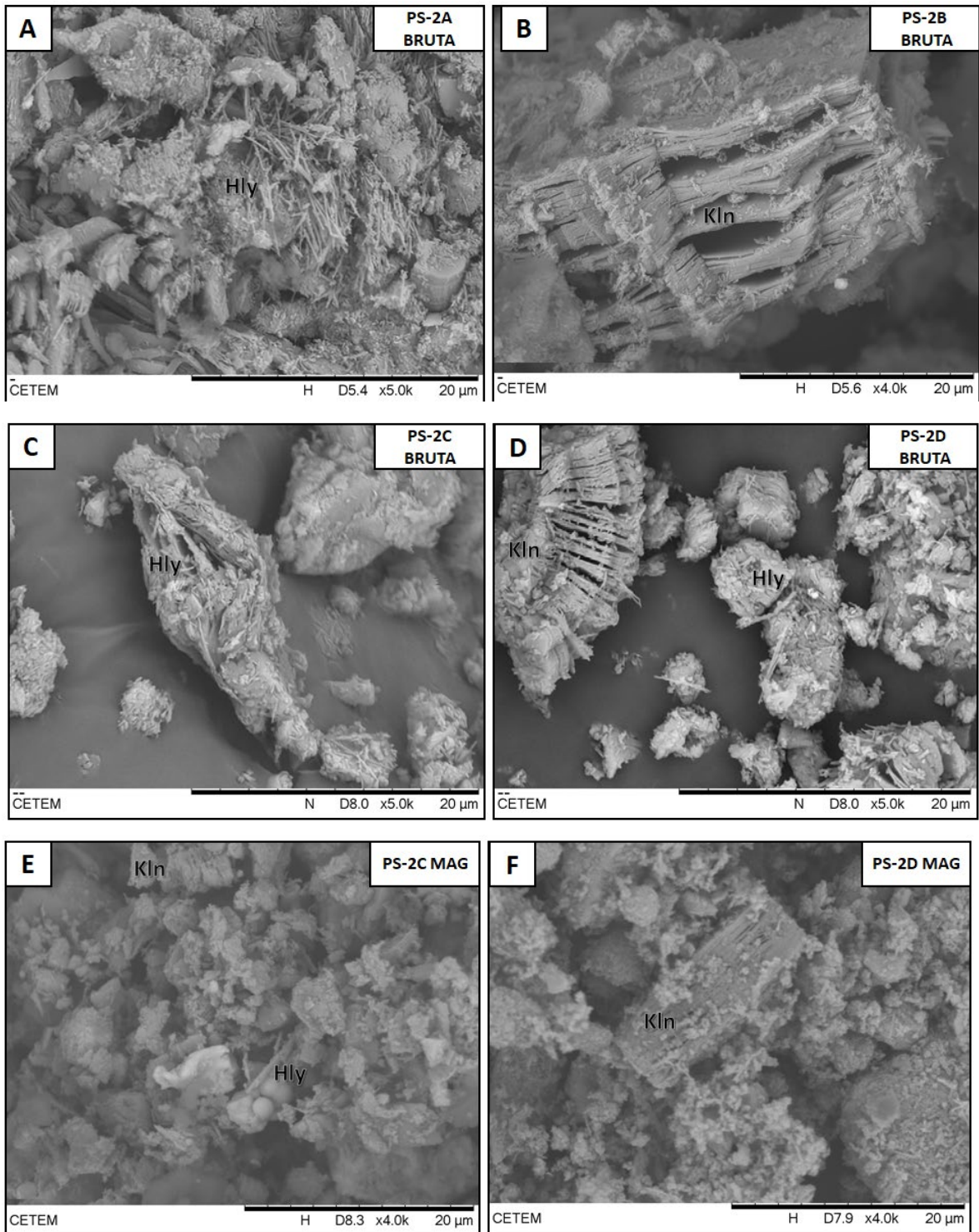


Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das frações de argila das amostras PS-2A, PS-2B e PS-2C. A) Halloysita na fração PS-2A bruta. B) Caulinita na fração PS-2B bruta. C) Halloysita na fração PS-2C bruta. D) Caulinita e halloysita na fração PS-2D bruta. E) Halloysita e caulinita na fração PS-2C menor que de 20 μm magnética. F) Caulinita na fração PS-2D menor que de 20 μm magnética.

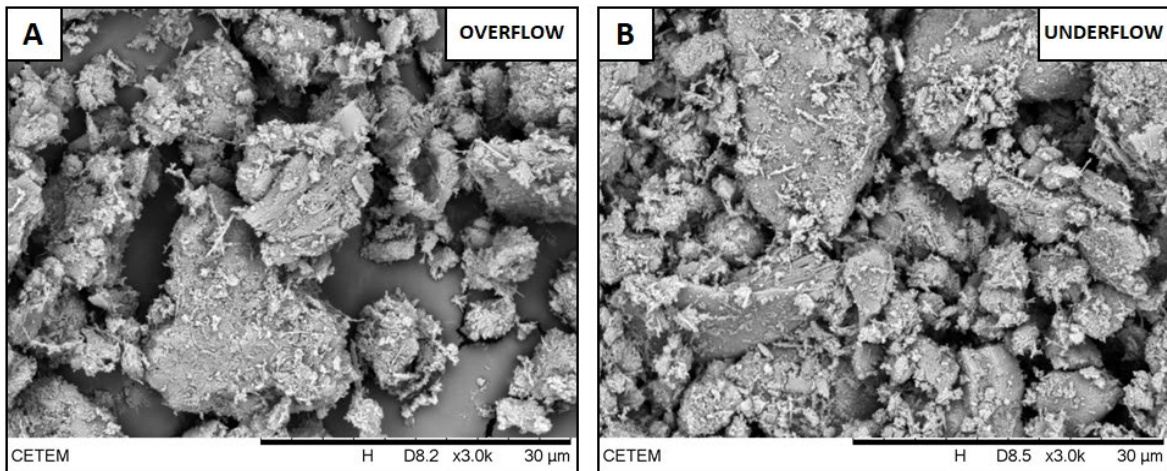


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra PS-2A após uso do elutriador, na fração menor 20 μm e com o aumento de 3000x. A) Presença de halloysita na amostra de overflow B) Presença de halloysita na amostra de underflow.

As análises FRX tiveram o objetivo principal de realizar a quantificação mineral e discernir a qualidade do material estudado. A tabela demonstra a análise química dos elementos maiores das amostras PS-2A e PS-2B, nas frações bruta e menor 2 μm. É possível destacar os elevados teores de Al₂O₃ e SiO₂, os quais podem ser justificados pela presença de caulinita, halloysita e micas nas amostras mencionadas, ao correlacionar com os dados obtidos das demais etapas da caracterização mineralógica (Tabela 1).

Tabela 1: Tabela de análises químicas.

Analitos	Concentração das amostras (%)			
	PS2A BRUTA	PS2A < 2μm	PS2B BRUTA	PS2B < 2μm
Na ₂ O	0,15	0,43	<0,1	0,2
MgO	0,29	nd	0,14	nd
Al ₂ O ₃	35,6	38,1	34,3	39,6
SiO ₂	46,3	43,2	50,4	43,9
P ₂ O ₅	<0,1	0,45	<0,1	0,37
SO ₃	0,13	0,24	<0,1	0,2
K ₂ O	0,23	<0,1	0,1	<0,1
CaO	<0,1	<0,1	0,11	<0,1
Ti ₂ O	0,18	0,15	0,18	<0,1
MnO	0,1	<0,1	nd	nd
Fe ₂ O ₃	3	2,4	1,1	0,77
ZnO	<0,1	<0,1	nd	nd
ZrO ₂	<0,1	nd	<0,1	nd
PbO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CuO	nd	<0,1	<0,1	nd
NiO	nd	<0,1	<0,1	<0,1
PPC	13,8	14,6	13,4	14,7

5. CONCLUSÕES

Os produtos adquiridos com as análises de difratogramas de raios X e microscopia eletrônica de varredura permitiram a identificação de halloysita-7Å em associação à caulinita, bem como seu hábito tubular.

As imagens obtidas no MEV das amostras PS-2A, após do uso do elutriador (overflow e underflow), apontaram que o desempenho do experimento preliminar do equipamento não

atestou a separação entre a halloysita e caulinita, indicando a necessidade de estudos sofisticados que envolvam as variações nas condições de uso do elutriador. Nesse sentido, objetiva-se o prosseguimento no ensaio mencionado, no intuito de mitigar a adversidade do processo, uma vez a diversidade da aplicação da halloysita segundo a morfologia analisada nesse projeto.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino e Victor Matheus Joaquim Salgado Campos, pelos ensinamentos adquiridos com o projeto. Ao Centro de Tecnologia Mineral, pela infraestrutura e aos funcionários do SCT e Usina Piloto pelo apoio durante a realização da pesquisa. Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTHIER P. Analyse de l'halloysite. *Annales de Chimie et de Physique*, v.32, p.332-335, 1826.

CHURCHMAN, G. J., PASBAKHSH, P. & HILLIER, S. The rise and rise of halloysite. *Clay Minerals*, v.51(3): p.303-308, 2016.

JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., THENG, B., RIGHI, D. & DELVAUX, B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, 40: 383-426, 2005.

MENEZES, S. O. Principais Pegmatitos do Estado do Rio de Janeiro. In: SCHOBENHAUS, C; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds.). Principais depósitos minerais do Brasil v.4b. DNPM/CPRM, 1997, p. 405-414.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 1 Ed. New York: Oxford university press, 1989.

MURRAY, H. H. – Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. *Developments in Clay Science 2*, 2007. 179p.

OLIVEIRA, M. T. G., FURTADO, S. M. A., FORMOSO, M. L. L., EGGLETON R. A., DANI, N. Coexistence of halloysite and kaolinite – a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.79(4): 665-681, 2007.

PRASAD, M. S., REID, K. J. & MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6(2): 87-119, 1991.

SALGADO CAMPOS, V. M. J., BERTOLINO, L. C., NASCIMENTO, L. C. S., LEITE, J. Y. P., BRANDÃO, V. S., ALVES, O. C., TOLENTINO Jr. Mineralogy and technological characterization of two kaolin deposits from the Borborema Pegmatite Province, northeastern Brazil. *Clay Minerals*, v.54(3): 283-291, 2019.

SALGADO CAMPOS, V. M. J., BERTOLINO, L. C., DA SILVA, F. J., MENDES J. C. Mineralogical characterization of clay mineral assemblages from Rio de Janeiro pegmatites to identify kaolinite and/or halloysite deposits. *Cerâmica*, 66: 483-495, 2020.

SALGADO CAMPOS, V. M. J., BERTOLINO, L. C., DA SILVA, F. J., MENDES J. C., NEUMANN, R. Mineralogy and chemistry of a new halloysite deposit from the Rio de Janeiro pegmatite province, south-eastern Brazil. *Clay Minerals* (2021), 1–15.

SIMÕES, K.M.A.; SOUZA SANTOS, P. Caracterização tecnológica e beneficiamento da palygorskita do Piauí para aplicação como adsorvedor de chumbo e cádmio em efluentes. 2017.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo. 340 p. 1a ed. vol. 1. 1975.

TOLENTINO JR., J. Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico. Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil). 165p. 2019.

WILSON, I. R., SOUZA SANTOS, H. & SOUZA SANTOS, P. Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia. Cerâmica, v.44, 287-288, 1998.

WILSON, I. & KEELIN, J. Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits. Clay Minerals, v.51(3): 309-324, 2016.