

ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO DE CAULINS DE MINAS GERAIS¹

Salvador Luiz Matos de Almeida²
Adão Benvindo da Luz³

Resumo

Foram realizados estudos de caracterização tecnológica e de beneficiamento, em duas amostras de caulim, denominados de “bom” e “ruim”, provenientes de pegmatitos, visando a obtenção de produtos para carga na indústria de papel e tinta e para suporte cerâmico. Os dois caulins foram estudados por beneficiamento via úmida e via seca, visando a remoção de impurezas. Os teores (1,1% Fe₂O₃ e 0,14% TiO₂) no caulim *ruim* são maiores que no caulim bom (0,11% Fe₂O₃ e 0,01% TiO₂), confirmando assim as diferenças de qualidade. Os estudos realizados permitiram sugerir um fluxograma para o beneficiamento desses caulins. O caulim bom tem potencial para ser usado, como carga, na indústria de tinta, papel e plástico. O caulim ruim poderá ser usado na preparação do corpo de cerâmica de piso e de revestimento, na indústria de porcelana sanitária e de mesa.

Palavras-chave: Beneficiamento de caulim; Carga; Papel; Cerâmica.

BENEFICIATIONS STUDIES OF KAOLINS FROM MINAS GERAIS

Abstract

Studies have been carried out on the technological and beneficiation characterizations on two samples of kaolin, named as “good” and “bad”, both originated from pegmatite orebodies, in order to obtain a filler for paper and paint industries and as a support for ceramics. The two kaolin samples were beneficiated both by wet and dry routes so as to contaminants. The impurity contents in the so-called “bad” sample were much higher than the same contents in the “good” one, namely 1.1% Fe₂O₃ and 0.14% TiO₂ in the former and 0.11% Fe₂O₃ and 0.01% TiO₂ in the later, thus confirming a quality difference between them in what concerns brightness. Such studies also supplied the technical basis for developing a flowsheet scheme for the beneficiation of the two kaolins. The kaolin considered to be “good” may be used as raw material as filler for paint, paper and plastics industries, the “bad” kaolin may find its market in the ceramics and porcelain industries

Key words: Kaolin beneficiation; Filler; Paper; Ceramics.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, D.Sc. Pesquisador titular. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária – 21941-908- Rio de Janeiro – salmeida@cetem.gov.br

³ Engenheiro de Minas, D.Sc. Pesquisador titular. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária – 21941-908- Rio de Janeiro – aluz@cetem.gov.br

1 INTRODUÇÃO

Segundo Grim,⁽¹⁾ caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca. Os caulins são silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo outros elementos como impureza. A caulinita, mineral predominante dos caulins, é um silicato hidratado de alumínio, cuja célula unitária é expressa pela fórmula $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$.

Murray,⁽²⁾ Prasada et al.,⁽³⁾ Lima e Luz⁽⁴⁾ discorrem sobre as propriedades mais importantes a serem avaliadas num caulim, quando este se destina ao uso como carga e cobertura: mineralogia, forma e tamanho das partículas, abrasão, alvura, pH, propriedades reológicas, floculação e dispersão. Ainda segundo esses autores, os usos potenciais de um caulim poderão ser apontados a partir de seus constituintes mineralógicos. A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita poderão afetar o beneficiamento e os possíveis usos do caulim. A esmectita, alunita e haloisita contribuem para aumentar a viscosidade. O quartzo, quando em granulometria muito fina, torna-se muito difícil de ser removido no beneficiamento, contribuindo dessa forma para aumentar a sua abrasividade.

Segundo Price (1977), citado por Ferron et al.,⁽⁵⁾ são três os aspectos que podem influenciar na reflexão da luz que incide sobre uma superfície e, portanto, na alvura do caulim: grau de contaminação pelas impurezas coloridas; tamanho e forma das partículas e distribuição granulométrica do mineral caulinita.

Das várias aplicações industriais do caulim, a indústria de papel é o segmento mais importante, representando cerca de 50% do mercado de caulim. A sua utilização como cobertura na indústria de papel, além de outras especificações, requer uma alvura ISO acima de 85%.⁽⁶⁾

Murray⁽⁷⁾ considera que o vasto campo de aplicação industrial do caulim deve-se às suas características tecnológicas: quimicamente inerte; branco ou quase branco; capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para aplicações como carga; baixa condutividade térmica e elétrica; macio, pouco abrasivo e competitivo em preços com os materiais alternativos.

Os principais usos industriais do caulim são: papel, tintas, cerâmica, refratários, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos e pesticidas.

Os caulins podem ser beneficiados por via seca e via úmida. O processo via a seca é simples e consta de: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Esse tem sido usado para caulins que, de certa forma, já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. O que acontece é que a maioria dos caulins, no estado natural, não possui esses pré-requisitos, e por isso predomina o beneficiamento a úmido (Prasada et al.,⁽³⁾ Luz et al.,⁽⁸⁾ Luz e Middea⁽⁹⁾). Esses relatam que as impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente nas propriedades de alvura e abrasão do caulim. A remoção dessas impurezas é feita por beneficiamento a úmido e consta de: dispersão/desagregação, desareamento, classificação, delaminação, fracionamento granulométrico por centrífuga, separação magnética de alta intensidade, floculação seletiva, flotação, lixiviação, filtragem e secagem.

O alvejamento químico é a etapa mais importante no processamento do caulim, de vez que quanto maior a sua alvura, maior a possibilidade de se obter um produto de maior valor agregado. O alvejamento químico é realizado através de uma

lixiviação oxidante ou redutora. No primeiro caso a reação é irreversível, enquanto no segundo poderá ser revertida pela ação do oxigênio.⁽¹⁰⁾

No caso de um caulim com impurezas de matéria orgânica, aplica-se a lixiviação oxidante, sendo o peróxido de hidrogênio, um dos oxidantes mais usados. A oxidação da matéria orgânica com hipoclorito de sódio, seguida da remoção do ferro pela sua complexação com ácido oxálico e polifosfato de sódio, são técnicas também usadas no alveamento de caulim.⁽¹¹⁾

Os caulins apresentam uma coloração, atribuída principalmente à presença dos compostos de ferro (óxidos e hidróxidos) e aos óxidos de titânio (rutilo e anatásio). A lixiviação redutora tem sido uma prática muito utilizada no alveamento de caulins que contém óxidos e/ou hidróxidos de ferro, liberados, com valência +3. A química do processo de alveamento consiste em reduzir o ferro trivalente para divalente, estado em que apresenta maior solubilidade. Nesse caso, vários agentes redutores têm sido utilizados: ditionito de sódio; ditionito de zinco; sulfito de sódio.^(11,12)

Luz et al.⁽¹³⁻¹⁷⁾ estudaram o desempenho do alveamento de caulins usando ditionito de sódio, frente ao ditionito de zinco e alumínio, obtidos a partir da reação do zinco e alumínio metálicos com SO₂, no próprio reator onde ocorre o processo de alveamento. Nesse estudo ficou demonstrado que os redutores de zinco e alumínio obtidos no próprio reator de alveamento são mais eficazes do que o ditionito de sódio, no entanto apresentam restrições ambientais ao seu uso.

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo de caracterização tecnológica e de beneficiamento, em duas amostras de caulim denominados de “bom” e “ruim”, provenientes de pegmatitos do Norte de Minas Gerais, visando a obtenção de produtos para carga na indústria de papel e tinta e para suporte cerâmico.

2 METODOLOGIA

2.1 Amostragem

Foram coletadas duas amostras de caulim, de origem primária (pegmatito), e a seguir enviadas ao CETEM, na cidade do Rio de Janeiro, onde foram realizados os estudos de laboratório. A quantidade de caulim amostrado foi: 94 kg do caulim denominado *bom* e 137 kg do caulim denominado *ruim*.

2.2 Caracterização das Amostras de Caulim

Cada uma das duas amostras de caulim (*ruim* e *bom*) foi submetida à caracterização tecnológica, envolvendo as seguintes determinações e análises da fração abaixo de 270 malhas: difração de raios-X; rendimento em 270 malhas; análise micro granulométrica (Sedigraph); alvura antes e após alveamento com ditionito de sódio; viscosidade (Brookfield) da fração abaixo de 270 malhas; análise química (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, K₂O, Na₂O, CaO, MgO, PF); ensaios de sedimentação e absorção de óleo.

2.3 Ensaios de Beneficiamento dos Caulins

2.3.1 Via Úmida

Foram realizados ensaios de beneficiamento via úmida (Figura 1), com os caulins bom e *ruim*, visando a remoção das impurezas constituídas, essencialmente, de quartzo, moscovita e turmalina. O corte em 270 malhas é a granulometria normalmente recomendada para fazer o desareamento do caulim. Por outro lado a fração abaixo de 270 malhas, do ponto de vista granulométrico, já pode ser usada como carga.

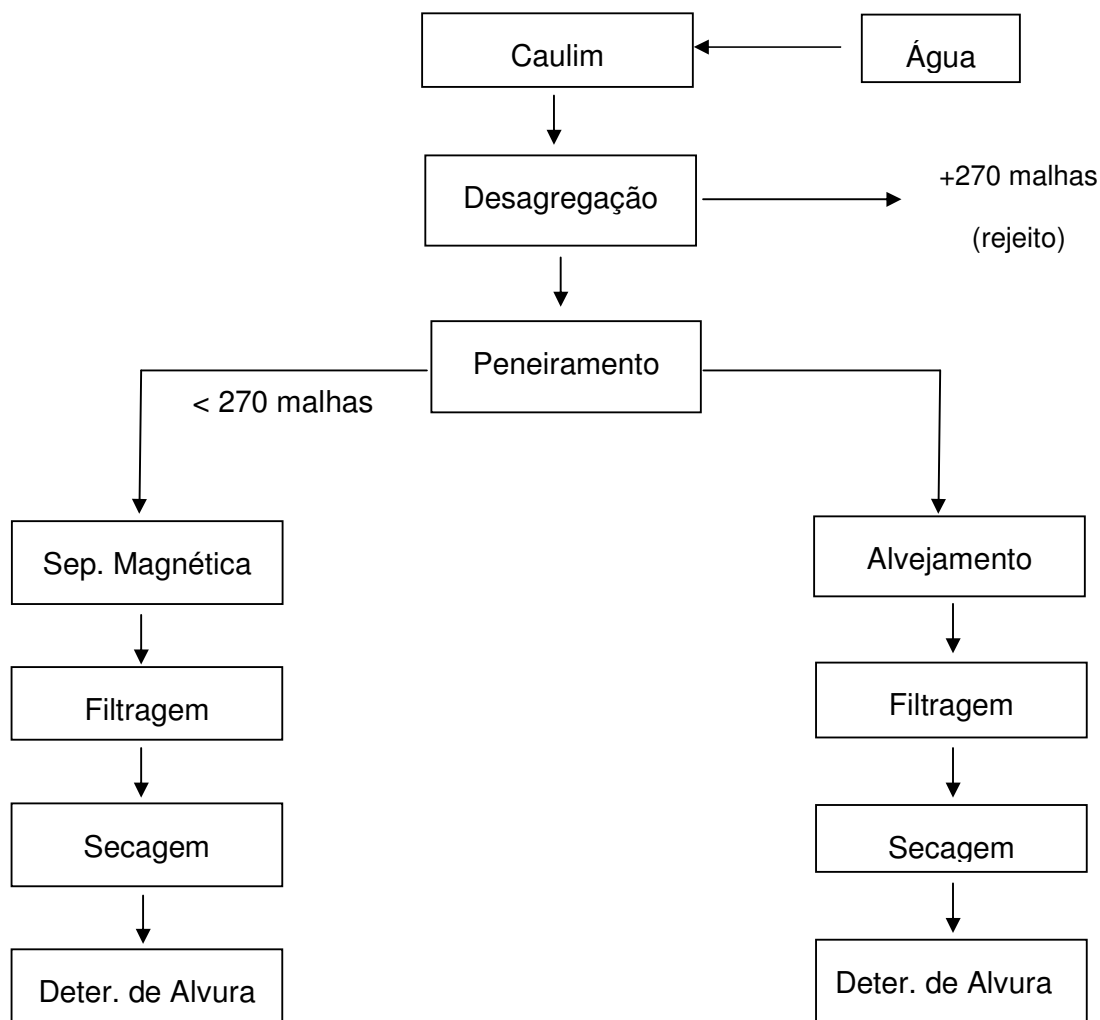


Figura 1 – Fluxograma utilizado no beneficiamento via úmida dos caulins bons e ruins.

2.3.2 Via Seca

Foram realizados ensaios de separação pneumática, em dois estágios, usando separador tipo Sturtevant, a partir de um caulim com umidade abaixo de 0,7% .

3 RESULTADOS OBTIDOS

3.1 Caracterização Tecnológica das Amostras de Caulim

Tabela 1: Análise granulométrica (via úmida): Amostras de caulim Bom e Ruim

Malhas (Série Tyler)	Caulim Bom retido (%)	Caulim Ruim retido (%)
+ 35	9,13	43,78
+ 48	1,32	2,94
+ 65	1,12	2,56
+ 100	0,93	2,36
+ 150	0,66	1,83
+ 200	0,29	0,78
+ 270	3,29	0,69
- 270	83,26	45,06

Tabela 2 - Análise química dos caulins (< 270 malhas) *bom e ruim*

Compostos (%)	Caulim Bom	Caulim Ruim
Al ₂ O ₃	40,0	38,5
SiO ₂	45,7	46,2
Fe ₂ O ₃	0,11	1,1
TiO ₂	0,01	0,14
K ₂ O	0,10	0,19
Na ₂ O	0,02	0,02
CaO	< 0,01	0,01
MgO	< 0,01	< 0,01
PF	13,5	13,5

3.1.1 Difração de raios X e distribuição de tamanho (Sedigraph).

A difratograma de raios: i) no caulim bom foi identificado caulinita, mica e illita; ii) no caulim ruim foi identificado caulinita, moscovita e quartzo. A análise em sedigraph mostrou que o caulim bom possui 42% abaixo de 2 µm.

Rendimento do caulim em 270 malhas

i) caulim *bom*: 84,44% (sem dispersante e pH natural = 6); ii) caulim *ruim*: 45,06 % (sem dispersante e pH natural = 6); iii) caulim *ruim*: 48,34% (1 kg/t hexametáfosfato e pH 7).

Alvura e amarelidez

Foram determinadas as alvuras (ISO, filtro de 453 µm) e amarelidez dos caulins *bom* e *ruim* (fração < 270 malhas), sem alveamento e os seus resultados são apresentados, a seguir: i) caulim *bom* 89,15% de alvura e 4,05% de amarelidez; ii) caulim *ruim* 67,73% de alvura e 9,10% de amarelidez.

Ensaio de queima a 950 e 1.100°C

Após uma hora de queima, em forno mufla, o caulim *bom* queimou branco nas duas temperaturas, enquanto o caulim *ruim* só queimou branco na temperatura de 1.100°C.

3.1.2 Determinação de viscosidade (Brookfield) do caulim bom

Fração abaixo de 270 malhas; pH 9 (com NaOH); % sólidos 70; dispersante hexametáfosfato de sódio (1 a 3 kg/t)

Spidler 2
20 rpm = 400 cP
50 rpm = 400 cP

Spidler 3
20 rpm = 2675 cP
50 rpm = 1024 cP

100 rpm = 370 cP

100 rpm = 595 cP

3.2 Beneficiamento a Úmido

Alvura da fração abaixo de 270 malhas, após alvejamento com ditonito de sódio

i) caulim ruim : 68,06% de alvura (1 kg/t de ditonito em pH 3,5) e amarelidez 9,10%; ii) caulim bom : 91,77% de alvura (1 kg/t de ditonito em pH 3,5) e amarelidez 3,09%.

Alvura da fração < 270 malhas (caulim ruim), após separação magnética em Separador Rapid :

Condições: Matriz de lã de aço; - Campo magnético de 18.000 Gauss; pH = 7.

Melhor resultado de alvura do caulim ruim após separação magnética: 71,15% e amarelidez 9,78%.

Alvura e amarelidez fração < 270 malhas (caulim ruim), após separação magnética em Separador Rapid (matriz lã de aço; campo magnético 18.000 Gauss; alvejamento (ditonito de sódio: 2kg/t)

Resultados: Alvura (ISO): 69,77% ; amarelidez do caulim: 9,78%.

3.3 Beneficiamento Via Seca

Ensaio de caulim no separador pneumático Sturtevant

a) Balanço de massa do ensaio de separação pneumática (Taxa de alimentação 180 kg/h e umidade de 0,7%):

Fração	Caulim bom	Caulim ruim
Grossa	44,38%	62,62%
Fina	55,62%	37,38%

b) Análise granulométrica dos produtos da classificação pneumática do caulim bom:

malhas	fração fina (% passante)	fração grossa (% passante)
100	93,55	55,33
150	89,32	51,73
200	86,38	50,37
270	79,91	48,43

3.4 Caracterização Tecnológica dos Produtos

Ensaio de absorção de óleo

Foram feitos ensaios com caulim natural (sem calcinar) e calcinado a 1.100°C, usando óleo de linhaça (peso específico = 0,92) conforme norma NBR 5811/84 (ABNT) e os resultados são apresentados a seguir.

Caulim bom (natural): 41 g de óleo/100 g de caulim

Caulim ruim (natural): 47 g de óleo/100 g de caulim

Caulim bom (calcinado): 40 g de óleo/100 g de caulim

Caulim ruim (calcinado): 45 g de óleo/100 g de caulim

Ensaio de sedimentação

Estes foram realizados em proveta, para os produtos obtidos no beneficiamento dos caulins bom e ruim, são resultados apresentados a seguir:

Caulim Bom	10,05 : ft ² /t/24 h
Caulim Ruim	56,7 : ft ² /t/24 h

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Rendimento: Pelos resultados da Tabelas 1, conclui-se que o caulim *bom* apresentou um rendimento, em 270 malhas, praticamente o dobro do caulim *ruim*:

Caulim *bom* – 83,26 % (em peso) e caulim 45,06 % (em peso).

O rendimento a seco não pode ser comparado com o rendimento a úmido. Para o caulim bom o rendimento a úmido foi de 83% e a seco 56%. A classificação a seco é uma alternativa a ser avaliada por ser mais barata e para regiões com escassez de água, como o semi-árido do nordeste e norte de Minas Gerais.

Análise Química: Pelos dados da Tabela 2, verifica-se que os teores das impurezas (1,1% Fe₂O₃ e 0,14% TiO₂) no caulim *ruim* são bem maiores que no caulim *bom* (0,11% Fe₂O₃ e 0,01% TiO₂), confirmando assim as diferenças de qualidade dos dois caulins, em termos de alvura.

Raios X: No caulim *bom*, seu difratograma indica a predominância de caulinita e a presença, em pequenas quantidades, de mica e ilita.

No caulim *ruim*, seu difratograma indica a presença de caulinita, mica (provavelmente moscovita) e quartzo.

Rendimento do caulim: Pelos rendimentos dos caulins, em 270 malhas, conclui-se que os melhores resultados foram: i) caulim *bom*: 84,44 % (sem reagente e pH natural = 6); ii) caulim *ruim* : 48,34 % (1 kg /t hexametáfosfato de sódio e pH 7).

Alvura: O caulim *bom* (fração < 270 malhas) tem uma alvura (ISO) de 89,15 %, que pode ser aumentada para 91,77 %, através de alvejamento com ditionito de sódio. O caulim *ruim* (fração < 270 malhas) tem uma alvura (ISO) de 67,73 %, que pode ser aumentada para 71,15 %, através de separação magnética.

Separação Pneumática: Pelos resultados obtidos no separador pneumático Sturtevant, conclui-se que a separação, a seco, para os dois caulins estudados não é vantajosa, pois os rendimentos diminuem: i) caulim *bom*: de 84,44% para 55,62%; ii) caulim *ruim*: de 48,34% para 37,38%.

Viscosidade: A viscosidade do caulim *bom* foi ligeiramente superior à recomendada para cobertura de papel.

Absorção de óleo: Os resultados encontrados de absorção de óleo, tanto no caulim natural quanto para o calcinado, apresentaram valores acima de 35 g de óleo /100 g de caulim, valor aceito para a indústria de tinta para material usado como carga (Agalmatolito).

5 CONCLUSÕES

- Com base nos estudos de caracterização/beneficiamento desenvolvidos, propõe-se dois fluxogramas preliminares para os caulins *bom* e *ruim*, do Norte de Minas Gerais (Figuras 2 e 3).
- Este estudo permitiu apontar os seguintes usos potenciais para os caulins:
- *Caulim Bom*: Indústria de tinta; Indústria de papel (como carga); Indústria de plástico; Na formulação de esmalte cerâmico
- *Caulim Ruim*: Na formulação da massa do biscoito cerâmico; Porcelana sanitária; Porcelana de mesa; Porcelana elétrica.

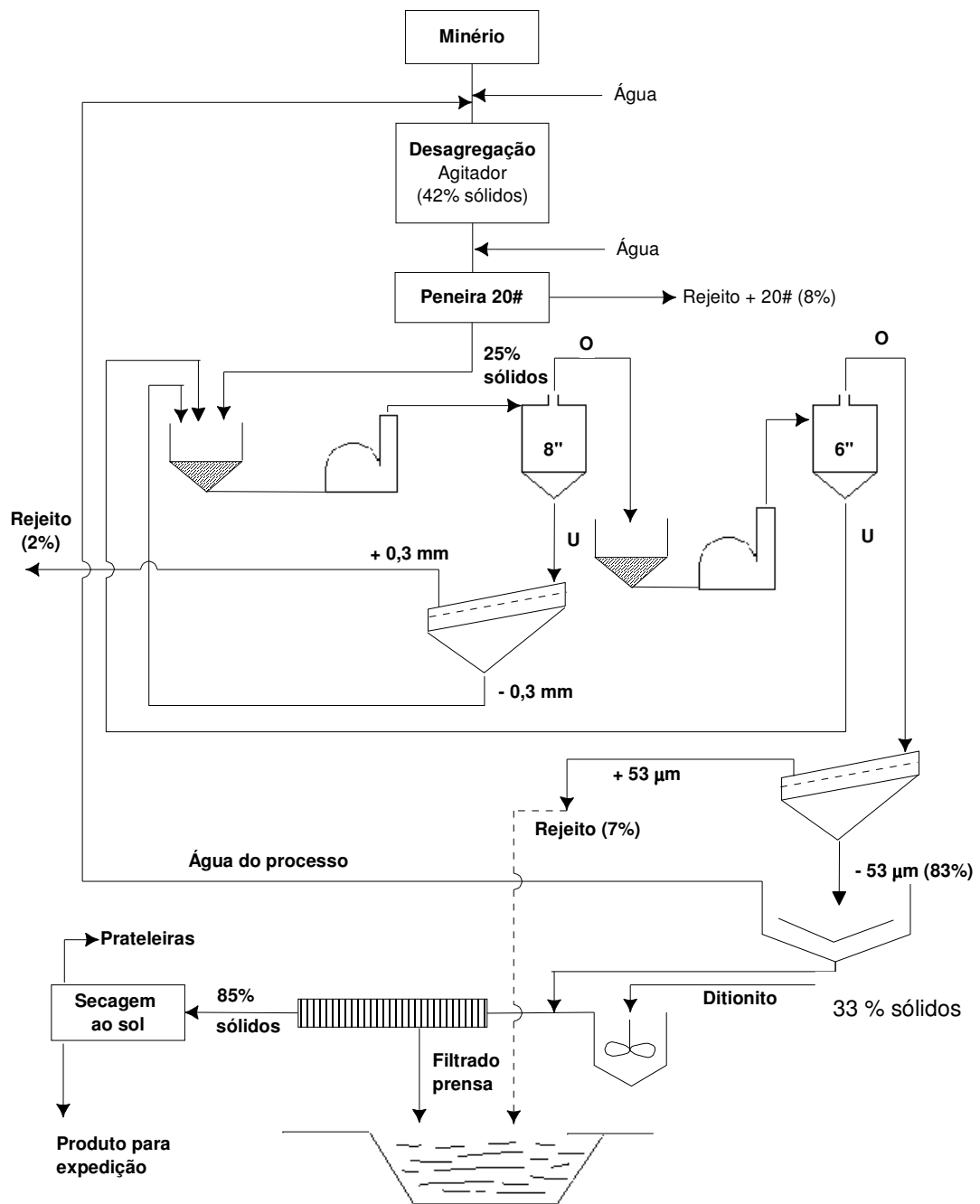


Figura 2 – Fluxograma preliminar de beneficiamento proposto para o caulim *bom* do Norte de Minas Gerais.

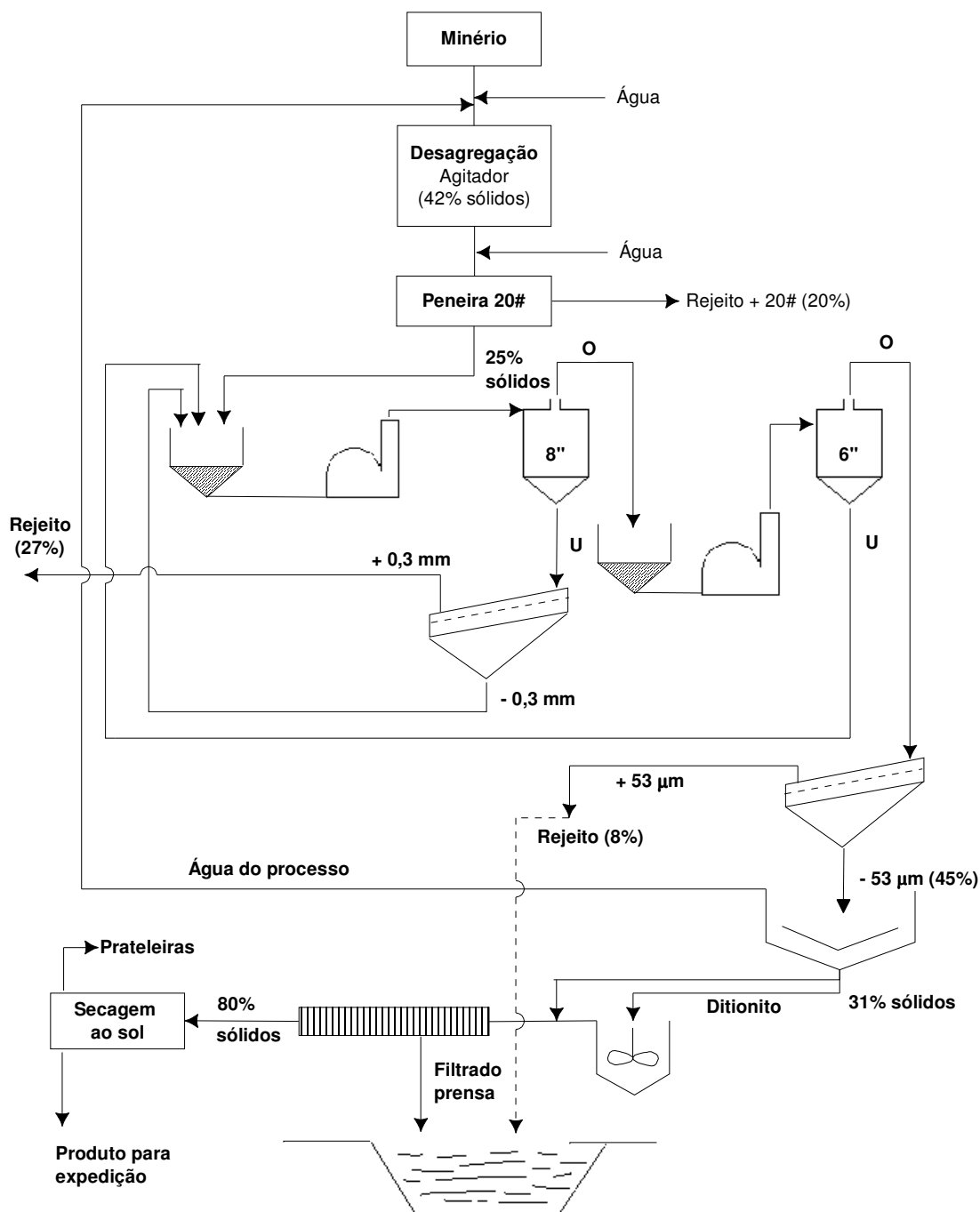


Figura 3 – Fluxograma preliminar de beneficiamento proposto para o caulim *ruim* do Norte de Minas Gerais.

REFERÊNCIAS

- 1 GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill (Geological Science Series), 1958, p.29.
- 2 MURRAY, H. H. Clays. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, v.A7, 1986, p.109-136.
- 3 PRASADA, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and application. Applied Clay Science, Amsterdam, v.6, p.87-119, Elsevier, processing and markets. Mining Engineering, Jun, 1991, p. 79-84.

- 4 LIMA, R. M. F.; LUZ, A. B. Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral n.49, 21p, CETEM/CNPq, p.61-69, October, 1991.
- 5 FERRON, J. J.; CONDE-POMPIDO, R.; GUITIAN, F.; CAMPILLO, G.; VARELA, A. Bleaching of Kaolins of Galicia (NW Spain), A study of the factors affecting the brightness of industrial fractions, *Silicates Industries* – 1990, v.11/12, p.329-334.
- 6 ROSKIL. The Economic of Kaolin, Roskil Information Service Ltd, 2 Clapham Road, London SW9 OJA, UK, 9th Edition, 1996, 7 p.
- 7 MURRAY, H. H. Diagnostic test for evaluation of kaolin physical properties. *Acta mineralogica petrographica*, 1980, v.24, p.66-77.
- 8 LUZ, A. B.; Yildirim, I.; Yoon, R. H.; Basílio, C. I. Purification of brazilian kaolin clay by flotation. In: XXI INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, Roma, Elsevier, p.C8b79-C8b83, 2000.
- 9 LUZ, A. B.; MIDDEA, A. Purificação de caulim por floculação seletiva. In: XX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Florianópolis-SC, 15-18 de Junho/2004.
- 10 SÜSS, H. V. Bleaching. In: *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1986, p.191-199.
- 11 STOCH, L.; BADYOCZER, H.; KOWALSKA-SMOLEN, J. ABGAROWIZ, E.; STRAUCH, T. Physico-chemical methods of purification of kaolins and their mineral composition and origin, In: XII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, WARSZAWA.BENEFICIATION of Clay Raw Material; Round Table Seminar,12°, Warszawa: Polish Scientific, 1979, p.215-237.
- 12 SINGH, P. K.; YOUNG, R. H. Beneficiation of China clay by chemical decolorization and their industrial utilization, *Research and Industry*, 1991, v.36, p.88-91.
- 13 LUZ, A. B. Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral)-Departamento de Engenharia de Minas da - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 1995.
- 14 LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. Bleaching aspects on Rio Capim kaolin. In: SWEDISH BRAZILIAN WORKSHOP ON MINERAL TECHNOLOGY, 2nd, Sala, Sweden, 1995, p.29-47.
- 15 LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. Aspectos de alguns redutores utilizados no alvejamento de caulins. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 16°, Rio de Janeiro-RJ, v.1, 1995, p.163-179.
- 16 LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. Aspects on the Beneficiation of kaolins. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 19°, San Francisco-USA, v.2, 1995, p.31-33.
- 17 LUZ A. B., CAMPOS A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. Argila/Caulim. In: Livro Rochas & Minerais Industriais – Usos e Especificações/CETEM (Ed. Luz, A. B.; Lins, F. F.), 2005, p. 231- 262.