

# **Desenvolvimento de metodologias de processamento de caulim e palygorskita para aplicações industriais**

## **Development of methods of processing of kaolin and palygorskite for industrial applications**

**Vitor Schwenck Brandão**

Bolsista Capacitação Institucional, Geólogo, M.Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geólogo, D.Sc.

### **Resumo**

Os argilominerais são utilizados em diversos setores industriais como nos de papel, cerâmica, fármacos, e outras. No presente trabalho foram estudadas amostras de palygorskita e caulim da região Nordeste. A palygorskita, devido a sua alta capacidade de troca catiônica e de adsorção, foi escolhida para aplicação ambiental na remoção de metais pesados em meios aquosos. As amostras de palygorskita foram coletadas na região de Guadalupe-PI. A amostra de caulim foi coletada da região de Equador-RN. As amostras foram submetidas a etapas de beneficiamento visando eliminar as impurezas mineralógicas e o minério de caulim passou por tratamento físico e químico visando elevar seu índice de alvura. As amostras de palygorskita e caulim foram caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, análises termogravimétrica e termodiferencial, microscopia eletrônica de varredura e capacidade de troca catiônica pelo método de azul de metileno. A amostra de palygorskita da mina Coimbra foi escolhida para estudo de adsorção de mercúrio em meio aquoso, e para tal foi pelletizada numa mistura que continha palygorskita, WAX e cimento. Os resultados das etapas de beneficiamento se mostraram eficazes, aonde foi possível notar um aumento na concentração dos minerais de interesse e a retirada de grande parte das impurezas. A adsorção do mercúrio pela palygorskita pelletizada foi eficiente, nos 60 primeiros minutos foram adsorvidos cerca de 84% do metal do efluente aquoso. Em relação a amostra de caulim, a separação magnética seguida do alvejamento químico promoveu aumento do índice de alvura do minério.

Palavras chave: Palygorskita; Caulim; Adsorção; Beneficiamento

### **Abstract**

The clay minerals are used in various industrial sectors such as the paper, ceramics, pharmaceuticals, and others. In this work samples of palygorskite and kaolin of the Northeast region were studied. The palygorskite, due to its high exchange capacity and adsorption was chosen to environmental applications in removing heavy metals in aqueous media. The samples of palygorskite were collected in Guadalupe-PI in Angico, Cardoso and Coimbra mines. The kaolin sample was removed from Equador-RN. The samples were subjected to beneficiation steps to eliminate the mineralogical impurities and kaolin ore underwent to physical and chemical treatment to

increase its whiteness index. They were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermogravimetric and thermal differential analysis, scanning electron microscopy and a cation exchange capacity by methylene blue method. The sample of Coimbra mine was chosen for mercury adsorption in an aqueous medium, and this was pelletized in a mixture containing palygorskite, WAX and cement. The results of the beneficiation stages have proven effective, where it was possible to note an increase in the concentration of minerals of interest and removal of most of the impurities. The adsorption of mercury by pelletized palygorskite was efficient, where the first 60 minutes were adsorbed about 84% of the wastewater metal. For the kaolin sample, the magnetic separation followed by chemical bleaching promoted an increase in the whiteness index of the ore.

Key words: Palygorskite; Kaolin; Adsorption; Beneficiation

## **1. Introdução**

A palygorskita ou atapulgita é um silicato de alumínio e magnésio hidratado e apresenta uma aparência fibrosa com cristais alongados (SOUZA SANTOS, 1984). Faz parte do grupo das argilas, mais especificamente das hormitas, tendo um arranjo mineralógico em camadas (filossilicato) 2:1, contendo uma folha central de octaedros de óxido de alumínio e magnésio entre duas folhas tetraédricas de óxido de silício (GARCIA-ROMERO et al., 2004). Este mineral apresenta alta sorção, alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica (CTC) lhe conferindo diversos tipos de aplicações industriais, como lama de perfuração, e ambientais, na adsorção de metais pesados em efluentes aquosos (LUZ e ALMEIDA, 2008; VELHO, 2005).

O caulim é a denominação que se dá para a rocha que é composta majoritariamente pelo mineral caulinita. Tem granulometria fina e coloração branca (PETTERSON e MURRAY, 1995). Segundo Prasad et al. (1991), os depósitos deste minério podem ser primários, quando são formados através da alteração de feldspatos e secundários, quando sua fonte é sedimentar. O principal mineral que o compõe é a caulinita, um argilomineral do tipo 1:1, considerado um silicato de alumínio hidratado com cristais pseudo hexagonais (GARDOLINSKI et al., 2003). Este minério é bastante utilizado nas indústrias de cerâmica e principalmente de papel (LUZ et al., 2005).

## **2. Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivos o beneficiamento e a caracterização mineralógica de amostras de palygorskita da região de Guadalupe-PI, visando sua aplicação na área ambiental como adsorvedor de metais pesados e de caulim da região de Equador-RN, destinando-o para a indústria de papel.

## **3. Material e Métodos**

Foram coletadas quatro amostras, sendo três de palygorskita das minas Angico, Cardoso e Coimbra localizadas na região de Guadalupe-PI e uma de caulim da região de Equador-RN. Todas as etapas de preparação e beneficiamento foram realizadas no CETEM. As amostras foram cominuídas em britador de mandíbula, e posteriormente foram homogeneizadas e colocadas em moinho de barras para moagem durante 30 minutos

numa frequência de 761,5 rpm. Em seguida as amostras foram classificadas a úmido em peneiras vibratórias de 44 µm. A fração mais fina passou por separação magnética a úmido em campo de aproximadamente 14000 Gauss no separador BOXMAG RAPID. As amostras de palygorskita, não magnéticas, das minas Angico e Cardoso ainda foram classificadas em peneiras de 20 µm.

Após a etapa de beneficiamento, as amostras foram caracterizadas através das seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X (FRX) (Axios mAX/PANalytical), difratometria de raios X (DRX) com radiação Co K $\alpha$  (40kV/40mA) (D4 Endeavor/Bruker), microscopia eletrônica de varredura (Quanta 400 FEI-BRUKER), análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), através do equipamento TGA/DS 1 star<sup>®</sup> System com faixa de temperatura que variou de 25°C a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio de 50 ml/min. Também foram realizadas análises para determinação da capacidade de troca catiônica nas amostras de palygorskita pelo método de azul de metileno.

Visando avaliar a eficiência da palygorskita na adsorção de mercúrio, a amostra da mina Coimbra menor que 44 µm (paly-coimbra-44) foi pelotizada através de um disco de diâmetro de 35 cm, ângulo de inclinação de 45°, rotação de 50 rpm e tempo de 20 minutos. Foram utilizados aglomerantes numa proporção de 10% WAX, 20% de cimento Portland 32 e 50% da amostra paly-coimbra-44. Para a análise de adsorção foram usadas pelotas com granulometria variando entre 2,8 a 4,75 mm. Os ensaios foram realizados numa coluna de vidro de 125 ml. Adicionou-se o sal Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na concentração de 1 ppm que circulava pela coluna com ajuda de uma bomba peristáltica com vazão de 2,4 litros por hora. Foram coletadas alíquotas nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. As concentrações de mercúrio nas soluções foram determinadas no equipamento Mercury Analyzer RA-915+Lumex.

A fração de caulim menor que 44 µm (cau-44) foi submetida a etapa de alvejamento químico com o intuito de elevar o índice de alvura. Foi preparada uma polpa com 20% da amostra e 80% de água deionizada e adicionados ditionito de sódio (4 kg/t), como agente redutor, e hexametáfosfato de sódio (3 kg/t), como agente dispersante. O pH foi controlado na faixa de 3 a 4 com adição de ácido sulfúrico (0,1 mol/L) e agitação de 90 rpm. O ensaio teve duração de 120 minutos, aonde foram retiradas alíquotas em períodos de 30 minutos.

#### **4. Resultados e Discussão**

As análises de DRX mostraram que as amostras de palygorskita da região de Guadalupe são constituídas por palygorskita, quartzo, caulinita e goethita (Figura 1a). Os difratogramas das amostras paly-angico, paly-cardoso, paly-coimbra (amostras brutas com alto teor de impurezas como o quartzo) comparadas com suas respectivas amostras beneficiadas, indicaram que houve uma diminuição nos picos característicos do quartzo e aumento nos de palygorskita, sugerindo que o beneficiamento foi eficiente. As amostras de caulim têm em sua mineralogia quartzo, caulinita, muscovita e feldspatos (Figura 1b). Pode-se perceber comparando-se a amostra de fração mais grossa (cau-bruta) com a de fração mais fina (cau-44) que o pico de caulinita aumentou sugerindo uma maior concentração deste mineral na amostra mais fina.

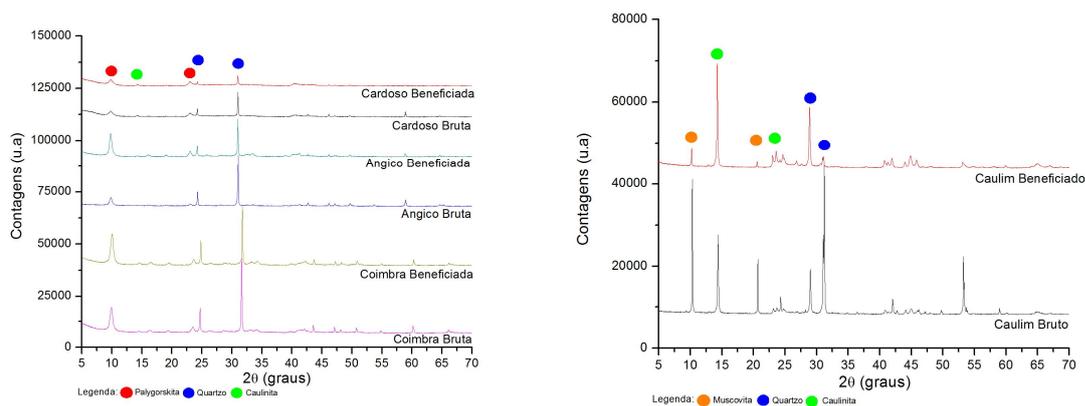


Figura 1. Difratogramas das amostras de palygorskita (1a) e caulim (1b)

Na tabela 1 são apresentados os resultados das análises químicas indicando que para as amostras de palygorskita, os valores de SiO<sub>2</sub> são maiores nas amostras paly-cardoso e paly-angico, mostrando pouca presença de quartzo nas amostras de menor granulometria (paly-cardoso-20 e paly-angico-20), sugerindo assim que esta impureza teve sua concentração diminuída durante as etapas de beneficiamento.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras de palygorskita (% em peso)

Amostra	Óxidos(%)										
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	PF	Total
Paly-cardoso	4,40	16,40	56,20	2,10	0,15	0,69	0,32	6,50	-	12,70	99,46
Paly-cardoso-20	4,50	15,50	50,50	2,20	0,25	0,62	0,33	7,10	0,12	18,60	99,72
Paly-angico	6,5	11,6	60,6	1,3	0,19	0,74	-	5,9	-	12,2	99,03
Paly-angico-20	6,9	12,6	56,5	1,4	0,21	0,7	-	5,5	-	15,7	99,51

P.F. Perda ao Fogo

As imagens obtidas no MEV, mostraram que apesar do processo de beneficiamento que foi feito, a estrutura fibrosa da palygorskita se manteve, indicando que as mesmas preservaram suas propriedades adsorptivas e de alta capacidade de troca catiônica. A amostra de cau-44 é constituída principalmente por caulinita com hábito pseudo-hexagonal e pequena quantidade de quartzo e muscovita.

Os resultados das análises termogravimétrica e termodiferencial mostram que as amostras de palygorskita apresentam uma semelhança tanto na ATG como na ATD (Figuras 2a e 2b). Observa-se que as amostras de fração mais grossa tiveram uma perda menor de massa se comparadas com suas amostras mais puras, indicando que as amostras beneficiadas tem uma presença maior do mineral palygorskita, pois este apresenta mais umidade, tendo uma maior perda de massa quando se faz presente em maior quantidade na amostra.

Na figura 2b notam-se três picos principais interpretados como D1, D2 e D3. O pico D1 representa a desidroxilação da água de umidade. O pico D2 mostra a perda da água zeolítica, que é encontrada nos canais livres da palygorskita e o pico D3 é o da desidroxilação da água estrutural (FOLDVARI, 2011). Em temperaturas acima de 400°C a palygorskita colapsa e perde sua estrutura fibrosa, perdendo assim suas qualidades adsorptivas.

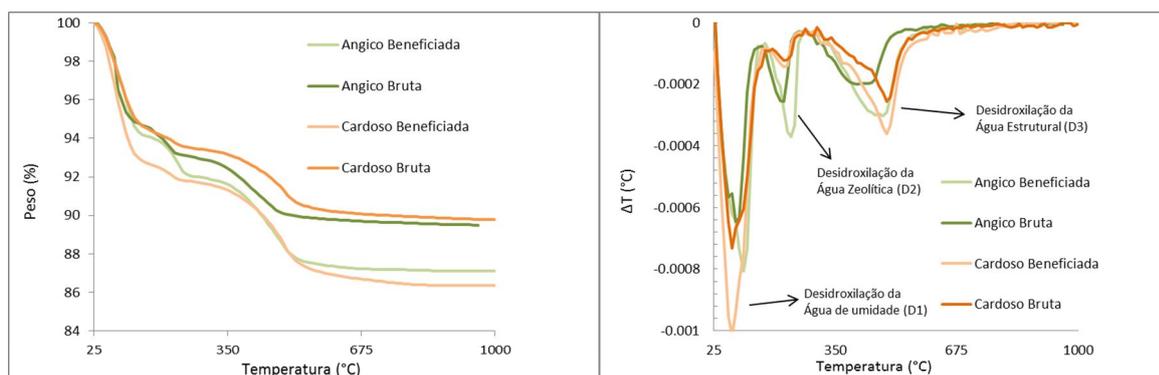


Figura 2. Curvas de ATG (a) e curvas de ATD (b) das amostras de palygorskita

Os resultados da determinação de CTC estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que a palygorskita beneficiada tem uma CTC variando de 24 a 35,5 meq/100g estando condizente com dados da literatura. Nota-se que houve um aumento nas amostras beneficiadas se comparadas com suas amostras brutas respectivas. Sugere-se através deste aumento que ocorreu uma concentração do mineral palygorskita.

Tabela 2. Valores da CTC através do método de azul de metileno.

Amostra	CTC (meq/100g)
Paly-angico	15,5
Paly-angico-20	24
Paly-cardoso	18,5
Paly-cardoso-20	35,5
Paly-coimbra	19
Paly-coimbra-20	31

A análise de adsorção de mercúrio, utilizando palygorskita da mina Coimbra pelotizada, encontra-se na Tabela 3. Nota-se que até os primeiros trinta minutos as pelotas conseguiram adsorver 22,64 % do mercúrio na solução. A principal faixa de adsorção acontece entre 30 e 60 minutos aonde foram adsorvidos 60,38 % de mercúrio. Isto indica que a palygorskita necessita de 60 minutos para remover quase que totalmente este metal. Após 60 minutos a adsorção se estabilizou não tendo um aumento tão significativo de 60 a 120 minutos, mostrando que o tempo ideal para retirada do mercúrio é de aproximadamente 1 hora. As pelotas conseguiram retirar cerca de 87 % de mercúrio da solução, corroborando com dados da literatura de que este mineral tem boas propriedades adsorptivas.

Tabela 3. Resultados da adsorção de mercúrio pela palygorskita pelotizada

Tempo (minutos)	Massa de Hg ( $\mu\text{g}$ )	Perda de Massa (%)
Branco	0,0106	0
5	0,0094	11,32
10	0,0093	12,26
20	0,0092	13,21
30	0,0082	22,64
60	0,0018	83,02
90	0,0016	84,91
120	0,0014	86,79

Os resultados do alveijamento químico da amostra de caulim estão apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que não houve um aumento considerável dos índices de alvura (% ISO), tendo aumentado 1,3% nos primeiros 30 minutos e se estabilizado próximo de 93,5 %. Isso se deve pelo fato da amostra de caulim beneficiada já ter um alto índice de alvura, não necessitando assim passar por tratamento químico.

Tabela 4. Valores do Índice de Alvura das amostras de caulim (% ISO) após o alveijamento

Tempo (min)	Índice de Alvura (%)
0	92,5
30	93,8
60	93,3
90	93,7
120	93,3

## 5. Conclusão

As amostras das minas Cardoso, Coimbra e Angico contêm em sua mineralogia palygorskita, quartzo, caulinita e goethita. A amostra de caulim apresenta como minerais em sua composição caulinita, quartzo, muscovita. As etapas de beneficiamento (classificação granulométrica e separação magnética) se mostraram eficientes quanto ao decréscimo de impurezas, principalmente o quartzo, havendo assim a concentração de palygorskita nas minas Angico, Cardoso, Coimbra no Piauí. Resultados semelhantes foram obtidos com a amostra de caulim de Equador-RN.

Os ensaios em coluna utilizando palygorskita pelotizada se mostraram eficazes na adsorção de mercúrio na concentração de 1 ppm, principalmente nos 60 primeiros minutos, aonde conseguiu adsover mais de 80 % do metal, atestando que esse mineral tem uma alta capacidade de adsorção. Trabalhos futuros poderão ser feitos nessa mesma linha de pesquisa com o intuito de remover o mercúrio em maiores concentrações e outros tipos de metais no tratamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias.

Em relação a amostra de caulim, pode-se concluir que o tratamento químico não se faz necessário, uma vez que os valores dos índices de alvura não tiveram um aumento considerável, pois a amostra beneficiada já tem um

alto índice de alvura. A separação magnética em campo de alta intensidade se mostrou eficiente na redução de óxidos e hidróxidos de ferro, promovendo aumento no índice de alvura do minério.

## **6. Agradecimentos**

Agradeço ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela oportunidade de poder fazer parte desse centro de excelência. Agradeço aos técnicos e funcionários da COAM e do SCT por toda ajuda disponibilizada durante todas as etapas do trabalho e agradeço ao Luiz Carlos Bertolino, pela ajuda que ele propiciou para que o trabalho pudesse ser feito.

## **7. Referências Bibliográficas**

FOLDIVARI, M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. In: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. v.213. 180p. 2011.

GARCIA-ROMERO, E.; BARRIOS, M. S.; REVUELTA, M. A. B.; Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain). Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 4, p. 484-494, August, 2004.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M. F.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. Quim. Nova, v.26, p. 30-35, 2003.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. Caulim - Usos e Especificações. In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) Rochas e Minerais Industriais. 2º ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2005, p. 255-289.

LUZ, A. B. da; ALMEIDA, S. L. M. Argila – Atapulgita e Sepiolita. In Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Ed. Luz, A. B. e Lins, F. A. F. p. 223-238. Rio de Janeiro, 2008.

PETTERSON, S. M.; MURRAY, H. H. Industrial Minerals and Rocks, 4<sup>th</sup> Ed., Clays. In: Lefond, S. J. (Eds). American Institute for Mining & Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., p.519-585. 1975.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY H. H. Kaolin: processing, properties and applications. Applied Clay Science v. 6, 1991.

SOUZA SANTOS, P. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do das hormitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). Cerâmica, São Paulo, v. 30, n. 179, p. 319-336, 1984.

VELHO, J. L. Mineralogia Industrial Princípios e Aplicações, 1ª Ed. Editora Lidel. Cap 47, p. 368-373, 2005.