

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA e MINERALÓGICA DE CAULINS BRASILEIROS

Juliana Maceira Moraes

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UERJ

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Engenheiro de Minas, CETEM

Luiz Carlos Bertolino

Co-Orientador, Geólogo, UERJ

RESUMO

O Caulim é uma rocha de granulometria fina, de cor branca, cujo principal constituinte é a caulinita. São oriundos da alteração de silicatos de alumínio e podem ocorrer como depósitos primários (residual) ou secundários (sedimentar). Os principais usos do caulim são para a Indústria do papel como cobertura e como carga, mas o caulim também pode ser usado nas indústrias de cerâmica, fibra de vidro, tintas, borracha e de plásticos. Normalmente, ocorre associado a impurezas que alteram sua alvura, logo, é necessário que seja desenvolvido um processo de beneficiamento. O objetivo deste trabalho é aprofundar os conhecimentos acerca das propriedades de caulins, bem como da influência do íon ferro em sua composição, correlacionando a presença deste elemento com o índice de alvura, já que esta é a principal propriedade dos caulins utilizados na indústria de papel. Além disso, pretende-se determinar os constituintes mineralógicos desses caulins, visando compreender os fatores que influenciam na sua qualidade.

1. INTRODUÇÃO

O Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e elevada inércia química. A caulinita (aluminossilicato) é o seu principal constituinte e possui placas delgadas hexagonais. O Caulim também pode conter diquita e nacrita. São oriundos da alteração de silicatos de alumínio, normalmente feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: primário (residual) ou secundário (sedimentar).

Os depósitos residuais são resultantes da alteração de rochas *in situ*, decorrente da percolação de fluidos quentes, normalmente sobre pegmatitos. Os depósitos secundários são formados pela deposição de sedimentos transportados em correntes de água doce. Sua principal característica é a seleção natural gerada pelo transporte que acumula partículas mais finas e bem selecionadas, de forma que o material fica menos abrasivo.

Os principais depósitos mundiais de caulim se encontram nos EUA, Brasil, Inglaterra, Austrália e Rússia. No Brasil, que possui a segunda maior reserva, os principais depósitos se encontram no Pará, Amapá, São Paulo, Minas Gerais e Bahia.

Normalmente ocorre associado a impurezas que fazem com que o material não atenda às especificações do mercado, principalmente em relação à alvura. Logo, é necessário que seja estudado o seu beneficiamento a seco ou a úmido. O processo de beneficiamento a úmido envolve as seguintes operações: dispersão,

desareamento, classificação, fracionamento granulométrico, separação magnética, flotação, floculação seletiva, lixiviação, filtragem, redispersão, secagem e calcinação. Essa seqüência é utilizada para a retirada de impurezas como os óxidos de ferro, de titânio e a mica, que influenciam diretamente na cor e na alvura do caulim. Os óxidos de ferro são removidos com a utilização de redutores, normalmente o ditionito de sódio.

Para a Indústria de papel é utilizado como cobertura, requer caulim de alta maciez e alvura, e para carga, as principais características requeridas são a opacidade e a impermeabilidade, além de parâmetros específicos (Tabela 1). Por outro lado, o caulim também pode ser usado com diferentes finalidades nas indústrias de cerâmica, fibra de vidro, tintas, borracha e de plásticos.

Tabela 1. Padrões estabelecidos para caulins pela indústria do papel.

Propriedades	Carga (filler)	Cobertura
Alvura		85-93
Tamanho da Partícula	2-10 μ m	<2 μ m
Abrasão	Muito Baixa	Mínima
Velocidade de Fluxo	-	3000 a 4000 ft/min
Brilho		
Densidade	\approx 2,7g/cm ²	\approx 2,7g/cm ²
Dureza	\approx 3	\approx 3

Para utilização como carga, o caulim é incorporado à massa fibrosa, de modo a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para a produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão, como receptividade à tinta e impermeabilidade. Para utilização como cobertura, o tamanho das partículas é, sem dúvida, um dos parâmetros mais importantes, já que é o responsável pela maciez, brilho e capacidade de impressão da folha acabada.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é aprofundar os conhecimentos acerca das propriedades de caulins de várias localidades brasileiras, bem como da influência do íon ferro em sua composição, correlacionando a presença deste elemento com o índice de alvura, já que esta é a principal propriedade dos caulins utilizados na indústria de papel. Além disso, pretende-se determinar os constituintes mineralógicos desses caulins, visando compreender os fatores que influenciam na sua qualidade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas 4 amostras de caulins de 4 regiões diferentes, e origens primários e secundários, que serão tratados aqui como caulim 1, 2, 3, 4 e 5.

Caulim 1 – Região de Mogi das Cruzes: Nessa região existem caulins derivados de rochas graníticas. De um modo geral, esses depósitos costumam ser pequenos e muito variáveis e não tem sido intensivamente minerados.

Caulim 2 – Região do Rio Capim: Os depósitos de caulim do Rio Capim estão localizados em uma região baixa, com pequenas colinas, que é caracterizada por platôs, "cuestas" de transição e terraços esculpido em sedimentos durante o período Terciário.

Caulim 3 - Depósito do Rio Jarí: O Horizonte caulinitico destaca-se pela sua coloração esbranquiçada e divide-se em caulim inferior, nível arenoso e caulim superior.

Caulim 4 – Região Nordeste: Pegmatitos caulinizados são encontrados na região Junco-Ecuador dentro da Série Pré-cambriana Superior (Grupo Seridó). Os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina; lamelares na morfologia do argilomineral constituinte e apresentam um teor maior "intrínseco" de ferro, que não diminui sua elevada alvura.

3.1. Beneficiamento

A primeira parte do trabalho consistiu no beneficiamento parcial a úmido das amostras, respeitando uma seqüência de etapas, descritas a seguir:

Homogeneização: As amostras brutas (ROM) são desagregadas e homogeneizadas através de pilha triangular, quarteadas em porções de 500g e armazenadas. A homogeneização garante que cada uma das porções represente o material como um todo. Por isso, nas etapas seguintes, sempre são utilizadas essas porções.

Fracionamento Granulométrico: O material é processado a úmido em um peneirador que o agita, para que este passe gradativamente pela seqüência de peneiras. A seqüência utilizada é constituída das seguintes malhas: 48#, 65#, 100#, 150#, 200#, 270# e 325#. Depois de secas, as amostras são pesadas e devidamente identificadas, com informações sobre a natureza, origem, granulometria e massa do material, e estocadas. Esse último procedimento se repete para todas as outras etapas seguintes.

Separação Magnética: Visa retirar do Caulim impurezas prejudiciais a sua alvura, como os óxidos de ferro e titânio e a mica. Não melhora somente a qualidade do produto, mas também diminui a quantidade de ferro a ser lixiviado na etapa seguinte. A separação magnética não é suficiente para alvejar o caulim até os padrões exigidos, mas gera uma economia significativa de reagentes químicos utilizados para o alvejamento.

Nesta etapa é utilizada a fração -325#, em polpa, na proporção 1:1 e, com o acréscimo do dispersante hexametáfosfato de sódio, é agitada por 20 minutos. Em seguida, um terço da amostragem total, que representa o todo, é submetida a um separador magnético de campo equivalente a 14000 Gauss. No separador, a amostra em polpa passa por uma lâ de aço, que retém a porção magnética.

Lixiviação: Utilizou-se neste trabalho a lixiviação redutora em meio ácido. Visa retirar as impurezas que não foram removidas na separação magnética. Para tal utiliza-se da fração não magnética, obtida anteriormente, em polpa a 15% de sólido e regula-se o pH para 3,5 com ácido sulfúrico a 10%. Adiciona-se ditonito de sódio (2kg/t) e agita-se por 20 minutos a uma rotação de aproximadamente 60rpm. Esse processo remove os óxidos

de ferro presentes na amostra através da redução do ferro trivalente para o divalente, que é mais solúvel, formando o sulfato de ferro. Ao final a amostra é filtrada e seca em estufa.

Após cada uma das etapas de beneficiamento do caulim, é medida a sua alvura, com o objetivo de acompanhar a eficácia de cada um deles. Para tal, o material seco na fração -325# é micronizado em moinho de faca, prensado mecanicamente, gerando uma pastilha, a partir da qual se mede o parâmetro citado com o auxílio do aparelho "color touch II".

3.2. Análises

Na segunda parte do trabalho foram realizadas diversas análises, listadas a seguir.

Difração de Raios-X (DRX): Com fins comparativos e para observar as alterações ao longo do processo de beneficiamento, foram analisadas, por difratometria de raios-X, as porções obtidas após cada uma das etapas de beneficiamento, para cada uma das amostras. A DRX identifica as principais fases cristalinas contidas nas diferentes frações das amostras utilizadas. Os difratogramas de raios x das amostras, obtidos pelo método do pó, foram obtidos em um equipamento Bruker-AXS D505 equipado com espelho de Goeble para feixe paralelo de raios-X e regulado em condições específicas.

Análise Química (AQ): As análises químicas foram obtidas por uma varredura semi-quantitativa em uma fluorescência de raios x modelo S-4 Explorer da Bruker-axs do Brasil equipada com tubo de Ródio. As amostras foram moídas abaixo de 0,074 mm e fundidas com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1100°C na proporção de 1:6 amostra/fundente.

O objetivo da análise química é principalmente observar a ocorrência e a proporção de óxidos de ferro nas amostras, além de identificar constituintes que possam interferir na qualidade do caulim. A fim comparativo, para cada amostra foram analisadas suas porções brutas (pré - beneficiamento) e alvejadas (pós - lixiviação química).

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1. Fracionamento Granulométrico

Após a etapa de fracionamento granulométrico pode-se observar o rendimento de cada uma das amostras, caracterizado pela porcentagem de material passante pela peneira de -325#, através do gráfico (Figura 2).

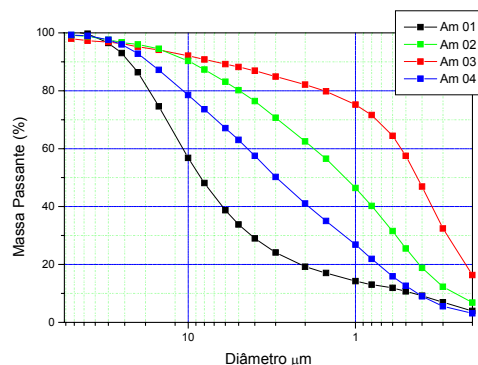


Figura 2. Distribuição granulométrica do caulim < 325#.

4.2. Análises

Classificação Mineralógica: A difração de raios-X nos mostra as principais fases cristalinas presentes em cada uma das frações granulométricas. Observou-se, em todas as frações granulométricas, para todas as amostras estudadas, a presença de caulinita, bem como nas frações alvejadas quimicamente. A muscovita aparece, na maioria das amostras, também em todas as frações, exceto no caulim 4, onde aparece somente nas três frações mais finas e desaparece após o alvejamento. O quartzo se faz presente principalmente nas frações mais grossas, nunca aparecendo na fração -325#.

Análise Química (AQ): Pode-se observar (Tabelas 2 e 3), através da concentração (%) dos teores dos diferentes elementos químicos das amostras, a variação dos mesmos, quando comparadas as amostras brutas dos caulins estudados com as amostras lixiviadas, com destaque para a variação da concentração dos óxidos de ferro e titânio.

Tabela 2. Teores dos elementos químicos contidos nas amostras de caulins brutos.

	Caulim 1	Caulim 3	Caulim 4	Caulim 5
SiO ₂	68	63	45	76
Al ₂ O ₃	23	27	37	16,71
Fe ₂ O ₃	0,89	0,26	2	0,42
CaO	0,014	0,0062		0,0048
K ₂ O	1,24	0,049	0,061	1,03
TiO ₂	0,084	0,85	1,45	0,034
MnO	0,035			0,0098
P ₂ O ₅		0,046	0,080	0,071
ZrO ₂		0,14	0,086	
PF	6,7	9,5	13,1	5,6

Tabela 3. Teores dos elementos químicos contidos nas amostras de caulins alvejados.

	Caulim 1	Caulim 3	Caulim 4	Caulim 5
SiO ₂	46	46	44	48
Al ₂ O ₃	39	38	37	37
Fe ₂ O ₃	0,54	0,44	2	0,48
BaO				0,07
CaO		0,0078	0,0019	0,4
K ₂ O	1,32	0,062	0,056	0,46
TiO ₂	0,057	0,92	1,41	
P ₂ O ₅	0,11	0,14	0,16	0,43
ZrO ₂		0,073	0,066	
PF	13,4	13,9	13,5	13,2

4.3. Índices de Alvura

Pode-se observar (Tabela 4) o comportamento do índice de alvura ao longo do processo de beneficiamento das amostras de caulim.

Tabela 4. Comparação entre os índices de alvura ao longo do processo de beneficiamento.

	Alvura Inicial	Pós separ. Magnética	Pós Alvejameto
Caulim 1	55,81	63,25	63,34
Caulim 2	78,11	83,61	84,01
Caulim 3	78,34	79,64	80,57
Caulim 4	58,8	63,91	64,07

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os caulins das diversas regiões brasileiras possuem características físicas e químicas diferentes, que refletem diretamente nas suas propriedades e conseqüentemente na sua qualidade. Observa-se que o Caulim 1, da região de Mogi das Cruzes, possui um rendimento médio (Figura 2) e que seu índice de alvura, muito baixo para os padrões estabelecidos pela indústria do papel, foi pouco alterado durante o processo de beneficiamento (Tabela 4), o que se contrapõe com a diminuição relativa da concentração de óxidos de ferro e titânio (Tabelas 2 e 3), sugerindo que as impurezas que interferem na sua alvura e que não puderam ser retiradas na lixiviação química, estejam contidas na estrutura da caulinita. Após a lixiviação química ainda observa-se a presença de mica (muscovita).

Os Caulins 2 e 3, da região do Rio Capim, possuem excelente rendimento (Figura 2), característica muito boa quando se trata de caulim para papel, e alvura também elevada (Tabela 4), atingindo os parâmetros do mercado quando beneficiados, apesar de ainda conterem, nas porções alvejadas, óxidos de ferro e titânio e mica.

O Caulim 4, da Região do Rio Jarí, possui baixo rendimento (Figura 2) e quantidades consideráveis de óxidos de Ferro e titânio, além de mica, nas porções mais finas e que desaparece após a lixiviação, que não interferem significativamente na sua elevada alvura, fazendo com que o caulim dessa região seja viável economicamente.

O Caulim 5, da região do Seridó, possui um baixo índice de alvura, que se eleva um pouco ao longo do processo de beneficiamento (Tabela 4) e baixíssimo rendimento (Figura 2), características muito ruins quando se pensa em caulins para papel. Não possui quantidades muito elevadas de óxidos de ferro e titânio em sua composição, mesmo quando bruto, mas continua a possuir mica na sua porção lixiviada.

Analisando e comparando as características e o comportamento dos diferentes caulins estudados, pode-se concluir que o índice de alvura depende de diferentes fatores e que, nem sempre, a presença do íon Ferro na amostra bruta é definidora da qualidade final do produto. O íon ferro pode não ser retirado no processo de lixiviação e, para resolver tal problema, as etapas futuras e em andamento consistem na caracterização mineralógica através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise de Espectroscopia Mossbauer, que identifica os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} e Ressonância paramagnética eletrônica, cujo espectro é capaz de mostrar a zona (dentro ou fora da estrutura da caulinita) onde se encontra o íon Fe^{+3} e a presença de óxidos.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, por sempre ter fornecido boas condições de trabalho e pelo apoio contínuo dos funcionários. Ao CBPF, por disponibilizar seus equipamentos. Aos técnicos Luiz Carlos e Jackson, que foram meus companheiros de laboratório e me ajudaram a dar os primeiros passos no trabalho. À Jacira, ao Severyno e finalmente ao meu orientador que, apesar de atarefado, sempre me foi incrivelmente receptivo e ao meu Co-orientador, pela dedicação, calma e paciência em me apresentar tantas informações novas e pelo prazer estampado em compartilhar tais conhecimentos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brindley G. W., Kao C.C., Harrison J.L., Lipsicas M., Raythatha R. 1986. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**:239-249.
- Caputo M.V. 1984. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of northern basins of Brazil*. PhD Thesis, University of Califórnia, 583 p.
- Carvalho, E. A. de; Salvador, L.M. de Almeida. 1997. *Caulim e Carbonato de Cálcio: competição na indústria do papel*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série estudos e documentos, 41, 26p.
- Daemon R.F. 1975. Contribuição à datação da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. Histórico e atualização. *Revista Brasileira de Geociências*, **5**:78-84.
- Lima, R. M.; Luz, A. B. 1991. *Caracterização Tecnológica de caulim para a indústria de papel*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Série Tecnologia Mineral. V.48, 21p.
- Luz, A. B.; Chaves, A. P. 2000. *Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria do papel*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Série rochas e minerais industriais, 72p.
- Luz, A. B.; Damasceno, E. 1993. *Caulim: Um mineral industrial importante*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Série Tecnologia Mineral. V.65, 29p.
- Luz, A. B.; et al. (Eds). 2004. *Tratamento de Minérios*. 4ª edição. CETEM/ MCT, Rio de Janeiro, 867p.
- Murray H.H. & Partridge P. 1982. Génesis of rio Jari kaolin. *Developments in Sedimentology*, **35**:279-291.
- Prasada, M.S.; Reid, K.J.; Murray, H.H. 1991. Kaolin: processing, properties and application. *Applied clay Science*, **6**:87-119.
- Prince L.1960. Dentes de therapoda num testemunho de sonda no estado do Amazonas. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **32**:79-84.
- Russel, A. 1991. Mineral in fibre glass. Current malaise in a growth industry. In: *Industrial Minerals*, p.28-40.
- Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. F. 2001. *Usinas de Beneficiamento de Minério do Brasil*. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 398p.