

## **METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE CAULINS NO CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM**

Ciro Alexandre Ávila  
Museu Nacional - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ  
Quinta da Boa Vista - São Cristóvão - 20940-040 - Rio de Janeiro - Brasil

Luiz Carlos Bertolino; Antônio Marciano Neto & Adão Benvindo da Luz  
Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/CNPq  
Rua 4, Quadra D, Ilha do Fundão  
21941-590 - Rio de Janeiro - Brasil  
E-Mail: CTMALUZ@CETEM.ANRJ.BR

### **ABSTRACT**

This paper describes mineralogical characterization and ore processing procedures applied on kaolin in the Centre of Mineral Technology. Clay and mineral impurity identification and processing parameters are the targets of the methodology, in order to obtain a product in accordance with the specifications for industry.

Kaolin is processed under wet conditions, and the main steps are disaggregation, dispersion, desanding, classification, high gradient magnetic separation, oxidizing and/or reductive bleaching, filtering and drying.

Optical microscopy, X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, electronic paramagnetic resonance, Mössbauer spectroscopy, besides chemical analysis, are the main techniques applied for mineralogical characterization.

**Key Words: kaolin, methodology, beneficiation, mineralogical characterization**

### **RESUMO**

Este trabalho descreve a metodologia para a caracterização mineralógica e beneficiamento de caulins no Centro de Tecnologia Mineral. Esta metodologia visa a identificação dos argilominerais presentes e impurezas mineralógicas que possam influenciar no beneficiamento do caulim e estabelecer as variáveis de beneficiamento para obtenção de produtos a serem utilizados na indústria.

O beneficiamento do caulim é normalmente realizado a úmido e abrange a desagregação, dispersão, desareamento, classificação, separação magnética de alto gradiente, lixiviação oxidante, lixiviação redutora, filtragem e secagem.

A caracterização mineralógica engloba os estudos por microscopia óptica, difratometria de raios-X, análise termodiferencial e termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de Mössbauer e análise química.

**Palavras Chave: Caulim, metodologia, beneficiamento, caracterização mineralógica**

## INTRODUÇÃO

A partir do trabalho em conjunto das equipes de beneficiamento e de caracterização mineralógica de caulins, tornou-se necessário uma padronização das etapas a serem desenvolvidas para o estudo e definição dos principais pontos a serem abordados durante a caracterização tecnológica (Ávila, 1993; Neto & Luz, 1993; Neto & Campos, 1993; Ávila & Luz, 1994; Bertolino, 1994).

## PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O BENEFICIAMENTO

De uma maneira geral, a etapa inicial de beneficiamento de caulins pode ser realizada por processamento a seco ou a úmido (Trawinski & Eisenlohr, 1980). O beneficiamento a seco é muito simples e consta principalmente de britagem, secagem, pulverização e classificação, sendo utilizado para caulins que já possuam boa alvura e baixo teor de quartzo.

O beneficiamento a úmido consiste de várias etapas, tais como desagregação, dispersão, classificação, separação magnética de alto gradiente, lixiviação oxidante, lixiviação redutora, filtragem e secagem com controle do processo, principalmente, pela leitura da alvura do caulim (Figura 1).

### Desagregação e dispersão

Nesta etapa o caulim bruto é colocado em agitadores com água, visando a desagregação do material e obtenção de uma polpa, que é submetida a agitação de 800 rpm em um equipamento de dupla hélice em célula Denver. A percentagem de sólidos na polpa situa-se normalmente entre 20 e 40%, podendo alcançar até 60% em alguns casos.

Durante a desagregação do caulim, adicionam-se dispersantes e modificadores de pH para que as partículas dos argilominerais não se atraiam, pois estes apresentam cargas opostas em suas faces e bordas, que favorecem a formação de agregados (Prasad *et al.*, 1991).

Os principais dispersantes utilizados são polifosfato de sódio, silicato de sódio e hexametáfosfato de sódio, enquanto os modificadores de pH correspondem ao carbonato de sódio (barrilha) e ao hidróxido de sódio. Normalmente, a concentração do dispersante usado (hexametáfosfato de sódio) varia entre 2,0 a 3,0 kg/t e o pH é regulado em 7,5 com a adição de carbonato de sódio em solução de 20%. O tempo de realização desta etapa é variável, dependendo das características do caulim em estudo.

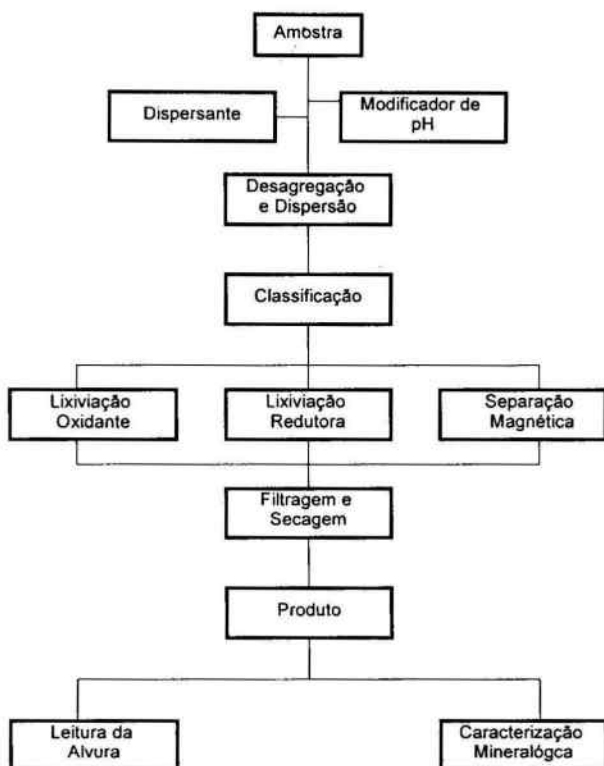


Figura 1 -Esquema de Processamento e Beneficiamento das Amostras de Caulim nos Laboratórios do CETEM.

É importante determinar a variação da taxa de dispersão do material com o aumento do tempo de processamento da amostra. Alguns exemplos estudados mostraram que pode ocorrer uma elevação significativa da dispersão do caulim se o período de processamento da amostra for maior, provavelmente devido à maior eficiência de interação entre as partículas agregadas e o dispersante (Neto & Luz, 1993).

A desagregação e a dispersão são importantes para o beneficiamento e caracterização mineralógica, pois evitam que os agregados de caulim retenham partículas finas de impurezas minerais, tais como quartzo, óxidos e hidróxidos de ferro e óxidos de titânio, que prejudicam o beneficiamento e influenciam na abrasividade e na alvura do produto.

### **Desareamento e classificação**

Consiste na classificação do caulim para a obtenção das frações granulométricas, que serão definidas de acordo com o objetivo do estudo a ser efetuado.

No Centro de Tecnologia Mineral faz-se a classificação em uma faixa granulométrica entre 44  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, durante a etapa de caracterização mineralógica, a fração +20  $\mu\text{m}$  é processada em peneiras de 52  $\mu\text{m}$ , separando-se duas novas frações: +52  $\mu\text{m}$  e 52  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ . O objetivo desta etapa consiste na separação do material mais grosso, que geralmente concentra as impurezas mineralógicas, que afetam a qualidade do produto final, tais como quartzo, micas, óxidos de titânio, óxidos e hidróxidos de ferro.

### **Separação magnética de alto gradiente**

A separação magnética de alto gradiente baseia-se na diferença de susceptibilidade magnética específica dos minerais, que podem ser retidos, conforme o gradiente do campo magnético aplicado. É utilizada para remover impurezas como magnetita, hematita, rutilo, anatásio, goethita, turmalina, biotita e muscovita (Lofthouse, 1981).

O Centro de Tecnologia Mineral utiliza-se de um separador magnético de alto gradiente Boxmag Rapid tipo LHW, cujo campo máximo utilizado atinge 14 kGs. O processamento do material consiste na passagem de aproximadamente 860 ml de polpa com 30% de sólidos durante 30 minutos numa matriz de lã de aço. O campo produzido nesta etapa não é suficiente para a remoção dos minerais de titânio, como anatásio e rutilo.

Em escala industrial existem separadores magnéticos que podem atingir intensidade de campo de até 50 kGs, obtendo-se um produto de melhor qualidade para a utilização na indústria (Yan *et al.*, 1989; Prasad *et al.*, 1991).

### **Lixiviação oxidante**

A lixiviação oxidante é realizada somente quando se observa a presença de matéria orgânica no minério. Os reagentes utilizados podem ser peróxido de hidrogênio, ozônio ou permanganato de potássio, que destroem ligações duplas e produzem compostos químicos com massa molecular menor, frequentemente ácidos carboxílicos, que são solúveis em água (Süss, 1986).

### **Lixiviação redutora**

A lixiviação redutora tem como objetivo diminuir a concentração de ferro no caulim, a partir do ataque às películas de óxidos e hidróxidos de ferro, que são prejudiciais à alvura do

produto. O processo consiste na redução do Fe trivalente para Fe divalente, a partir da adição de um agente redutor (Stoch *et al.*, 1979).

Os agentes redutores mais utilizados são ditionito de sódio, tiosulfato de sódio e sulfito de sódio. As variáveis mais importantes do processo são agitação, porcentagem de sólidos, tempo de reação, pH e concentração do redutor.

No Centro de Tecnologia Mineral a etapa de lixiviação redutora é realizada em uma polpa entre 20% e 30% de sólidos à temperatura ambiente, adicionando-se ditionito de sódio como agente redutor (3,0 a 4,0 kg/t) e sulfato de alumínio, como floculante (1,0 a 2,0 kg/t). O tempo de ataque pode variar de 30 a 120 minutos dependendo do minério. O pH é mantido em torno de 3,5 a partir da adição de ácido sulfúrico.

#### **Filtragem, secagem e determinação da alvura**

Após a etapa de alvejamento do caulim, a polpa resultante é filtrada a vácuo e seca em estufa a uma temperatura máxima de 100°C. O índice de alvura do caulim é determinado utilizando-se o fotômetro de reflexão Carl-Zeiss Elrepho, com filtro de 457 nm e sulfato de bário como padrão secundário (99,8% - ISO), em relação ao óxido de magnésio recém-calcinado (100% - ISO).

### **CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA**

A partir do estudo mais específico da mineralogia dos caulins, tornou-se necessário o desenvolvimento de uma rotina de trabalho, com o objetivo de caracterizar os argilominerais, as impurezas mineralógicas e as implicações destes nas etapas de beneficiamento. O processamento das amostras para a caracterização mineralógica segue a mesma rotina do utilizado no beneficiamento, diferindo somente pela classificação a 52  $\mu\text{m}$  e centrifugação das frações em bromofórmio.

#### **Microscopia óptica**

A microscopia óptica é utilizada para estudar as frações +52  $\mu\text{m}$  e 52  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ . Estas frações são submetidas a centrifugação em bromofórmio, onde são geradas novas subfrações, afundada e flutuada. As subfrações +52  $\mu\text{m}$  e 52  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  afundada e flutuada, são estudadas e descritas em lupa binocular. Normalmente as subfrações flutuadas são constituídas de quartzo e argilominerais.

Os minerais magnéticos das subfrações +52  $\mu\text{m}$  e 52  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  afundada são retirados com a utilização de um ímã de mão, processando-se o restante do material no separador magnético isodinâmico Frantz, nas seguintes amperagens: 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 e 2,0

(Ávila, 1993). A intensidade de corrente utilizada pode variar de acordo com a mineralogia da amostra e com a intensidade de campo que os minerais são separados.

Todas as frações são pesadas e a mineralogia determinada através de lupa binocular. Quando surgem dúvidas na classificação de um mineral, procede-se à separação de alguns grãos e realiza-se a identificação por difratometria de raios-X.

### **Difratometria de raios-X**

O estudo por difratometria de raios-X possui ampla utilidade na caracterização do tipo de argilomineral presente, na determinação do seu estado de cristalinidade e na identificação das impurezas mineralógicas.

Para o estudo de argilominerais nos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral, utiliza-se, inicialmente, o material mais fino proveniente dos subprodutos de beneficiamento, normalmente a fração -20  $\mu\text{m}$ . Existem várias metodologias para a preparação e obtenção de amostras de argilominerais a 2  $\mu\text{m}$ , que corresponde à mais adequada ao estudo, destacando-se a rotina descrita por Alves (1987). A partir da obtenção do material supostamente a 2  $\mu\text{m}$  são preparadas 4 lâminas (2 orientadas e 2 por gotejamento sem orientação), onde uma lâmina de cada tipo é colocada em atmosfera saturada com etilenoglicol, durante cerca de 8 h.

Os subprodutos a -20  $\mu\text{m}$  são estudados por difratometria de raios-X devido a estes serem de interesse para as etapas de beneficiamento do caulim. Apesar da granulometria desta fração não ser a mais adequada para o estudo de argilominerais, os resultados observados foram muito semelhantes ao do mesmo material processado a 2  $\mu\text{m}$ . Também é desenvolvido o estudo por difratometria de raios-X das impurezas mineralógicas e em alguns casos das subfrações originadas no processamento do material no separador magnético isodinâmico Frantz.

### **Análise termodiferencial e termogravimétrica**

O estudo do caulim por análise termodiferencial e termogravimétrica (DTA-TG) é realizado na fração -2  $\mu\text{m}$  por esta ser a mais adequada ao estudo dos argilominerais. Os resultados por DTA-TG são utilizados em conjunto com dados referentes a difratometria de raios-X e espectroscopia de infravermelho, no intuito de se estabelecer a presença do argilomineral predominante e de possíveis impurezas mineralógicas associadas.

A caulinita apresenta termograma com pico endotérmico entre 500°C e 630°C e pico exotérmico entre 900°C e 1.000°C. A reação endotérmica que ocorre entre 500°C e 630°C é indicativa de uma fase de desidroxilação, representada pela reação  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , que corresponde à perda de aproximadamente 5% de peso do material

(Hutchinson, 1974; Smykatz-Kloss, 1974). A reação exotérmica que ocorre entre 900°C e 1.000°C deve-se à cristalização de mullita ou  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Paterson & Swaffield, 1987).

### **Espectroscopia de infravermelho**

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica não destrutiva da amostra, normalmente utilizada no estudo de substâncias orgânicas, fornecendo informações sobre a constituição estrutural do composto. Pode ser também utilizada na identificação de argilominerais, no estudo do grau de cristalinidade destes e determinação de substituições de elementos na rede cristalina das caulinitas, principalmente o Fe.

Os espectros são obtidos após o material ser prensado em uma pastilha com brometo de potássio (KBr) e podem ser expressos em absorvância (A) ou em transmitância (T), recobrando o intervalo de 4.000 cm<sup>-1</sup> a 250 cm<sup>-1</sup> (Van der Marel & Beutelspacher, 1976). Espectros abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> são, normalmente, utilizados para a caracterização de sulfetos, carbonatos e algumas micas (Russel, 1987).

Os argilominerais do grupo da caulinita apresentam espectros muito semelhantes entre si, dificultando a distinção entre os seus componentes, principalmente halloysita e caulinita. Trabalhos mais detalhados nesse dois tipos de argilominerais, indicam a presença de pequenas diferenças capazes de separá-los, principalmente nos intervalos entre 3.700 cm<sup>-1</sup> e 3.620 cm<sup>-1</sup> e entre 800 cm<sup>-1</sup> e 690 cm<sup>-1</sup> (Russel, 1987).

A identificação de Fe estrutural na caulinita pode ser realizada a partir da caracterização de pequenas inflexões nos espectros, principalmente por volta de 875 cm<sup>-1</sup>, que correspondem à deformação das ligações Al-OH-Fe, indicando a substituição de parte do Al octaédrico da estrutura cristalina da caulinita pelo Fe (Yariv & Villalba, 1979).

### **Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada para a caracterização da morfologia dos argilominerais e para a determinação de impurezas mineralógicas presentes no caulim.

A preparação de amostras das frações -20 µm do caulim para estudo por microscopia eletrônica de varredura requer um certo cuidado, pois as partículas tendem a se depositar planarmente sobre o porta amostra utilizado, normalmente de carbono, ou formar pequenos aglomerados, que prejudicam a observação e caracterização do material. Na tentativa de amenizar esse problema, foram estudadas as principais combinações de suspensões do caulim a -20 µm com diversos meios (soluções de hexametáfosfato de sódio, acetona, álcool e água),

dispostas sobre o porta-amostra e secas em estufa a 40°C. A principal combinação observada correspondeu a de solução de hexametáfosfato de sódio com acetona.

### **Ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia de Mössbauer**

O ferro nos caulins pode ser encontrado sob três formas distintas: como impureza substituindo o Al ou Si na estrutura da caulinita; na forma de óxidos e/ou hidróxidos, ligados à superfície do mineral; e na forma de minerais contaminantes.

Técnicas como ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de Mössbauer (EM) têm sido utilizadas na determinação dos sítios onde se localiza o Fe no caulim (Angel *et al.* 1974; Meads and Maulden, 1975; Mestdagh *et al.* 1980).

A identificação do Fe por RPE e EM é realizada na amostra "head sample" e em subprodutos que foram beneficiados e submetidos à separação magnética de alto gradiente e tratamento químico com agente redutor. Os resultados podem fornecer subsídios para a avaliação da eficiência do processo de remoção do Fe do caulim.

Os espectros de RPE indicam que a maioria do Fe residual de um caulim está substituindo o Al na estrutura da caulinita, sendo desta maneira de difícil remoção durante o beneficiamento. As etapas de beneficiamento físico e químico do caulim não são suficientes para extrair todo o Fe presente, onde pode ser observada uma nítida relação entre o conteúdo de Fe estrutural presente na caulinita e o índice de alvura do caulim.

### **ANALISE QUÍMICA**

A amostra "head sample" e seus subprodutos de beneficiamento a -20 µm são analisados para permitir o acompanhamento das etapas de beneficiamento. As análises são realizadas principalmente para verificar a variação dos teores de ferro e titânio da amostra e a influência destes na alvura do material.

### **CONCLUSÕES**

A metodologia proposta neste trabalho foi resultante do aprimoramento dos vários estudos de caracterização tecnológica de caulins realizados no Centro de Tecnologia Mineral.

A caracterização mineralógica dos argilominerais e das impurezas presentes no caulim, e a relação destes com os resultados obtidos durante as etapas preliminares de beneficiamento, podem resultar em um melhor aproveitamento do material e otimização do processo.



A determinação do tipo de impurezas minerais presentes no caulim e os processos de melhor adequação para a sua remoção podem proporcionar a elevação da alvura final do produto.

A caracterização da presença de Fe estrutural substituindo o Al na estrutura cristalina da caulinita aponta para a possibilidade de parte do ferro da amostra não ser removido durante as etapas de beneficiamento, mesmo quando utilizados separadores magnéticos de alto gradiente.

## **BIBLIOGRAFIA.**

- ALVES, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. *Geoci. Petrobrás*, 1(2):157-175.
- ANGEL, B.R.; JONES, J.P.E.; HALL, P.L. 1974. Eletron spin resonance studies of doped synthetic Kaolinite I. *Clay Minerals* 10:247-255.
- ÁVILA, C.A. 1993. Projeto caracterização mineralógica e tecnológica de caulins. Relatório interno, CETEM, 90p.
- ÁVILA, C.A. & LUZ, A.B. 1994. Technological characterization of Rio Negro Kaolin. In: CASTRO, S. & CONCHA, F. ed. Mineral processing and environment. Concepcion, Universidad de Concepcion, p. 213- 230.
- BERTOLINO, L.C. 1994. Caracterização Tecnológica de Caulim. Relatório Interno, CETEM, 23p.
- LOFTHOUSE, C.H. 1981. The beneficiation of kaolin using a commercial high intensity magnetic separator. *IEEE Transaction on Magnetics*, 17(6):3302-3304.
- HUTCHINSON, C.S. 1974. Laboratory handbook of petrographic techniques. 1 Ed. New York, John Wiley & Sons, Inc, 527p.
- MEADS, R.E. & MALDEN, P.S. 1975. Electron-spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions. *Clays Minerals*. 10:313-345.
- MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A.J. 1980. Iron in kaolinite II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals* 15:1-13
- NETO, A.M. & CAMPOS, A.R. 1993. Beneficiamento em escala piloto de caulim da região de Rio Capim - PA. Relatório interno, CETEM, 13p.
- NETO, A.M. & LUZ, A.B. 1993. Beneficiamento de caulins. Relatório interno, CETEM, 38p.

- PRASAD, M.S.; REID, K.J.; MURRAY, H.H. 1991. Kaolin: Processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6:87-119.
- PATERSON, E. & SWAFFIELD, R. 1987. Thermal analysis. In: WILSON, M.Y. ed. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. New York, Blackie, p.99-132.
- RUSSEL, Y.D. 1987. Infrared methods. In: WILSON, M.Y. ed. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. New York, Blackie, p.133-173.
- SMYKATZ-KLOSS, W. 1974. Differential thermal analysis. Applications and results in mineralogy. Berlin, Springer Verlag, 185p.
- SUSS, H.U. 1986. Bleaching. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, V. A4, p. 191-199.
- STOCH, L.; BADCYOCZEK, H.; KOWALSKA-SMOLEN, J.; ABGAROWICZ, E.; STRAUCH, H. 1979. Physicochemical methods of purification of kaolins and their mineral composition and origin. In: International Mineral Processing Congress, 13, Warszawa. Beneficiation of clay raw materials, p.215-237.
- TRAWINSKI, H. & EISENLOHR, V. 1980. O beneficiamento de caulim. I parte. *Cerâmica*, 26(122):25-33.
- VAN DER MAREL, H.W. & BEUTELSPACHER, H. 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 396p.
- YAN, L.G.; YU, Y.J.; WANG, Z.K.; KAO, Z.Y.; YE, Z.X.; XUE, C.L.; YE, P.; CHENG, Y.L.; LI, X.M.; KONG, Q.W.; SONG, S.S.; NAN, H.L.; DAI, Y.M.; TANG, H.T. 1989. A laboratory superconducting high gradient magnetic separator. *IEEE Transactions on Magnetics*, 25(2):1873-1876.
- YARIV, E.M.S. & VILLALBA, R. 1979. Iron bearing kaolinite in Venezuelan laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay Minerals*, 14:323-331.