

## CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE CAULINS DA REGIÃO CENTRAL DO RIO GRANDE DO SUL E ESTUDO DE TÉCNICAS DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

*Lorenza Alberici da Silva e Carlos Otávio Petter.*

Laboratório de Processamento Mineral-Centro de Tecnologia/UFRGS  
Av Bento Gonçalves, 9500-CEP 91.501-970  
Caixa Postal 15.021, Porto Alegre,RS, Brasil  
[Lorenza@ct.ufrgs.br](mailto:Lorenza@ct.ufrgs.br) e [cpetter@vortex.ufrgs.br](mailto:cpetter@vortex.ufrgs.br)

### RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de caracterização de três tipos de caulins provenientes de depósitos primários localizados na região central do Rio Grande do Sul, visando a identificação e a quantificação dos contaminantes presentes.

Para a identificação dos contaminantes presentes em cada um dos caulins, foram utilizadas as técnicas de fluorescência e difração de raios X.

Após a etapa de caracterização, foram testadas técnicas de beneficiamento para remover os contaminantes colorantes a base de ferro presentes nos caulins e foram obtidos resultados satisfatórios de alvura utilizando a separação magnética de alto gradiente (HGMS) ou métodos físico-químicos de separação, como a floculação seletiva, em conjunto com a lixiviação redutora.

Visando a utilização dos três caulins na indústria papelreira, foi possível, a partir dos caulins rosa claro e rosa escuro, a obtenção de índices de alvura satisfatórios para uso em *coating*, ao passo que os três caulins atendem aos parâmetros de alvura para uso em *filler*.

### INTRODUÇÃO

O caulim é amplamente empregado como carga nas indústrias papelreira, de tintas, plásticos, borrachas, cerâmicas, cimento, fibras de vidro, fármacos, alimentos, materiais refratários, entre outros (Murray, 1964).

Um caulim de alta qualidade deve apresentar alto índice de alvura, baixo teor de impurezas, pequeno tamanho de partículas, baixa viscosidade e ser pouco abrasivo, sendo que o índice de alvura é o mais

importante parâmetro para a avaliação da sua qualidade, na maioria das aplicações industriais (Bristow, 1987).

A indústria papelreira ainda é o principal mercado consumidor do caulim, sendo este utilizado como carga (*filler*) ou em cobertura (*coating*), apesar da concorrência com o carbonato de cálcio (Murray, 1984). Segundo Trivedi (1994), a alvura de um caulim utilizado em carga deve ser superior a 78%, enquanto que, para uso como cobertura de papel, o índice mínimo é de 84 % (ISO).

As impurezas mineralógicas de ocorrência mais comum em caulins são haloisita, quartzo, feldspatos, ílita, gibsita, hematita, ghoetita, anatásio, rutilo, carbonatos, zeólitas, óxidos e hidróxidos de ferro amorfos.

Os contaminantes de ferro e titânio, devido às dimensões coloidais, possuem alto poder colorante, mesmo em baixas concentrações e sua remoção é mais complexa.

Estudos indicam que o ferro pode estar presente no caulim de três formas: substituindo o alumínio na estrutura do aluminossilicato, sob forma de minerais contaminantes como a hematita ou a ghoetita, ou sob a forma de óxidos e hidróxidos amorfos recobrando as plaquetas de caulinita (Herbillon, 1976).

A lixiviação redutora é uma técnica de beneficiamento que consiste na remoção de contaminantes a base de ferro através da passagem do ferro trivalente para a forma divalente, mais solúvel, através da adição de um agente redutor. Trata-se de um procedimento amplamente utilizado em plantas de beneficiamento de caulins, devido ao relativo baixo custo e à eficiência na remoção do ferro.

A separação magnética de alto gradiente está baseada na diferença de suscetibilidade magnética entre diferentes minerais. A técnica consiste em fazer o material passar por um campo magnético de alta intensidade, que pode reter impurezas como óxidos de

ferro e titânio e a mica muscovita. É uma técnica complexa, envolve altos custos de energia e manutenção, e tem sua eficiência reduzida quando os contaminantes possuem dimensões coloidais.

A floculação seletiva é uma técnica de purificação de caulins que vem sendo aplicada com sucesso na remoção das impurezas titaníferas, especialmente o anatásio, onde a flotação não é eficaz (Mercade, 1975). Sob determinada ambiente iônico: baixa densidade de sólidos, dispersão máxima e pH alcalino, é possível flocular seletivamente a caulinita com polímeros floculantes aniônicos a base de poliácridamida.

A separação ocorre em virtude de uma diferenciação nas propriedades superficiais da caulinita e dos contaminantes. À medida que se processa a interação entre o polímero e a superfície do mineral, ocorre a formação e o crescimento dos flocos (Maynard, 1974, Raghavan, 1997).

As variáveis importantes a se considerar durante a floculação são pH, teor de sólidos, adição de dispersantes químicos, concentração e tipo de floculantes (carga iônica e peso molecular).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho está fundamentado em uma caracterização tecnológica de caulins provenientes de jazidas localizadas no distrito de Monte Castelo, entre Pantano Grande e Encruzilhada do Sul, na região central do estado do Rio Grande do Sul, com o objetivo de otimizar a remoção dos contaminantes que afetam o índice de alvura e, assim, promover um melhor aproveitamento do mineral como matéria-prima industrial.

As tipologias eleitas para o estudo se encontram distribuídas dentro das jazidas, segundo um perfil vertical descendente, desta maneira distribuída: caulim rosa escuro-superficial: 20% da jazida; caulim rosa claro-intermediário: 30% da jazida e caulim branco-basal: 30% da jazida.

O beneficiamento dos caulins é feito a úmido, seguindo as etapas de: dispersão, desagregação, peneiramento em malha ABNT 325# (44  $\mu\text{m}$ ), hidrociclonação, centrifugação, lixiviação redutora, filtração e secagem.

## Caracterização

A tabela I apresenta os índices de alvura de cada um dos três caulins, quando submetidos às etapas de desareamento (fração < 44  $\mu\text{m}$ ) e centrifugação (fração < 20  $\mu\text{m}$ ).

A caracterização química foi feita por fluorescência de raios-x, no equipamento do laboratório Lakfield Geosol, MG. Os resultados da análise química para os caulins ROM, para a fração desareada (< 44  $\mu\text{m}$ ) e para a fração industrial de interesse (< 20  $\mu\text{m}$ ) podem ser vistos na tabela II.

Para a caracterização mineralógica, foi empregada a técnica da difração de raios-x. Foi utilizado o equipamento SIEMENS D-50 do Instituto de Geociências da UFRGS e foram obtidos os difratogramas da fração rejeito do desareamento (> 44  $\mu\text{m}$ ) e da fração produto de centrifugação (< 20  $\mu\text{m}$ ) para os caulins rosa escuro, rosa claro e branco provenientes da jazida estudada.

## Beneficiamento

Industrialmente, o produto da centrífuga apresenta suas partículas com tamanho inferior a 20  $\mu\text{m}$ , razão pela qual esta foi a granulometria escolhida para os ensaios de beneficiamento.

Os caulins rosa claro e rosa escuro foram submetidos à lixiviação redutora. O agente redutor utilizado foi o hidrossulfato de sódio, adicionado a uma polpa de caulim com uma densidade de sólidos de 22% em pH fortemente ácido (2,0-2,5). Os resultados de alvura obtidos nos testes de lixiviação redutora são mostrados na tabela III.

O caulim rosa escuro foi submetido à separação magnética em um separador Eirez modelo HGMS-6T/75. Os ensaios de separação magnética foram feitos com uma polpa de caulim a 15% de sólidos, em pH 7,5 mantido com uma solução de NaOH 10% e foi adicionada 0,5 mg/g do dispersante hexametáfosfato de sódio como dispersante. Após a separação magnética, o caulim foi submetido à lixiviação redutora.

Para os ensaios de floculação seletiva, realizados com os caulins rosa escuro e rosa claro, foi utilizado o floculante Nalco 9877, aniônico com 5% de carga iônica e com alto peso molecular, a correção do pH para a faixa alcalina foi feita com uma solução de NaOH a 10% e como dispersante foi utilizado o hexametáfosfato de sódio.

O índice de alvura foi o parâmetro eleito para o controle da eficiência das técnicas de beneficiamento.

Após os ensaios de beneficiamento, foram feitas medidas de alvura a seco em um espectrocolorímetro Hunterlab Ultrascan XE, e os valores estão representados em escala ISO.

As medidas de alvura apresentam um erro relativo de 0,19% para um intervalo de confiança de 95%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização

A fração produto do desareciamento (< 44  $\mu\text{m}$ ) representa, nas condições de laboratório, para os caulins rosa escuro, rosa claro e branco, respectivamente, 87,68%, 80,71% e 56,70% da massa total, enquanto que a fração produto de centrifugação (< 20  $\mu\text{m}$ ) representa, para os mesmos caulins, respectivamente, 62,40%, 49,40% e 40,91% da massa. As alvuras dos produtos desarejado e centrifugado de cada um dos caulins são relacionadas na tabela I.

**Tabela I: alvuras após fracionamento**

Caulim	Minério ROM	fração < 44 $\mu\text{m}$	fração < 20 $\mu\text{m}$
Rosa escuro	59,42	61,46	63,10
Rosa claro	68,41	71,56	75,53
Branco	72,93	72,22	74,53

A fração < 20  $\mu\text{m}$ , que representa a fração de maior interesse industrial, dos caulins rosa escuro, rosa claro e branco foi submetida à análise química por fluorescência de raios X, e os resultados são expressos na tabela II.

É possível observar que o caulim rosa escuro apresenta um teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais alto (1%) em relação aos outros caulins, podendo ser decorrente da presença de óxidos e hidróxidos de ferro recobrendo as placas de caulinita, o que pode ser visualmente observado pela coloração avermelhada do caulim (Herbillon, 1976).

**Tabela II: análise química das frações < 20  $\mu\text{m}$  dos caulins rosa escuro, rosa claro e branco (teores em %)**

	rosa escuro	rosa claro	branco
SiO <sub>2</sub>	45,70	45,70	47,20
K <sub>2</sub> O	0,80	0,60	0,30
CaO	<0,01	<0,01	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98	0,50	0,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,20	38,90	37,80
MgO	<0,10	<0,10	0,10
Na <sub>2</sub> O	<0,10	0,10	0,50
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,10	0,10
P.F.	14,00	14,00	13,30

As frações < 20  $\mu\text{m}$  dos três caulins foram objeto da análise mineralógica por difração de raios X. Houve a predominância da caulinita e as impurezas encontradas em cada caulim estão citadas na tabela III.

**Tabela III- Mineralogia da fração < 20  $\mu\text{m}$  de cada caulim**

Tipo de caulim	Minerais encontrados
Rosa escuro	Caulinita, muscovita, cristobalita, monohidrocalcita
Rosa claro	Caulinita, muscovita
Branco	Caulinita, cristobalita.

A presença de micas pode afetar a o índice de alvura dos caulins, razão pela qual é desejável a sua remoção através do corte granulométrico ou de técnicas de beneficiamento tais como a separação magnética de alto gradiente.

### Beneficiamento

Após a etapa de caracterização, foram realizados testes de lixiviação redutora em duas situações: cada um dos caulins em separado e uma mistura contendo 40% de caulim rosa escuro, 40% de caulim rosa claro e 20% de caulim branco. Os resultados são expressos na tabela 3.

**Tabela IV: Produtos obtidos pelo alveijamento com hidrossulfito de sódio:**

caulim	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/g)	Alvura ISO
Rosa escuro	6,0	76,01
Rosa claro	2,5	87,46
Branco	0,5	79,21
mistura	2,7	83,20

Os resultados da tabela IV mostram que é possível obter os índices de alvura necessários para *filler* a partir dos caulins rosa claro e branco, bom como da mistura dos três caulins. No entanto, para o caulim rosa escuro, se faz necessário utilizar uma alta concentração de agente redutor, o que torna o processo caro e muito poluente. Em razão disso, foram feitos ensaios de separação magnética de alto gradiente com o caulim rosa escuro.

O produto da separação magnética do caulim rosa escuro submetido a um campo de 14.000 G foi alvejado com uma concentração de 4,0 mg/g de hidrossulfito de sódio e atingiu índices de alvura em torno de 84,0, valor que já é suficiente para satisfazer as exigências de um caulim do tipo *coating*.

Submetendo-se o mesmo caulim aos testes de floculação seletiva, tendo como variáveis os parâmetros de pH e dispersão, constatou-se que os melhores resultados foram obtidos nas condições de baixo teor de sólidos (10%), concentração de dispersante igual a 5 mg/g de hexametáfosfato de sódio e em pH 10,0 para o caulim rosa escuro e 9,5 para o caulim rosa claro.

A recuperação mássica para os dois melhores resultados foi de 92,71% para o caulim rosa escuro e 94,01% para o caulim rosa claro. Estes produtos foram submetidos à reação de alveijamento e os seguintes índices de alvura foram alcançados:

- Rosa escuro floculado e alvejado com 3,0 mg/g de hidrossulfito de sódio = 81,16
- Rosa escuro floculado e alvejado com 4,5 mg/g de hidrossulfito de sódio = 85,22
- Rosa claro floculado e alvejado com 2,5 mg/g de hidrossulfito de sódio = 87,76

Introduzindo a floculação seletiva ao beneficiamento do caulim rosa escuro, é possível alcançar a alvura necessária para utilizá-lo como *filler* e ainda obter uma redução de 50% no consumo do agente redutor, o que implica em benefícios ambientais.

Também é possível obter um produto para *coating* a partir do caulim rosa escuro, com uma

redução de 25% na quantidade de agente redutor a ser utilizada no processo.

Para o caulim rosa claro, os ganhos com a introdução da floculação seletiva não foram relevantes, o que leva a crer que a floculação seletiva fica limitada pela baixa concentração dos contaminantes.

## CONCLUSÕES

Os principais contaminantes presentes na fração < 20 µm dos caulins estudados são muscovita, calcita e cristobalita, além dos óxidos de ferro amorfos que recobrem as placas da caulinita, que conferem uma coloração avermelhada à porção superior da jazida da jazida, mais acentuada no caulim rosa escuro.

As três tipologias de caulim possuem condições de atender às especificações de alvura exigidas pela indústria papelreira. É possível produzir caulim para cobertura de papel (*coating*) a partir do rosa claro e do caulim rosa escuro, sendo recomendável que este passe pela etapa da floculação seletiva, em função do menor custo desta em relação à separação magnética.

A floculação seletiva se mostrou muito eficiente na purificação do caulim rosa escuro, reduzindo em até 50% o consumo de agente redutor necessário ao alveijamento.

Contudo, para os caulins rosa claro e branco, a floculação seletiva não produziu resultados satisfatórios.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio e Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul e ao SEBRAE-RS.

## REFERÊNCIAS

- BRISTOW, C.M. World kaolins, genesis, exploitation and application. Industrial Minerals, July p. 45-87, 1987.
- HERBILLON, A.J. MESTDAGH, L. VIELVOYE, L. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils, In: Clay Minerals (1976) 11, 201.

- MAYNARD, R. N. "Method of rapid differential flocculation of kaolin slurries" U.S.Patent 3.857781, December, 1974.
- MERCADE, V. V. "Purification of clay by selective flocculation"U.S. Patent 3.862.027, January,1975.
- MURRAY, H.H. Industrial applications of kaolins. Tenth National Conference on Clays and Clay Minerals, p. 291- 298, 1964.
- MURRAY, H.H. Clay .In: R.W. Hagemeyer ed. Paper Coating Pigments. Technical Association of the pulp and Paper Industry, 1984.
- RAGHAVAN,S.C.; DAMODARAN,a.d. Value addition of paper coating kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities. International Journal of Mineral Processing, v.50 p.307-316, 1997.
- TRIVEDI, N.C.; HAGEMEYER, R.W.; Fillers and Coatings. Industrial Minerals and Rocks, 6<sup>th</sup> edition, D.D.Carr., ed.Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1994, p.483-494.