

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DE DUAS TIPOLOGIAS DE CAULINITA EM TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

RODRIGUES, O.M.S.¹, FERREIRA, B.T.², OLIVEIRA, G.J.R.³, NUNES, A.P.L.⁴

¹Departamento de Engenharia de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto otaviarodrigues@demin.ufop.br

²Departamento de Engenharia de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto brunoff30@yahoo.com.br

³Departamento de Engenharia de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto gui_jose_oliveira@hotmail.com

⁴Departamento de Engenharia de Minas/Universidade Federal de Minas Gerais alinepl66@yahoo.com.br

RESUMO

A caulinita é um dos silicatos mais abundantes na superfície da crosta terrestre. Ela se apresenta como mineral-minério quando constitui os depósitos de caulim, tendo várias aplicações industriais, por exemplo, fabricação de tintas e cerâmica. A caulinita também tem ocorrência em depósitos de minério de ferro e bauxíticos. Nestes casos sua presença é indesejável, uma vez que se apresenta como mineral de ganga prejudicando a qualidade dos concentrados. Este artigo mostra a caracterização de duas amostras de caulinita que se diferenciam pela cor, uma branca e outra verde. Os resultados sugerem que a amostra verde não pode ser utilizada para fabricação de pigmentos ou produtos de coloração branca. O matiz verde é consequência da presença de cromo e níquel. Além da caracterização também realizou-se um estudo baseado em testes de microflotação para encontrar promissoras condições para separar a caulinita, por flotação, quando presente na forma de ganga em minérios de ferro e bauxíticos. AQ142 e EDA desempenharam bem a função de coletor para as duas amostras em pH 10.

PALAVRAS-CHAVE: caracterização; flotação; caulinita.

ABSTRACT

Kaolinite is one of the most abundant mineral in the Earth's crust surface. It is the main mineral in kaolin ores and it is used to manufacture paints and ceramic. The kaolinite also occurs in deposits of iron and bauxite ores. In this case, kaolinite is a gangue mineral and its presence is undesirable as it impairs the quality of concentrates. This article shows the characterization of two samples of kaolinite, which have different colors, one is white and other one is green. The results suggest that green sample cannot be used to produce pigment or products with white color. The green color is consequence of presence of nickel and chrome. Also it was realized a microflotation study that showed the collectors AQ142 and EDA as good reagents to float kaolinite.

KEYWORDS: characterization; flotation; kaolinite.

1. INTRODUÇÃO

A palavra caulinita se originou da palavra chinesa kauling que significa colina alta, nome de uma colina próxima à cidade Jauchu Fa, onde se obtém o minério caulim (Dana e Hurlbut, 1974). A argila branca encontrada na região montanhosa de Jauchu Fa era chamada de Kauling. O primeiro registro do termo “terra de kauling” foi em 1604 em um documento chinês, durante a dinastia Ming. Em 1682 o termo foi encontrado na literatura *History of Fouliang-Hsien* e em 1815 no livro *Ching-teh-chien Tau Luh* (Chen *et al.*, 1997).

O principal valor do caulim na fabricação de produtos de cerâmica está no fato de que, quando úmido, pode ser moldado em qualquer forma desejada e depois, quando aquecido, parte da água combinada é expulsa produzindo uma substância dura e permanente. Com este material também se pode fabricar, por exemplo, tijolos de pavimentação, telhas e manilhas para esgoto (Dana e Hurlbut, 1974). Além da importância do caulim para produção de porcelana também se podem citar muitas outras aplicações industriais. Tais aplicações são decorrentes de suas diversas propriedades ópticas, químicas ou físicas, como: inércia química, coloração branca, baixa condutividade térmica e elétrica, maciez e pouca abrasão, capacidade de cobrir superfícies quando usado como pigmento. De acordo com suas características, o caulim pode ser usado nas indústrias de papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, cimento, vidro, borracha, cosméticos etc.

Além da abundância de caulinita nos minérios de caulim esse mineral também se encontra amplamente disseminado em outros tipos de depósitos. Caulinita e alguns minerais de ferro e de alumínio são formados a partir de processos de laterização, daí a grande presença do primeiro mineral como ganga em minérios bauxíticos e ferrosos, por exemplo, do tipo anfibiólítico.

Dizer que o minério bauxítico tem alta sílica reativa é o mesmo que dizer que o minério possui alta quantidade de caulinita, pois ela reage com a soda cáustica adicionada no processo Bayer sem resultar em produção de alumina. Em relação à presença desse mineral no minério de ferro sabe-se que ela é prejudicial no processo de redução direta no alto forno. Na redução direta da caulinita eleva o teor de sílica e alumina no ferro esponja prejudicando a eficiência na aciaria elétrica. Na produção do ferro gusa ela resulta em um maior volume e viscosidade da escória. O número de artigos referentes à flotação de caulinita em minérios bauxíticos ainda é relativamente pequeno e em relação à flotação de caulinita em minérios ferrosos é praticamente inexistente. Como a caulinita é muito friável e nas operações de fragmentação gera partículas muito pequenas, a flotação se apresenta como um possível método para sua separação na indústria mineral, quando apenas a deslamagem não é suficiente suprimi-la até níveis aceitáveis.

O conhecimento profundo dos tipos de caulinita é essencial, tanto na avaliação de sua destinação para produção de cerâmicas, tintas etc, como para elaboração de processos que permitam separá-la na indústria mineral quando está presente na forma de ganga.

A ocorrência de caulinita esverdeada é algo extremamente raro o que ganha grande importância em termos científicos. A caracterização química e mineralógica permite verificar a pureza das amostras bem como explicar o porquê da diferença de coloração entre elas, se é algo intrínseco à sua constituição ou consequência de contaminação.

O primeiro objetivo deste trabalho foi caracterizar duas amostras de caulinita que se diferenciam pela coloração, uma é branca e a outra verde. Segundo, buscou-se encontrar condições promissoras para flotação das amostras a partir de testes de microflotação e medidas de potencial zeta. Durante os testes de microflotação observou-se que a solução de coletor condicionada com a caulinita branca ficava, progressivamente, mais turva conforme avançava o tempo do teste. Por isso,

estabeleceu-se a investigação da evolução na turbidez das soluções de coletor em função do tempo como o terceiro objetivo.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização Da Caulinita

A determinação dos metais nas amostras foi realizada por análise química no equipamento ICP-OES, marca Spectro, modelo Ciros. Para tal, as amostras foram digeridas pelo método de digestão total (Saville). Para completar a caracterização química das amostras também se realizaram espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e análise termogravimétrica (AT).

As análises químicas semi-quantitativas, por espectrometria de fluorescência de raios-X, foram realizadas no espectrômetro marca Philips, modelo PW-2400, com pastilhas prensadas utilizando KBr para a preparação. As análises termogravimétricas foram obtidas no instrumento TA/Q50, marca TA Instruments com rampa de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até chegar à temperatura de 1000°C. A caracterização mineralógica foi realizada no Difractômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura 0,06°2 θ /s, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 3° até 90° (2 θ). A interpretação dos difratogramas de raios-X, de cada amostra, foi feita baseando-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

A caracterização física das amostras constituiu-se da determinação de densidade, área superficial e dureza. A determinação de dureza das amostras foi realizada pela escala de Mohs. Apesar desse tipo de determinação ser válida para partículas minerais, essa medida mostra a diferença entre a friabilidade das duas amostras, ou seja, dos dois agregados de caulinita. A densidade foi determinada por picnometria gasosa no equipamento fabricado pela Quantachrome, modelo Ultrapic 1200e. Cominuuiu-se e peneirou-se as amostras para constituir duas frações granulométricas (i) +106 μm -300 μm , destinada aos testes de microflotação e medidas de turbidez e (ii) -38 μm , destinada às medidas de potencial. A área superficial das amostras foi determinada para ambas as frações (i) e (ii). A análise foi realizada no equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e, utilizando-se o modelo BET e o método de multiponto.

2.2. Testes De Microflotação

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond adaptado com extensor para evitar arraste hidrodinâmico de finos. A agitação foi mantida no menor nível possível, porém garantindo que todas as partículas estivessem em suspensão. Como coletores utilizaram-se uma etermonoamina fabricada pela Clariant, Flotigam EDA (EDA), e um sal quaternário de amônio produzido pela Air Products (AQ142). Os testes de microflotação foram realizados na presença de AQ142 e EDA em concentrações iguais a 1x10⁻⁵ mol/L, 5x10⁻⁵ mol/L e 1x10⁻⁴ mol/L. O gás utilizado foi N₂(g) em vazão de aproximadamente 150 ml/min.

Os tempos de condicionamento e coleta foram definidos a partir de estudo cinético. O tempo de condicionamento utilizado em todos os testes de microflotação foi de 1 minuto. O tempo de coleta para os testes realizados na presença de EDA foi 4 minutos para a caulinita verde e 6 minutos para a

caulinita branca. Utilizando AQ142 fixaram-se 3 minutos de coleta para a caulinita branca e 2 minutos para a verde.

2.3. Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no Zeta-Meter System 4.0, utilizando uma voltagem de 75 Volts. A escala de medida adequou-se às diferentes velocidades de movimentação das partículas dentro do capilar. Utilizaram-se as escalas cheia, 1/4 e 1/8.

As suspensões foram feitas pela mistura da solução de coletor, eletrólito indiferente e partículas minerais. Foram usados os mesmos coletores utilizados na microflotação em concentrações de 1×10^{-4} mol/L, sob uma condição de pH igual a 10. O eletrólito indiferente foi NaCl na concentração de 1×10^{-3} mol/L.

2.4. Medidas de Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada no Turbidímetro Plus V1.25, marca Alfa Kit. Realizaram-se as medidas de turbidez da solução de coletor simulando a metodologia usada no teste de microflotação sem passagem de fluxo de ar. Adicionou-se a amostra mineral no fundo do tubo de Hallimond, em seguida adicionou-se solução de coletor e submeteu o sistema à agitação por determinado tempo (correspondente ao tempo de condicionamento somado ao tempo de coleta). Desligou-se a agitação, retirou-se uma alíquota da suspensão (mineral + solução de coletor) e mediu-se a turbidez da mesma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

A determinação de dureza do agregado de caulinita branca (b) indicou um valor menor que 2. Por outro lado, a dureza determinada para o agregado de caulinita verde (v) ficou entre 2 e 3. Os valores determinados para densidade das amostras (b) e (v) foram, respectivamente, $2,72 \text{ g/cm}^3$ e $2,62 \text{ g/cm}^3$, ou seja, próximos do valor apresentado na literatura, $2,65$ a $2,70 \text{ g/cm}^3$ (Dana e Hurlbut, 1974), o que já exibe a tendência de pureza da amostra.

A tabela 1 apresenta a área superficial determinada para as amostras (b) e (v) nas duas granulometrias estudadas ((i) $+106\mu\text{m}$ - $300\mu\text{m}$ destinada aos testes de microflotação e (ii) $-38 \mu\text{m}$ destinada aos testes de potencial zeta).

Tabela I. Área superficial específica das amostras (b) e (v).

Granulometria	Área (m^2/g)	
	Branca	Verde
- 0,038 mm	15,57	20,57
-0,3mm +0,106 mm	14,50	14,21

A tabela 2 apresenta o resultado das análises químicas das amostras. Observa-se que a concentração de cromo e níquel na caulinita verde é bem superior à concentração destes elementos na caulinita branca. A presença de Cr^{3+} e Ni^{2+} confere coloração verde ao material ou solução, por isso acredita-

se que o matiz esverdeado da amostra (v) seja consequência da presença desses elementos. Outro aspecto que pode ser observado é maior presença de Fe e Ti na amostra (b), fato coerente tendo em vista a observação de pequenos pontos avermelhados na constituição desta amostra.

Tabela II. Análise química por ICP-OES das amostras branca e verde.

Amostra	Concentração do metal (mg/kg)										
	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Ni	P	Ti	V	Zr
Branca	186.320	352	125	13.476	102	107	22	234	7.151	140	158
Verde	195.871	145	2.428	2.708	104	41	207	300	161	10	110

Os resultados fornecidos pela espectrometria de fluorescência de raios-X confirmam o resultado da análise química. As figuras 1 e 2 apresentam os espectros gerados pelo cristal LiF200 para as amostras (b) e (v), respectivamente.

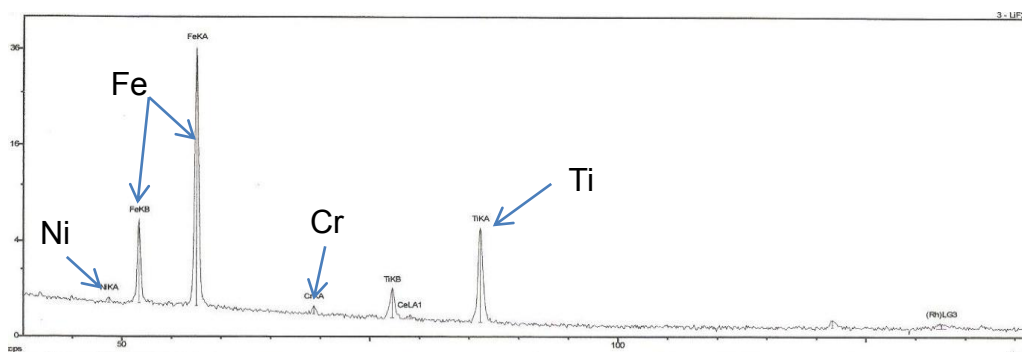


Figura 1. Espectro de fluorescência de raios-X gerado pelo cristal 3-LiF200 para a amostra (b) (caulinita branca).

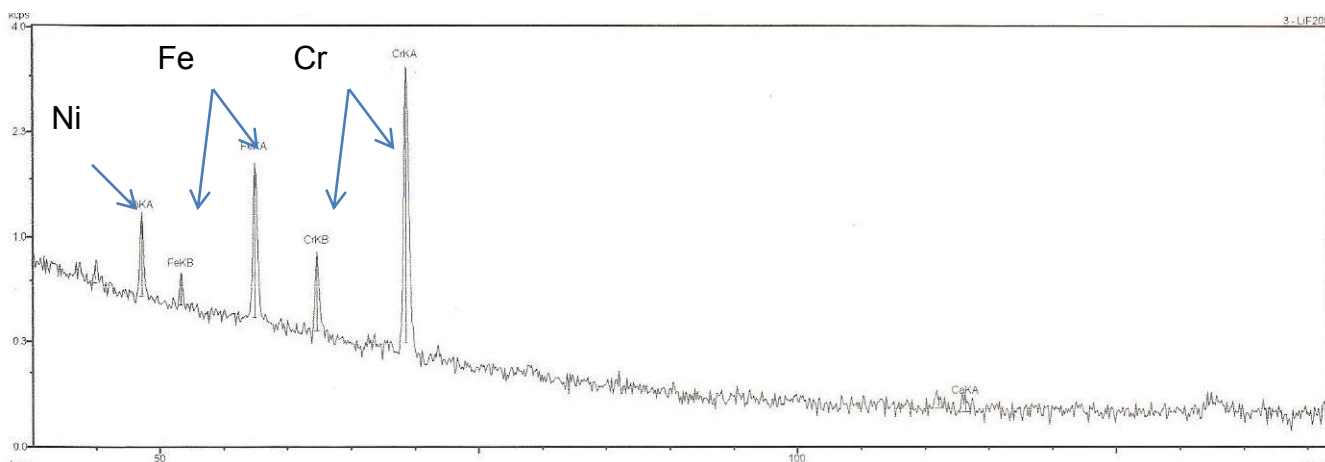


Figura 2. Espectro de fluorescência de raios-X gerado pelo cristal 3-LiF200 para a amostra (v) (caulinita verde).

A figura 3 apresenta as curvas de análise termogravimétrica e de análise térmica diferencial das amostras (b) e (v), respectivamente. Observa-se que as curvas são muito semelhantes, verifica-se a ocorrência de um processo endotérmico que resultou em uma perda de massa de 14,34% para a caulinita branca e 15,37% para a caulinita verde a aproximadamente 500°C. Tal perda é consequência do processo de desidroxilação da caulinita.

A figura 4 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras (b) e (v). Pela interpretação dos difratogramas identifica-se apenas a caulinita como fase mineralógica nas duas amostras. A difratometria de raios-X assim como a análise térmica, análise química e a espectrometria por fluorescência de raios-X, indica alta pureza das amostras, uma vez que não apontam para presença significativa de outros componentes.

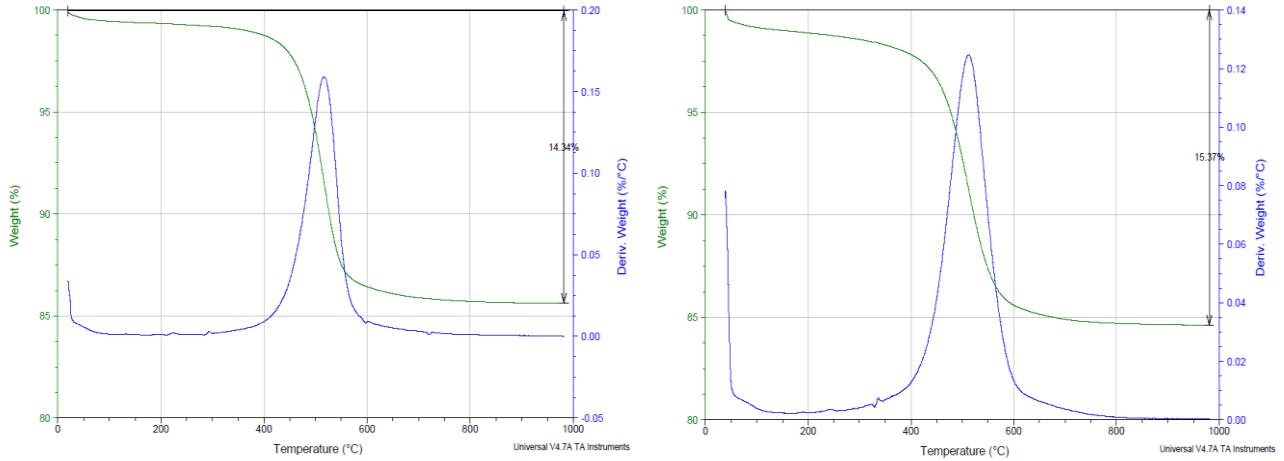


Figura 3. Curva de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da caulinita (b) e (v).

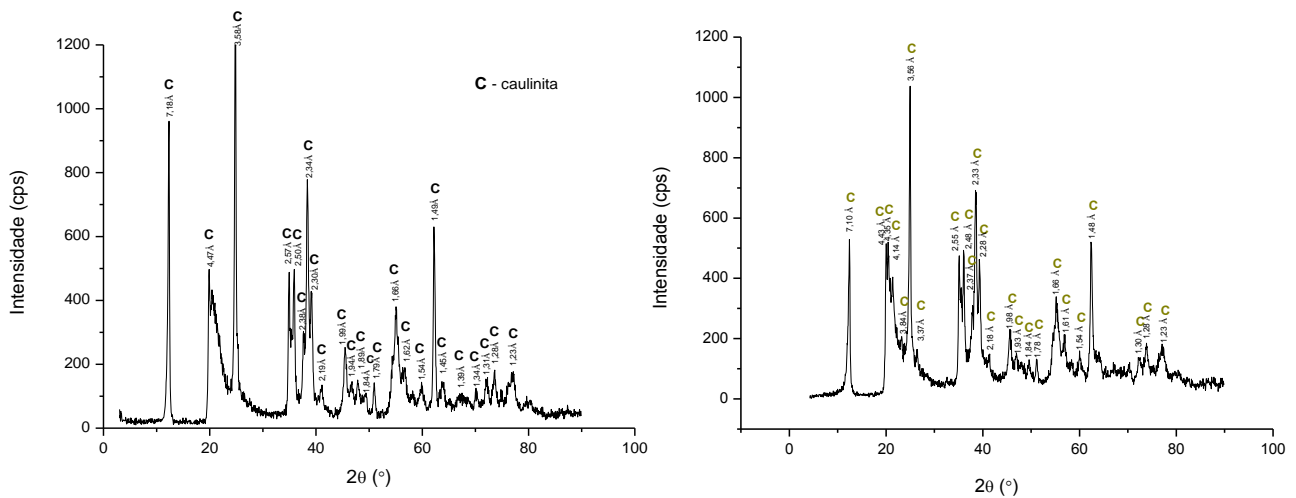


Figura 4. Difratograma de raios-X da amostra (b) e (v).

3.2. Microflotação

A figura 5 apresenta os resultados dos testes de microflotação usando os coletores EDA e AQ142 para as duas amostras, (b) e (v), em pH igual a 10. A flotabilidade máxima ocorre na concentração de 1×10^{-4} mol/L. Concentrações maiores dos coletores resultam em perda de recuperação, provavelmente, devido às interações entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores de modo que a característica superficial das partículas volta a ser hidrofílica, conforme descrito por Rodrigues *et al.* (2011).

3.3. Potencial Zeta

As curvas apresentadas na figura 6 mostram que o ponto isoelétrico da caulinita branca ocorre em pH ligeiramente maior se comparado ao da caulinita verde. Também é possível notar que as duas curvas seguem uma tendência. A presença de ambos os coletores deixa o potencial zeta das duas amostras mais positivos até valores de pH próximos a 9. A partir deste ponto apenas a presença de AQ142 resulta em valores de potencial zeta mais positivos. O pka da EDA é aproximadamente 10. Ou seja, em valores de pH próximos a este inicia-se a dissociação da espécie $R-NH_3^+$ resultando na ocorrência, progressivamente maior com o aumento do pH, da espécie $R-NH_2$ que não resulta em alteração do potencial. O AQ142 é um sal quaternário de amônio, essa espécie possui carga positiva em toda faixa de pH, por isso deixa o potencial zeta mais positivo em toda a extensão da faixa de pH.

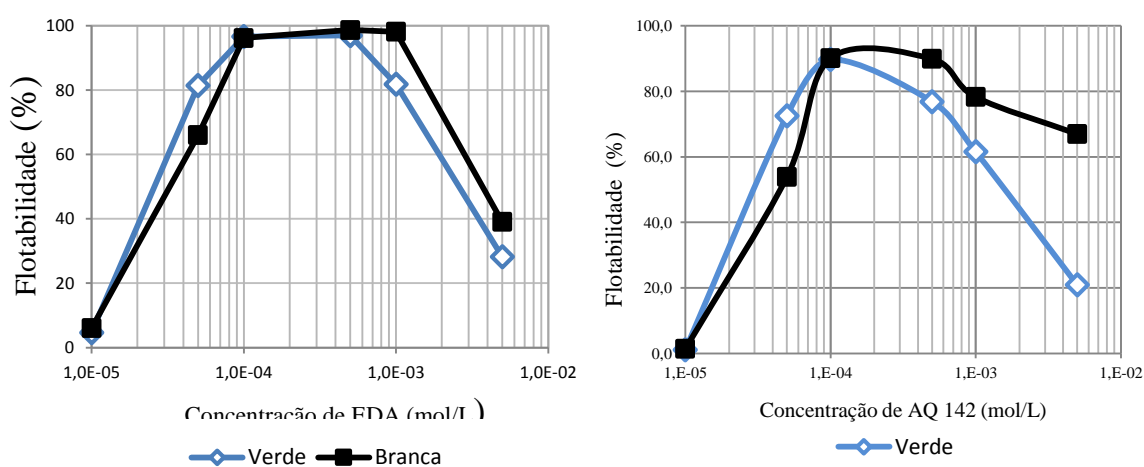


Figura 5. Flotabilidade das duas amostras de caulinita com EDA (esquerda) e AQ142 (direita) em pH 10.

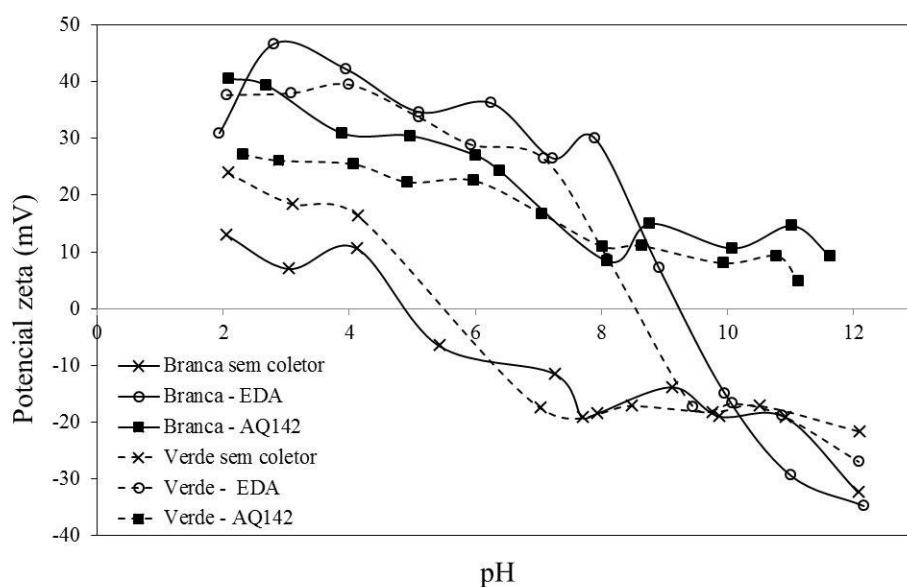


Figura 6. Curva de potencial zeta para as caulinitas branca e verde.

3.4. Turbidez

Os valores de turbidez das suspensões dos dois coletores com as duas amostras de caulinita em função do tempo estão apresentadas na figura 7. Observa-se que os valores de turbidez das suspensões com caulinita branca são maiores se comparados aos encontrados para as suspensões com caulinita verde. Este fato é consequência da maior friabilidade da amostra branca. Durante os testes observa-se a cominuição da caulinita branca causada pela agitação magnética. Também é possível verificar o tempo em que a suspensão exibe o pico de turbidez, sendo 4 minutos para EDA e 2 minutos para AQ142.

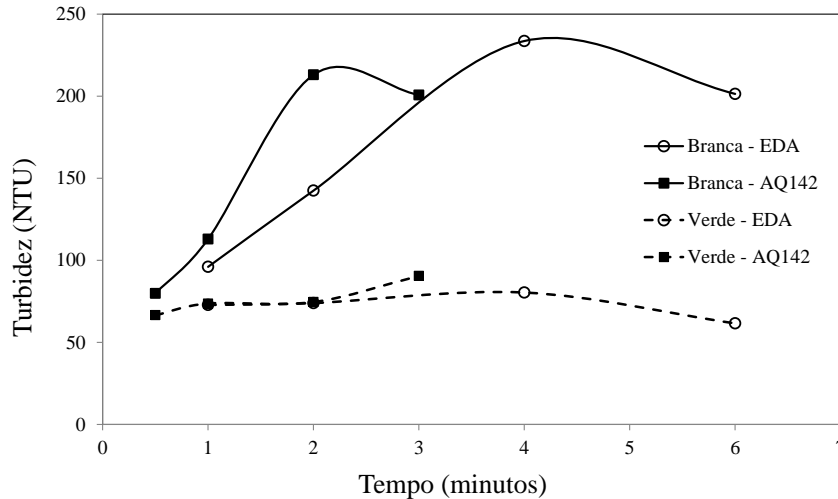


Figura 7. Curva de turbidez entre as duas caulinitas estudadas.

4. CONCLUSÕES

O agregado de caulinita branca mostrou-se mais friável que o agregado de caulinita verde resultando em um aumento da turbidez da solução durante os testes de microflotação. O matiz verde da amostra (v) é devido à presença de níquel e cromo, sendo assim, esta amostra não é adequada para produção de tintas e papel devido à sua coloração. Os coletores AQ142 e EDA desempenham bem a função de coletor para os dois tipos de caulinita em pH 10.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro na forma de bolsas de iniciação científica. Aos laboratórios dos Departamentos de Engenharia de Minas e de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG por realização de análises. Aos laboratórios do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP, também pela realização de análises. E à Fundação Gorceix pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Dana, J. D., Hurlbut, C. S. Manual de Mineralogia. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., volume2, 642p (p 506 – 508). Rio de Janeiro, 1974.
- Chen, P. Y., Lin, M. L., Zheng, Z. On the original of the name kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. Applied Clay Science, v.12, n.1-2, p.1-25, fev, 1997.
- Rodrigues, O. M. S.; Amorin, B. G; Peres, A. E. C. Seletividade na separação entre caulinita e gibbsita por flotação. Anais...XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Salvador, 2011.