



**Caracterização Tecnológica e Mineralógica dos
Caulins Belmiro Braga e São Miguel do Anta, Minas Gerais**
Technological and Mineralogical Characterization of
Belmiro Braga and São Miguel do Anta Kaolins, Minas Gerais

Luiz Carlos Bertolino¹; Diana Magalhães Cunha Rodrigues²; Camila Leão Roland³;
Odivaldo Cambraia Alves⁴ & Edivaldo dos Santos Filho⁵

¹ Centro de Tecnologia Mineral - MCTI.

Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ.

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

Rua São Francisco Xavier, 524, 4º andar, Bloco A, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ.

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia

Av. Athos da Silveira, 274 (prédio do CCMN), bloco G, Cidade Universitária, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ.

⁴ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Físico-Química

Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, Rio de Janeiro.

⁵ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Dr. Xavier Sigaud, nº 150, Urca, 22290-180, Rio de Janeiro, RJ.

Email: lcbertolino@cetem.gov.br; dianageol@globo.com; camila.leaoroland@gmail.com; edisanfi@cbpf.br

Recebido em: 16/02/2012 Aprovado em: 12/12/2012

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2012_2_65_70

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização tecnológica e mineralógica dos caulins das regiões de Belmiro Braga (BB) e São Miguel do Anta (SMA), através de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), fluorescência de raios X (FRX) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE), além do beneficiamento físico e químico, visando à remoção do íon Fe⁺³, e o aumento do índice de alvura. Ambos os caulins possuem granulometria fina, sendo o caulim BB constituído essencialmente por caulinita e o caulim SMA rico em quartzo. Após o alveijamento químico, atingiram-se alvuras de 81,0% ISO, para a amostra BB, e 71,2% ISO, para a amostra SMA. **Palavras-chave:** caulim; beneficiamento; caracterização mineralógica

Abstract

The study aimed the technological and mineralogical characterization of the kaolins Belmiro Braga (BB) and São Miguel do Anta (SMA), through X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), X ray fluorescence and electron spin resonance (ESP) as well as the physical and chemical beneficiation to eliminate the ion Fe⁺³ and upgrade their whiteness levels. Both kaolins are fine grained; the BB kaolin has kaolinite in its mineralogy, and the SMA kaolin has quartz. After chemical bleaching, the whiteness reached 81.0% ISO to the BB sample, and 71.2% ISO to the SMA sample. **Keywords:** kaolin; beneficiation; mineralogical characterization

1 Introdução

O caulim é um termo que se refere às rochas e sedimentos de granulometria fina, rica em filossilicatos, com coloração esbranquiçada e baixo teor de ferro. O principal componente é a caulinita e/ou seus polimorfos, como halloysita, dickita e nacrita (Murray & Keller, 1993), além de quartzo, feldspato, e minerais contendo ferro e titânio, cujas presenças podem afetar algumas propriedades do caulim, em especial a alvura. O caulim pode ser de origem primária, derivando da alteração de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, ou secundário depositado em bacias sedimentares (Souza Santos, 1975). No Brasil, são mais comuns os caulins da região Norte, nos estados do Pará e Amapá (Scorzelli *et al.*, 2008). Existem pesquisadores que interpretam o caulim de alguns locais da região amazônica como produto de alteração de sedimentos arcozíneos.

As propriedades físicas e químicas do caulim permitem a sua aplicação em uma grande variedade de produtos, como carga e cobertura em papéis, pigmentos para tintas, matérias-primas na fabricação de cerâmicas, catalisadores, remédios, polímeros, dentre outros (Luz *et al.*, 2009). Para tanto, é necessário que sejam feitos processos de beneficiamento (classificação granulométrica, separação magnética, alveamento químico com ditionito de sódio e calcinação), e assim, aumentar propriedades como alvura, opacidade e grau de pureza (Prasada *et al.*, 1991).

O estudo teve como principal objetivo a caracterização mineralógica e tecnológica dos

caulins da região de Belmiro Braga e São Miguel do Anta, contribuindo para o melhor entendimento e aproveitamento econômico das ocorrências no estado de Minas Gerais.

1.1 Geologia Local

Os caulins das regiões de Belmiro Braga e São Miguel do Anta são originados a partir da alteração de pegmatitos ricos em álcali-feldspatos que se estendem na direção NE-SW, desde Juiz de Fora, na parte Sul, até Governador Valadares, na parte Norte de Minas Gerais. A mineração desses caulins nos pegmatitos é restrita, posto que, os caulins de maior alvura ocorrem mais próximos à rocha sã, que também possui óxidos e hidróxidos de ferro, podendo ocorrer problemas de contaminação (Pinheiro *et al.*, 2005).

2 Materiais e Métodos

As amostras de caulim de Belmiro Braga (BB) e São Miguel do Anta (SMA) foram fornecidas pela empresa Caulim Azzi Ltda, localizada em Mar de Espanha (Figura 1). Nos laboratórios do CETEM, as amostras foram submetidas à secagem, homogeneização e quarteamento, classificação granulométrica, separação magnética, alveamento químico e determinação de alvura. As amostras foram secas ao sol por aproximadamente seis horas, e, posteriormente, homogeneizadas em pilhas cônicas e longitudinais. A classificação granulométrica foi realizada utilizando as peneiras 74, 53 e 44 μm . A

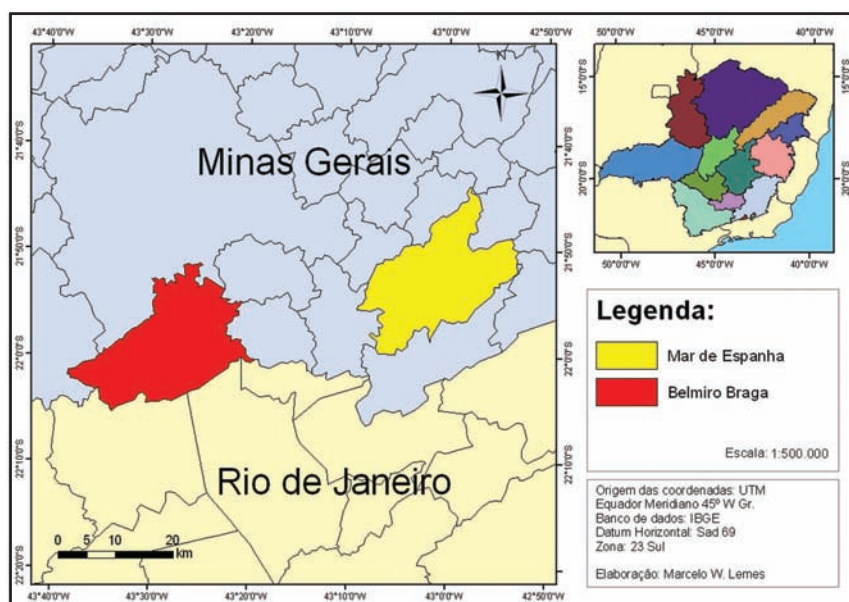


Figura 1. Mapa político do estado de Minas Gerais com destaque para os municípios de Mar de Espanha e Belmiro Braga.

fração < 44 µm foi submetida à separação magnética no separador *Boxmag Rapid*, em campo de 15.000 Gauss. A fração não magnética foi submetida ao alvejamento químico com ditionito de sódio.

No alvejamento químico, utilizou-se uma polpa com 30% de sólido, com pH mantido entre e 3,0 e 3,5 através da adição de HCl. Em seguida adicionou-se ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) nas proporções de 4 e 6 kg/t, retirando-se frações a cada 30 minutos, durante quatro horas. Foram determinados os índices de alvuras das amostras brutas e tratadas em diferentes intervalos de tempo.

As análises granulométricas foram realizadas em equipamento Sedigraph 5100, com o Software da Micromeritic V1.02. Preparou-se uma dispersão utilizando-se 100 mL de água para 10 g de amostra, elevou-se o pH com NaOH 5% p/v à faixa de 8-9 e homogeneizou-se a dispersão por uma hora, até estabilização do pH. Os parâmetros de análise utilizados foram: temperatura de análise 34,8°C, densidade da amostra 2,640 kg/L, densidade do líquido 0,9942 kg/L, tipo de análise padrão e faixa de tamanho de partícula de 50,00 a 0,2 µm.

As amostras foram caracterizadas através da difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X. Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,020° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006), em software Bruker DiffraC^{Plus}.

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas em um equipamento modelo Quanta 400 da FEI-Bruker. As amostras foram metalizadas com prata e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

As análises químicas foram realizadas por uma varredura semiquantitativa em fluorescência de raios X (FRX). As amostras foram moídas abaixo de 74 µm e fundidas com tetraborato de lítio, a temperatura de 1.000 °C, na proporção de 1:6 amostra/fundente.

As frações <44 µm, magnética, não-magnética e alvejada foram analisadas por meio da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica fundamental na distinção entre o Fe presente na estrutura da

caulinita e o Fe localizado em impurezas associadas ao minério. As medidas de RPE a temperatura ambiente permitiram a identificação de três sinais: um associado ao Fe estrutural em dois sítios distintos, outro a óxi-hidróxidos de Fe e, por fim, um associado aos defeitos induzidos por radiação.

As medidas de RPE foram realizadas em ~ 20 mg de amostra colocadas em tubo de quartzo, utilizando-se um espectrômetro modelo ESP 300E, fabricante Bruker, operando na frequência de 9,74 GHz (banda X). Os principais parâmetros do experimento foram: potência de microondas (10 mW), varredura de campo (0 – 8000 G), amplitude de modulação (10 G) e frequência de modulação (100 kHz).

3 Resultados

3.1 Difratomia de Raios X

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os difratogramas de raios X das frações bruta,

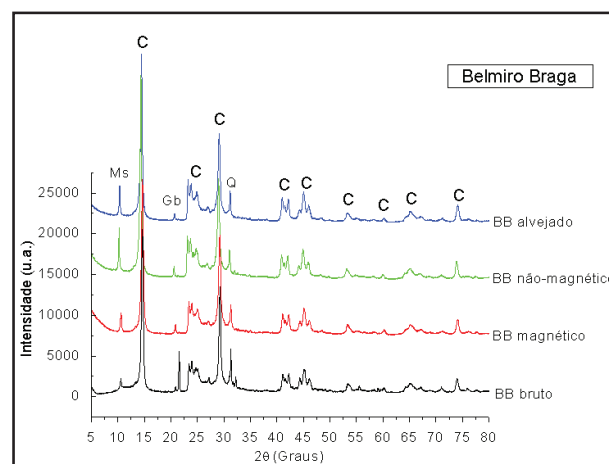


Figura 2 Difratogramas de raios X da amostra Belmiro Braga. Radiação Co K α (40 kV/40 mA). C = Caulinita, Q = Quartzo, Ms = Muscovita, Gb = Gibbsita.

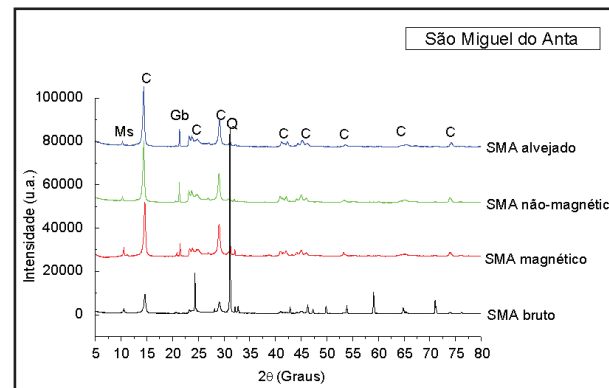


Figura 3 Difratogramas de raios X da amostra São Miguel do Anta. Radiação Co K α (40 kV/40 mA). C = Caulinita, Q = Quartzo, Ms = Muscovita, Gb = Gibbsita.

magnética, não magnética e alvejada das amostras BB e SMA. As frações brutas são constituídas por caulinita, quartzo, muscovita, microclínio, e gibbsita

Após os tratamentos físico e químico, ambas as amostras apresentam redução na intensidade nos picos característicos do quartzo e da muscovita, e aumento nos picos de caulinita. Os resultados mais eficientes foram da amostra SMA, quando comparados a BB.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4 e 5 representam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras BB e SMA fração <44 µm, complementando as análises da difratometria de raios X. Em ambas as amostras, observam-se que os grãos de caulinita ocorrem na forma de pseudo-hexágonos empilhados, em uma estrutura denominada *booklet*. As principais impurezas observadas foram o quartzo e muscovita.

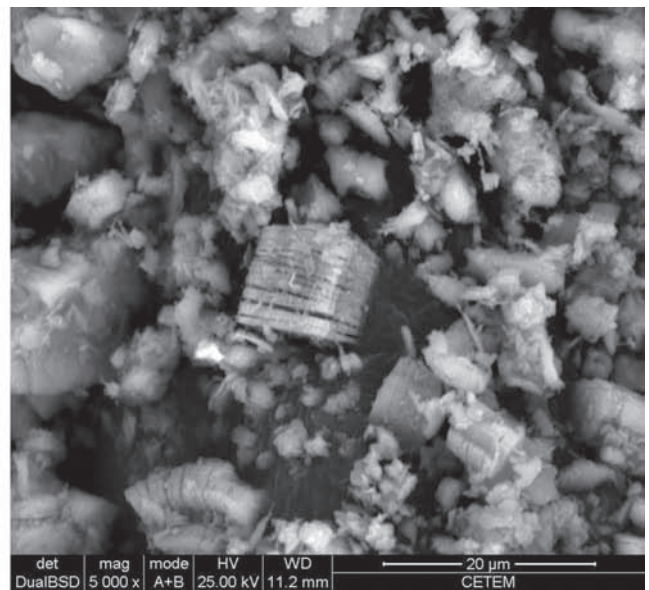
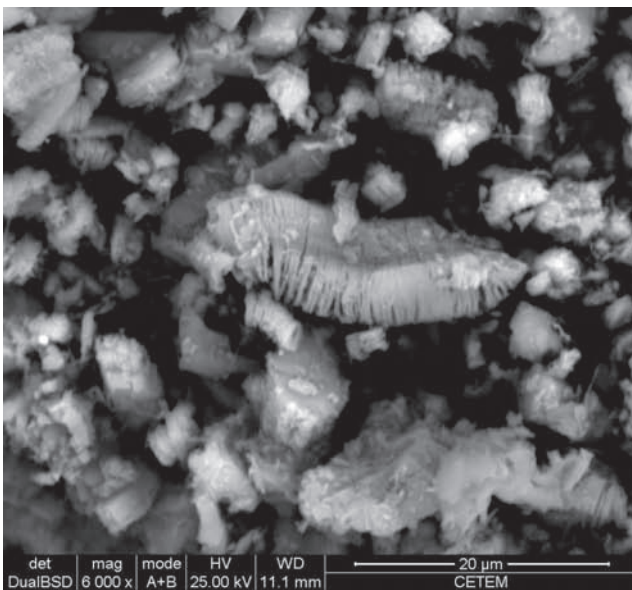


Figura 4 Imagens geradas pelo MEV da amostra Belmiro Braga, fração <44 µm. Elétrons retroespalhados.

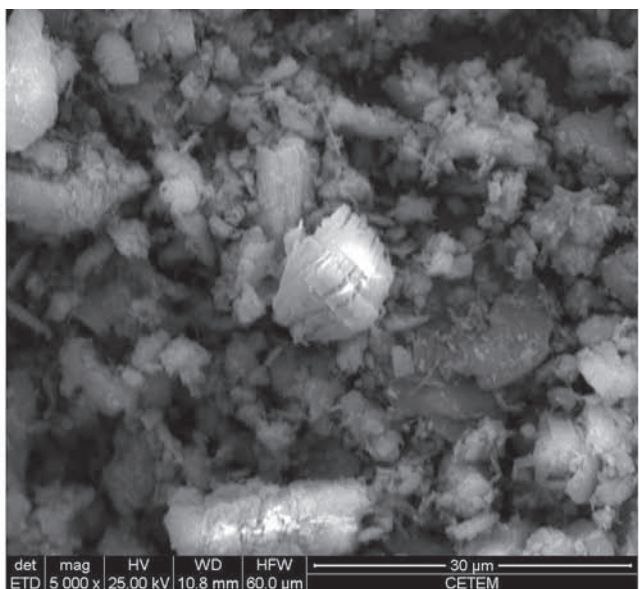
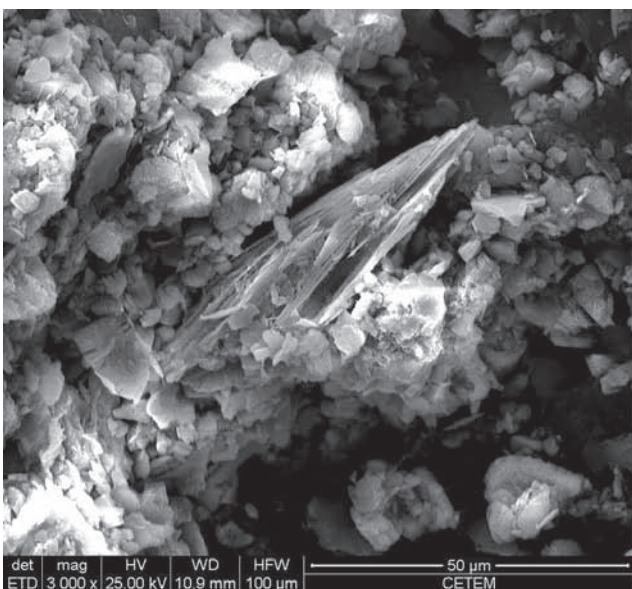


Figura 5 Imagens geradas pelo MEV da amostra São Miguel do Anta, fração <44 µm. Elétrons retroespalhados.

3.3 Sedigraph

Na Figura 6 são apresentadas as curvas das distribuições granulométricas das amostras BB e SMA da fração <44 µm. Os resultados indicam que as duas amostras possuem granulometria fina e distribuições semelhantes; enquanto a amostra BB possui aproximadamente 46% abaixo de 2 µm, a amostra SMA possui aproximadamente 56% abaixo de 2 µm. Estes valores são importantes para aplicações do caulim, principalmente na indústria do papel.

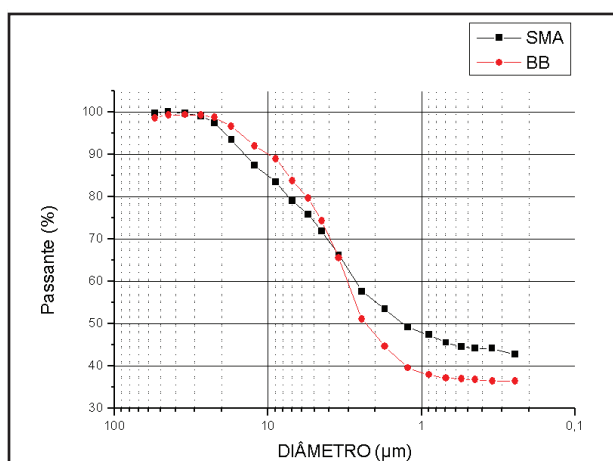


Figura 6 Distribuição granulométrica dos caulins Belmiro Braga e São Miguel do Anta (fração < 44 µm).

3.4 Alveamento Químico

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos índices de alvura dos caulins BB e SMA após o alveamento químico com ditionito de sódio. A amostra BB atingiu alvura de 81,0% ISO utilizando 4 kg/t de ditionito, em 150 minutos de tratamento. Já a amostra

Tempo (min)	Belmiro Braga		São Miguel do Anta	
	4 kg/t	6 kg/t	4 kg/t	6 kg/t
30	79,5	78,9	62,5	70,0
60	79,7	77,4	63,5	70,7
90	80,1	77,8	63,9	71,2
120	80,5	77,9	64,1	69,9
150	81,0	78,4	64,3	69,5
180	79,6	78,7	63,9	69,4
210	79,4	78,2	64,4	69,9
240	79,5	77,1	64,5	69,9

Tabela 1 Resultados índices de alvura (% ISO) dos caulins Belmiro Braga e São Miguel do Anta com variação da concentração de ditionito de sódio e tempo de tratamento.

SMA, utilizando 6 kg/t de ditionito, atingiu o valor máximo de 71,2% ISO, com 90 minutos de tratamento.

3.5 Análise Química

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das análises químicas dos caulins BB e SMA. Observa-se que, mesmo após as etapas de classificação granulométrica, separação magnética e alveamento químico, as amostras apresentam teores de Fe₂O₃ em torno de 0,30%. Parte do íon Fe³⁺ deve estar substituindo o Al³⁺ na estrutura cristalina da caulinita e o ferro não é removido durante o beneficiamento, o que contribui para a diminuição da alvura do caulim.

Em ambas as amostras, há aumento nos teores de Al₂O₃ e diminuição do SiO₂ após o beneficiamento, sendo que este é mais significativo na amostra SMA do que na amostra BB. Estes resultados indicam que grande parte do quartzo é eliminado na classificação granulométrica.

	BB Bruto	BB Não-mag	BB Alv.	SMA Bruto	SMA Não-mag	SMA Alv.
Al ₂ O ₃	38,4	40,2	40,5	19,89	40,53	40,58
SiO ₂	47,05	45,33	44,99	72,7	44,35	44,39
K ₂ O	1,36	0,79	0,81	0,84	0,78	0,74
Fe ₂ O ₃	0,59	0,28	0,3	0,36	0,35	0,3
PF	12,56	13,38	13,31	6,14	13,94	13,92
Total	99,96	99,98	99,91	99,93	99,95	99,93

Tabela 2 Resultados das análises químicas das amostras BB e SMA (% em peso).

3.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Na Figura 7, são apresentados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das frações não alvejada e alvejada da amostra Belmiro Braga (BB1 e BB2) e das frações não alvejadas, e alvejada da amostra São Miguel do Anta. A RPE permitiu confirmar que os óxi-hidróxidos de Fe são removidos pelo processo de beneficiamento e, portanto, sugere que estas impurezas estariam na forma de grãos individuais e/ou recobriam a superfície da caulinita. Todavia, mesmo após o beneficiamento, foram detectados os sinais relacionados ao Fe estrutural.

4 Conclusões

Os caulins de Belmiro Braga e São Miguel do Anta são de origem primária, derivados da alteração

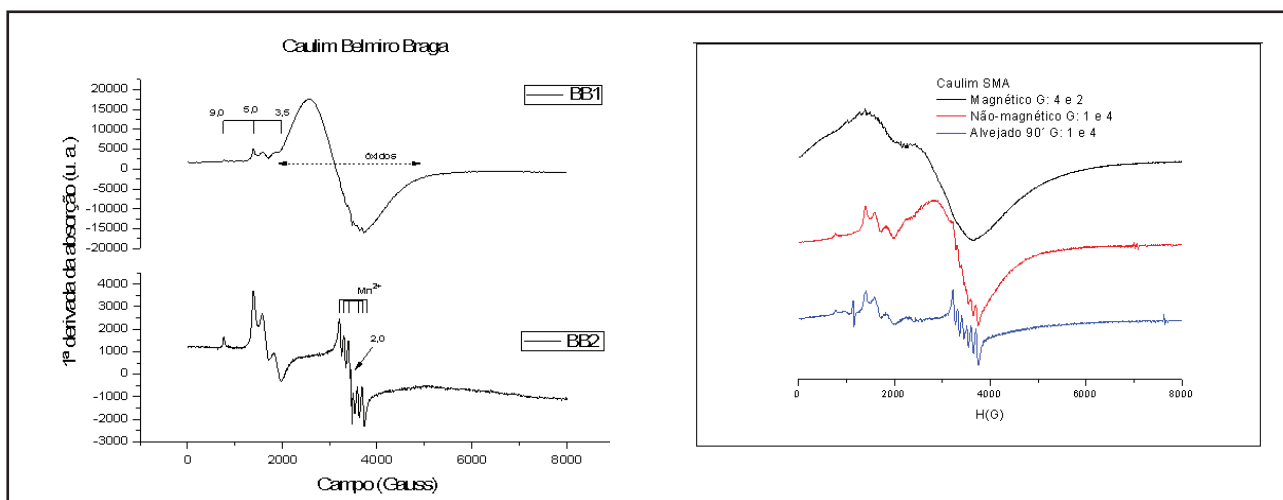


Figura 7 Espectros de ressonância paramagnética eletrônica do caulim de Belmiro Braga e São Miguel do Anta (MG).

de pegmatitos ricos em álcali-feldspato, sendo o primeiro com pouca sílica livre, e o outro rico em sílica livre (quartzo). Em ambos, os minerais contaminantes são quartzo, muscovita, gibbsita e microclínio.

O tratamento físico seguido do alvejamento químico teve resultados positivos em ambas as amostras, com diferentes concentrações de ditionito de sódio e sob a mesma faixa de pH, promovendo o aumento do índice de alvura. Os melhores resultados das determinações de alvuras foram atingidos em 150 minutos de tratamento; no caulim BB, a 4 kg/t de ditionito, o valor máximo é de 81,0% ISO; já no caulim SMA, a 6 kg/t de ditionito, o valor máximo é de 71,2% ISO.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica mostrou-se uma técnica importante na determinação da distribuição do Fe^{3+} no caulim. Os espectros de RPE exibem picos de ressonância paramagnética na região do $g = 4,2$, atribuídos ao ferro em sítios de simetria octaédrica na estrutura da caulinita substituindo o Al^{3+} e ressonância ferromagnética na região do $g = 2,0$, associada a óxidos de ferro presentes em fases externas a caulinita.

O ferro sensível à separação magnética é associado às frações de óxidos superficiais. O ferro estrutural da estrutura da caulinita não é removido durante o beneficiamento.

5 Agradecimentos

Ao CETEM e a todos os colaboradores pelo apoio técnico e científico, ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro, e à empresa Caulim Azzi Ltda., pelo fornecimento das amostras.

Ao geógrafo Marcelo Wermelinger Lemes pela confecção das figuras.

6 Referências

- Luz, A. B.; Campos, A. R.; Carvalho, E.A.; Bertolino, L.C. & Scorzelli, R.B. 2009. Argila - Caulim In: LUZ, A. B. & LINS, F.F. (eds.). *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. CETEM/MCTI, p. 255-294.
- Murray, H.H. & Keller, W. 1993. Kaolins, kaolins, and kaolins. In: MURRAY, H.H.; BUNDY, W. & HARVEY, C. (eds.) *Kaolin Genesis and Utilization*, The Clay Minerals Society: Boulder, p. 1-24.
- Pinheiro, P.G.; Fabris J.D.; Mussel W.N.; Murad E.; Scorzelli, R.B. & Garg, V.K. 2005. Beneficiation of a commercial kaolin from Mar de Espanha, Minas Gerais, Brazil: Chemistry and Mineralogy. *Journal of South American Earth Sciences*, 20: 267-271.
- Prasada, M.S.; Reid, K.J. & Murray H.H. 1991. Kaolin: processing, properties and application. *Applied Clay Science*, 6, 87-119.
- Scorzelli, R.B.; Bertolino, L.C.; Luz, A. B.; Duttine, M.; Silva, F.A.N.G. & Munyaco, P. 2008. Spectroscopy studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clay Minerals*, 43: 1-7.
- Souza Santos, P. 1975. *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras*. 1ª ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo. 340 p.