

ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA O REJEITO DE CAULIM DO APL DE BASE MINERAL – RN e PB

Lídia Dely Alves de SOUSA (1); Eiji HARIMA (2); José Yvan Pereira LEITE (3)

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte – CEFET-RN, Av. Sen. Salgado Filho, 1559, CEP: 59015-000, Natal-RN, e-mail: liadiadely@yahoo.com.br.

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte – CEFET-RN, e-mail: eharima@cefetrn.br.

(3) Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte – CEFET-RN, e-mail: leite@cefetrn.br.

RESUMO

Caulim é um tipo de argila constituída principalmente por caulinita. O seu beneficiamento acarreta em torno de 50% de rejeito. O presente trabalho visa à caracterização tecnológica do resíduo de caulim gerado pelas mineradoras da região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó. O artigo apresenta resultados sobre o aproveitamento do rejeito de beneficiamento de caulim, para fração menor que 325 mesh e o rejeito moído passante de 80 mesh, onde foram abordados ensaios físicos-mecânicos para verificar a retração linear de queima, a absorção de água e porosidade aparente e resistência à flexão, além da caracterização térmica. Os corpos-de-prova do caulim adquirido a partir do rejeito apresentaram maior retração linear de queima do que o rejeito obtido pela moagem passante de 80 mesh para as temperaturas de 950°C, 1250°C e 1450°C. Em relação à absorção de água e a porosidade aparente o rejeito moído apresentou melhores resultados. A caracterização tecnológica permitirá apontar as possíveis aplicações desses materiais nos diversos setores produtivos e conseqüentemente abrir novas oportunidades e dar maior sustentabilidade para as empresas locais.

Palavras-chave: rejeito de caulim; caracterização tecnológica; cerâmica.

1. INTRODUÇÃO

Caulim é um tipo de argila formada essencialmente de caulinita de granulometria muito fina, possui um alto grau de pureza e geralmente apresenta cor branca após a queima. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento e de cobertura na fabricação de papel assim como na composição de massas cerâmicas. Ainda é usado, em menor escala, na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.

O Brasil é o terceiro maior produtor de caulim do mundo, e junto com os Estados Unidos, detêm mais de 80% de reserva mundial de caulim de valor econômico, Luz et al (2000).

O caulim pode ocorrer em dois tipos de depósito: primário e secundário. O primeiro é encontrado no local de formação pela ação de intemperismo ou hidrotermal, apresentando baixa plasticidade, baixa resistência mecânica a cru. Já o sedimentário, resulta do transporte e deposição de caulins residuais ou argilas caulínicas por meio de correntes de água e matéria orgânica, Santos (1975).

Na região nordeste, as principais indústrias mineradoras de caulim estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizada nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB). Essas mineradoras perdem em torno de 50% de caulim durante o beneficiamento. Essa grande perda é causada principalmente pela ineficiência dos processos de cominuição e classificação das usinas de tratamento de minérios, para os quais são apresentadas rotas tecnológicas para maximizar a sua recuperação (Leite et al, 2007).

A deposição deste rejeito constitui uma tarefa delicada, quer por questões econômicas, quer por questões ambientais. Por não possuir valor comercial, ele precisa ser descartado da forma mais econômica possível, minimizando, porém os impactos ambientais resultantes do processo. No caso de rejeitos sólidos secos, a deposição em áreas pré-determinadas tem equacionado o problema, as chamadas “pilhas de resíduos”. Em alguns casos, os rejeitos são utilizados para preenchimento de cavas, na recuperação ambiental de áreas já lavradas, Dutra (2005).

A indústria de beneficiamento de caulim gera grande volume de resíduo contendo caulim, mica e quartzo. Devido a grande utilidade do caulim nos diversos setores industriais, a grande produtividade nacional, o alto valor econômico e aliado principalmente a grande perda de caulim durante o beneficiamento, o presente trabalho visa a caracterização tecnológica do resíduo de caulim gerado pelas mineradoras da região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó. Esta caracterização tecnológica permitirá apontar as possíveis aplicações desses materiais nos diversos setores produtivos e conseqüentemente abrir novas oportunidades e dar maior sustentabilidade para as empresas locais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo utilizado é proveniente do beneficiamento do caulim da região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó localizada em Junco do Seridó (PB) e Equador (RN). O fluxograma abaixo apresenta os ensaios de caracterização realizados no rejeito do caulim. Serão adotadas as siglas CR (Caulim do Rejeito) para identificar o caulim oriundo do peneiramento via úmido menor que 325 mesh e RCM (Rejeito de Caulim Moído) para o rejeito realizado pelo processo de moagem passante da peneira 80 mesh.

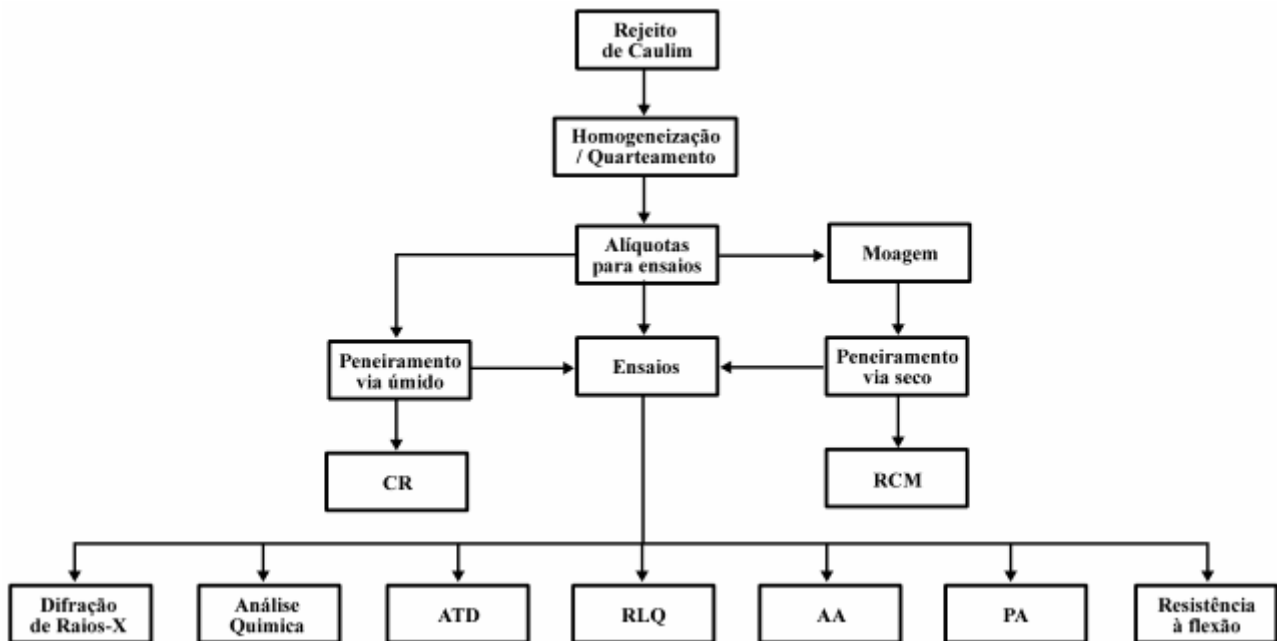


Figura 1- Fluxograma do processo de Caracterização Tecnológica do Rejeito de Caulim

2.1. Preparação dos corpos-de-prova

O resíduo foi homogeneizado e quarteado, separadas alíquotas para ser realizado o peneiramento via úmido para obter o rejeito menor que $44\mu\text{m}$, o resíduo também foi moído em moinho de bolas durante 24 horas para obtenção de frações menores que $177\mu\text{m}$. Com as amostras é possível realizar ensaios para análise comparativa dos resíduos.

Com as amostras separadas, foram ajustados os teores de umidade e em seguida granulados em peneira de $2000\mu\text{m}$. Foram confeccionados 5 corpos-de-prova (CPs), compactados em prensagem uniaxial com pressão de 200kgf/cm^2 , com $60 \times 20 \times 5\text{mm}$ de dimensões, secados a 110°C por 24 horas em estufa e queimados nas temperaturas de 950°C , 1250°C e 1450°C em forno Jung modelo 0713. O equipamento utilizado para compactação foi uma prensa hidráulica com capacidade para 24.000Kg.

2.2. Caracterização Tecnológica

Após resfriamento, os corpos-de-prova depois de sinterizados nas temperaturas analisadas foram medidos para determinação da Retração Linear de Queima.

De acordo com a NBR 6220, foram realizados os ensaios de Absorção, porosidade aparente e massa específica. Para a realização do ensaio de absorção de água, os corpos-de-prova, após sinterizados, foram imersos em água por 24 horas em um recipiente, depois desse tempo os CPs foram retirados do recipiente e removido o excesso de água superficial com um pano umedecido, com isso é possível saber a porcentagem da massa de água absorvida pelo material. Os CPs também foram colocados imersos em balança hidrostática para a medição das suas massas, com o resultado obtém-se o cálculo da porosidade aparente para saber o percentual de poros abertos presente nos corpos-de-prova em relação ao seu volume total.

O ensaio de resistência sob flexão tem como objetivo determinar a carga e a tensão máxima para corpos-de-prova padrão, utilizando-se o método de ensaio à flexão de 3 pontos. Para a realização deste ensaio foram feitos para cada amostra cinco corpos-de-prova. Para obter o resultado foi feita a média em cada temperatura das duas amostras.

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura entre a substância (amostra) e o material de referência, enquanto os materiais são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A ATD fornece informação sobre a perda de massa e as variações de energia ocorridas durante o aquecimento das amostras, que servem de indicadores das possíveis reações e transformações das fases presente no material, Moraes (2007). As curvas apresentam picos negativos (reações endotérmicas) e picos positivos (reações exotérmicas).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise mineralógica feita por Leite et al (2006) na figura 2 mostra que a amostra de caulim do rejeito menor que 325 mesh como sendo essencialmente caulinita com pequenas quantidades de illita e quartzo. A amostra do resíduo de caulim moído possui ainda presença de mica e feldspato.

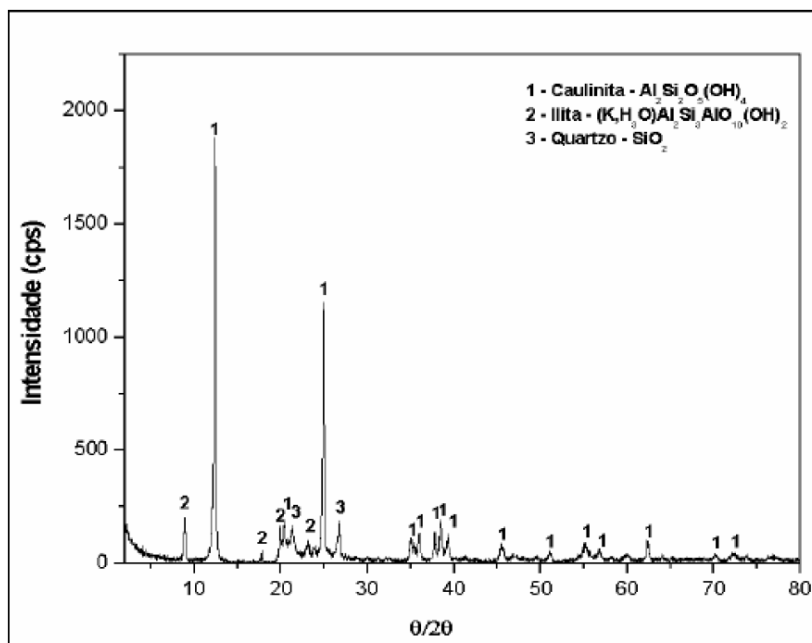


Figura 2- Difração de Raios-X.

A tabela 1 apresenta o resultado da análise química feita por absorção atômica no CR e RCM passante na peneira de 325 mesh.

Tabela 1- Análise química (PF = Perda ao Fogo) Fonte: Leite et al.

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | %PF |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------------------|--------|
| Rejeito | 77,24% | 15,55% | 0,35% | 0,10% | 0,10% | 0,28% | 2,27% | 0,20% | 3,90% |
| Caulim | 47,05% | 35,19% | 0,38% | <0,01 | 0,38% | 0,11% | 1,44% | 0,48% | 13,73% |

Com o resultado da análise química é possível identificar as porcentagens dos óxidos presentes em cada amostras. O valor encontrado no caulim do rejeito peneirado para Al₂O₃ está próximo ao teor presente na caulinita teórica, o que pode caracterizar como sendo principalmente constituído por esse argilomineral. O rejeito apresenta presença de SiO₂ em maior quantidade e em pequena porcentagem o MgO e K₂O encontrados devido a feldspatos, micas que são agentes fundentes e influenciam diretamente nas transformações de fases durante o aquecimento.

As figuras 3 e 4 apresentam os gráficos de análise térmica diferencial (ATD). A curva do caulim do rejeito mostra um pico endotérmico em torno de 600°C correspondente a desidroxilação da caulinita nessas condições forma-se a metacaulinita e um pico exotérmico em torno de 980 °C correspondente a nucleação de mulita.

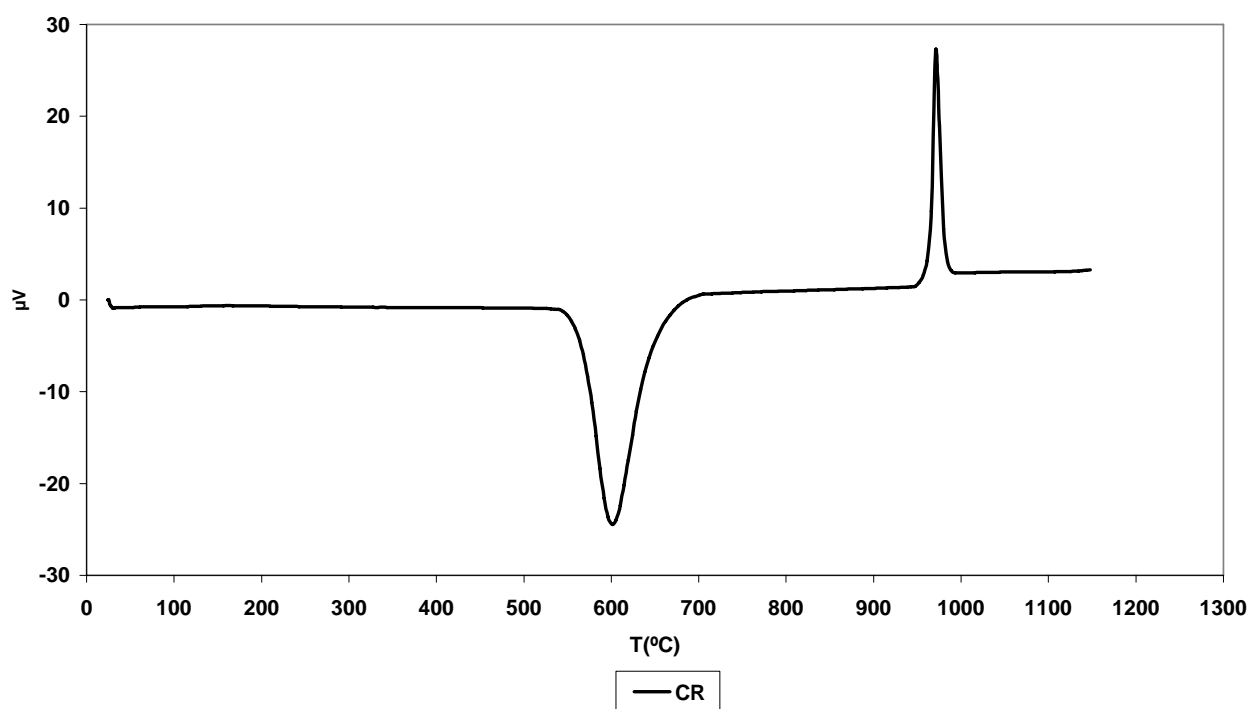


Figura 3 - Análise térmica diferencial do Caulim do rejeito menor que 0,044mm.

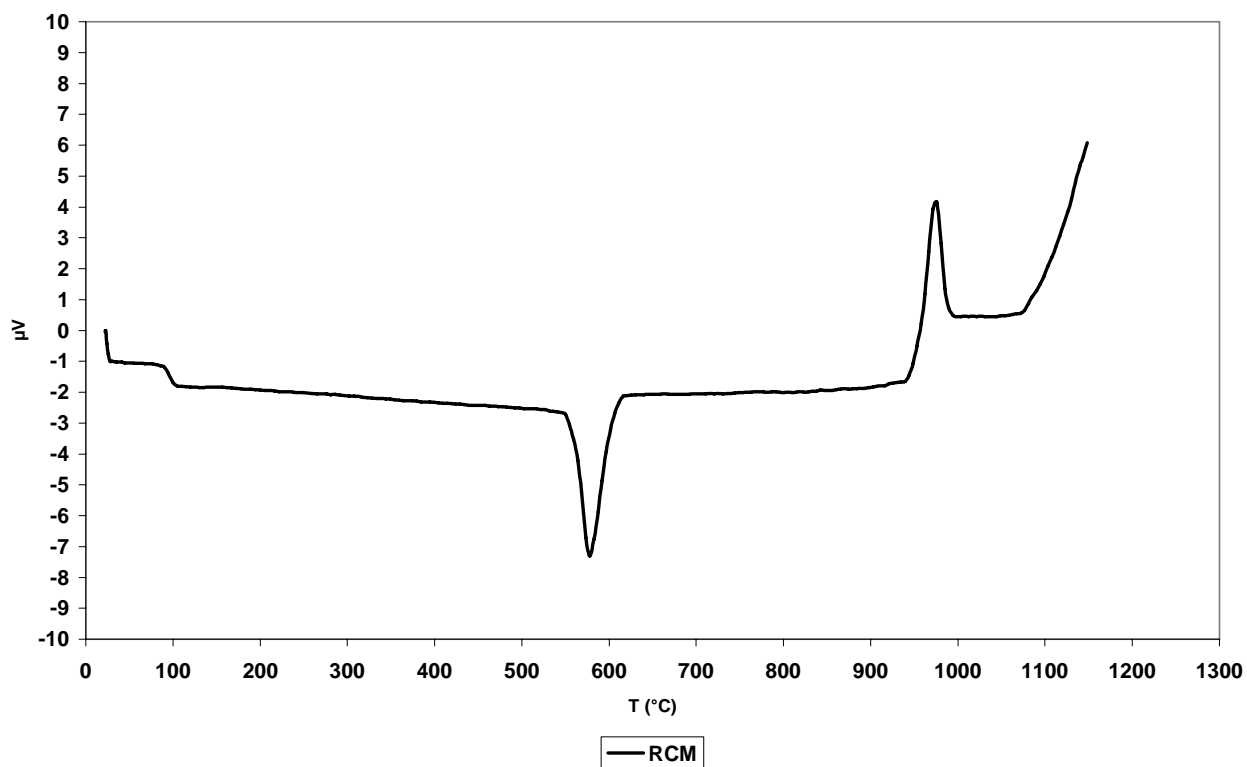


Figura 4- Análise térmica diferencial do rejeito de caulim moído (RCM).

O rejeito de caulim mostra uma queda na curva de ATD em torno de 100 °C correspondente a perda de água adsorvida. A presença de impurezas como MgO e K₂O nessa amostra faz com que os picos da desidroxilação da caulinita e da nucleação de mulita se antecipem e fiquem menos acentuados. Também nessa curva pode ser observada a liberação de calor acima de 1080 °C correspondente à formação de fase vítrea devido a presença de grande quantidade de mica e de feldspato no rejeito.

A Tabela 2 apresenta o resultado da retração linear de queima (RLQ), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PA) das amostras do caulim do rejeito e do resíduo de caulim moído.

Tabela 2- Retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente e perda de massa das amostras.

| Temperatura | RLQ | | A.A. | | P.A. | | P.M. | |
|-------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | CR | RCM | CR | RCM | CR | RCM | CR | RCM |
| 950°C | 1,45% | X | 24,62% | 20,03% | 39,53% | 32,66% | 11,42% | 3,52% |
| 1250°C | 8,14% | 4,97% | 12,03% | 11,32% | 19,63% | 18,93% | 11,66% | 3,91% |
| 1450°C | 14,93% | 9,01% | 0,47% | 0,56% | 0,77% | 1,01% | 11,84% | 1,49% |

As variações nas duas amostras resultantes do ensaio de RLQ mostram que CR apresentou maior retração que o resíduo de caulim moído. Na temperatura de 950°C o RC apresentou uma RLQ de 1,45%, enquanto que no RCM não apresentou retração na peça. No resultado de análise química verifica-se a presença de SiO₂ em grande porcentagem devido a silicatos oriundos dos argilominerais, micas e os feldspatos, e sílica livre proveniente do quartzo, este causa redução, não só da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear, Santos (1989). Em 1250°C o resultado de contração linear de CR e RCM apresentam aumento proveniente do final da formação de mulita, que gera perda de massa equivalente a 11,66% para o CR e 3,91% para o RCM. Porém para o RCM teve um pequeno acréscimo de massa na temperatura superior a 1250°C causado pela incorporação de oxigênio na formação vítrea.

No resultado de Absorção de água (AA), nota-se o aumento na temperatura de 950°C e à medida que aumenta a temperatura diminuiu a absorção de água, se aproximando de zero que ocorre devido a transformações de fases vítreas e resulta no fechamento dos poros, isso se deve a grande vitrificação da superfície externa dos corpos-de-prova promovida pela presença de material fundente. O RCM possui melhor resultado que o RC até a temperatura de 1450°C, a absorção de água aumentou para a amostra de resíduo de caulim moído, enquanto que o RC diminuiu, mas a diferença entre eles é mínima.

Observa-se na tabela 2 que nas duas amostras houve diminuição da porosidade com aumento da temperatura ocorrido pela redução da viscosidade das fases líquidas o que facilita o preenchimento dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram. Na temperatura de 1450°C irá ocorrer maior quantidade de fases líquidas o que provoca baixa porcentagem de porosidade nas amostras.

O gráfico abaixo representado na figura 5 apresenta os resultados de resistência mecânica sob flexão em três pontos dos corpos-de-prova em função das temperaturas.

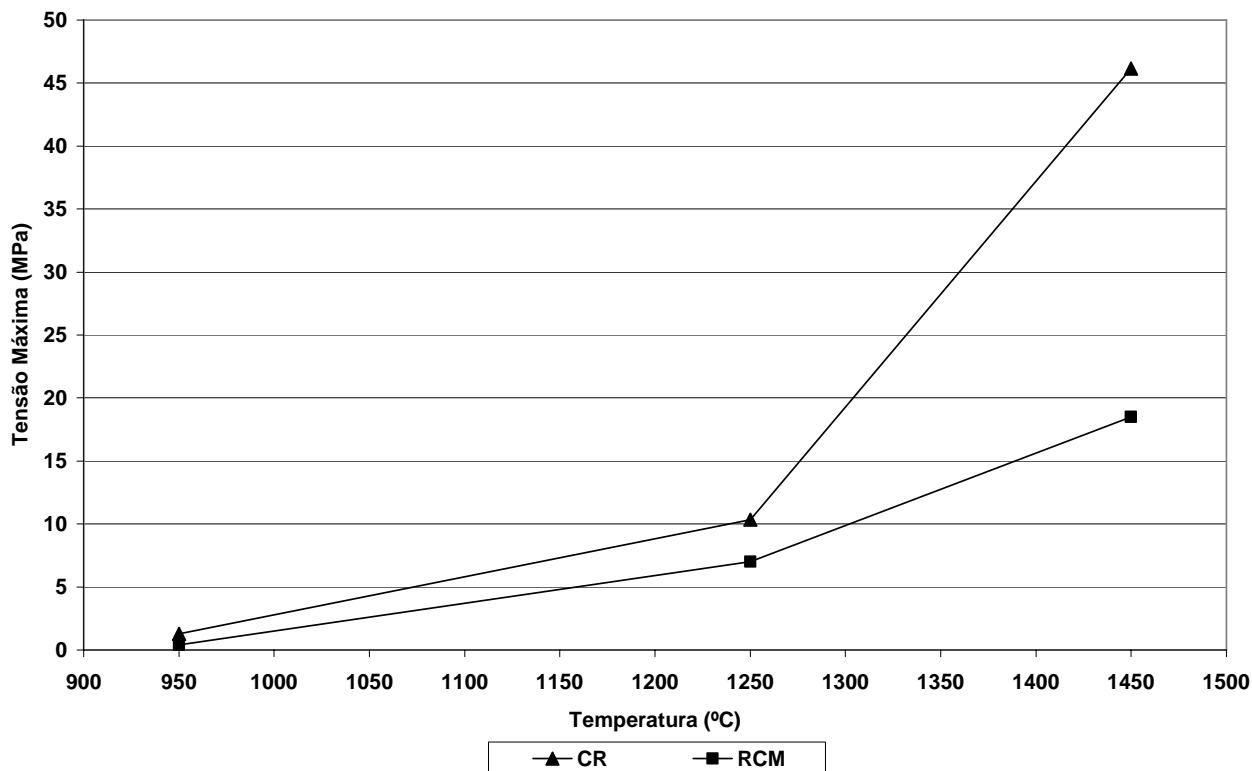


Figura 5 – Comportamento dos corpos de provas à resistência à flexão.

Nota-se que o CR apresenta melhor resultado que RCM. Outro ponto a se destacar é a diferença considerável da resistência entre as amostras na temperatura de 1450°C. Na amostra de CR as partículas estão mais próximas devido ao tamanho de sua granulometria e apresenta melhor resultado de resistência à flexão, enquanto que o RCM possui maior quantidade de fundentes gerando crescente formação de vidro provocando a diminuição da tensão.

Bragança et al (2004), diz que a resistência mecânica aumenta com o aumento quantidade de mulita. Em temperaturas mais elevadas com presença de fundentes que levam a maior formação de fase vítrea, a mulita se torna mais espessa, apresentando menor número de cristais (maiores) de mulita que não se entrelaçam tão bem provocando a diminuição da resistência.

O CR apresentou na ordem de 1,29 MPa, 10,34 MPa e 46,16 MPa nas temperaturas de 950°C, 1250°C e 1450°C, respectivamente. Enquanto que o RCM apresentou 0,41 MPa, 7 MPa e 18,5 MPa nas temperaturas analisadas.

Moraes (2007) constata que quando o rejeito é introduzido nas massas para fabricação de revestimentos cerâmicos o rejeito de caulim causa melhorias no produto final, sem a necessidade de modificar os processos realizados pelas empresas do tipo porcelanto.

4. CONCLUSÃO

Em linhas gerais pode-se dizer que o caulim oriundo do rejeito peneirado tem maior retração linear em relação ao rejeito de caulim moído (RCM). O rejeito moído apresentou maior redução de porosidade e de absorção de água. O decréscimo da perda de massa a partir de 1250°C para o RCM é justificada pela incorporação de oxigênio. Por outro lado, a presença de pouca quantidade de vidro durante a formação de mulita (caulim menor que #325) favorece a formação de mulita primária que ocorre no CR, enquanto que no rejeito a quantidade de fundente (mica) tem favorecido a formação de mulita secundária.

Também pode-se afirmar que, apesar do rejeito ter grande quantidade de fundente, a presença de quantidade razoável de quartzo tem ocasionado menor retração durante a sinterização.

Em relação à resistência à flexão, a fase de mulita primária apresenta maior tensão do que a secundária. No entanto, a fase vítrea apresenta uma resistência menor do que as mulitas. Assim, o módulo de ruptura desses

corpos de prova depende muito da quantidade dessas fases presente na amostra. O caulim do rejeito apresenta maior sinterização, causada pelo menor tamanho de partículas (menor que 325#) obtendo melhores resultados de flexão.

O rejeito de caulim deve ser visto como matéria-prima promissora, pois irá acarretar a redução por parte da empresa geradora e minimiza os custos quando aplicados na indústria cerâmica, uma vez que reduz a temperatura de sinterização devido à presença de fundentes.

Fica como futuro trabalho a análise de micrografia por MEV para verificar a presença de mulitas primária e secundária bem como a posição e o formato dos poros, que afetem diretamente o comportamento mecânico. Essa técnica proporciona maior consistência aos resultados físicos-mecânicos analisados neste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

LUZ, A.B.; CHAVES, A.P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. Vol. 1. Série rochas e minerais industriais – CETEM/MCT. 2000.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. vol. 2, p. 393-398, Edição da universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. vol. 1, p. 215, Edição da universidade de São Paulo, 1989.

DUTRA, R; **Beneficiamento dos minerais industriais**. 49º Congresso brasileiro de cerâmica, São Pedro – SP, 2005. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/asp/49cb>> Acesso em: 07 set 2007.

LEITE, J. Y. P.; VERAS; M. M.; SANTOS, E.P.; LIMA, R.F.S.; PAULO, J.B.A.; PINHEIRO, M.; **Technological Characterization of Kaolin Tailing from Small Scale Mining in RN and PB States - Brazil**. In: Material, Minerals & Metal Ecology 06, Cape Town - South Africa. 2006.

LEITE, J. Y. P.; VERAS; M. M.; SANTOS, E.P.; LIMA, R.F.S.; PAULO, J.B.A.; **Mineração de Caulim de Pequena Escala em APL de Base Mineral** – Novo Layout para sua Otimização. In: XXII ENTMMME / VII MSHMT – Ouro Preto-MG, novembro 2007.

NBR 6220: Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa aparente da parte sólida. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1989.

MORAES, M. L. V. N. DE.; **Utilização do resíduo do caulim na produção de piso cerâmico tipo porcelanato**, Natal -RN, Tese de doutorado - Universidade federal do Rio Grande do Norte, 2007.

BRAGANÇA, S.R.; BERGMANN, C.P.; **Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas**, Universidade do Rio Grande do Sul, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>, acesso em 07 de set 2007.