

PURIFICAÇÃO DE CAULIM POR FLOCULAÇÃO SELETIVA

Luz, A. B.; Middea, A.

Coordenação de Inovação Tecnológica - Centro de Tecnologia Mineral-CETEM

Av. Ipê, 900, Ilha da Cidade Universitária

21941-590 – Rio de Janeiro – RJ.

aluz@cetem.gov.br

A floculação seletiva, como processo de concentração ou purificação, tem sido bastante estudada em laboratório, no entanto poucos estudos foram bem sucedidos, industrialmente. A floculação seletiva foi introduzida na maioria das unidades de processamento de caulim da Geórgia-EUA, há mais de trinta anos. No Brasil, só mais recentemente, esse tema despertou interesse junto às indústrias de caulim e pesquisadores. A introdução dessa técnica, num processo de beneficiamento de caulim, poderá resultar em menor custo de investimento e menor custo operacional, quando comparada à separação magnética e podendo, em algumas situações, substituir, com vantagem, essa etapa do processo. Alguns caulins da região norte do Brasil apresentam impurezas na forma de anatásio/rutilo, algumas vezes coberto com uma película de óxido de ferro ou apresentando o ferro na estrutura cristalina dos minerais de titânio. Fazer a remoção de tais impurezas do caulim e visando aumentar a alvura do produto final, de forma a torná-lo mais competitivo no mercado, constituiu-se na motivação do presente trabalho. Utilizando floclulantes aniônicos foi possível obter, por floculação seletiva, concentrados de caulim com 88% de alvura, a partir de uma alimentação com 82%.

Palavras chave: caulim, floculação seletiva, floculação, purificação de caulim.

Área Temática: Tratamento de Minérios

INTRODUÇÃO

Das várias aplicações industriais do caulim, a indústria de papel tem sido, até hoje, o segmento mais importante, representando cerca de 50% do mercado de caulim. Existem outros usos industriais do caulim, tais como: tintas, cerâmicas, louça de mesa, louça sanitária, refratário, catalizadores, plástico, resinas, borrachas etc. No entanto, para atender a maioria das especificações requeridas pela indústria, o caulim precisa ser beneficiado. Os depósitos de caulim da região norte do Brasil contêm impurezas coloridas, tais como óxidos de ferro, rutilo e anatásio (TiO_2). Esses minerais, normalmente, são coloridos pela presença do ferro, variando de amarelo a marrom escuro. O processo de beneficiamento de caulim utilizado nessa região, consta basicamente de dispersão, desaeramento, centrifugação, separação magnética de alta intensidade, branqueamento com ditionito de sódio, filtragem e secagem (Monte et al, 2001; Luz, 1998). Em geral, os contaminantes de ferro podem ser removidos por métodos de lixiviação, usando reagentes redutores, tais como hidrossulfito de sódio, no entanto, não há nenhum processo econômico de lixiviação química para descolorir impurezas de rutilo e anatásio. Neste caso, utilizam-se métodos físicos e/ou físico-químicos: separação magnética de alta intensidade, flotação ou mesmo a floculação seletiva (Luz et al., 2000).

Devido às elevadas forças centrífugas geradas na centrifugação (1900-2000 G), partículas com tamanho maior que 2 μm são encaminhadas para a região dos grossos. No entanto, esse método não é efetivo para partículas submicroscópicas e, por conseguinte, é difícil remover impurezas de titânio, para a produção de um caulim de alvura mais elevada. De um modo geral, as frações finas resultantes da etapa de fracionamento em centrífuga, contêm uma maior quantidade de minerais de TiO_2 do que a encontrada no próprio caulim não beneficiado ou mesmo quando comparada com a fração mais grossa (Maynard et al., 1969).

Alguns caulins da Geórgia, Estados Unidos, também apresentam o mesmo tipo de impurezas, isto é, ferro associado aos minerais de anatásio e rutilo. Para remover as impurezas do caulim e adequá-lo às especificações da indústria de papel, como cobertura, vários processos foram desenvolvidos. O hidrossulfito de sódio, por exemplo, tem sido usado para reduzir parte das impurezas de ferro, na forma solúvel, removido na etapa de filtração, durante o processo de desaguamento. Um dos métodos também usado para remoção de impurezas de TiO_2 , incluindo anatásio colorido por ferro, é a flotação. Este processo consiste, principalmente, em elevar o pH do meio, para alcalino, pela adição de hidróxido de amônia e, a seguir, usar ácido oléico como coletor. Após a polpa ter sido condicionada por um determinado período de tempo, é adicionado um espumante tipo óleo de pinho e um ativador catiônico divalente tipo Ca^{++} e Pb^{++} e, após o tempo de condicionamento, é feita a flotação (Nott, 1977; Duke et al, 1960; Smith, 1973; Mallary, 1974; Nott, 1978; Young and Morris, 1985). Estudos desenvolvidos por Yoon et al.(1992) mostraram que o hidroxamato de alquil é mais efetivo na remoção do TiO_2 contido em caulins, por flotação.

Para remover impurezas de titânio, por floculação seletiva, existem duas rotas: i) dispersar o caulim em uma suspensão aquosa, flocular as impurezas de TiO_2 e separá-las por sedimentação; ii) dispersar o caulim em uma suspensão aquosa, flocular a caulinita, mantendo as impurezas em suspensão e separá-las por sedimentação.

Muitos processos têm sido propostos para separação do TiO_2 de caulins, por floculação seletiva. Neste, o caulim é disperso em uma suspensão aquosa com alta percentagem de sólidos (60%), pela adição de hexametáfosfato de sódio, metassilicato de sódio e cloreto de amônia. A suspensão é então diluída para 20% de sólidos e adicionado um polímero aniônico floculante (Nalco 8872) para flocular, seletivamente, os minerais de

TiO₂. Após sedimentação, o *overflow* da suspensão é removido, coagulado e branqueado com ditionito de sódio (Shi, 1994). Outro método proposto consiste em adicionar à suspensão de caulim, contendo impurezas de TiO₂, ácido oléico e cloreto de cálcio como fonte de cátion polivalente. A esta suspensão pré-condicionada, é adicionado 113 g/t de um polímero aniônico (Sharpfloc 9950). Quando pára a agitação da suspensão, flocos coloridos começam a sedimentar, rapidamente, e as impurezas vão para o *underflow* e o caulim para o *overflow* (Behl et al, 1994). Outro método, também proposto para remoção de impurezas de TiO₂, consiste em manter as impurezas em suspensão e flocular, seletivamente, a fase argilosa com floculante parcialmente hidrolisado, tal como o Polyhall-59 (Sheridan and John, 1973).

Os minerais de TiO₂ podem também ser removidos do caulim, usando agentes dispersantes em dosagens superiores às requeridas, resultando na defloculação das partículas de caulinita. Numa etapa, a seguir, aplicando-se a refloculação, as partículas de caulinita atingem um elevado nível de estabilidade suspensional e o TiO₂, particularmente o anátasio, pode ser separado por sedimentação. Este processo de refloculação usando apenas um dispersante tal como hexametáfosfato de sódio, tem sido usado no beneficiamento de frações finas de caulim da Geórgia (Maynard et al, 1969).

Larroyd et al. (2002) estudaram a purificação de um caulim da região norte do Brasil, removendo as impurezas titaníferas por floculação seletiva. Mostraram ser possível a separação da caulinita do anátasio, em meio alcalino e com o uso de um polímero aniônico fraco, mas de alto peso molecular.

Luz (2001) desenvolveu um processo de purificação aplicável aos caulins da região norte do Brasil que consiste na remoção das impurezas titaníferas, através de floculação seletiva, usando polímeros aniônicos de média e alta ionicidade.

OBJETIVO

Investigar a purificação de um caulim da região norte do Brasil, por meio de floculação seletiva, visando aumentar a sua alvura mediante a remoção de impurezas titaníferas, tornando o produto mais competitivo no mercado.

DESENVOLVIMENTO

A partir de amostras de caulim foi preparada uma suspensão com 42% de sólidos. À essa suspensão foram adicionados Tamol (3 Kg/t), Na₂SiO₃ (3 Kg/t) e NH₄OH (2 Kg/t), para dispersão do caulim. A suspensão foi condicionada sob agitação, por 15 min, com velocidade de rotação de 3100 rpm. Em seguida, procedeu-se o desareamento do caulim utilizando-se peneira de 270 malhas (53 µm). O retido nesta foi descartado como rejeito e a fração menor que 53 µm, após adição de 1 kg/t de alquil hidroxamato (Aero 6493), foi condicionada sob agitação (1800 rpm), por 15 min. A polpa, assim obtida, foi quarteadada em três partes. O pH do meio foi justado para 9,0, 9,5 e 10. A cada uma das três partes da amostra foi adicionada a mesma proporção (150 g/t) de floculantes da Série Nalco (Tabela 1), Em seguida agitou-se a suspensão, por 2 min e deixou-se em repouso por 30 min. Após esse tempo de floculação, o *overflow* das suspensões foi separado do *underflow*, por sinfonamento. Os produtos obtidos de cada ensaio foram secos, pesados e sua alvura determinada (média de duas

determinações) em fotômetro tipo Zeiss, usando filtro de 453 nm. Ver na Figura 1 o fluxograma usado nesses ensaios.

A seguir, usando o pH que proporcionou melhor recuperação em massa e maior alvura do caulim obtido no *overflow* da floculação seletiva, estudou-se a influência da concentração dos flocculantes e assim por diante.

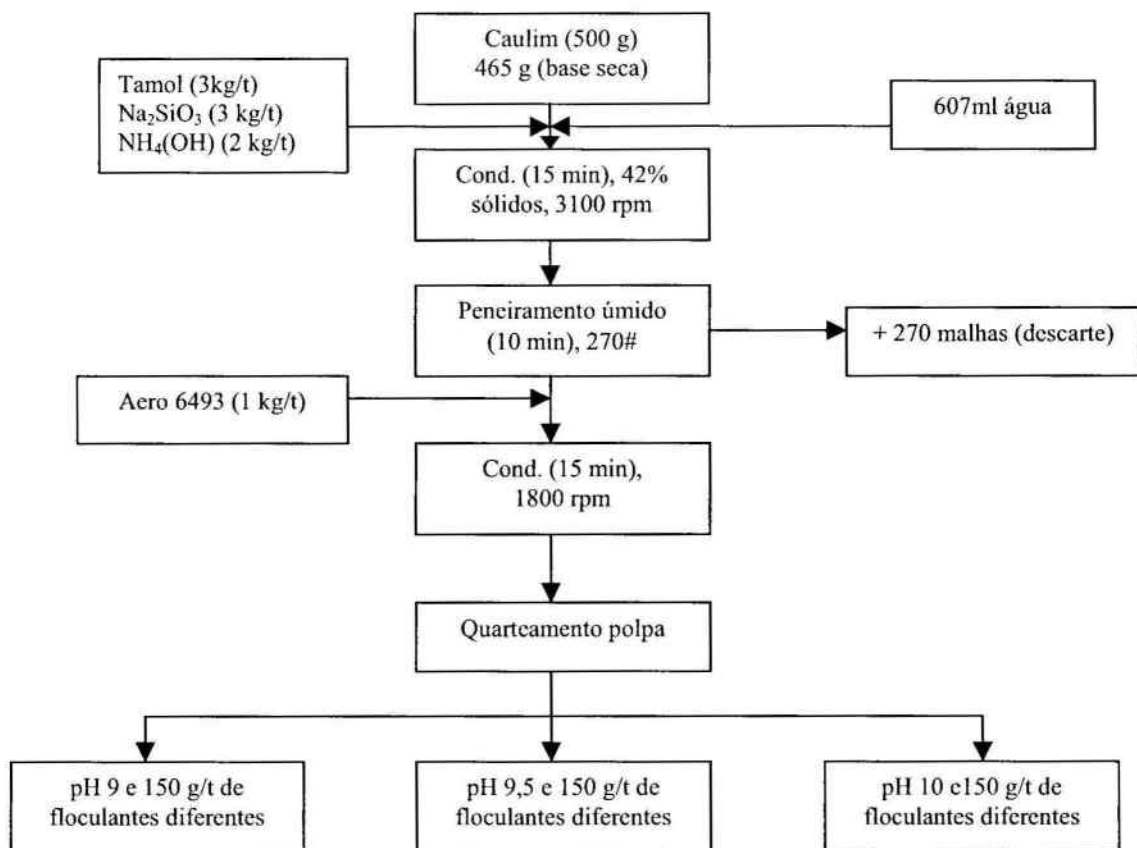


Figura 1 - fluxograma utilizado nos ensaios de floculação seletiva de um caulim da região norte do Brasil.

Tabela 1 - Carga iônica dos flocculantes aniônicos da Série Nalco, usados no presente estudo.

Carga iônica	0 – 25 %	25 – 50%	50 – 75%
	N 7766	N 9501	N 7875
	N 9872	N 9285	N 9878
		N 9286	N 7874
		N 9806	
		N 9825	

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise Química da Head Sample

Os resultados de análises químicas da *head sample* encontram-se na Tabela 2. Observa-se que o Fe_2O_3 apresenta a mesma distribuição em massa do caulim. O TiO_2 diminui ligeiramente na fração fina, de 1,25% para 1,20%.

Tabela 2 - Análises Químicas de Fe_2O_3 e TiO_2 da *head sample* do caulim proveniente da região norte.

Abertura (malha)	Peso (%)	Fe_2O_3		TiO_2	
		Teor (%)	Dist. (%)	Teor (%)	Dist. (%)
+ 270	12,1	1,45	12,1	1,50	14,7
-270	87,9	1,45	87,9	1,20	85,3
Alimentação calculada	100,0	1,45	100,0	1,24	100,0
Alim. analisada	100,0	1,50	100,0	1,25	100,0

ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO SELETIVA

Influência do valor de Ph

As Figuras 2 e 3 apresentam a influência do pH e dos flocculantes testados, na recuperação em massa e na alvura do produto obtido no *overflow* da floculação seletiva, para a mesma concentração de flocculante.

Observa-se na Figura 2, que no pH 9,5 ocorre um melhor desempenho para todos os flocculantes investigados e que os flocculantes N-7766 e N-9901 apresentaram melhores recuperações em massa, em torno de 85%.

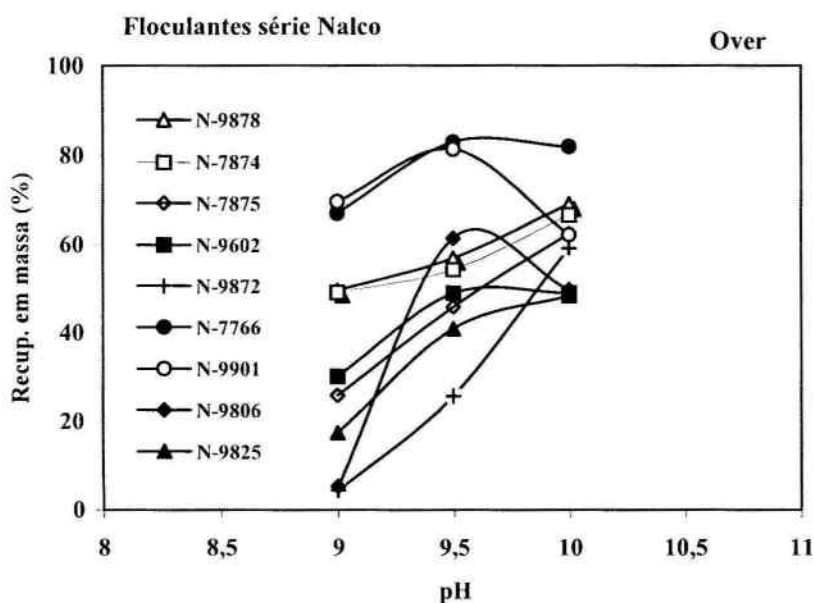


Figura 2 - Influência do pH na recuperação em massa no *overflow* da floculação seletiva, para a mesma proporção (150 g/t) de diferentes flocculantes.

Pode-se observar, na Figura 3, os resultados das determinações de alvura no *overflow* obtido após a floculação seletiva das impurezas titaníferas. Observa-se que o flocculante N-9825 apresenta uma melhor alvura, em torno de 90%, para um pH 9,0, porém a recuperação em massa foi baixa, apenas 17,4%.

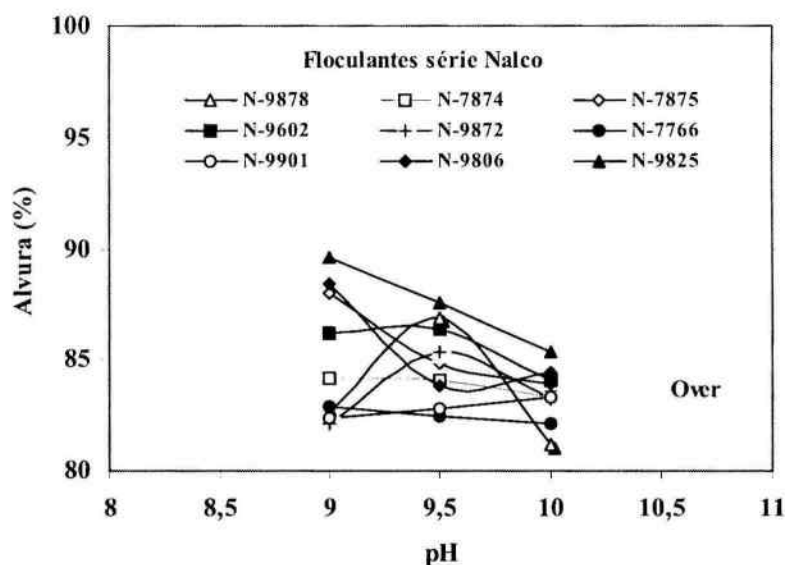


Figura 3 - Influência do pH na alvura do *overflow* da flocculação seletiva, para a mesma concentração de diferentes flocculantes.

Influência da concentração de flocculante

Por apresentar melhor alvura e uma recuperação em massa satisfatória, foram selecionados os flocculantes aniônicos N-9878 (alta ionicidade –50 a 75%) e o N-9806 (média ionicidade – 25 a 50%) para prosseguir com os estudos, verificando agora, a influência da concentração desses, na alvura e recuperação em massa do produto final.

A Figura 4 apresenta a recuperação em massa *versus* a concentração dos flocculantes da série Nalco N-9878 e N-9806, no *overflow*, obtido após a flocculação seletiva das impurezas titaníferas. Nota-se que, para uma concentração de 150g/t de flocculante, ocorre um melhor desempenho para os dois flocculantes investigados e que o flocculante N-9806 apresenta uma recuperação em massa de 61%, ligeiramente superior ao flocculante N-9878.

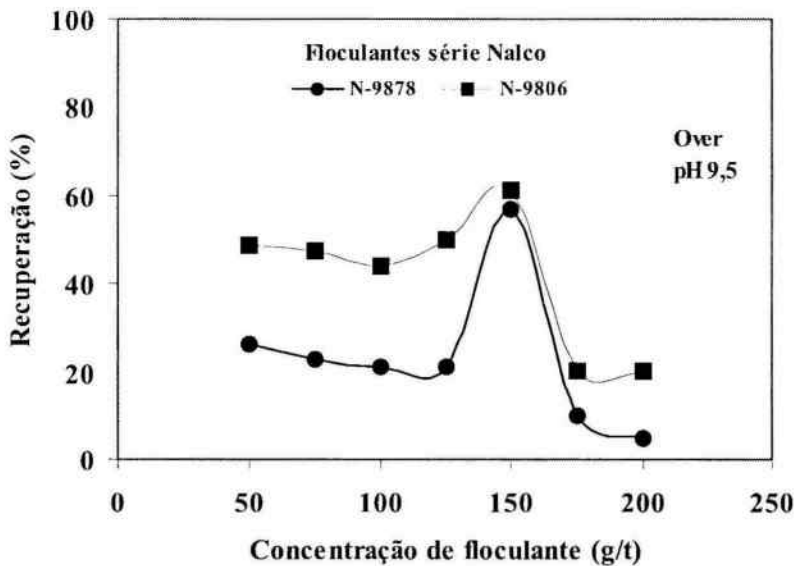


Figura 4 - Influência da concentração do flocoante sobre a recuperação em massa do caulim contido no overflow da floculação seletiva.

A Figura 5 apresenta os resultados das determinações de alvura no *overflow*, obtido após a floculação seletiva. Pode-se observar que o flocoante N-9878 mostrou uma tendência de melhor alvura (em torno de 88%) na faixa de concentrações entre 50 g/t e 125 g/t, enquanto o flocoante N-9806, a partir de uma concentração de 50 g/t apresenta pequenas oscilações, em torno de 87% de alvura.

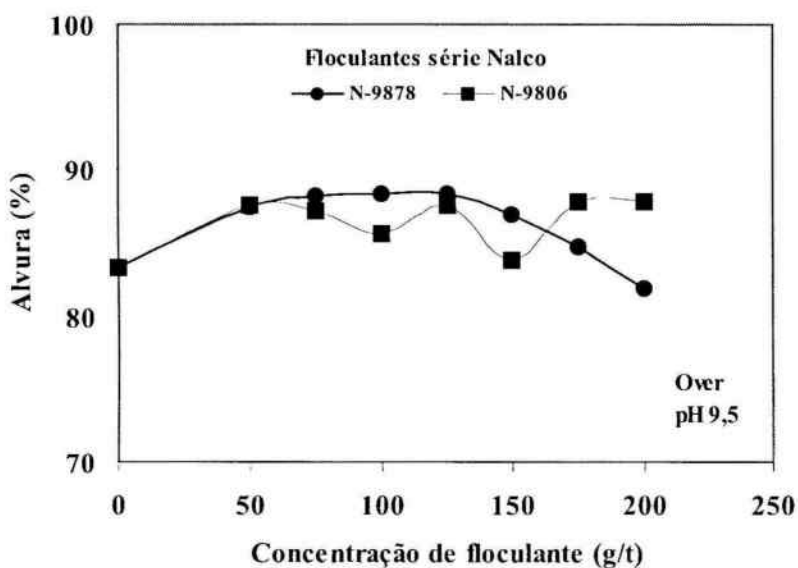


Figura 5 - Influência da concentração do flocoante sobre a alvura do caulim contido no *overflow* da floculação seletiva para pH 9,5.

CONCLUSÕES

- O estudo desenvolvido mostrou ser possível a remoção de parte das impurezas titaníferas, por meio de floculação seletiva.
- O teor de TiO_2 foi reduzido de 1,5 na alimentação para cerca de 0,8% de TiO_2 . O teor de Fe_2O_3 no produto caiu de 1,45 para cerca de 1,2% e isto leva a supor que parte do ferro está na estrutura do rutilo/anatásio.
- Partindo de uma alvura de 83% na alimentação da floculação seletiva, obteve-se um produto com cerca de 88% de alvura (ISO).
- O floculante N9878, de alta carga aniônica (50-75%), apresentou o melhor resultado de alvura, para uma concentração entre 125 e 150 g/t., para uma recuperação em massa de 55%, apenas na etapa *rougher*.

REFERÊNCIAS

- BEHL, S.; WILL, M. J.; YOUNG, R. H. U.S Patent # 5535890. Method for separating mixture of finely divided minerals, 1994.
- DUKE, J. B. METUCHEN, N. J. U.S Patent # 2,920,832. Improving clay brightness by flotation and fine grinding., 1960.
- LARROYD, F.; PETER, C. O.; SAMPAIO, C. H. Purification of north kaolin by selective flocculation. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1191-1192, 2002.
- LUZ, A. B. Estudo de Reoxidação de Ferro Contido em Caulins. Tese de Doutorado pela Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, 1998.
- LUZ, A. B. Pedido de Privilégio de Invenção: N^o 008198, 2001.
- LUZ, A.B.; Yldirim, I.; Yoon, R-H. Purification of Brazilian Kaolin Clay by Flotation. In: XII International Mineral Processing Congress, Rome Italy, Vol. C, p. c8b 79-c8b 83, 2000.
- MALLARY, M. B. U.S Patent #3,827,556. Purification of kaolin clay by froth flotation, 1974.
- MAYNARD, R. N.; MILMAN, N.; LANCINELLI, J. A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. *Clay and Clay Minerals* v. 17, p.59-62, Pergamon Press, 1969.
- MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E.A.; FERREIRA, O.; CABO, S. S. Caulim-CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Ed.: João A. Sampaio, Adão B. Luz e Fernando F. Lins, Rio de Janeiro, CETEM, , p.11-23, CETEM-2001.
- NOTT, A. J. British Patent #1,489,158. Method for Improving Clay Brightness Utilizing Magnetic Separation, 1977.
- NOTT, A. J. U.S Patent.#4,098,688. Brightening of clay by froth, 1978.
- SHERIDAN III; JOHN, J. Patent # 3,837,482. Process for purifying clay by selective flocculation, 1973.
- SHI, J.C.S. US. Patent # 4,604,369. Method of beneficiation Kaolin clay utilizing ammonium salts, 1986.
- SMITH, S. J. U.S. Patent #3,744,630. Kaolin flotation process, 1973.
- YOON, R-H; NAGARAJ, D. R.; WANG, S. S.; HILDBRAND, T. M. Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroxamate collectors. *Minerals Engineering*. Vol. 5, Nos. 3-5, p 457-467, 1992.
- YOUNG, R. H.; MORRIS, H.H. U.S Patent # 4,492,628. Method of treating clay to improve its whiteness, 1985.