

ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E BENEFICIAMENTO DO
CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ (RN)

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D. Sc.

Dr. Adão Benvindo da Luz, D. Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc

Dr. João Alves Sampaio, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JANEIRO DE 2007

SILVA, FERNANDA ARRUDA NOGUEIRA GOMES

Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN) [Rio de Janeiro] 2007

XVI, 70 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento

I. COPPE/ UFRJ II. Título (Série)

*Embora ninguém possa voltar atrás
e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora
e fazer um novo fim
Chico Xavier.*

DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação
aos meus pais amados, Margarida e Gilberto
à minha querida Aparecida
ao meu grande amor André
e ao meu Pai Criador Deus, meu Porto Seguro.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida, a Natureza pelo caulim e ao Caulim por ter se comportado durante todos esses dias.

Aos meus pais, Margarida e Gilberto, a minha querida Cida e ao meu grande amor André, por acreditarem em mim, torcerem e vibrarem com minhas conquistas, se dedicarem em todos os momentos, me escutarem todas horas que falei e me amarem acima de tudo.

Ao CETEM e seus colaboradores, desde a diretoria até a unidade piloto, pelo suporte científico, técnico e laboratorial durante a execução deste trabalho. Em especial aos colaboradores Adão, João, Silvia, Paulo Braga, Valéria, Gilvan, Edinaldo, Jackson, Luiz, Severino, Paulo Perdigão, Antonieta, Bruno, Ugarte, Débora, Vicente e Jacira, César, Tuba, Maurício, David. Aos funcionários da oficina, limpeza, almoxarifado e copiadora e as coordenações COPM e COAM.

Ao CBPF e seus colaboradores, Mathieu e Rosa Scorzelli, pelas análises de RPE e Mössbauer e suas interpretações.

Ao meu amigo e chefe de coordenação João Sampaio pelos trabalhos de campo, participações em congressos, aprendizados de português e ambiente de trabalho. Por acreditar e investir em mim, me transformar em uma profissional melhor e por ter me dado todas as condições para desenvolver este trabalho.

As minhas amigas e companheiras em todas as loucuras do mestrado, de convívio em sala, de cavalo de tróia nos computadores, dos gráficos no origin, das formatações do Word, de muito amor, dedicação, amizade e muitas gargalhadas, Carla e Shirleny.

À minha querida amiga, ex-orientadora e mãe científica Sílvia por todos os toc-toc na porta que vinham com respostas certas as minhas dúvidas e pelas horas agradáveis do lanche e do banco da árvore.

A minha amiga amada Mônica, por toda a força no percorrer dessa jornada, por acreditar em mim, me colocar no caminho da pesquisa e por estar sempre ao meu lado mesmo distante.

A Paulo Braga por todas as vezes que entrei em sua sala e saí dela tendo a certeza de que o futuro pode ser brilhante basta estudar, aprender e executar.

Ao meu orientador Flávio Teixeira da Silva, por todos os e-mails e telefonemas semanais, pelo auxílio, plantão tira-dúvidas, discussões em qualquer momento, até quando o atrapalhava e por todo auxílio científico, técnico e profissional no desencadear desses dois anos.

Ao meu co-orientador Adão Benvindo da Luz pela possibilidade de desenvolver este trabalho no CETEM e pela colaboração científica e tecnológica.

Ao Professor Bertolino pelo desvendar dos Pegmatitos, pela ajuda no conhecimento e caracterização deste caulim.

Ao Engenheiro Marcelo Soares, pelo apoio no trabalho de campo da região Borborema-Seridó, por viabilizar todas as visitas às empresas e me apresentar o Açude Guargalheiras.

Aos meus amados amigos, colaboradores de minha jornada, por todo amor, carinho, compreensão e ouvidos, são vocês: Milena, Maria, Jefferson, Cris, Lívia, Renata Nigri, Jacqueline, Amandinha, Danny, Carina, Aline, Betinha, Renata Barros, Patrícia, Moniquinha, Edson, Iranildes, Lúcia e Rui.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc).

ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E BENEFICIAMENTO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ (RN)

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Janeiro/2007

Orientadores: Flávio Teixeira da Silva

Adão Benvindo da Luz

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram realizados estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN). A amostra bruta foi caracterizada por absorção atômica, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, ressonância paramagnética eletrônica e submetida à classificação granulométrica. Foram realizados estudos de separação magnética e alvejamento químico com a fração abaixo de 37 μm . Esta fração e os produtos do beneficiamento foram caracterizados pelas mesmas técnicas usadas para a amostra bruta, acrescida de espectroscopia Mössbauer e medidas de tamanho de partícula, área superficial, viscosidade, alvura e opacidade. De acordo com os resultados da caracterização pode-se concluir que o caulim desta região é essencialmente caulinitico, pseudoplástico, tixotrópico, apresenta 50% das partículas com granulometria abaixo de 2 μm e área superficial próxima a 9 m^2/g . O teor de ferro no produto final foi 0,16% (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Esses íons substituem o alumínio nos sítios octaédricos da caulinita. Os valores de alvura e opacidade encontrados para este produto foram 87,72 e 85,98% ISO, respectivamente. Os resultados confirmam a possibilidade do uso deste caulim nas indústrias de papel, tinta, cerâmica, entre outras.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION AND BENEFICIATION STUDIES OF
THE KAOLIN FROM BORBOREMA-SERIDÓ (RN)

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

January/2007

Advisors: Flávio Teixeira da Silva

Adão Benvindo da Luz

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Studies of technological characterization and beneficiation process were carried out to kaolin from Borborema-Seridó region, Northeastern Brazil. The run of mine sample was characterized by atomic absorption and infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, electron paramagnetic resonance and granulometric classification. To the granulometric fraction $-37 \mu\text{m}$ magnetic separation and bleaching steps were run aiming to remove the iron bearing minerals. This fraction and products were also analyzed by Mössbauer spectroscopy and determination of particle size distribution, surface area, viscosity, brightness and opacity. In accordance to the results of technological characterization, it is possible conclude that this studied kaolin is essentially caulinitic, pseudoplastic, tixotropic, particle size distribution shows 50% below $2 \mu\text{m}$ and a value to the surface area around $9 \text{ m}^2/\text{g}$. The iron content in the final product was 0.16% (Fe^{2+} e Fe^{3+}) and these ions substitute aluminum in the octahedric sites of the caulinite structure. The obtained value for bleaching and opacity were 87,72 and 85,98% ISO, respectively. These results confirm the possibility of application of this kaolin in the paper (filler and coating), paint and ceramic industries, among other applications.

ÍNDICE

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xv
Índice de Símbolos e Abreviatura	xvi
1 Introdução	1
2 Revisão da Literatura	3
2.1 Histórico do Caulim	3
2.2 Classificação dos Depósitos Cauliníticos	3
2.3 Depósitos e Mercado de Caulim	5
2.4 O Caulim da Região Borborema-Seridó	6
2.5 Principais Características e Aplicações Industriais do Caulim	7
2.5.1 Caulim usado para a Formação de Filmes	8
2.5.2 Caulim Usado como Carga ou Matéria-prima	9
2.5.3 Caulim Usado na Indústria Cerâmica e na Construção Civil	10
2.5.4 Caulim Usado para Extensão e Reforço Polimérico	11
2.5.5 - Caulim Usado para Suporte de Catalisadores e Fibras de Vidro	12
2.5.6 Caulim Usado como Veículo, Adsorvente, Diluente	12
2.5.7 Caulim Usado como Agente Polidor	13
2.6 O Beneficiamento de Caulim	14
2.6.1 Beneficiamento a Seco	14
2.6.2 Beneficiamento a Úmido	15
2.7 Caracterização Tecnológica Aplicada ao Caulim	21
3 Materiais e Métodos	26
3.1 Amostragem do Caulim	26
3.2 Análise Granulométrica	26
3.3 Ensaios Físicos	27

3.3.1	Determinação da Densidade	28
3.3.2	Separação Magnética	29
3.4	Alvejamento Químico	30
3.5	Técnicas de Caracterização	31
3.5.1	Análise Química por Absorção Atômica (AA)	31
3.5.2	Análise por Difração de Raios-X (DRX)	31
3.5.3	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	31
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.5.5	Análise de Tamanho de Partícula	33
3.5.6	Determinação da Área Superficial (AS)	33
3.5.7	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	33
3.5.8	Espectroscopia Mössbauer (EM)	34
3.5.9	Determinação da Viscosidade de Polpa	34
3.5.10	Medidas de Alvura e Opacidade	34
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Distribuição Granulométrica do Caulim	37
4.2	Ensaio Físicos	40
4.2.1	Densidade	40
4.2.1	Determinação da Área Superficial	40
4.2.2	Separação Magnética	41
4.3	Alvejamento Químico	43
4.4	Técnicas de caracterização	46
4.4.1	Análise Química por Absorção Atômica (AA)	46
4.4.2	Análise por Difração de Raios-X (DRX)	47
4.4.3	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	48
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.4.5	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	52
4.4.6	Espectroscopia Mössbauer (EM)	55

4.4.7	Determinação da Viscosidade de Polpa	57
4.4.8	Determinação da Opacidade	58
5	Conclusões	60
6	Trabalhos Futuros	61
7	Referências Bibliográficas	62
8	Glossário	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama ilustrativo dos principais usos industriais do caulim	14
Figura 2.2	Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida.	15
Figura 2.3	Desenho ilustrativo da delaminação das pilhas de caulim	20
Figura 3.1	Em (A), pilha de homogeneização da amostra de caulim e, em (B), peneirador vibratório usado nas operações de peneiramento das amostras, nas instalações piloto do CETEM.	27
Figura 3.2	Em (A), separador magnético <i>Boxmag Rapid</i> do CETEM, em (B), ensaio de separação magnética, em (C.1), adição da polpa de caulim de forma lenta e, em (C.2), visualização da grade com matriz de lã de aço.	29
Figura 3.3	Reator, existente nos laboratórios do CETEM, utilizado nos ensaios de alvejamento químico do caulim do presente estudo.	30
Figura 3.4	Diagrama de fluxo das etapas dos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó.	32
Figura 3.5	Em (A), cilindro com amostra e pistão sobre uma superfície lisa, em (B), força aplicada sobre o cilindro e o pistão e em (C), pastilha de caulim.	35
Figura 3.6	Em (A), preparo da suspensão de caulim no equipamento Halmilton Beach do CETEM, em (B), aplicação da tinta sobre o filme plástico e em (C), medidas de opacidade no equipamento <i>Color Touch 2</i> modelo ISO do CETEM.	36
Figura 4.1	Associação do caulim a outros minerais: em (A), caulim, muscovita e quartzo; em (B), feldspato, caulim e muscovita.	37
Figura 4.2	Representação gráfica dos resultados das análises granulométricas do caulim, relativos aos ensaios 1, 2 e 3.	38
Figura 4.3	Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração – 37 μm , obtida pelo equipamento <i>Sedigraph</i> .	39

Figura 4.4	Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração – 37 μm obtida pelo equipamento <i>Malvern</i> .	40
Figura 4.5	Diagrama Eh-pH do sistema Fe-H ₂ O e S-H ₂ O a 25°C. Em (A), espécies de ferro, em (B), espécies de enxofre. Concentração Molar de [Fe] = $1,3 \cdot 10^{-2}$, [S] = $5 \cdot 10^{-3}$. pH = 3,0 e Eh = 0,25V. A extremidade da seta corresponde as melhores condições de alvejamento (pH = 3,0 e *Eh = 0,25V). *Eh medido no eletrodo combinado com referência Ag/AgCl.	42
Figura 4.6	Influência do tempo de condicionamento e do pH da polpa no índice de alvura do caulim.	44
Figura 4.7	Influência do tempo de condicionamento e da concentração de Na ₂ S ₂ O ₄ no índice de alvura do caulim.	46
Figura 4.8	Difratogramas ilustrativos das amostras de caulim bruto, -37 μm , e produtos da separação magnética.	48
Figura 4.9	Espectros no infravermelho da amostra de caulim bruto, fração - 37 μm e não magnética.	49
Figura 4.10	Espectros no infravermelho da amostras pura, em (A), caulinita, em (B), muscovita e em (C), do quartzo, MAREL e BEUTELSPACHER, 1976.	50
Figura 4.11	Fotomicrografias das amostras de caulim e de seus minerais associados. Em (A), caulim bruto, em (B), caulinita, em (C), muscovita e, em (D), quartzo.	51
Figura 4.12	Fotomicrografias das amostras de caulim, em (A), grãos de caulinita obtidas pelo empilhamento, <i>booklets</i> , e em (B), <i>booklets</i> após as etapas de beneficiamento.	52
Figura 4.13	Espectros de RPE da amostra de caulim bruto, fração -37 μm , não magnética e 87,72% ISO.	53
Figura 4.14	Espectro de RPE do produto magnético.	54
Figura 4.15	Espectro de RPE da amostra de caulim bruto da empresa Armil S/A.	55
Figura 4.16	Espectro de Mössbauer da fração magnética	56
Figura 4.17	Espectro de Mössbauer do caulim 87,72% ISO.	57

Figura 4.18	Varição da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.	58
Figura 6.1	Diagrama de fluxo preliminar para o beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Características dos caulins utilizados como cobertura de papel.	8
Tabela 2.2	Quantidade de carga de caulim utilizada em diferentes tipos de papel.	10
Tabela 4.1	Distribuições granulométricas resultantes dos ensaios 1, 2 e 3.	38
Tabela 4.2	Alvura do caulim antes e após a separação magnética.	41
Tabela 4.3	Resultados do alvejamento químico do caulim, isto é, produto não magnético.	43
Tabela 4.4	Resultados do alvejamento químico do caulim, fração não magnética, variando a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e o tempo de condicionamento.	45
Tabela 4.5	Resultados da análise química por absorção atômica, para amostra de caulim bruto e seus produtos.	47
Tabela 4.6	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da fração magnética.	56
Tabela 4.7	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer do caulim 87,72% ISO.	57
Tabela 4.8	Opacidade do caulim da região Borborema-Seridó.	59

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	área dos sítios ativos da espectroscopia Mössbauer
AA	absorção atômica
AS	area superficial
B	campo magnético de ressonância em Gauss
BET	Brunauer, Emmett, Teller
β	magneton de Bohr
C	caulinita
CADAM	Caulim da Amazônia S/A
DRX	difração de raios-X
EM	Espectroscopia Mössbauer
EQ	deslocamento quadrupolar
g	região onde é encontrada as linhas de RPE, variável.
h	constante de Planck
IS	deslocamento isomérico
IV	espectroscopia de infravermelho
ISO	international standard organization
M	muscovita
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PVC	policloreto de vinila
Q	quartzo
RCC	Rio Capim Caulim S/A
RID	radiation-induced defects
RPE	ressonância paramagnética eletrônica
T	tesla
ν	freqüência das microondas em GHz;

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita e também o produto resultante de seu beneficiamento. No passado, o caulim, conhecido como china clay, foi descoberto na região montanhosa de Jauchou Fu, na China. O nome caulim deriva da palavra chinesa kauling, que significa cume alto.

O caulim possui muitas aplicações industriais. De acordo com suas características, pode ser utilizado como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matéria-prima para a indústria cerâmica (porcelana, azulejo, esmalte), matriz para catalisadores (craqueamento de petróleo e dispositivo para exaustão de gases em automóveis), isolante elétrico, agente fortalecedor de borrachas e concretos, cobertura digestiva de remédios (fármacos). Além disso, o caulim pode ser usado na fabricação de cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos, plásticos (LUZ, 1998). O uso desse insumo mineral nos diferentes ramos industriais está relacionado às suas propriedades ópticas, mineralógicas e químicas.

Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito.

A província pegmatítica da região Borborema–Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Os pegmatitos dessa região, em sua maioria, são mineralizados em tantalita/columbita, berilo, entre outros (SILVA e DANTAS, 1997). Além da tantalita/columbita e do berilo, a província é produtora de cassiterita, turmalinas, águas-marinhas, espodumênio, muscovita, feldspato, quartzo, caulim, entre outros.

O caulim extraído dos pegmatitos normalmente está encaixado em muscovita quartzitos da Formação Equador e nos micaxistos do Seridó. Pode estar associado a minerais como: tantalita, berilo, muscovita, quartzo e feldspato.

A lavra de caulim na região Borborema-Seridó é feita por meios manuais, inicialmente a céu aberto, podendo evoluir para a lavra subterrânea, com abertura de poços e galerias, segundo os procedimentos característicos da mineração artesanal (LUZ *et al.*, 2003).

O beneficiamento consta das etapas de desagregação, peneiramento, decantação e secagem em forno à lenha. O caulim beneficiado é vendido para a indústria de refratários e cerâmica branca.

Neste contexto, esta pesquisa de mestrado tem por finalidade realizar estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó. Estes estudos visam o maior conhecimento das jazidas, de caulim da região, bem como seu comportamento físico e químico nas etapas de beneficiamento, para que se possa obter um produto com propriedades e/ou características que atendam as especificações de diferentes segmentos industriais.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Histórico do Caulim

A cidade de Ching-teh-chien, localizada no Nordeste da província de Kiangsi, na China, foi conhecida por ser um centro de manufaturas de porcelana no ano 800. Seu nome foi dado pelo imperador Ching-Tsung, que reinou de 998 a 1023. Naquela época os produtos de porcelana eram reservados à família imperial. De acordo com ceramistas e geólogos chineses, as mercadorias de porcelana antes dessa dinastia eram briquetes brancos feitos de pedra pulverizada, resultante da alteração hidrotermal e/ou do intemperismo de rocha felsítica, contendo finos de quartzo, feldspato, muscovita e caulim (CHEN *et al.*, 1997).

A primeira aparição do termo “terra de *Kauling*” foi em 1604 em um documento chinês, na dinastia Ming. Também foi encontrado em 1682 e 1815 na literatura *History of Fouliang-Hsien* e no livro *Ching-teh-chien Tau Luh*, respectivamente. *Kauling* que significa cume alto foi o nome dado à argila branca, caulim, encontrada nessa região montanhosa na província de *Jauchou Fu*, localizada a 45 km da cidade de *Ching-teh-chien* (CHEN *et al.*, 1997).

A exploração da argila de *Kauling* teve início no século XVII, e a maior exploração ocorreu entre os séculos XVII e XVIII, que foi o período da “era dourada” para a porcelana. As reservas dessa região se esgotaram em 200 anos. Novos depósitos, porém, foram descobertos em outras áreas e foram comercializados como argila de *Kauling*, a argila para porcelana (CHEN *et al.*, 1997).

O termo caulim foi apresentado à sociedade europeia por Père d'Entrecolles, um missionário jesuíta, por volta do ano de 1712, quando o mesmo enviou uma amostra do caulim às autoridades francesas.

O termo caulinita foi proposto pela primeira vez por Johnson e Blake, em 1867, quando a denominou como a espécie mineral contida no caulim (CHEN *et al.*, 1997).

2.2 - Classificação dos Depósitos Cauliníticos

Caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca. Sua estequiometria se aproxima de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

(SANTOS, 1959 *in* LUZ, 1993). A caulinita é um argilomineral, cuja composição química se aproxima de um silicato hidratado de alumínio com a seguinte estequiometria $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$.

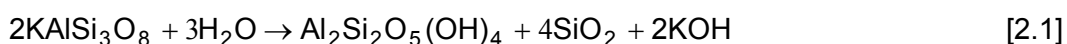
Fazem parte do grupo de argilominerais da caulinita: caulinita, haloisita- $4H_2O$, haloisita- $2H_2O$ (metahaloisita), alofano, nacrita e diquita. A haloisita possui a mesma composição química da caulinita, todavia contém uma camada adicional de moléculas d'água de fácil desidratação. Esse mineral, ao ser aquecido, perde a camada adicional de moléculas d'água e retorna à forma original da caulinita. Nessas condições o mineral torna-se vantajoso para aplicações cerâmicas e não para cobertura de papel, em decorrência de sua morfologia (tubular) contribuir para aumentar a viscosidade da suspensão água/caulim (DANA, 1970).

Os caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio, particularmente, os feldspatos, e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários.

Os depósitos primários, resultantes das alterações de rochas *in situ*, são divididos em três grupos.

a - Intemperizados

Esses depósitos ocorrem em regiões de clima tropical (quente e úmido), onde as condições favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos contidos em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. Outras argilas e folhelhos podem também ser alterados dando origem a uma mistura constituída de caulinita e quartzo. A reação do feldspato potássico com a água, em determinadas condições, resulta na formação da caulinita, sílica e hidróxido de potássio, segundo a reação descrita pela Equação 2.1.



b - Hidrotermal

Formado pela alteração da rocha granítica, devido à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta terrestre.

c - Solfatara

São rochas alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapor d'água rico em enxofre.

O principal uso do caulim solfatara se dá na fabricação do cimento branco, no qual o conteúdo de sílica e sulfato, mesmo com teores elevados, não afeta as características do produto final.

Os depósitos secundários são oriundos da deposição de materiais transportados por correntes de água doce. Neste caso, os teores de quartzo e de mica são menores. Os depósitos secundários são classificados em três tipos.

a - Caulim sedimentar

Possui uma elevada percentagem de caulinita após o beneficiamento (superior a 60% em peso); cujo produto resultante é adequado à indústria de papel.

b - Areia caulinítica

Contém menos de 20% de caulinita. Seu beneficiamento gera como subproduto areia para a construção civil, desde que a mina seja próxima a um centro urbano, pois o produto possui baixo valor agregado.

c - Argilas plásticas (*ball clays*), refratárias e silicosas (*flint clays*)

São constituídas essencialmente de caulinita e possuem illita ou montmorilonita finamente dispersa, matéria orgânica e baixo teor de ferro. Essas argilas são bastante usadas na indústria cerâmica.

O caulim do Morro do Felipe (Caulim da Amazônia S/A - CADAM) é um exemplo típico de caulim de origem sedimentar e ocorre na parte inferior da Formação Belterra, de idade pliocênica. A lapa está limitada pela areia de base, enquanto o contato na capa vai, de forma gradativa, passando de rocha caulinítica a uma mistura de argila. Esta contém óxido de alumínio hidratado, caulinita, bem como compostos de ferro e titânio. Outro exemplo também brasileiro é o caulim do Rio Capim (Rio Capim Caulim S/A), que faz parte da Formação Ipixuma do Terciário (SILVA e DANTAS, 1997).

2.3 - Depósitos e Mercado de Caulim

Os principais depósitos brasileiros estão nos estados do Amapá, Pará, Amazonas, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Norte. Os estados do Pará,

Amapá e Amazonas detêm cerca de 97% das reservas nacionais. Quanto às reservas mundiais, os EUA ocupam o primeiro lugar com 58% e o Brasil situa-se em segundo lugar com 28%.

Cerca de 62% do caulim produzido no mundo provém dos Estados Unidos, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido.

A produção brasileira de caulim beneficiado, em 2005, foi cerca de 2,4 milhões de toneladas e a de caulim bruto de aproximadamente 6,0 milhões de toneladas. A Rio Capim Caulim S/A - RCC mantém a liderança na produção nacional com 40%, seguida da CADAM com 31% e da Pará Pigmentos S/A com 22%. Todas as empresas aumentaram suas produções em decorrência dos seus investimentos em P&D, que resultaram no desenvolvimento de novos produtos. Desse modo, houve um aumento significativo nas suas capacidades instaladas de produção (MÁRTIRES, 2006).

A produção de caulim oriunda dos estados de São Paulo, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina atendem, principalmente, ao setor de cerâmicas brancas.

2.4 - O Caulim da Região Borborema-Seridó

A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Na região Junco-Ecuador (RN/PB) ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinitizados estão inseridos no Grupo Seridó de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura (SILVA e DANTAS, 1997).

Normalmente os pegmatitos estão inseridos em rochas metamórficas e podem conter importantes minerais, como: columbita-tantalita, berilo, turmalina, feldspatos, entre outros. A maioria dos pegmatitos da região é bastante homogênea, mas ocasionalmente ocorre zoneamento. A caulinita forma-se pela alteração de feldspato-potássico dos pegmatitos.

Quando comparados com os caulins do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina; a caulinita é o principal constituinte com seus cristais euédricos de perfil hexagonal, do tipo bem cristalizado e ausência de haloisita tubular (WILSON *et al.*, 1998).

Os pegmatitos possuem alguns sinais de uma fase anterior de alteração com formação de sericita esverdeada, sugerindo correlação a um evento hipogênico, com intemperismo transformando os feldspatos em caulinita. A circulação da água do

lençol freático e as condições químicas locais também podem ter afetado o padrão observado nos caulins do Nordeste.

Os depósitos de caulins da província Borborema-Seridó são lavrados há bastante tempo, mas de maneira rudimentar e predatória, sem um estudo prévio das jazidas e das condições geológicas de formação dos depósitos. A ausência de conhecimento sobre a geologia dos depósitos da região e a aplicação de tecnologias de lavra e beneficiamento acarretam em perdas significativas do minério.

2.5 - Principais Características e Aplicações Industriais do Caulim

O caulim é um bem mineral extremamente versátil em função de suas características tecnológicas das quais pode-se destacar:

- (i) é quimicamente inerte em uma grande faixa de pH (3 a 9);
- (ii) é de coloração branca ou quase branca, isto é, possui alvura elevada;
- (iii) é macio e pouco abrasivo;
- (iv) tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para as aplicações de carga;
- (v) é de fácil dispersão;
- (vi) possui baixa condutividade térmica e elétrica;
- (vii) possui compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à dispersão e inércia química;
- (viii) é um produto de preço competitivo em relação aos materiais alternativos.

As características acima mencionadas são adequadas a um grande número de aplicações industriais importantes que fazem do caulim uma matéria-prima amplamente utilizada.

Essas aplicações podem ser classificadas em sete categorias, de acordo com suas funções primárias (BUNDY, 1993). Entre elas, ressaltam-se o caulim usado:

- (i) para formação de filmes;
- (ii) como carga ou matéria-prima;
- (iii) na indústria cerâmica e na construção civil;
- (iv) para extensão e reforço de polímeros;
- (v) para suporte de catalisadores e fibra de vidro;
- (vi) como veículo, adsorvente, diluente;
- (vii) como agente polidor.

2.5.1 - Caulim usado para a Formação de Filmes

As finas partículas de caulim melhoram a qualidade dos filmes formados por polímeros que são utilizados como ligantes. As aplicações para a formação de filme incluem cobertura de papel, tintas de impressão e comuns. Não há pigmento natural ou sintético que proporcione condições reológicas de polpa adequadas, brilho e opacidade em coberturas a baixo custo, que ao mesmo tempo contribua tão efetivamente para o brilho do filme como o caulim. Esta aplicação cresce devido ao pequeno tamanho da partícula e ao seu fator de forma (placas de espessura de poucos nanômetros) (BUNDY, 1993).

Cobertura de Papel

O uso mais importante do caulim é na fabricação do papel, como carga e como cobertura, sendo a cobertura o uso de maior importância entre eles. Estima-se que dos 25 milhões de toneladas de caulim beneficiado, 10 milhões são utilizados na indústria de papel (WILSON, 2003 *in* MURRAY e KOGEL, 2005).

Em 1961, Rowland B. W., patenteou (Patente 2 992-936 IPST/USA) o primeiro produto de caulim para cobertura. Ele criou este produto selecionando caulins naturais, de diferentes tamanhos de partícula e concentrações específicas. Rowland determinou que aproximadamente 99% em peso das partículas deveriam possuir tamanho menor que 4 μm e, pelo menos, 15% deveriam estar abaixo de 0,3 μm (MURRAY e KOBEL, 2005).

O caulim utilizado como cobertura confere ao papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta (LUZ *et al.*, 2005).

As principais características para que o caulim seja utilizado como cobertura de papel estão ilustradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características dos caulins utilizados como cobertura de papel.

Características	Descrições
Tamanho de partícula	70 – 90% < 2 μm
Viscosidade	até 1000 mPa.s a 70% de sólidos
Alvura	80 – 90% ISO
Área superficial	6 – 22 m^2/g
Densidade	2,6 g/L
Índice de refração	Próximo a 1,5

Fonte: Ciullo, 2004 *apud* LUZ *et al.*, 2005.

Tintas

As tintas constituem um significativo mercado para o caulim, embora os pigmentos inorgânicos mais utilizados sejam os dióxidos de titânio, seguido pelo carbonato de cálcio (CARVALHO e ALMEIDA, 1997).

O caulim é utilizado em tintas, com a finalidade de promover: estabilidade da suspensão, viscosidade, nivelamento ou acabamento, maciez e resistência após secagem, além da resistência às intempéries (LUZ *et al.*, 2005).

Pode ser utilizado em tintas à base de solvente e à base de água. No primeiro caso tem a função de agir como extensor do dióxido de titânio e, no segundo, a finalidade de agir como pigmento extensor funcional.

O caulim aumenta a alvura da tinta, porém não melhora o seu poder de cobertura, a exemplo do dióxido de titânio. Quando são utilizados caulins com granulometria grossa, a tinta adquire um acabamento fosco e com caulins finos um acabamento brilhante (PRASAD *et al.*, 1991).

Tintas para Impressão

Embora as tintas para impressão constituam um mercado pequeno para caulim, ele é o pigmento inorgânico mais utilizado para este fim, já que melhora algumas das suas principais propriedades, como a resistência e a extensão (BUNDY, 1993).

2.5.2 - Caulim Usado como Carga ou Matéria-prima

O caulim é a mais importante carga para tecidos e para papel. Os requisitos para a utilização do caulim como carga na indústria de papel são comparáveis aos de cobertura, com exceção da granulometria (que é mais grossa na carga) e da reologia, que tem função menos importante para essa aplicação (CUNHA, 2004).

Carga para Papel

Como carga, o caulim é utilizado para a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão do papel, como impermeabilidade e receptividade à tinta. Na Tabela 2.2 constam as percentagens em peso de caulim para composição das cargas utilizadas na produção de diferentes tipos de papéis (HANSON, 1996 *in* LUZ *et al.*, 2005). A quantidade de carga a ser adicionada à massa fibrosa é limitada; depois de um certo nível, a resistência do papel diminui, devido à interferência dos minerais com as ligações das fibras. Tal fato também pode ocorrer quando há partículas com tamanhos excessivamente pequenos (KENDAL, 1995 *in* LUZ *et al.*, 2005).

Tabela 2.2 - Quantidade de carga de caulim utilizada em diferentes tipos de papel.

Tipo de papel	Carga (% peso)
Papel para revistas e jornais	0-12
Oriundo de pasta mecânica, não revestido	0-35
Oriundo de pasta mecânica, revestido	30-50
Oriundo de pasta química, não revestido	15-30
Oriundo de pasta química, revestido	25-50

Fonte: HANSON, 1996 *apud* LUZ *et al.*, 2005.

2.5.3 - Caulim Usado na Indústria Cerâmica e na Construção Civil

Cerâmicas

Para as aplicações em cerâmica, necessitam-se especificações relacionadas à: plasticidade, cor após a queima, temperatura de vitrificação, retração linear e resistência mecânica à deformação (MURRAY, 2000).

O caulim, além de conferir uma certa cor branca à massa cerâmica, é um fornecedor fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), na etapa de vitrificação da peça. Nas temperaturas superiores a $1.000^{\circ}C$, o caulim se transforma em mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), cuja microestrutura acicular atua como esqueleto para acomodar as fases líquidas formadas durante a queima, conferindo ao produto uma elevada resistência mecânica e uma baixa taxa de deformação da peça. O caulim também é utilizado na produção de cerâmicas brancas (louças sanitárias e louças de mesa), peças de revestimento (pisos e azulejos), porcelana para isolamento e refratários (TANNO e MOTTA, 2000).

Refratários

As propriedades mais importantes para o uso do caulim nas indústrias refratárias e cerâmicas são praticamente as mesmas. A maior diferença reside no fato de que a coloração branca não é um fator primordial para a produção de refratários. Nela, o caulim é usado como forro de lareiras abertas, nos fornos de cimento e de sinterização de filmes cerâmicos (PRASAD *et al.*, 1991).

Concreto

O caulim calcinado (metacaulinita) é usado no concreto de alto desempenho que surgiu no início da década de 1960, em razão da alta resistência mecânica e durabilidade requeridas, para obras especiais da construção civil. Esse concreto está

gradualmente substituindo o de resistência normal, principalmente, em estruturas expostas a ambientes agressivos (LUZ *et al.*, 2005). O caulim proporciona ao concreto:

- (i) aumento na densidade de empacotamento;
- (ii) reduz a quantidade de água necessária para o processamento;
- (iii) o preenchimento, por meio de partículas ultrafinas de caulinita, dos espaços vazios existentes entre as partículas de maior tamanho do concreto, causando-lhe melhor fluidez.

2.5.4 - Caulim Usado para Extensão e Reforço Polimérico

Esta classificação inclui plásticos, borrachas, adesivos, colas e impermeabilizantes, sendo plásticos e borrachas os mais importantes.

Plásticos

A função do caulim na manufatura de plásticos é prover um acabamento liso, ocultar as fibras, reduzir a contração e o fissuramento durante a cura. O caulim também é usado como modificador reológico e como carga funcional, sendo capaz de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. É normalmente incorporado na forma hidratada ou calcinada e seu principal mercado é como carga no recobrimento de cabos de PVC.

Borrachas

O caulim é a principal carga não negra utilizada na fabricação da borracha, com uma participação de mais de 50%. Sua principal vantagem é promover o aumento nas resistências mecânica, à abrasão, bem como rigidez. As principais características do caulim utilizado na borracha são: o tamanho, a forma, a área superficial das partículas e a atividade da superfície da partícula (compatibilidade e adesão com a matriz). É normalmente usado em borrachas claras, utilizadas na confecção de brinquedos e carpetes (PRASAD *et al.*, 1991).

2.5.5 - Caulim Usado para Suporte de Catalisadores e Fibras de Vidro

O caulim é utilizado na produção de suporte de catalisadores e fibras de vidro. Os requisitos do caulim nesses processos estão diretamente relacionados à sua composição química (BUNDY, 1993).

Catalisadores

O caulim é usado como suporte de catalisadores em operação de craqueamento de petróleo. Normalmente, o caulim possui uma atividade catalítica muito pobre. No entanto, como suporte de catalisador, ele possui boas propriedades físicas (resistência à abrasão e densidade), oriundas da transformação da caulinita em metacaulinita durante a sua utilização (SCHERZER, 1990 *in* LUZ *et al.*, 2005). O caulim normalmente utilizado em operações de craqueamento deve conter teor elevado de caulinita e um tamanho médio de partículas bastante pequeno (mais de 92% inferior a 2 μm). Quanto mais fino o caulim, maior será a sua resistência à abrasão. O teor das impurezas como, por exemplo, o ferro deve ser o mais baixo possível, já que este afeta negativamente as suas propriedades catalíticas, em especial, a alvura.

Fibras de Vidro

O uso de caulim na confecção de fibras de vidro deve-se, principalmente, a sua característica química de permanecer estável até 537°C, temperatura na qual se inicia a etapa de desidroxilação, perdendo sua água. A 927°C, a desidroxilação se completa e a fibra de vidro funde-se e reage com o caulim para formar um vidro de maior ponto de fusão. O caulim é usado somente na manufatura de fibra de vidro de filamento contínuo. Nesse caso, participa da composição da carga com 26 a 28% em peso (RUSSEL, 1991 *in* LUZ *et al.*, 2005).

2.5.6 - Caulim Usado como Veículo, Adsorvente, Diluente

O caulim é usado economicamente em cosméticos, em ração animal, como agente volumar e em fertilizantes como antiendurecedor e diluente. Porém, nessa categoria, os produtos mais importantes são os farmacêuticos e pesticidas (BUNDY, 1993).

Farmacêutico

No uso farmacêutico, ele é utilizado como adsorvente para perturbadores gastrointestinais, como diluente de cápsulas e tabletes, como agente de suspensão nos emplastos e como material limpante em operações cirúrgicas (BUNDY, 1993).

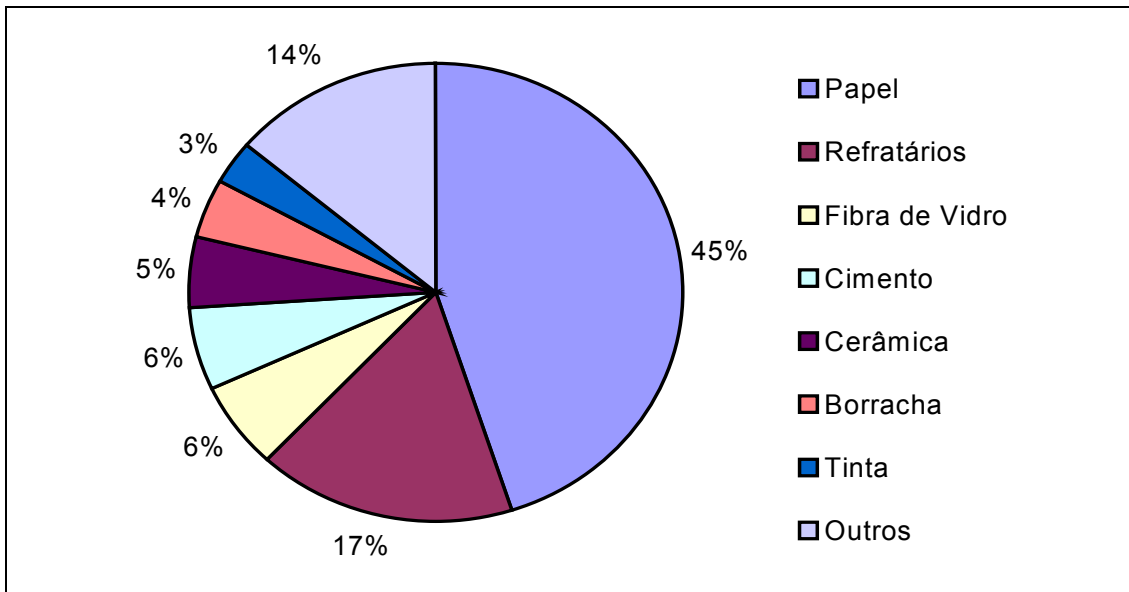
Pesticidas

Como os pesticidas encontram-se na forma concentrada, o que pode ter efeito nocivo às plantas, eles devem ser diluídos antes da sua aplicação efetiva e econômica. O caulim confere uma dispersão uniforme ao pesticida, promove a retenção do mesmo na planta e preserva a sua toxicidade. Porém, a superfície do caulim pode promover a degradação catalítica de alguns inseticidas (BUNDY, 1993).

2.5.7 - Caulim Usado como Agente Polidor

O caulim calcinado é usado como agente polidor em pastas de dentes. O caulim promove o polimento dos dentes deixando sua superfície brilhosa. Ele também é utilizado como polidor para automóveis e metais, como a prata e o ouro, nos quais sua suave ação polidora remove a superfície oxidada de modo seletivo. A dureza do caulim calcinado, na escala Mohs, é cerca de 6, em contraste à do caulim que é de 2 a 2,5 (BUNDY, 1993).

Em resumo, existe uma extensa variedade de aplicações para o caulim, Figura 2.1, na qual a indústria papeleira ocupa o primeiro lugar (LUZ e CHAVES, 2000).



Fonte: ROSKIL, 1996 *apud* LUZ e CHAVES, 2000.

Figura 2.1 – Diagrama ilustrativo dos principais usos industriais do caulim.

2.6 - O Beneficiamento de Caulim

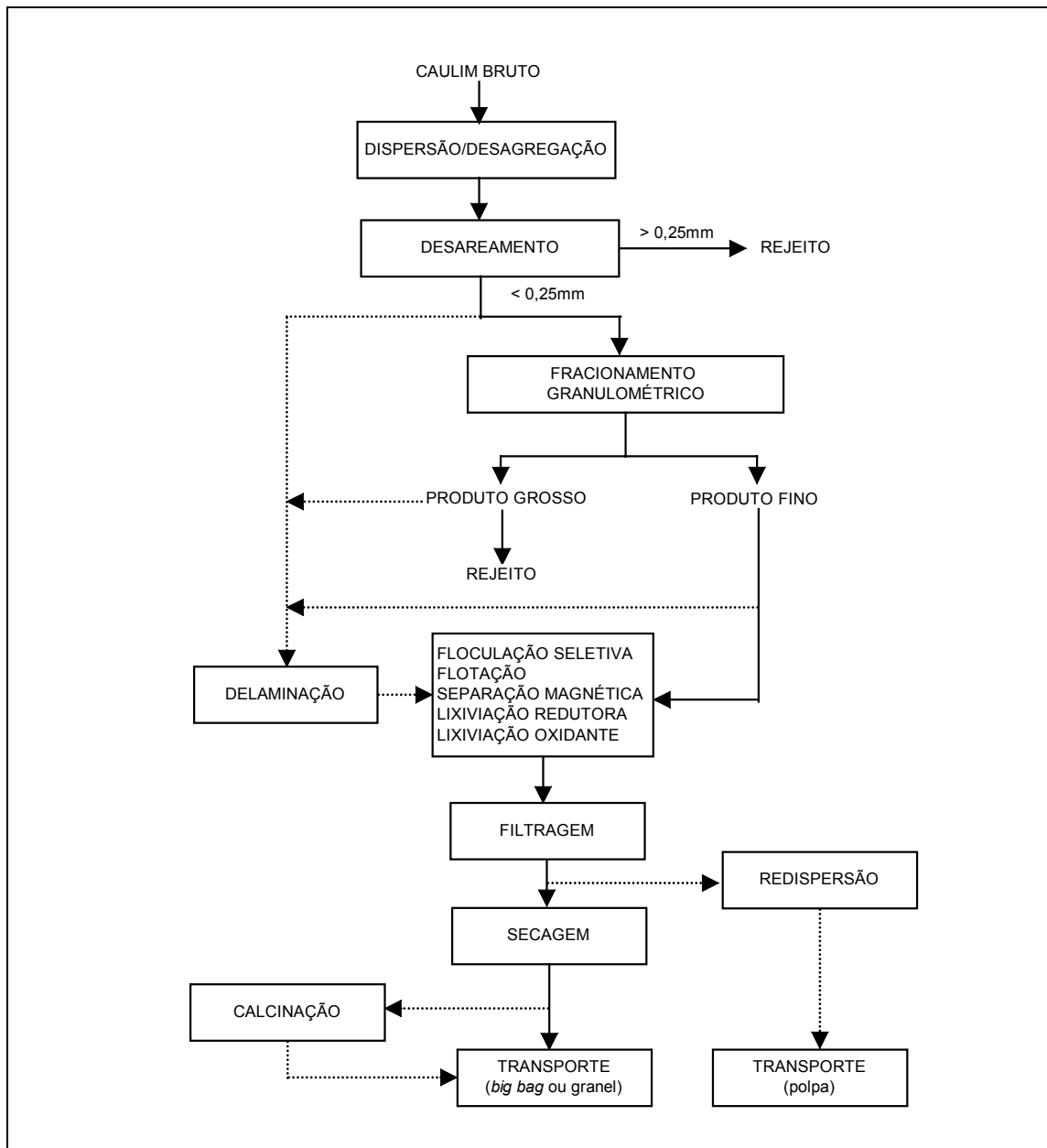
Os caulins ocorrem associados a várias impurezas, não atendendo, dessa forma, às especificações de mercado. As impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, influenciam diretamente na cor e alvura do caulim comprometendo sua qualidade (LUZ e DAMASCENO, 1993). Para promover o seu melhor aproveitamento é necessário realizar operações de beneficiamento, as quais vão depender do uso a que se destina. Existem dois processos de beneficiamento; via seca e via úmida.

2.6.1 - Beneficiamento a Seco

Esse processo é utilizado em caulins com baixo teor de quartzo, elevada alvura e distribuição granulométrica adequada (> 90% inferior a 2 μ m). Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado abaixo de 2,5 cm; em seguida, passa por secagem em secadores rotativos. Na etapa seguinte, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado por tamanho, segundo um processo denominado flotação com ar, em que as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador por uma corrente de ar quente (LUZ *et al.*, 2005). Como a maioria dos caulins não possui essas características, predomina o beneficiamento por via úmida.

2.6.2 - Beneficiamento a Úmido

O beneficiamento a úmido, ilustrado no diagrama de fluxo da Figura 2.2, consta das etapas de dispersão, desareamento, separação granulométrica em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alvejamento químico, filtração e secagem (MONTE *et al.*, 2001).



Fonte: MONTE *et al.*, 2001

Figura 2.2 – Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida.

Dispersão

A etapa de dispersão tem por objetivo transformar o caulim bruto numa polpa, por meio da adição de água, dispersante químico e reagente para ajuste de pH, sob agitação constante. Para que essa etapa seja eficiente, a concentração de sólidos deverá variar de 20 a 50%. É importante destacar que, quanto menor for a concentração de sólidos, menor será a quantidade de dispersante químico e maior será o tempo de secagem, o que resulta numa queda na produção.

Desareamento e Fracionamento

Após a dispersão, a polpa de caulim é submetida à etapa de desareamento. Esta consiste na remoção do material mais grosso (granulometria superior a 250 μm) e/ou de densidade maior que a da caulinita. O rejeito do desareamento é constituído por mica, quartzo, feldspato e alguns óxidos de ferro e de titânio. Os principais equipamentos utilizados são: peneiras, classificador de arraste, ciclones e hidrosseparadores.

O rejeito obtido na etapa de desareamento, de acordo com VARELA *et al.* (2005), pode ser comercializado como subproduto para a indústria de borracha. A fração arenosa pode retornar para a cava da mina.

Quando o caulim proveniente da etapa de desareamento possui variações em sua distribuição granulométrica, é necessário realizar a etapa de fracionamento, os equipamentos utilizados nesta etapa são hidrociclones e/ou centrífugas.

Separação Magnética

A propriedade física mais importante do caulim é a sua alvura. A remoção de impurezas, como anatásio, rutilo, hematita, magnetita, biotita, pirita e goethita, é feita mediante a utilização de equipamentos de separação magnética.

A separação magnética, que utiliza intensidade de campo na ordem de 2 T, freqüentemente não remove a quantidade desses minerais necessária ao alveamento desejado, devido a sua baixa suscetibilidade magnética. Em algumas situações, para que o processo seja eficiente, é necessária a utilização de separadores magnéticos de alta intensidade, próximo a 5 T. Esses separadores são capazes de gerar produtos com elevada alvura e baixo custo (DOMENICO, 2000).

A separação magnética não é suficiente para alvejar o caulim até a alvura exigida pelas especificações comerciais. Entretanto, a remoção dos minerais portadores de ferro propicia uma economia substancial no consumo dos reagentes utilizados na etapa de alveamento químico.

Alvejamento Químico

Após a etapa de separação magnética, o caulim ainda não possui alvura compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção de impurezas remanescentes, por meio do processo denominado alvejamento químico.

Em função da natureza dos contaminantes, o alvejamento químico pode ser feito em ambiente oxidante ou redutor.

Alvejamento Químico – Lixiviação Oxidante

A lixiviação oxidante é utilizada quando se deseja remover a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. A remoção é realizada com o uso de reagentes químicos, como peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio e/ou hipoclorito de sódio, que são capazes de destruir as ligações duplas das moléculas de impurezas orgânicas, produzindo compostos químicos com massa molecular menor, freqüentemente ácidos carboxílicos, que são solúveis em água (CARVALHO, 1996).

Alvejamento Químico – Lixiviação Redutora

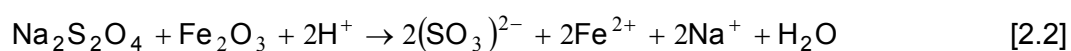
A lixiviação redutora tem como principal objetivo a remoção de ferro. O processo consiste basicamente na redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , que é a forma mais solúvel em água e que possibilita sua remoção após a operação de filtragem.

Vários estudos revelaram uma correlação direta entre o aumento na alvura do caulim e a remoção do ferro; no entanto, para explicar essa correlação é importante saber se o ferro (FERRON, 1990 *in* LUZ e CHAVES, 2000):

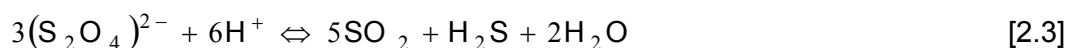
- (i) encontra-se na estrutura cristalina da caulinita;
- (ii) é proveniente da mica e outros minerais;
- (iii) pode ser removido por um agente redutor.

O óxido e o hidróxido férrico possuem solubilidade bastante limitada. Para se tornarem solúveis é necessária a adição de um reagente redutor na suspensão de caulim. A reação é favorecida para valores de pH compreendidos entre 3,0 e 4,5 (SUMM, 1992 *in* LUZ, 1998).

A reação entre o óxido férrico e um reagente redutor, como por exemplo o ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$), em meio ácido, pode ser expressa pela Equação 2.2.



O potencial redox dessa reação aumenta à medida que o pH diminui, pois o mesmo favorece a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} (STOCH, 1979 *in* LUZ, 1998). No entanto, a estabilidade do agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) diminui, ocorrendo reações sucessivas que podem vir a dar origem à precipitação de enxofre elementar, comprometendo, em consequência, a alvura do caulim. As Equações 2.3 e 2.4, ilustram essas reações.



É importante destacar que a reação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ com o óxido férrico ocorre sob agitação, com o propósito de manter a homogeneidade da polpa. No entanto, essa agitação deve ser lenta, para que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ não oxide de forma acelerada comprometendo a eficiência do processo.

Estudos sobre o desempenho de reagentes redutores revelaram que o ditionito de zinco e de alumínio, zinco e alumínio em pó são mais eficientes no alvejamento químico que o ditionito de sódio (LUZ, 1995). No entanto, o alumínio e o zinco contidos nos rejeitos líquidos do beneficiamento de caulim podem impactar o meio ambiente (AUMOND e BALISTIERI, 1997 *in* SILVA *et al.*, 2001). O alumínio pode interferir no metabolismo de diversas formas de vida, já o excesso de zinco pode acarretar na redução de cobre no organismo, o que leva a várias disfunções, além de ser um metal com características de bioacumulação.

Separação Sólido/Líquido

Esse processo é feito em duas etapas: espessamento e filtração.

Espessamento

A polpa proveniente da etapa de alvejamento químico é submetida a um ajuste de pH entre 3 e 4. Nessa etapa é adicionado sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), que além de diminuir o pH, favorece a coagulação do caulim.

A porcentagem de sólidos na coagulação situa-se entre 20 e 30% em peso. Os flocos sedimentam-se elevando a porcentagem de sólidos para mais de 60% (MURRAY, 2005).

Filtração

Uma das funções da filtração é remover o sulfato ferroso (FeSO_4) em solução e reduzir a umidade, visando às operações de secagem ou defloculação (LUZ e CHAVES, 2000).

Secagem e Dispersão

Após a filtração, a umidade do caulim é reduzida para valores entre 30 e 55%, dependendo do equipamento e do tempo utilizados na operação de secagem.

Algumas empresas de caulim, como a Pará Pigmentos S/A, comercializam um produto pré-disperso. A torta proveniente da filtração, contendo cerca de 35% de umidade, é redispersa por agitação, com o uso de reagentes químicos para o ajuste de pH da polpa. Esta é posteriormente enviada para aspersores térmicos - *spray dryer*, nos quais se obtém um produto com umidade entre 3 e 6% (LUZ *et al.*, 2005).

Outra alternativa é o uso de secador de esteira ou rotativo, obtendo-se um produto final com cerca de 6% de umidade. Este tipo de produto pode ser transportado na forma granular ou, se necessário, o caulim pode ser posteriormente secado até a umidade atingir valores abaixo de 0,5% (MURRAY, 1986 *apud* LUZ e CHAVES, 2000).

Durante a realização do processo de beneficiamento a úmido, pode ser necessário o uso de processos especiais para a obtenção de um produto de caulim de melhor qualidade e compatível com o mercado. Dentre esses, estão a delaminação, flotação, floculação seletiva e calcinação.

Delaminação

No início dos anos 60, dois novos processos foram introduzidos na indústria de caulim, os quais resultaram num produto de alvura elevada. Esses processos foram a delaminação e a flotação (MURRAY e KOBEL, 2005).

A delaminação consiste numa agitação intensa da polpa de caulim, utilizando pequenas esferas de vidro, quartzo ou plástico. Neste processo, a caulinita, que ocorre na natureza na forma de pilhas, tecnicamente chamadas de *stacks* ou *booklets*, são desaglomeradas, delaminadas, em várias placas de pequena espessura. O produto da delaminação possui elevada alvura e pode ser utilizado na indústria de revestimento de papel. O esquema da delaminação das pilhas de caulim pode ser observado na Figura 2.3.

Flotação

A primeira flotação de caulim foi realizada em 1961 pela *Engelhard Corporation* (MATHUR, 2002). O processo consistia na remoção do anatásio contido no caulim com o uso de dois reagentes essenciais o *tall oil*, com função de coletor, e o carbonato de cálcio, como ativador da superfície do anatásio (MATHUR, 2002).

Entretanto, o processo usual de flotação é utilizado para a remoção de impurezas mineralógicas, como quartzo, rutilo e anatásio, contidas no caulim cujo sistema básico de reagentes consiste em ácido oléico e sais de cálcio sob condições alcalinas. As principais dificuldades encontradas são atribuídas à granulometria abaixo de 2 μm , e ao baixo teor (2 a 3% em massa) das impurezas minerais a serem flotadas (LUZ e CHAVES, 2000). Além disso, a flotação é um processo de concentração e não de purificação como o caso da remoção das impurezas do caulim. Isso imputa ao processo muitas dificuldades práticas, entre elas perdas elevadas da caulinita.

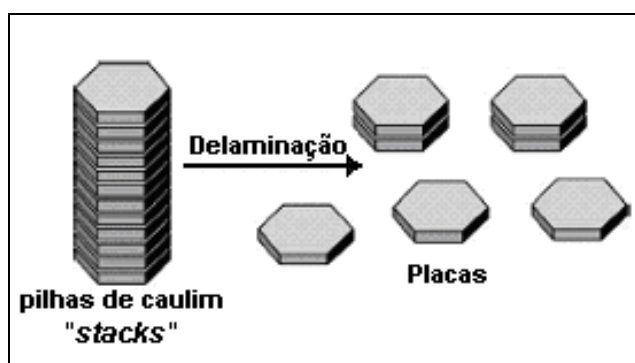


Figura 2.3 – Desenho ilustrativo da delaminação das pilhas de caulim

Floculação Seletiva

A floculação seletiva consiste em remover impurezas de titânio (rutílo e anatásio) contidas no caulim. Para utilizar esse processo, existem duas rotas principais:

- (i) dispersão do caulim em água, seguida da floculação das impurezas de TiO_2 e separação por sedimentação;
- (ii) dispersão do caulim em água, seguida da floculação da caulinita, mantendo as impurezas em suspensão e removendo a caulinita por sedimentação (LUZ e MIDDEA, 2004).

Estudos de remoção de impurezas de titânio do caulim da região Norte do Brasil, revelaram ser possível a separação da caulinita do anatásio, em meio alcalino e com o uso de um polímero aniônico fraco, de alto peso molecular (LARROYD *et al.*, 2002). Paralelamente, LUZ (2001) desenvolveu um processo de purificação, aplicável aos caulins da região Norte do Brasil, que consistia na remoção das impurezas de titânio,

por floculação seletiva, com o uso de polímeros aniônicos de média e alta ionicidade (LUZ e MIDDEA, 2004).

Embora a floculação seletiva tenha proporcionado resultados satisfatórios, a remoção de impurezas de titânio do caulim possui algumas limitações:

- (i) requer uma polpa diluída (aproximadamente 20% de sólidos);
- (ii) promove perdas significativas de caulim, quando promove a floculação do titânio, em consequência do seu aprisionamento nos flocos (LUZ e CHAVES, 2000).

Calcinação

A etapa de calcinação do caulim visa obter produtos com características especiais. Caulins calcinados a temperaturas entre 650–700°C, para a remoção de hidroxilas estruturais (desidroxilação), geram produtos que são utilizados para melhorar a resistência e a opacidade na cobertura do papel.

Quando calcinados entre 1.000–1.050°C, o produto possui baixa abrasividade e alvura elevada (90% ISO). Assim, o produto calcinado pode ser usado como extensor para TiO₂ na cobertura de papel e como carga na formulação de tintas e plásticos (CARVALHO, 1996).

2.7 - Caracterização Tecnológica Aplicada ao Caulim

A caracterização é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada. É fundamental que durante as diferentes etapas de beneficiamento, as quais o minério é submetido, seja realizado um controle efetivo das suas características, com o objetivo de conhecer suas peculiaridades e tornar o processo mais satisfatório.

A identificação de um mineral específico e de sua respectiva composição química e mineralógica pode ser determinada com o uso das seguintes técnicas: difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia Mössbauer (EM), dentre outras.

Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica empregada para a identificação de substâncias inorgânicas e estruturas cristalinas. É uma técnica muito utilizada na caracterização de minérios, uma vez que identifica os constituintes mineralógicos da amostra.

A análise mineralógica do caulim visa detectar a presença de impurezas minerais que poderão comprometer os seus usos potenciais. Minerais como quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita associados ao caulim poderão influenciar o seu beneficiamento, bem como os possíveis usos potenciais. A esmectita, alunita e haloisita contribuem para aumentar a viscosidade de uma suspensão água/caulim. O quartzo, quando em granulometria muito fina, torna-se muito difícil de ser removido no beneficiamento, contribuindo, dessa forma, para aumentar a abrasividade do caulim (LUZ e CHAVES, 2000).

Com o uso da técnica de difração de raios-X, WILSON *et al.* (1998), comprovaram que os depósitos de caulim do Nordeste do Brasil são essencialmente caulínicos, uma vez que não foram evidenciados picos característicos dos minerais haloisita e diquita.

Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito útil, pois fornece dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto puro ou sobre as composições qualitativa e quantitativa de misturas. No campo da mineralogia, fornece informações complementares à difratometria de raios-X e possibilita, em certos casos, melhores identificações dos minerais de baixa cristalinidade (PORPHÍRIO e BARBOSA, 2002).

SAIKIA *et al.* (2003), caracterizaram o caulim de Assam, Índia, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho e, com base nos resultados, observaram que as etapas de beneficiamento viabilizaram a obtenção de um caulim com baixo teor de impurezas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura e a análise não dispersiva são técnicas muito utilizadas na caracterização morfológica de minérios e baseiam-se na interação de um feixe de elétrons finamente colimado sobre a superfície da amostra. Com base nessa interação, é possível observar em detalhe as associações minerais, suas alterações, inclusões, zoneamentos e caracterizar os elementos químicos formadores do mineral (PORPHÍRIO e BARBOSA, 2002).

Há na caulinita variações significativas na morfologia e no tamanho do grão, que podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral. As partículas de caulinita bem cristalizada possuem formato pseudo-hexagonais. As bordas irregulares dessas partículas podem ter sua origem no processo de

beneficiamento do caulim, ou numa má formação do mesmo, resultando em baixos índices de cristalinidade.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A maioria das moléculas estáveis são mantidas por ligações nas quais os *spins* eletrônicos aparecem aos pares; nessa situação seus momentos magnéticos intrínsecos cancelam-se mutuamente, não havendo interação entre os *spins* e um campo magnético externo. No entanto, alguns átomos e moléculas contêm um ou mais elétrons com *spins* não pareados, que podem interagir com um campo magnético externo. Essas substâncias são sensíveis à espectroscopia por ressonância de *spin* eletrônico (ESR - *electron spin resonance*). Como tais substâncias são também paramagnéticas, esse tipo de espectroscopia é também denominada de ressonância paramagnética eletrônica (EPR - *electron paramagnetic resonance*) (ATHERNON, 1993 *in* ONO, 2000). A espectroscopia de RPE mede essencialmente a energia necessária para reverter o *spin* de um elétron não pareado (ATHERNON, 1993 *in* ONO, 2000).

A caulinita é um argilomineral que possui uma diversidade de defeitos cristalinos. Parte deles correspondem aos defeitos criados no processo de cristalização da caulinita e outros são induzidos pela radiação ionizante ambiental (*radiation-induced defects* – RID). Entre os primeiros, pode-se destacar os produzidos pela substituição do íon Al^{3+} pelo Fe^{3+} em caulinitas naturais (MULLER *et al.*, 1993). Estes defeitos são paramagnéticos e, portanto, podem ser detectados e estudados por RPE.

Os espectros de RPE de caulinitas têm sido muito estudados nos últimos 25 anos (MULLER *et al.*, 1993). As espécies paramagnéticas identificadas são geralmente associadas ao íon Fe^{3+} em diferentes ambientes químicos, dentro da estrutura da caulinita e na forma de óxidos e hidróxidos de ferro, na superfície dos cristais ou entre as lamelas da caulinita.

Espectroscopia Mössbauer (EM)

O efeito de ressonância nuclear foi observado pela primeira vez pelo cientista Rudolph L. Mössbauer. Ao longo dos anos, esse efeito evoluiu até se tornar, na atualidade, uma técnica espectroscópica chamada de espectroscopia Mössbauer. A técnica usa a emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica (JONEN, 2005 e PÉREZ *et al.*, 2004).

A espectroscopia Mössbauer permite diferenciar entre estados de oxidação de átomos, estados eletrônicos de *spin* e vizinhança estrutural. É de particular interesse, mineralógico e petrográfico, a possibilidade de derivar os estados de oxidação e de

ocupação de sítios dos elementos (isótopos) sensíveis à técnica. Do ponto de vista da mineralogia, o ^{57}Fe é sem dúvida o isótopo mais importante, uma vez que vários minerais são portadores de ferro (POUPEAU e SCORZELLI, 1997).

A espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada no estudo da associação do íon ferro com argilominerais. Por meio dessa técnica, são obtidas medidas quantitativas de parâmetros como o deslocamento isomérico (IS), o desdobramento quadrupolar elétrico (EQ) e o campo magnético hiperfino (BHF) (PÉREZ *et al.*, 2004). Com base nesses dados é possível identificar: o íon ferro contido em óxidos ou hidróxidos externos ou na estrutura da caulinita, o estado de valência dos átomos de ferro, a natureza dos sítios ocupados e as quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural.

A espectroscopia Mössbauer pode ser usada para monitorar os resultados do processo de remoção do ferro no beneficiamento físico e químico do caulim e para acrescentar detalhes ao estudo mineralógico efetuado pela difração de raios-X.

CASTELAIN *et al* (2002) realizaram estudos de monitoramento de ferro em caulim utilizado como matéria-prima para a indústria cerâmica, com variação de temperatura. Neste estudo foi possível determinar a distribuição de ferro durante transformações térmicas. Observou-se, com base nos espectros de Mössbauer, que, quando a temperatura era próxima a 700°C , ocorria a transformação do Fe^{2+} para Fe^{3+} estrutural.

Pela técnica de espectroscopia Mössbauer PÉREZ *et al.* (2004) confirmaram a ocorrência de caulinita de baixa cristalinidade, bem como goethita e hematita, em amostras de solos do Rio Grande do Sul.

Estudos de Reologia

A avaliação das propriedades reológicas das suspensões de caulim é importante quando um caulim destina-se à indústria papelreira (LIMA e LUZ, 1991).

O caulim utilizado como revestimento de papel deve possuir elevada fluidez, a qual pode ser atingida com baixos teores de sólidos. No entanto, para obter uma camada de revestimento uniforme e com características adequadas de receptividade à tinta, a lama deve possuir elevado conteúdo de sólidos e possuir baixa viscosidade. Esta, a partir de certos valores, pode causar transtornos na aplicação da tinta, tais como depósito na lâmina e riscos no papel. Para o bom funcionamento das máquinas e a obtenção de melhores resultados, as polpas utilizadas para cobertura devem ser, preferencialmente, de natureza tixotrópica (CUNHA, 2004) e devem possuir viscosidades aparentes na faixa entre 50 e 150cP, para baixas velocidades cisalhantes (menor que 300 mPa.s a 20 rpm) (LIMA e LUZ, 1991).

Em termos de reologia, as polpas de caulim devem ser pseudoplásticas e tixotrópicas, independentemente da adição de dispersante. No caso do uso como revestimento, esta é uma característica essencial. Neste tipo de fluido, quando a polpa encontra-se em repouso, são formadas estruturas tridimensionais provenientes da união das partículas por forças de van der Waals (ORTEGA *et al.*, 1997a, 1997b, 1997c). Tixotropia é a redução (reversível) da viscosidade em função do tempo sob cisalhamento. Uma polpa só é considerada tixotrópica quando a transformação sol-gel for reversível. Quanto mais rápida for a diminuição da viscosidade de uma tinta (polpa de caulim), maior é o valor da sua tixotropia (SCHRAMM, 1998 in CUNHA, 2004).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Amostragem do Caulim

Na primeira etapa dos trabalhos foi feita uma visita técnica às minas de caulim do Nordeste, especificamente, na região Borborema-Seridó. A finalidade da visita foi obter dados sobre o beneficiamento de caulim da região, bem como coletar amostras de caulim para realização do presente trabalho. Assim, foram coletados cerca de 200 kg de caulim na empresa Caulise S/A. A amostra, representativa da alimentação da usina, foi acondicionada em sacos de juta e enviada ao CETEM.

3.2 - Análise Granulométrica

A primeira etapa dos trabalhos em laboratório constou da preparação da amostra. Assim, toda a amostra de caulim foi homogeneizada em pilha prismática de homogeneização com comprimento de 10 m, utilizando as facilidades da usina-piloto do CETEM, conforme ilustrado na Figura 3.1A. De início, procedeu-se o quarteamento da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 20 kg. Na etapa seguinte com amostra de 20 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 1,0 kg cada.

Os ensaios de peneiramento foram realizados com amostras de 1,0 kg, segundo o método a úmido, com preparação de uma polpa com 40% de sólidos; para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório, conforme ilustrado na Figura 3.1B, equipado com um conjunto de peneiras de aberturas desde 3,350 mm até 37 μm (6 até 400 malhas), segundo a série Tyler. Todas as frações das análises granulométricas obtidas nos ensaios foram secadas em estufa (aproximadamente 100°C) e pesadas.

O ensaio 1 foi realizado com agitação de 900 rpm, por 15 min, sem adição de dispersante. O ensaio 2 foi realizado com o uso de dispersante, hexametáfosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, com concentração de 2 kg/t. A seguir, a polpa foi submetida a uma agitação (900 rpm) por 15 min. O ensaio 3 foi realizado nas mesmas condições do ensaio 2, sendo que, após a adição de $(\text{NaPO}_3)_n$, o pH da polpa foi ajustado com NaOH para valores próximos a 7,0 (pH natural da polpa - 4,8), com a finalidade de facilitar o processo de dispersão.



Figura 3.1 – Em (A), pilha de homogeneização da amostra de caulim e, em (B), peneirador vibratório usado nas operações de peneiramento das amostras, nas instalações piloto do CETEM.

3.3 - Ensaio Físicos

Para realização dos estudos de beneficiamento do caulim, tomou-se uma fração de 50 kg da amostra bruta e, por peneiramento, foi obtida a fração com granulometria abaixo de $37\ \mu\text{m}$. Essa amostra foi utilizada em todos os estudos de caracterização e beneficiamento. O procedimento utilizado foi o mesmo do ensaio 1 da análise granulométrica.

Desse modo, a polpa foi preparada com 2 kg de caulim bruto numa proporção de 40%, seguida de agitação a 900 rpm por um período de 15 min. Esta foi deslamada a úmido com auxílio de uma peneira com abertura de $37\ \mu\text{m}$, e as frações acima e abaixo dessa granulometria foram secadas em estufa e pesadas.

A fração abaixo de $37\ \mu\text{m}$ foi desagregada em peneira de $833\ \mu\text{m}$ (20 malhas) e quarteada em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 250 g, que foram utilizadas nos estudos de caracterização tecnológica e ensaios de beneficiamento físico e químico.

3.3.1 - Determinação da Densidade

A determinação da densidade da amostra de caulim foi feita por meio de picnometria. O método consiste na determinação da densidade de materiais sólidos, mediante a medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando água ou outro líquido. No caso do caulim foi utilizada a água.

O procedimento a seguir descreve os passos necessários à determinação da densidade do caulim.

- (i) Pesar o picnômetro vazio, previamente limpo e seco em estufa a 100°C, e resfriado em dessecador.
- (ii) Encher o picnômetro com água até transbordar e pesar o picnômetro com água.
- (iii) A diferença entre os pesos do picnômetro com água e sem água é a massa de água utilizada. Sabendo-se o volume de água colocada no picnômetro, pode-se determinar a densidade da água utilizada.
- (iv) A massa de caulim foi determinada pela diferença entre a massa do picnômetro com caulim e sem caulim.
- (v) A massa de água adicionada ao picnômetro com amostra foi determinada pela diferença entre a massa do picnômetro com caulim e água e a massa do picnômetro com caulim.
- (vi) O volume de água adicionada foi indicado pela relação entre a densidade da água (obtida em (iii)) e a massa de água adicionada no picnômetro (obtida em (v)).
- (vii) O volume do caulim foi determinado pela diferença entre o volume total do picnômetro e o volume de água adicionada (obtida em (vi)).
- (viii) A densidade do caulim foi indicada pela relação entre a massa de caulim (obtida em (iv)) e o volume de caulim (obtido em (vii)).

O procedimento descrito pode ser resumido na Equação 3.1 ilustrada a seguir.

$$D = \frac{\left(A_2 \right) + \left(A_1 \right)}{\left(A_4 + A_2 \right) - \left(A_1 + A_3 \right)}, \quad [3.1]$$

onde:

- D densidade;
- A₁ massa do picnômetro (g);
- A₂ massa do picnômetro + amostra (g);
- A₃ massa do picnômetro + amostra + água (g);
- A₄ massa do picnômetro + água (g).

No presente caso, utilizou-se um picnômetro com volume de 100 mL. Recomenda-se a utilização de amostra com granulometria abaixo de 150 μm , para determinação da densidade de sólidos por esse método.

3.3.2 - Separação Magnética

A fração abaixo de 37 μm (caulim) foi submetida à separação magnética a úmido de alta intensidade. O ensaio foi realizado no equipamento *Boxmag Rapid*, Figura 3.2, a intensidade do campo foi de aproximadamente 14.000 Gauss. Com o objetivo de realizar uma separação magnética eficiente, foi utilizada uma polpa com 20% de sólidos, adicionada vagarosamente ao equipamento, com auxílio de agitação. Por se tratar de uma amostra muito fina, utilizou-se lã de aço como matriz do separador. As etapas do processo estão ilustradas nas Figuras 3.2 B e 3.2 C.

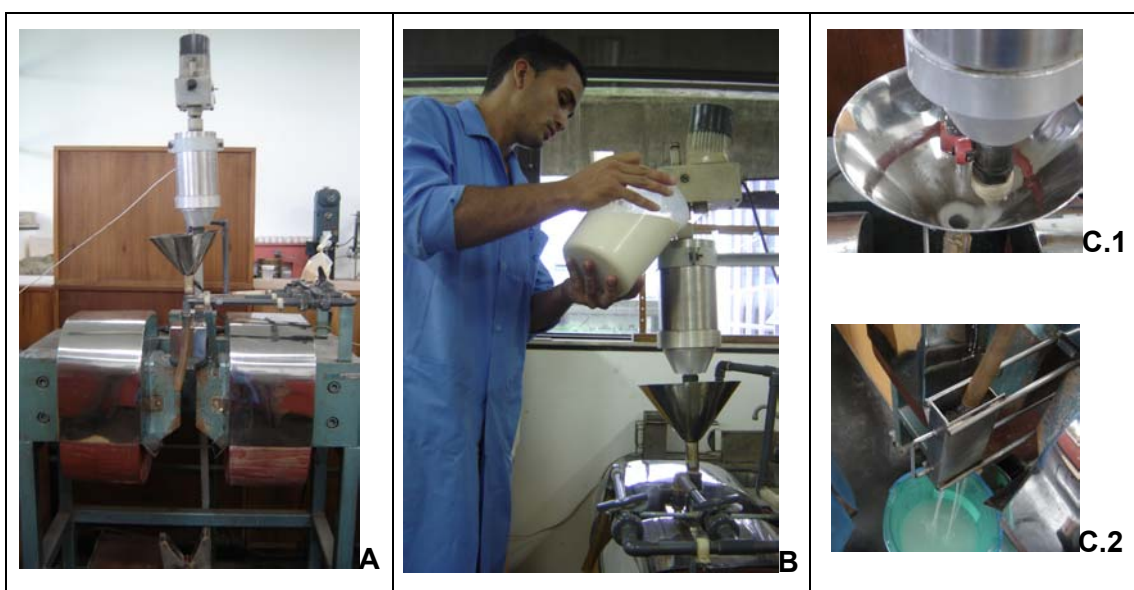


Figura 3.2 – Em (A), separador magnético *Boxmag Rapid* do CETEM, em (B), ensaio de separação magnética, em (C.1), adição da polpa de caulim de forma lenta e, em (C.2), visualização da grade com matriz de lã de aço.

3.4 - Alveamento Químico

As frações abaixo de 37 μm e não magnética foram submetidas ao ensaio de alveamento químico.

Para a realização deste ensaio foi preparada uma polpa com 30% de sólidos com a fração não magnética, a qual foi colocada em um reator sob agitação, Figura 3.3. A essa polpa adicionou-se 4 kg/t de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) com agitação controlada a 90 rpm, por um período de 4 h. Cada ensaio foi realizado com um valor de pH que variou de 3 a 4,5.

Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 mL foram retiradas a cada 30 min, filtradas e secadas em estufa (aproximadamente 100°C). Após a secagem foi determinada a alvura das amostras.



Figura 3.3 – Reator, existente nos laboratórios do CETEM, utilizado nos ensaios de alveamento químico do caulim no presente estudo.

Após determinar o valor do pH e o tempo de residência que promoveram uma elevação no índice de alvura, foram realizados ensaios com esse valor de pH. Nestes ensaios a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ variou de 1,75 a 3,75 kg/t. Antes da remoção de cada alíquota em 1 e 2 h, determinou-se o valor de Eh da suspensão.

3.5 - Técnicas de Caracterização

Segundo o diagrama de fluxo utilizado para a realização deste estudo, Figura 3.4, a amostra bruta de caulim, foi submetida a uma caracterização química e mineralógica, usando várias técnicas, tais como: absorção atômica, espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e ressonância paramagnética eletrônica.

A fração abaixo de 37 μm e as frações obtidas nos ensaios de beneficiamento foram submetidas às mesmas técnicas de caracterização da amostra bruta acrescida de medidas de alvura e opacidade. A fração abaixo de 37 μm foi também submetida à análise de tamanho de partícula (Sedigraph e Malvern), viscosidade e área superficial. As amostras magnéticas, não magnéticas e alvegadas foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer.

3.5.1 - Análise Química por Absorção Atômica (AA)

A análise química foi feita por absorção atômica no equipamento AA6 *Varian*, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e com ar/acetileno.

3.5.2 - Análise por Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos pelo método do pó, no equipamento *Bruker-AXS D5005*, radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); 2θ variando de 5 a 80°.

3.5.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada em equipamento *Bomem - Hartmann & Braun* – com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , e medições a cada 4 cm^{-1} .

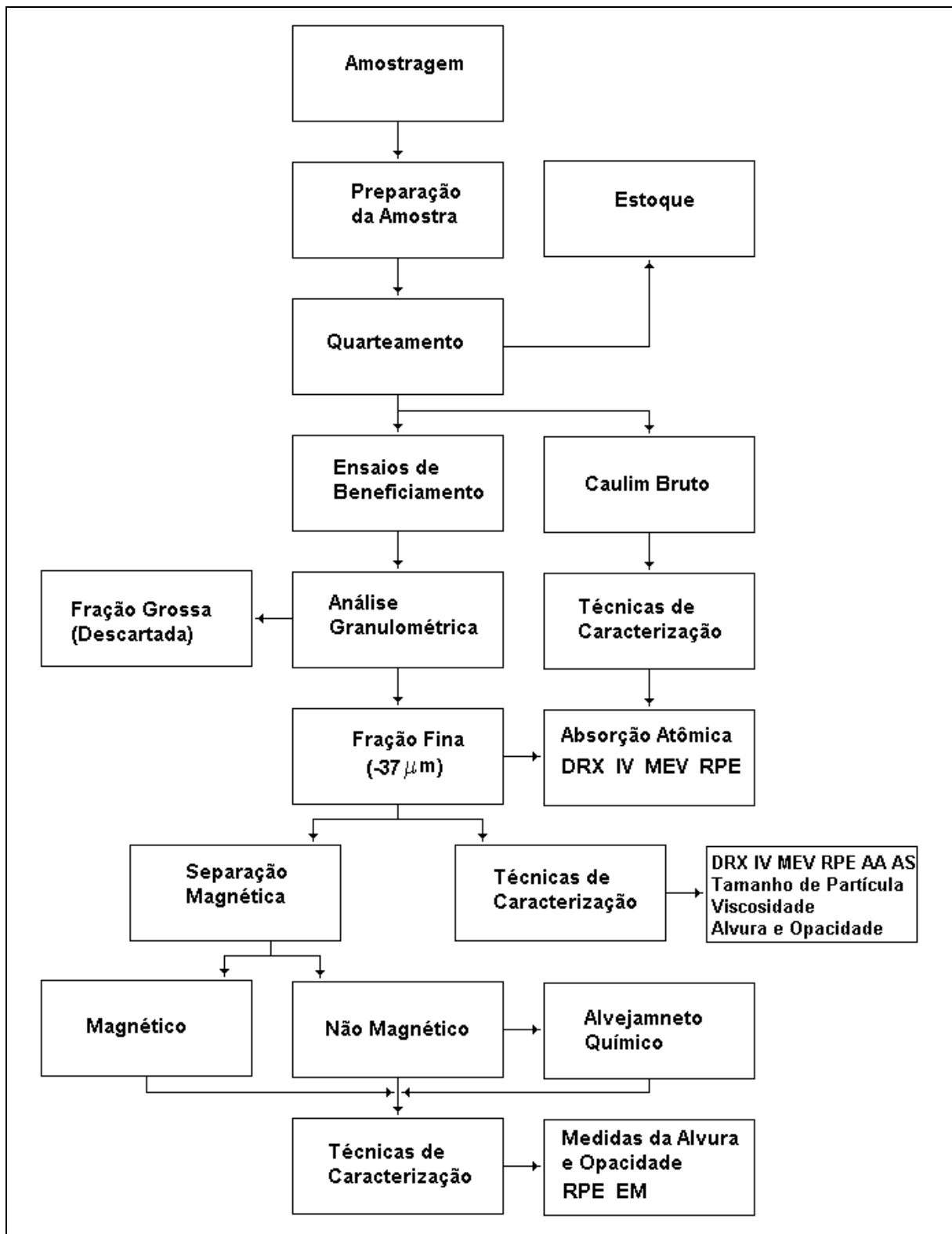


Figura 3.4 – Diagrama de fluxo das etapas dos estudos de caracterização e ensaios de beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó.

3.5.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos grãos de caulim foi determinada em microscópio eletrônico de varredura *Leica*, modelo F440, em modo de alto vácuo. As partículas previamente dispersas foram recobertas com prata para torná-las condutoras.

3.5.5 - Análise de Tamanho de Partícula

A análise de tamanho de partícula foi realizada em equipamento *Sedigraph* 5100 com o Software da *Micromeritic* V1.02. Para a realização do ensaio, 10 g da amostra foram dispersas utilizando 70 mL de $(\text{NaPO}_3)_n$ a 0,05% m/v, o pH foi ajustado para valores entre 8 e 9 com NaOH, a polpa foi homogenizada por aproximadamente 1 h até a estabilização do pH.

A distribuição granulométrica das partículas utilizando a técnica *Malvern* foi obtida com auxílio de um analisador de partícula tipo *Mastersize 2000 Malvern*. O preparo da amostra consistiu na sua dispersão em água contendo 10 mL do dispersante $(\text{NaPO}_3)_n$. A amostra foi posteriormente submetida a ultra-som por 4 min.

3.5.6 - Determinação da Área Superficial (AS)

As determinações foram realizadas em um equipamento ASAP 2000 da *Micromeritics Instruments Corporation*. Como adsorvente foi utilizado nitrogênio ultrapuro. As amostras foram tratadas para remoção de umidade e de materiais voláteis em um sistema a vácuo, à temperatura de 25°C.

3.5.7 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Para este estudo, os espectros de RPE foram obtidos com um equipamento comercial *Brüker* ESP300E, em banda X (frequência 9,75 GHz), à temperatura ambiente.

Os parâmetros utilizados para a obtenção do espectro largo (0 à 8.000 Gauss) foram: frequência 9,75 GHz, modulação de frequência 100 kHz, amplitude de modulação (do campo) 10 G, resolução 1.024 pontos e a duração do espectro foi de 170 s. O espectro do ferro (0 a 3.000 Gauss) foi realizado nas mesmas condições do espectro largo, sendo que a amplitude de modulação (do campo) foi 5 G e a duração do espectro foi de 335 s.

3.5.8 - Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer das amostras de caulim foram obtidos à temperatura ambiente na geometria de transmissão no modo de aceleração constante, com o uso de um espectrômetro convencional de 512 canais, com uma fonte de ^{57}Co difundida em uma matriz de Rh. A calibração foi efetuada com auxílio de uma folha de ferro metálico ($\text{Fe-}\alpha$). Os valores dos desvios isoméricos (IS) dos espectros foram relativos ao centro do espectro de calibração (sinal do $\text{Fe-}\alpha$).

3.5.9 - Determinação da Viscosidade de Polpa

As medidas de viscosidade foram determinadas em um reômetro *Rheo Stress* (RS1), da marca *Haake*, cujo sensor foi o Z-20 DIN. Foram realizadas medições de viscosidade aparente das suspensões, em função do tempo, com duração de 600 s e taxas de cisalhamento variando de 0s^{-1} a 1.000s^{-1} , à 25°C . Foram obtidos reogramas das dispersões, com o intuito de avaliar o regime reológico e a sua tixotropia, onde o valor numérico da tixotropia foi calculado pelo próprio equipamento. Este cálculo foi efetuado com base na área formada pela histerese entre as curvas. Nesta etapa foi utilizada uma polpa com 40% de sólidos.

3.5.10 - Medidas de Alvura e Opacidade

A alvura e a opacidade das amostras foram determinadas utilizando-se um colorímetro, *Color Touch 2* modelo ISO, da marca *Tecnidyne*. O procedimento utilizado no preparo da amostra de caulim para medidas de alvura e opacidade, cujos passos estão ilustrados na Figura 3.5 e 3.6, respectivamente, estão descritos a seguir.

Medidas de Alvura

- (i) Pesaram-se aproximadamente 5 g da amostra totalmente seca, previamente acondicionada em estufa.
- (ii) Pulverizou-se a amostra no pulverizador *Tekmar A-10* durante 1 min.
- (iii) Dispondo-se de uma superfície lisa (vidro) sobre a balança, colocou-se no cilindro uma quantidade de amostra tal que preencheu a metade do mesmo, essa etapa pode ser observada na Figura 3.5A.
- (iv) Encaixou-se o pistão no cilindro e aplicou-se uma pressão de aproximadamente 457 Pa conforme observado na Figura 3.5B,

comprimindo o material para formar uma pastilha, conforme ilustrado na Figura 3.5C.

- (v) Efetuou-se a leitura na superfície oposta.
- (vi) A medida de alvura foi feita em duplicada.

Recomenda-se o uso de amostras completamente secas, com superfícies lisas e sem trincas para se obter valores que correspondam a sua verdadeira alvura.

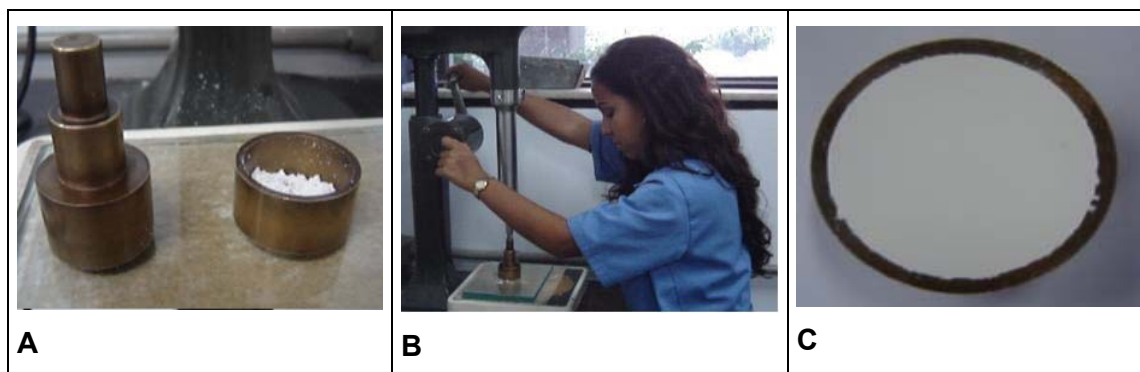


Figura 3.5 - Em (A), cilindro com amostra e pistão sobre uma superfície lisa, em (B), força aplicada sobre o cilindro e o pistão e em (C), pastilha de caulim.

Medidas de Opacidade

1- Preparo da Suspensão

- (i) Secaram-se cerca de 320 g de caulim, em estufa a 110°C.
- (ii) Pesaram-se 300 g de caulim, que foram colocados no copo do equipamento *Hamilton Beach*.
- (iii) Adicionaram-se 120 mL de água deionizada, com auxílio de pipeta, 1,88 mL de Tamol e 1,5 mL de hidróxido de sódio a 10% (m/v). Agitou-se a polpa em baixa rotação por 30 min. A etapa pode ser observada na Figura 3.6A.

2- Preparação da Tinta

- (i) Adicionaram-se ao copo *Hamilton Beach*, 253,5 g da suspensão água caulim, obtida na etapa anterior.
- (ii) Adicionaram-se a polpa, 35,25 mL do ligante sintético Styronal-BD 711, 1,8 mL de hidróxido de sódio a 10% (m/v) e 1,8 mL do antiespumante Afranil-ST.
- (iii) Agitou-se a polpa no equipamento *Hamilton Beach*, por 10 min em baixa rotação.

- (iv) Peneirou-se a tinta em peneira com abertura de 147 μm .

Recomenda-se que o valor de pH e a percentagem de sólidos da tinta devam estar próximos a 8,5 e 62%, respectivamente.

3 - Aplicação da Tinta sobre um Filme Plástico

- (i) Colocou-se o filme plástico (transparência) sobre uma placa de vidro (30x30cm) e adicionou-se à sua margem superior uma alíquota de 10 mL da tinta.
- (iii) Deslocou-se lentamente para baixo a barra de aplicação, pressionando-a levemente.
- (iii) Secou-se o filme plástico a uma temperatura de 80°C, durante 1 min; em seguida determinou-se a opacidade.

As etapas, descritas estão ilustradas nas Figuras 3.6B e 3.6C.

A norma utilizada no preparo da tinta e confecção do filme foi elaborada no CETEM (LUZ, 1998), com base nas especificações exigidas pelas indústrias consumidoras de caulim.

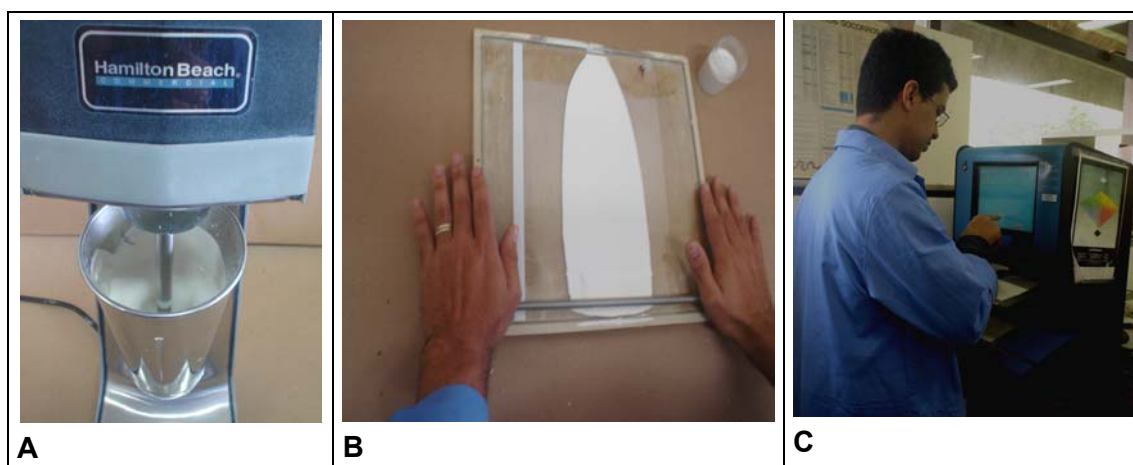


Figura 3.6 - Em (A), preparo da suspensão de caulim no equipamento *Halmilton Beach* do CETEM, em (B), aplicação da tinta sobre o filme plástico e, em (C), medidas de opacidade no equipamento *Color Touch 2* modelo ISO do CETEM.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O caulim da região Borborema-Seridó encontra-se associado aos minerais feldspato, quartzo e muscovita, contendo, ocasionalmente, turmalina alterada e sericita esverdeada. As Figuras 4.1A e 4.1B ilustram o caulim da Região Borborema-Seridó, associado a esses minerais.

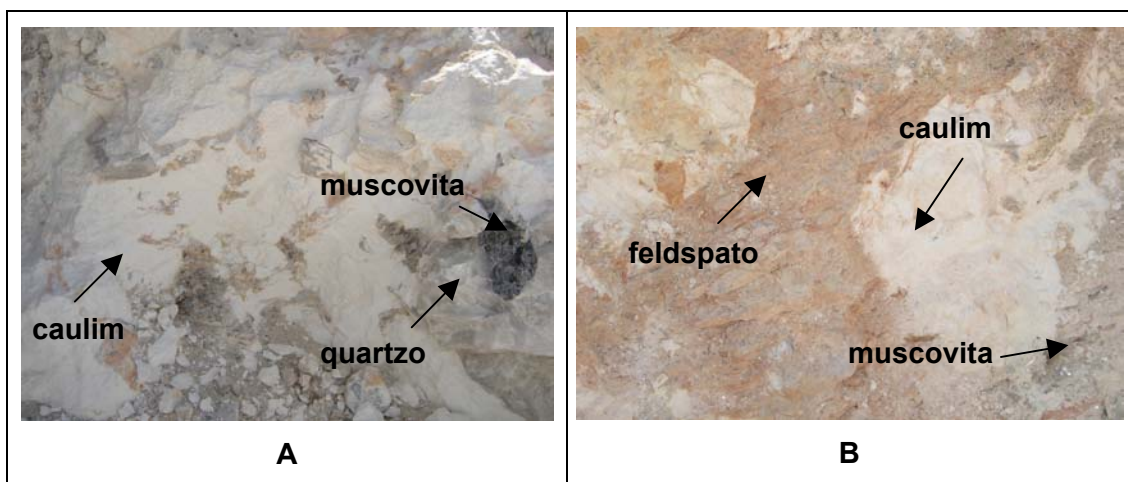


Figura 4.1 – Associação do caulim a outros minerais: em (A), caulim, muscovita e quartzo; em (B), feldspato, caulim e muscovita.

4.1 – Distribuição Granulométrica do Caulim

Os resultados dos ensaios de análise granulométrica a úmido do caulim da região de Borborema-Seridó estão ilustrados na Tabela 4.1. O balanço de massa revelou não haver diferenças significativas nos valores da porcentagem em peso para as frações granulométricas, sugerindo que a adição de dispersante e a variação do pH natural da suspensão (4,8) ao do pH ajustado (7,0) não afetam o processo de dispersão. A representação gráfica referente aos resultados dos ensaios está ilustrada na Figura 4.2.

Após a avaliação dos resultados, Tabela 4.1, considerou-se, como referência, o ensaio 1, para a preparação da amostra de trabalho, por ser este o ensaio mais viável economicamente, pois não há uso de reagentes. Observa-se que a fração abaixo de 37 μm corresponde a 47% em massa da alimentação e constitui a fração caulim.

Tabela 4.1 – Distribuições granulométricas resultantes dos ensaios 1, 2 e 3.

Fração (mm)	Ensaio 1 (%)		Ensaio 2 (%)		Ensaio 3 (%)	
	Retida	Passante	Retida	Passante	Retida	Passante
3,350	8,55	91,45	7,00	93,00	7,31	92,69
2,623	5,19	86,26	4,95	88,05	4,99	87,70
1,700	5,20	81,07	5,40	82,65	5,40	82,30
1,170	4,52	76,55	5,59	77,06	5,74	76,56
0,830	5,25	71,30	5,56	71,50	5,57	70,99
0,589	5,63	65,67	5,59	65,90	5,34	65,65
0,420	3,92	61,75	3,97	61,94	4,36	61,29
0,290	3,74	58,01	3,24	58,70	3,14	58,16
0,210	2,54	55,47	2,90	55,80	2,79	55,37
0,150	2,05	53,42	1,73	54,07	1,84	53,52
0,100	1,49	51,93	1,60	52,47	1,41	52,11
0,074	1,25	50,69	1,18	51,29	1,52	50,60
0,053	1,99	48,70	2,24	49,05	2,01	48,59
0,045	0,28	48,42	0,19	48,86	0,14	48,45
0,037	1,08	47,34	1,05	47,80	1,10	47,35
-0,037	47,35	0,00	47,80	0,00	47,35	0,00

Ensaio 1 – sem dispersante; Ensaio 2 – com dispersante; Ensaio 3 – com dispersante e pH 7.

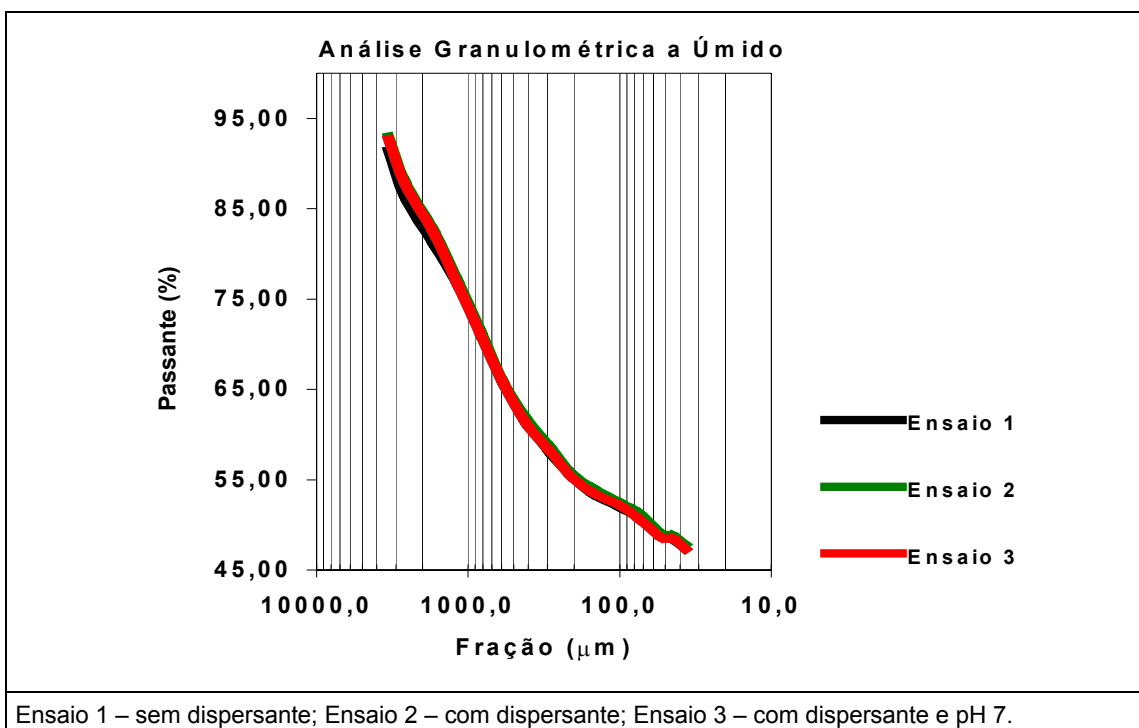


Figura 4.2 – Representação gráfica dos resultados das análises granulométricas do caulim, relativos aos ensaios 1, 2 e 3.

A análise de tamanho de partícula da fração -37 μm foi realizada por meio dos equipamentos *Sedigraph* e *Malvern*.

A curva de distribuição granulométrica obtida pelo equipamento *Sedigraph*, ilustrada na Figura 4.3, indica que 87% das partículas possuem tamanho abaixo de 10 μm , 73%, 5 μm e 48% estão abaixo de 2 μm .

O exame dos resultados obtidos com o equipamento *Malvern*, Figura 4.4, indica que 8% das partículas possuem tamanho próximo a 26 μm , 50%, 6 μm e 90%, 2 μm .

As técnicas dos equipamentos *Sedigraph* e *Malvern* diferem em resultados, uma vez que se baseiam em princípios físicos diferentes. O equipamento *Sedigraph* baseia-se na lei de Stokes que determina o tamanho de partícula por meio da sedimentação. O *Malvern* determina o volume das partículas por meio da difração da luz.

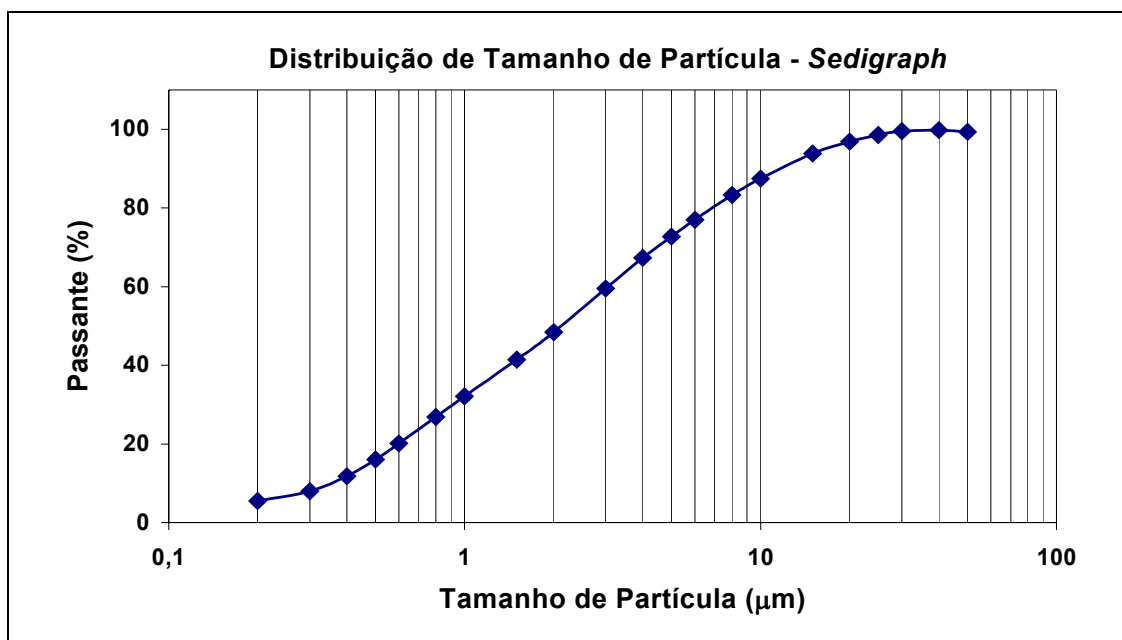


Figura 4.3 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração -37 μm , obtida pelo equipamento *Sedigraph*.

A indústria de papel utiliza os dados obtidos com a técnica sedimentação e a indústria de tinta, aqueles obtidos com a difração da luz. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial, na indústria de tinta e papel é de 2 μm .

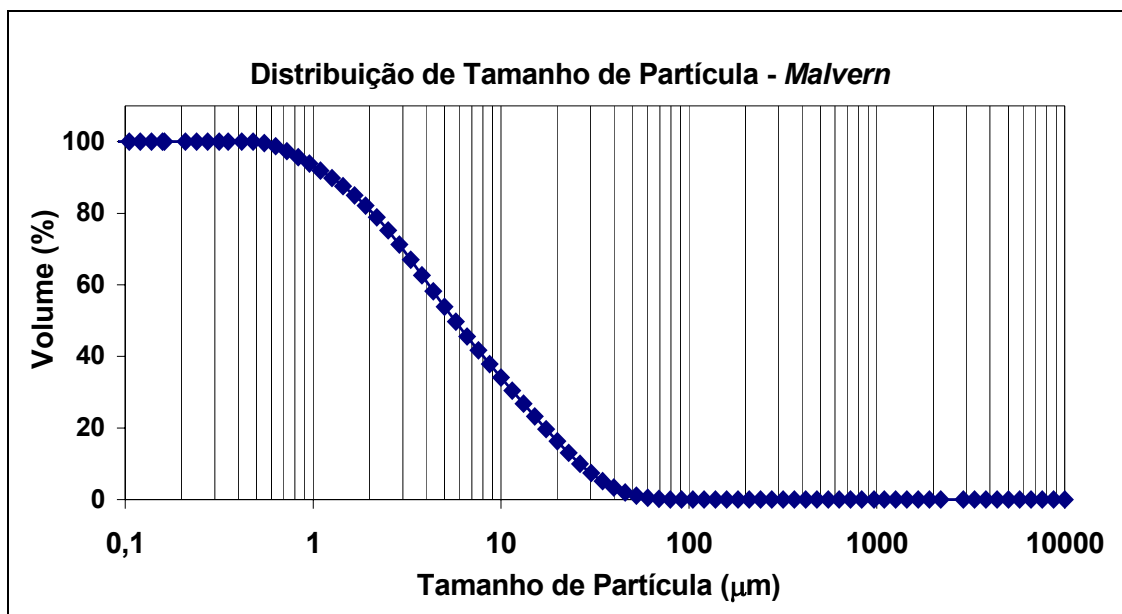


Figura 4.4 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do caulim fração –37 μm obtida pelo equipamento *Malvern*.

4.2 – Ensaio Físicos

4.2.1 – Densidade

A densidade das amostras de caulim bruto e da fração abaixo de 37 μm foi determinada pelo método de picnometria; o valor encontrado foi 2,5 para a amostra bruta e 2,4 para a fração abaixo de 37 μm .

4.2.2 – Determinação da Área Superficial

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos, normalmente usados para esse fim são gases como nitrogênio, hélio e argônio.

A área superficial encontrada para a amostra de caulim –37 μm foi 9,8 m^2/g . Este valor foi determinado segundo a Equação BET (Brunauer, Emmett e Teller, autores da equação) que se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (MIDDEA, 2004).

Um caulim utilizado para cobertura de papel deve possuir área superficial entre 6 e 22 m^2/g .

4.2.3 – Separação Magnética

O ensaio de separação magnética foi realizado com o objetivo de promover melhoria na alvura do caulim, mediante a remoção de impurezas mineralógicas magnéticas e ricas em ferro, basicamente hematita e magnetita.

A Tabela 4.2 ilustra, de forma indireta, a eficiência da separação magnética por meio das medidas de alvura do caulim antes e após este processo. O índice de alvura da fração não magnética aumentou apenas 0,44 ponto percentual, sinalizando para os baixos teores de magnetita na fração $-37\ \mu\text{m}$. Tal fato pode estar relacionado à maior ocorrência de hematita em comparação à magnetita, uma vez que a hematita possui baixa susceptibilidade magnética.

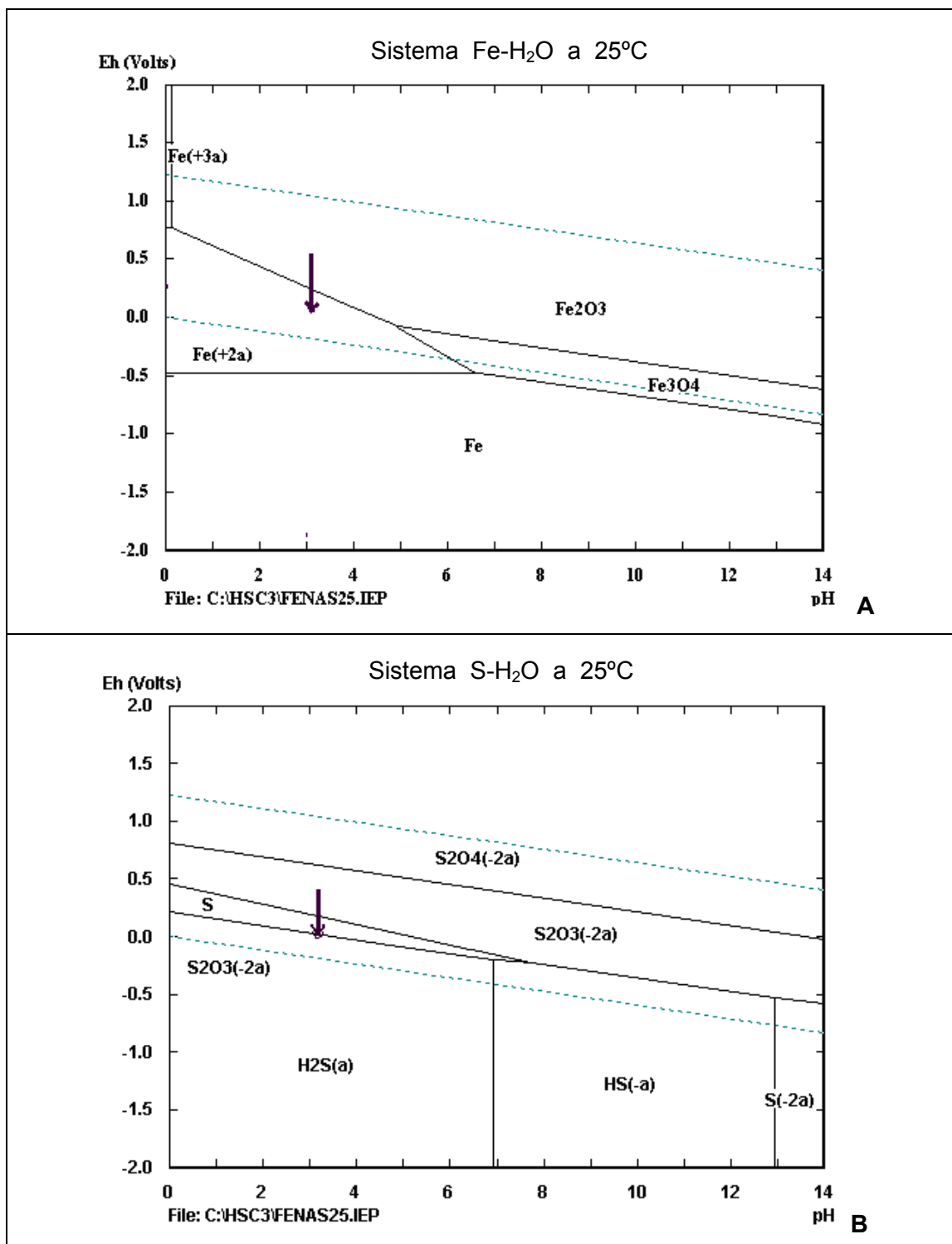
Tabela 4.2 – Alvura do caulim antes e após a separação magnética.

Amostras	Alvura (% ISO)
caulim $-37\ \mu\text{m}$	85,96
caulim $-37\ \mu\text{m}$ fração não magnética	86,40

DOMENICO (2000) estudou a influência do campo magnético na remoção de impurezas de ferro e titânio (hematita, goethita e rutilo) contidas em caulins dos USA utilizados para cobertura de papel. Foi observado que a separação magnética, que utiliza intensidade de campo na ordem de 2 T, não viabiliza a remoção completa desses minerais.

No presente trabalho, a separação magnética foi utilizada para remover a magnetita (Fe_3O_4), já que não existe viabilidade para a remoção deste mineral na etapa de alvejamento químico, como ilustrado na Figura 4.5.

O ensaio de separação magnética realizado nas mesmas condições com o caulim da região Norte do Brasil, pertencente à empresa Orsa S/A, também não proporcionou um aumento satisfatório na alvura. Trata-se, neste caso, de um caulim sedimentar contendo íons de ferro na rede cristalina da caulinita.



Fonte: ROINE,1999

Figura 4.5 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-H₂O e S-H₂O a 25⁰C. Em (A), espécies de ferro, em (B), espécies de enxofre. Concentração Molar de [Fe] = 1,3.10⁻², [S] = 5.10⁻³ pH = 3,0 e Eh = 0,25V. A extremidade da seta corresponde as melhores condições de alveijamento (pH = 3,0 e *Eh = 0,25V). *Eh medido no eletrodo combinado com referência Ag/AgCl.

4.3 – Alvejamento Químico

Os ensaios de alvejamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura do caulim. Esses ensaios, conduzidos com a fração não magnética, consistiram na lixiviação ácida do óxido férrico em condições redutoras. A Tabela 4.3 e a Figura 4.6 ilustram os resultados desses ensaios, cujos valores da alvura foram obtidos com base em alíquotas retiradas a cada 30 min.

A variação nos resultados de alvura nas diferentes condições de alvejamento químico pode ter sido proveniente de flutuações do pH da polpa. Por exemplo, uma queda do índice de alvura, com o aumento da concentração de ditionito de sódio, não seria esperada. No entanto, na faixa de pH e de Eh compatível com as condições de alvejamento e de equilíbrio, o enxofre elementar poderia precipitar-se da solução em função da superposição dos campos de estabilidade do S e do Fe^{2+} , o que comprometeria a alvura do caulim. Esse comportamento pode ser observado nos diagramas Eh-pH das espécies de ferro e de enxofre relativas ao sistema Fe-S-Na-H₂O, a 25^oC nas condições de alvejamento (Figura 4.5).

Tabela 4.3 – Resultados do alvejamento químico do caulim, isto é, produto não magnético.

Ensaio de Alvejamento Químico – Caulim não magnético, 4 kg/t de Na ₂ S ₂ O ₄ .							
pH 3		pH 3,5		pH 4		pH 4,5	
Tempo (h)	Alvura ISO	Tempo (h)	Alvura ISO	Tempo (h)	Alvura ISO	Tempo (h)	Alvura ISO
0,5	87,49	0,5	87,36	0,5	87,01	0,5	87,16
1	87,48	1	87,31	1	87,09	1	87,30
1,5	87,67	1,5	87,38	1,5	87,11	1,5	87,35
2	87,64	2	87,44	2	87,05	2	87,40
2,5	87,67	2,5	87,50	2,5	87,04	2,5	87,41
3	87,65	3	87,46	3	86,97	3	87,42
3,5	87,74	3,5	87,45	3,5	87,08	3,5	87,48
4	87,78	4	87,25	4	87,18	4	87,44

A avaliação dos resultados da Tabela 4.3 confirma que, após 2 h de condicionamento na faixa de pH de 3,0 a 4,5, não se observou aumento significativo no índice de alvura do caulim. O tempo recomendado para o processo de alvejamento químico situa-se próximo a 2 h.

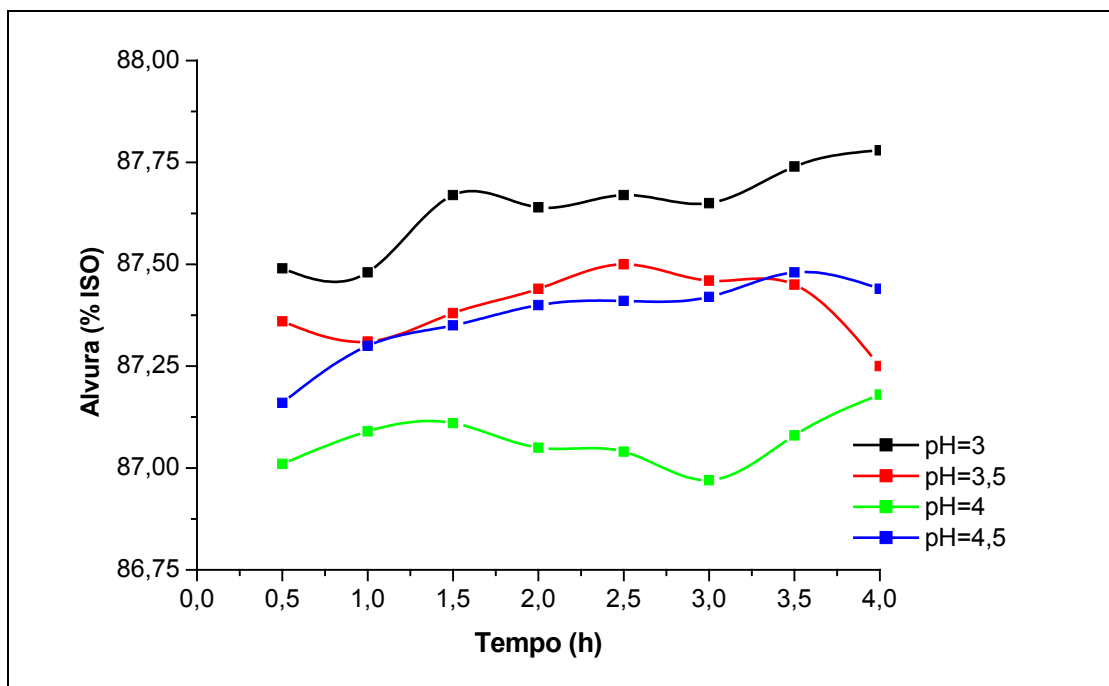


Figura 4.6 – Influência do tempo de condicionamento e do pH da polpa no índice de alvura do caulim.

O consumo de 4 kg/t de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pode ser considerado elevado, quando comparado aos dados industriais, normalmente em torno de 2,5 a 3 kg/t. Neste contexto, novos ensaios de alveamento químico foram realizados, de modo a avaliar a influência do teor do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ no índice de alvura do caulim e reduzir os custos operacionais do processo. Conforme ilustrado na Tabela 4.4, a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ variou de 1,75 a 3,75 kg/t e o valor de pH dos ensaios foi próximo a 3. O valor de Eh foi determinado antes e após a retirada das alíquotas para medidas de alvura.

Segundo os resultados, Tabela 4.4 e Figura 4.7, pode-se observar que, na condição em que a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ foi 2,75 kg/t e o tempo de condicionamento da polpa 2 h, o valor da alvura encontrado foi 87,72% ISO. Esse resultado foi considerado satisfatório, uma vez que o consumo de reagente foi inferior, em comparação aos ensaios anteriores, Tabela 4.3.

Tabela 4.4 – Resultados do alvejamento químico do caulim, fração não magnética, variando a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e o tempo de condicionamento.

Concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (kg/t)	Eh* inicial (mV)	Eh* (mV) ajuste $\text{pH} \cong 3$	Tempo (h)	Eh* final (mV)	Alvura (ISO)
1,75	147	251	1	250	86,44
			2	248	86,78
2,0	150	247	1	250	86,61
			2	245	86,65
2,25	169	246	1	244	85,99
			2	246	86,44
2,50	150	251	1	250	86,50
			2	248	86,48
2,75	161	251	1	248	87,22
			2	245	87,72
3,0	155	251	1	246	87,09
			2	257	87,13
3,25	151	250	1	246	87,24
			2	249	87,19
3,5	166	248	1	244	87,23
			2	242	87,33
3,75	151	247	1	250	86,32
			2	248	86,47

*Eh medido no eletrodo combinado com referência Ag/AgCl.

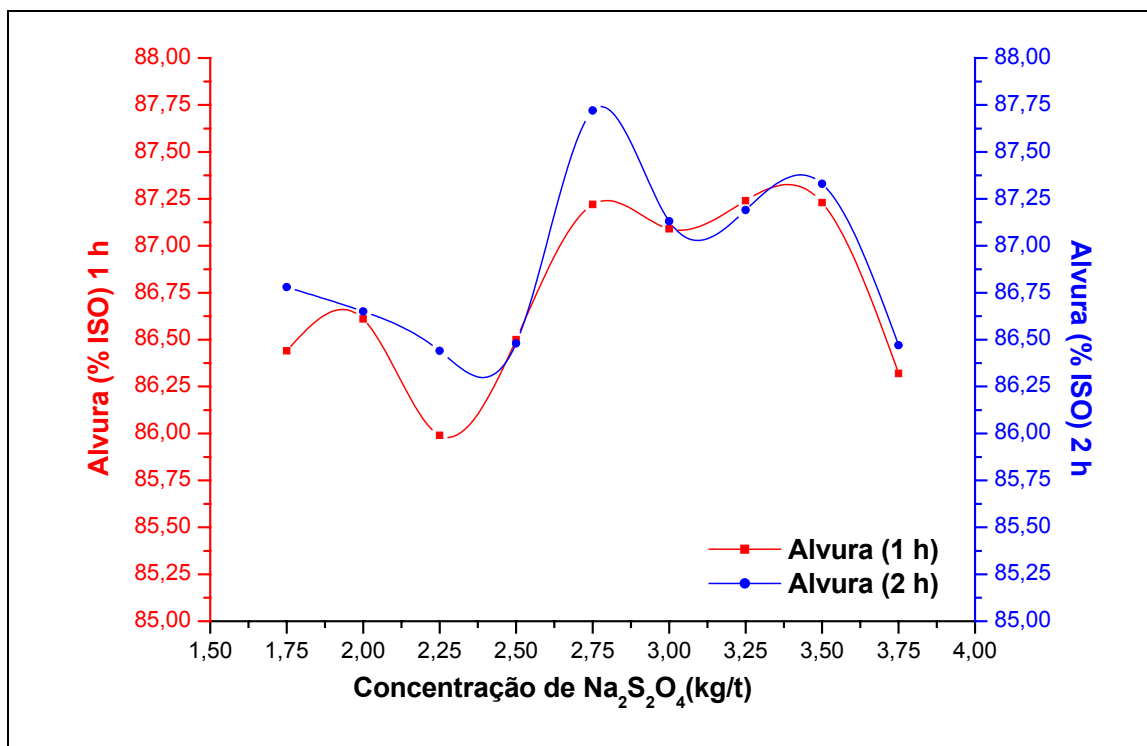


Figura 4.7 – Influência do tempo de condicionamento e da concentração de Na₂S₂O₄ no índice de alvura do caulim.

4.4 - Técnicas de Caracterização

4.4.1 - Análise Química por Absorção Atômica (AA)

A amostra bruta, a fração $-37 \mu\text{m}$, o produto não magnético e o produto alvejado (87,72% ISO) foram submetidos à análise química por absorção atômica. A avaliação dos resultados, ilustrados na Tabela 4.5, indica que o caulim da região Borborema-Seridó é essencialmente caulínítico, já que a composição química encontrada para SiO₂ e Al₂O₃, 45,9 e 39,2% respectivamente, se aproxima da composição química teórica da caulinita (46,54 e 39,50%).

Wilson (2004) comparou a composição química de caulim caulínítico (China), haloisítico (Inglaterra) e caulínítico/haloisítico (Nova Zelândia) e comprovou que o caulim haloisítico tem um teor maior de SiO₂ (50%) e menor de Al₂O₃ (35%), quando comparado com caulim caulínítico.

Mediante os resultados de análise química de óxido de ferro, as etapas de beneficiamento, classificação granulométrica, separação magnética e alvejamento químico, contribuíram para diminuir a quantidade de ferro contido no caulim.

Tabela 4.5 – Resultados da análise química por absorção atômica, para amostra de caulim bruto e seus produtos.

Óxidos	Amostra Bruta (%)	Fração –37 μm (%)	Não Magnética (%)	Alvejada (87,72% ISO) (%)
SiO₂	67,25	51,60	45,9	-
Al₂O₃	23,21	36,32	39,2	-
Fe₂O₃*	0,60	0,26	0,22	0,16
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-
Cr ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-
CaO	0,02	0,07	0,09	-
MgO	0,05	0,05	0,07	-
K ₂ O	0,70	0,71	0,19	-
Na ₂ O	0,52	0,73	0,15	-
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	-
Zr ₂ O	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
PF	8,23	13,75	13,9	-

PF = Perda ao Fogo

*Teor de Fe convertido a Fe₂O₃

4.4.2 - Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. Os difratogramas da amostra de caulim bruto, da fração –37 μm , dos produtos não magnético e magnético encontram-se ilustrados na Figura 4.8.

Segundo a avaliação dos resultados (Figura 4.8), a amostra bruta, –37 μm e do produto não magnético possuem picos característicos de caulinita. Estes difratogramas denotam que o caulim dessa região é essencialmente caulinitico, uma vez que não possui picos de illita e halloysita.

A análise dos difratogramas das frações –37 μm e não magnética são semelhantes, evidenciando não haver variações na composição mineralógica, após a etapa de separação magnética. No entanto, pode-se observar que a amostra –37 μm e magnética possuem o pico da muscovita em 10,24° (2 θ), o mesmo não se verifica na fração não magnética. Este resultado indica que na etapa de separação magnética a muscovita foi removida e sugere a existência de ferro associado à muscovita, ou possivelmente, na sua estrutura cristalina.

O difratograma da fração magnética ilustra os picos de caulinita. Neste caso pode-se concluir que a caulinita contém óxido de ferro que pode estar nos *booklets*, isto é, estruturas obtidas pelo empilhamento semelhante a um livro, normalmente encontradas em minerais como caulinita, ou na estrutura cristalina.

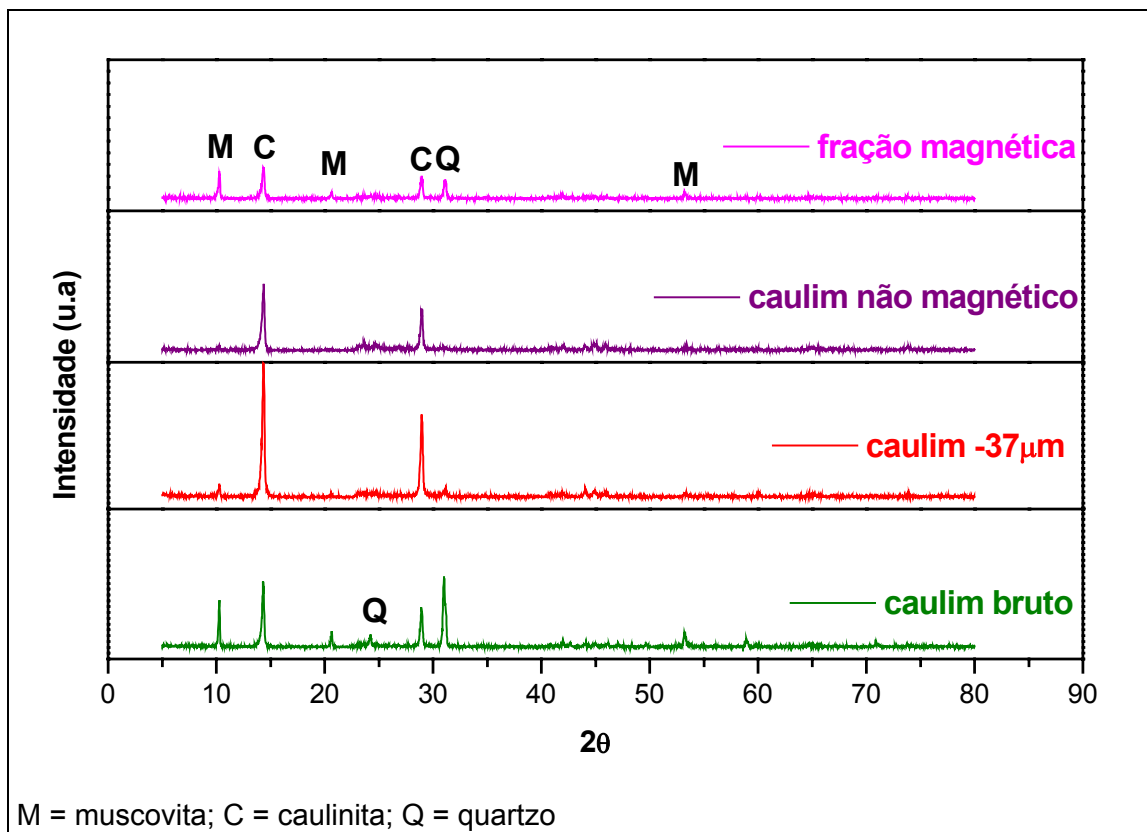


Figura 4.8 – Difratogramas ilustrativos das amostras de caulim bruto, -37 μm, e produtos da separação magnética.

4.4.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como técnica complementar à DRX. Os resultados de caracterização por DRX elucidaram a ocorrência dos minerais caulinita, muscovita e quartzo.

Na Figura 4.9 constam os espectros no infravermelho da amostra de caulim bruto, fração -37 μm e não magnética. Nestes espectros, observam-se bandas características da caulinita e da muscovita. Na região próxima a 3.600 cm^{-1} , ocorrem bandas em 3.615 , 3.653 e 3.663 cm^{-1} , que correspondem à vibração Al–O–H, que podem pertencer tanto à caulinita quanto à muscovita (MAREL e BEUTELSPACHER, 1976).

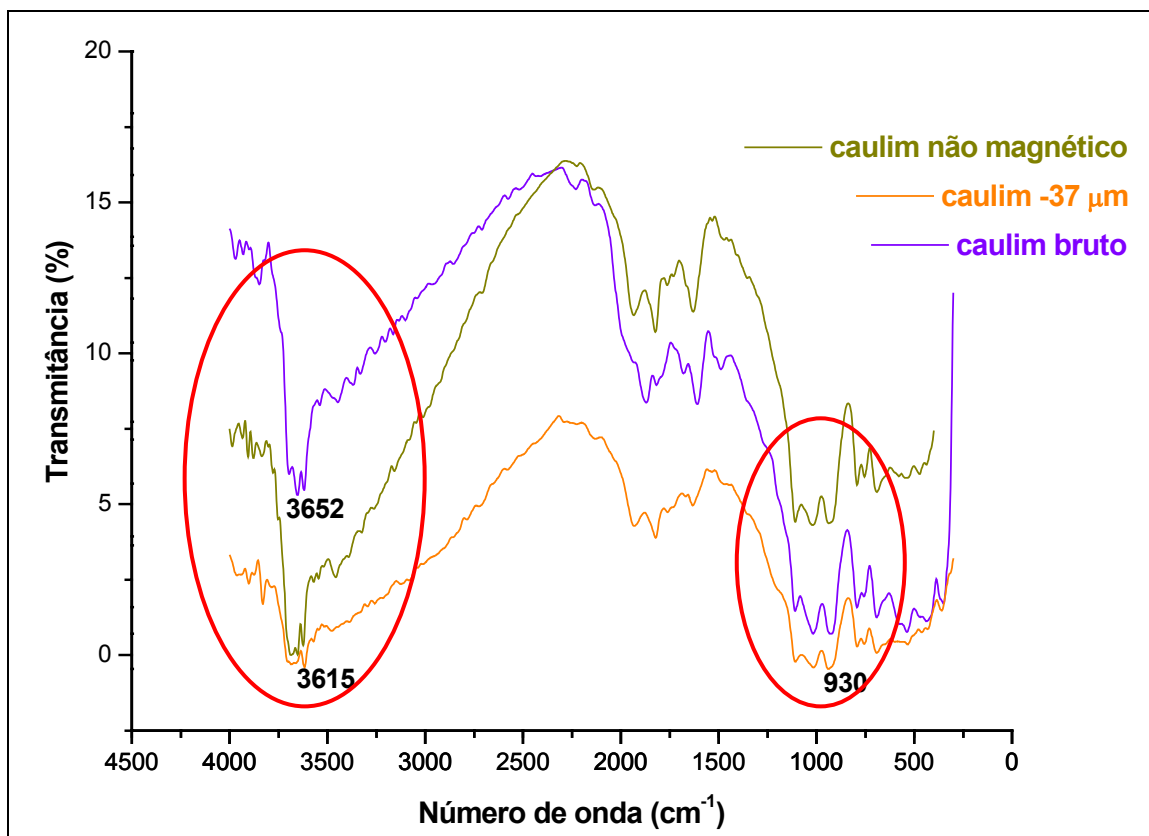


Figura 4.9 - Espectros no infravermelho da amostra de caulim bruto, fração -37 μm e não magnética.

De acordo com os espectros de caulinita e muscovita, obtidos na literatura, observados nas Figuras 4.10A e 4.10B, respectivamente, o caulim -37 μm e o não magnético, objeto deste trabalho, possuem espectros próximos àqueles citados na literatura (MAREL e BEUTELSPACHER, 1976). Os espectros contêm bandas semelhantes na região de 300 a 2.500 cm^{-1} .

Na região que vai de 420 à 1.170 cm^{-1} são encontradas vibrações Si-O que, de acordo com a literatura, podem pertencer tanto ao quartzo quanto à muscovita e à caulinita. O espectro do quartzo está ilustrado na Figura 4.10C.

Uma pequena inflexão na região de 930 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação das ligações Al-OH-Fe. Esse tipo de ligação é indicativo da substituição de Al por Fe na estrutura cristalina da caulinita.

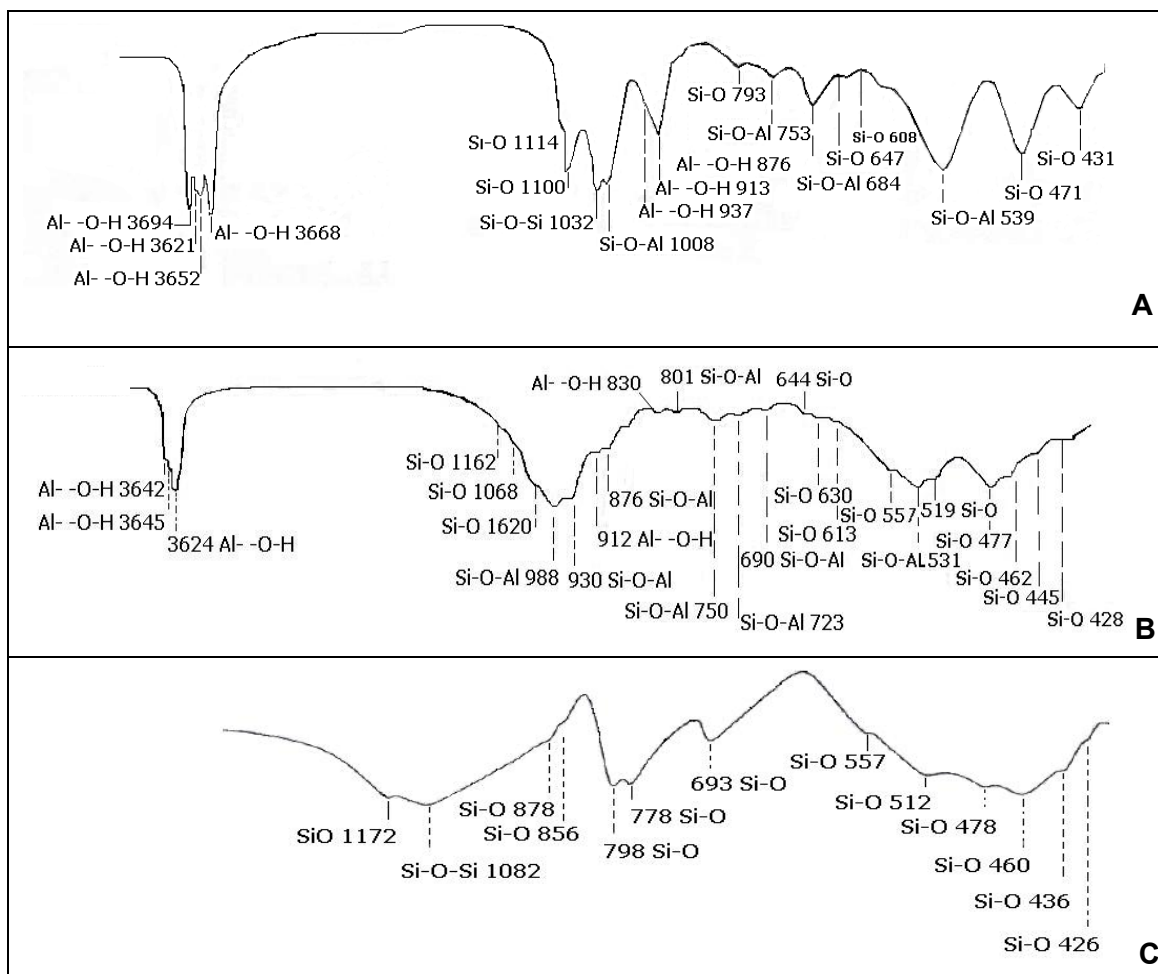


Figura 4.10 – Espectros de infravermelho da amostras pura, em (A), caulinita, em (B), muscovita e em (C), do quartzo, MAREL e BEUTELSPACHER, 1976.

4.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caulinita possui grandes variações de morfologia e tamanho de grão; essas variações podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral.

Com o intuito de avaliar a morfologia das partículas das amostras de caulim, foram obtidas fotomicrografias por meio de MEV, com o uso de elétrons secundários. As Figuras 4.11A, B, C, D ilustram as estruturas da amostra de caulim bruto, muscovita, caulinita e quartzo.

O exame dos resultados (Figura 4.11C) evidência a existência de muscovita com cristais bem desenvolvidos, com estriações horizontais, afiladas e largura considerável, características normalmente encontradas neste mineral (DANA, 1976). Ademais, a avaliação dos resultados de caracterização por DRX indica a presença de

óxido de ferro na muscovita, que pode ser comprovada pela existência de suas estriações afiladas com possíveis impurezas mineralógicas.

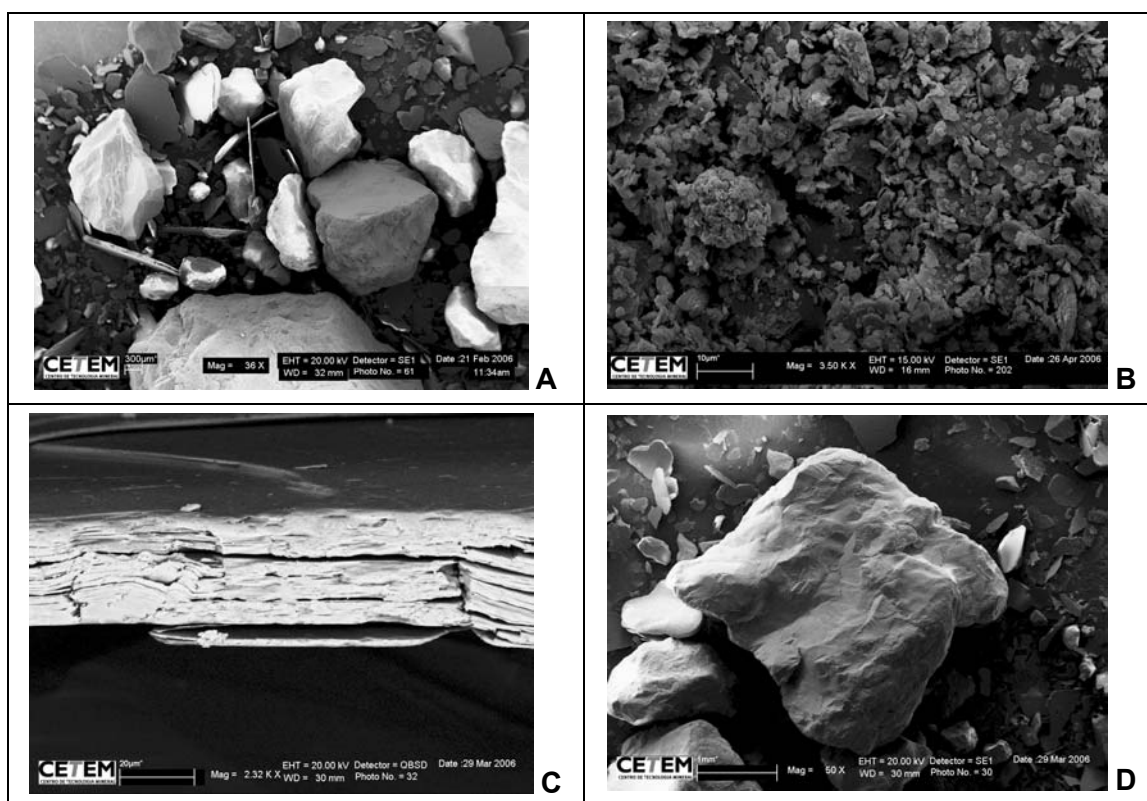


Figura 4.11 – Fotomicrografias das amostras de caulim e de seus minerais associados. Em (A), caulim bruto, em (B), caulinita, em (C), muscovita e, em (D), quartzo.

Como observado, a caulinita (Figura 4.11B) possui uma morfologia com cristais de formato laminar, bordas irregulares semelhantes a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais. As bordas irregulares, possivelmente, foram originadas numa má formação da mesma.

Na Figura 4.12A, pode-se observar estruturas da caulinita aglomeradas, não laminadas, na forma de *booklets*. As etapas de beneficiamento podem danificar as estruturas originais da caulinita e promover sua delaminação. Portanto, essas etapas favoreceram, apenas, uma pequena separação das placas, Figura 4.12B.

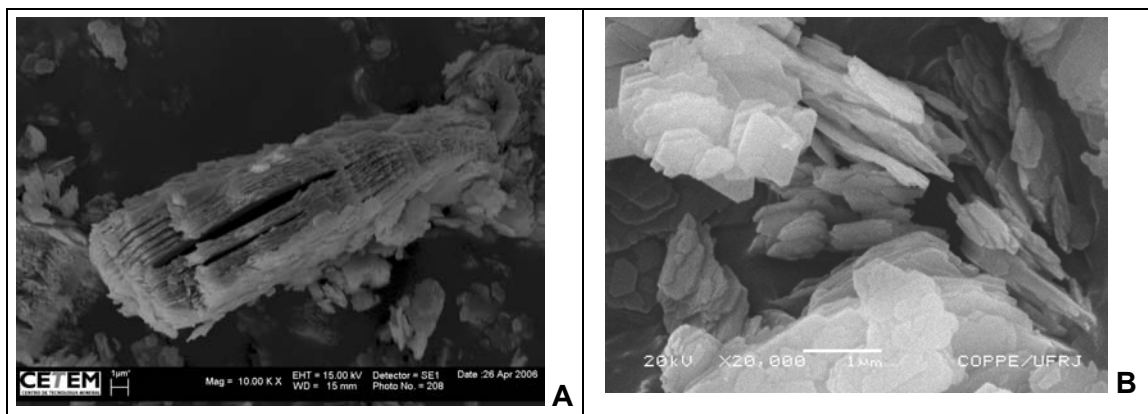


Figura 4.12 – Fotomicrografias das amostras de caulim, em (A), grãos de caulinita obtidas pelo empilhamento, *booklets*, e em (B), *booklets* após as etapas de beneficiamento.

4.4.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

No caso do caulim a RPE tem por finalidade detectar os defeitos paramagnéticos produzidos pela substituição do íon Al^{3+} pelo Fe^{3+} em caulinitas naturais.

As linhas de RPE para um caulim podem ser observadas em duas regiões: em torno de $g = 4,0$ e em $g = 2,0$. A linha isotrópica em $g = 4,0$ corresponde a uma espécie de Fe^{3+} e $g = 2,0$ são sinais estreitos, devido aos centros paramagnéticos criados por irradiação e defeitos pontuais (RID), produzidos durante o processo de cristalização da caulinita.

As linhas de RPE são determinadas segundo a Equação 4.1

$$h \nu = g \beta B, \quad [4.1]$$

onde:

- h constante de Planck;
- ν frequência das microondas em GHz;
- β magneton de Bohr;
- B campo magnético de ressonância em Gauss;
- g região onde é encontrada as linhas de RPE, variável.

A Figura 4.13 ilustra os espectros de RPE para as amostras de caulim bruto, $-37 \mu\text{m}$ e os produtos não magnético e alvejado.

Na região de $g = 4,2$, observam-se dois sinais superpostos atribuídos ao Fe^{3+} , substituindo o Al^{3+} na estrutura cristalina da caulinita em dois sítios com diferentes graus de distorção. As linhas de ressonância larga são atribuídas aos óxidos de ferro

situados na face externa da caulinita e a região de $g = 2,0$ está associada aos defeitos de radiação induzidos (RID).

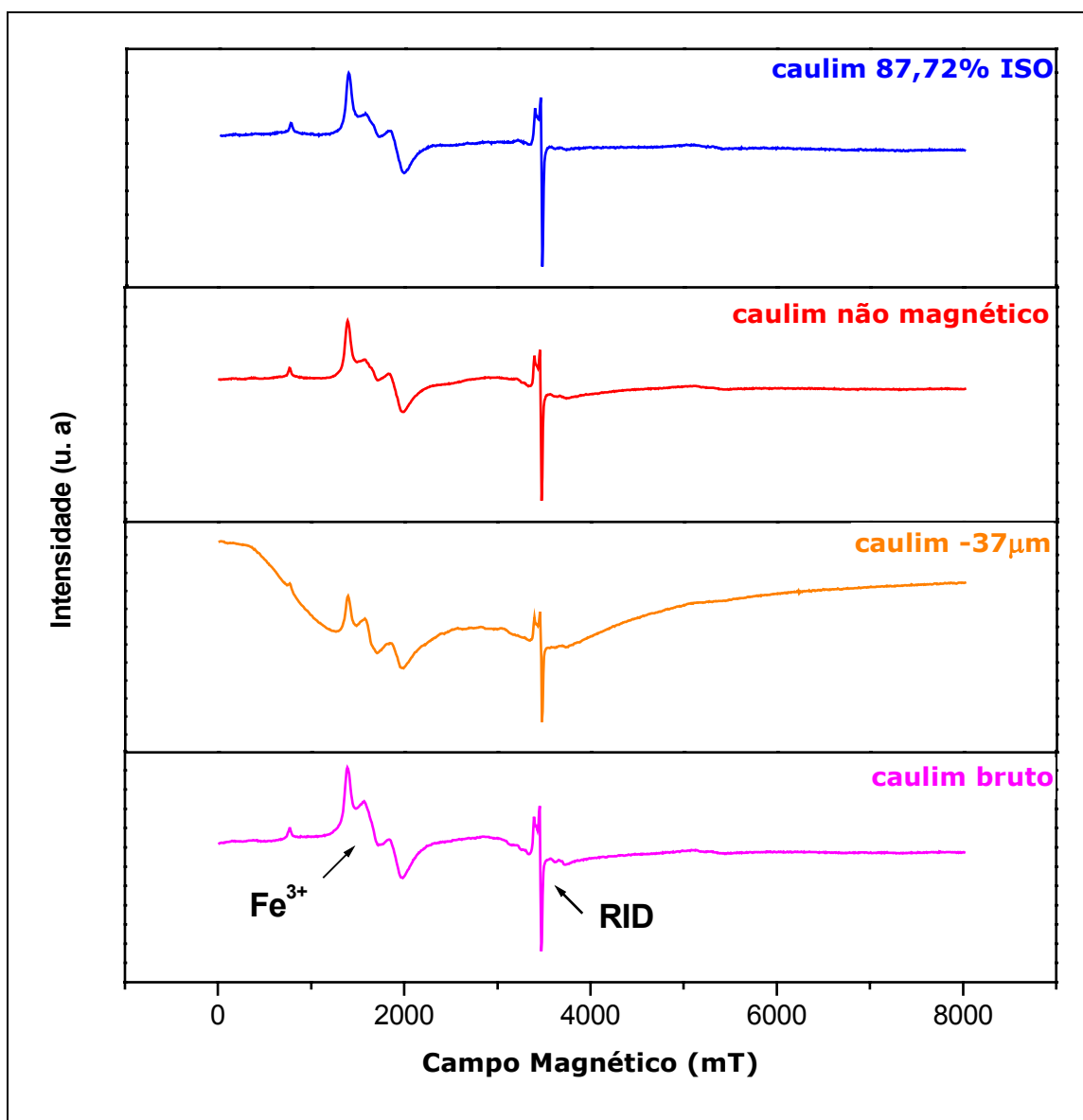


Figura 4.13 - Espectros de RPE da amostra de caulim bruto, fração -37 μ m, não magnética e 87,72% ISO.

O espectro de RPE da fração magnética, ilustrado na Figura 4.14, elucida as linhas de ressonância larga descritas. Esta fração contém magnetita e hematita, conforme observado, e confirma que a etapa de separação magnética remove estes minerais. O alvejamento químico remove, parcialmente, as impurezas remanescentes e promove um aumento na alvura do caulim (Figura 4.13).

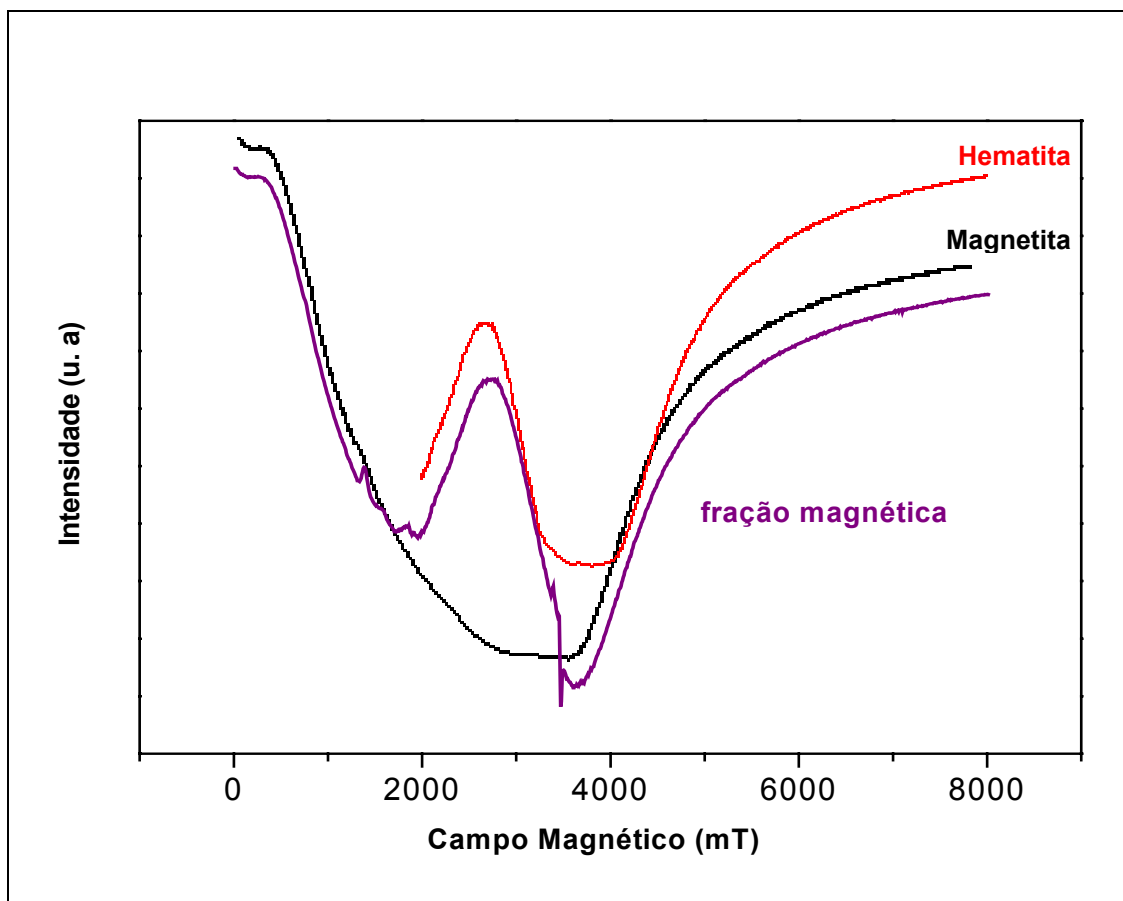


Figura 4.14 - Espectro de RPE do produto magnético.

Com a finalidade de confirmar a existência de ferro na estrutura cristalina da caulinita nos caulins da Região Borborema-Seridó, um caulim de outra mina, pertencente à empresa Arnil S/A, também foi estudado por RPE. A análise do espectro, Figura 4.15, confirma a substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} . Esse resultado indica que os caulins desta região possuem a mesma formação geológica.

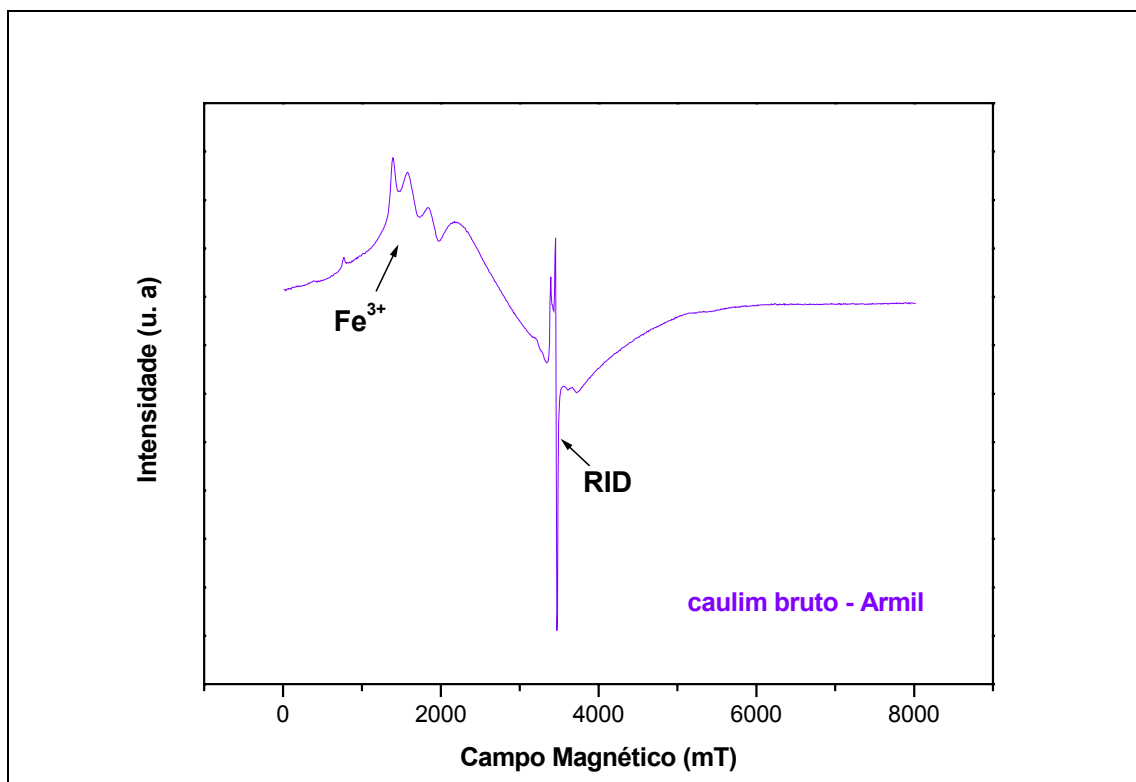


Figura 4.15 – Espectro de RPE da amostra de caulim bruto da empresa Arnil S/A.

4.4.6 - Espectroscopia Mössbauer (EM)

A técnica de espectroscopia Mössbauer foi utilizada com a finalidade de determinar o estado de valência dos átomos de ferro e o tipo de geometria dos sítios ocupados. Por meio de um espectro, obtido por essa técnica, pode-se obter os parâmetros:

- (i) deslocamento isomérico (IS) – relacionado ao estado de oxidação dos átomos que compõem a amostra;
- (ii) deslocamento quadrupolar (EQ) – relacionado ao potencial eletrostático local dos átomos;
- (iii) campo hiperfino (BHF) – relacionado aos momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância;
- (iv) área dos sítios ativos (A).

A Figura 4.16 ilustra o espectro de Mössbauer da fração magnética. Segundo os resultados, este espectro contém quatro dubletos referentes ao Fe^{3+} e Fe^{2+} , existentes nos sítios cis e trans na estrutura cristalina da muscovita, bem como dois sextetos que estão relacionados à existência de hematita e magnetita nesta fração. A avaliação da

amostra por EM permite concluir que, na etapa de separação magnética, a muscovita, a magnetita e parte da hematita, impurezas do caulim, foram removidas. Na Tabela 4.6 observam-se parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da fração magnética.

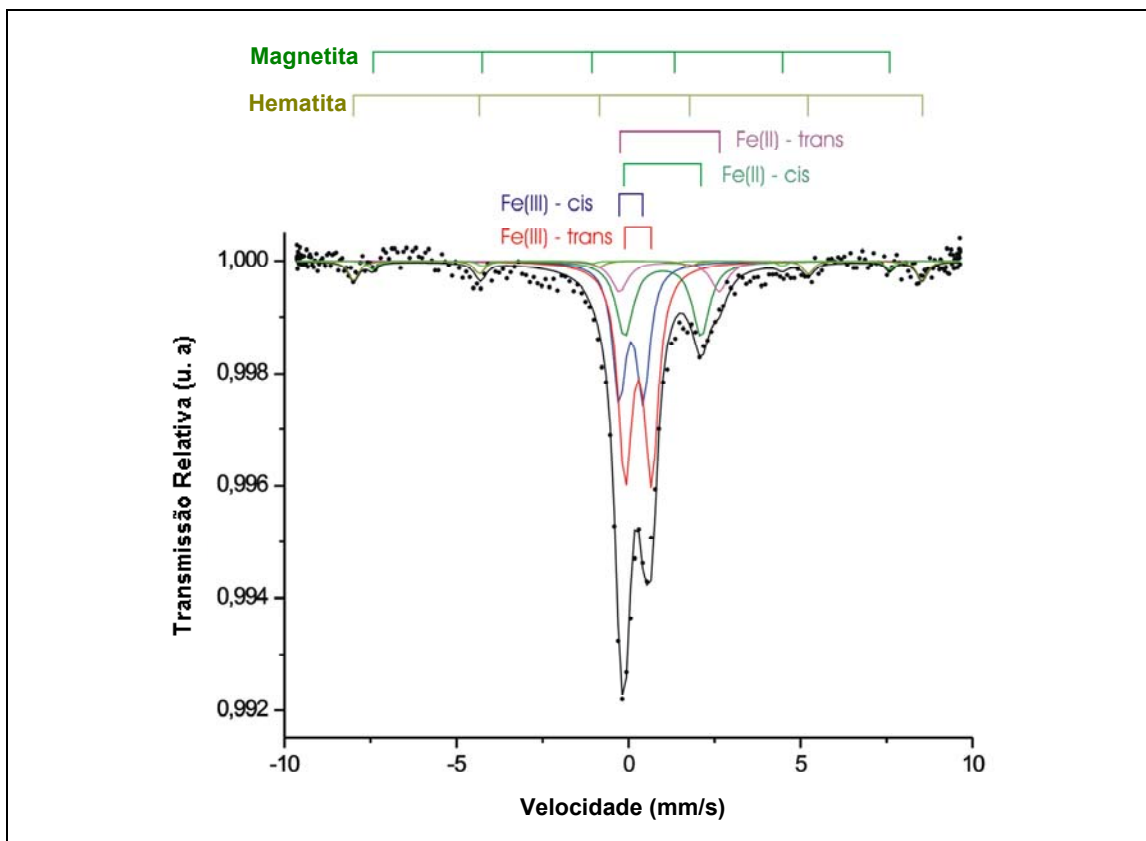


Figura 4.16 - Espectro de Mössbauer da fração magnética.

Tabela 4.6 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da fração magnética.

IS (mm/s)	EQ (mm/s)	BHF	A (%)	Espécies
0,08	0,70		25,0	Fe ³⁺ sítio cis
0,20	0,77		41,3	Fe ³⁺ sítio trans
1,00	2,22		18,3	Fe ²⁺ sítio cis
1,19	2,90		7,3	Fe ²⁺ sítio trans
0,36	-0,18	512,2	5,9	Hematita
0,09	-0,04	466,0	2,2	Magnetita

Os dubletos observados por meio do espectro Mössbauer do caulim 87,72% ISO, Figura 4.17, comprovam a existência de Fe³⁺ e Fe²⁺ estrutural, ambos nos sítios

octaedrais da caulinita. A Tabela 4.7 ilustra os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer do caulim 87,72% ISO.

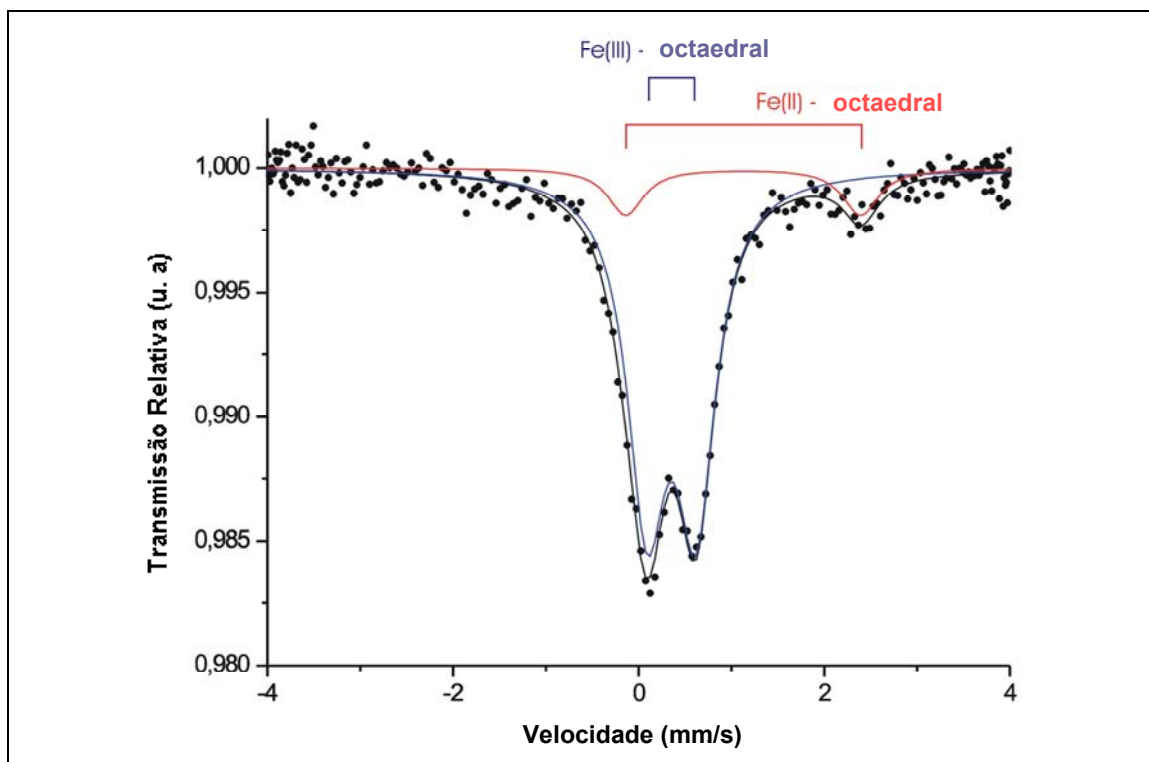


Figura 4.17 - Espectro de Mössbauer do caulim 87,72% ISO.

Tabela 4.7 - Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer do caulim 87,72% ISO.

IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Espécies
0,35	0,53	88,3	Fe ³⁺ sítio octaedral
1,13	2,53	11,7	Fe ²⁺ sítio octaedral

4.4.7 – Determinação da Viscosidade de Polpa

Medidas de viscosidade foram determinadas com o objetivo de avaliar o regime reológico da polpa de caulim, que segundo as especificações industriais, devem possuir valores de até 1.000 mPa/s. A Figura 4.18 ilustra a variação da viscosidade da polpa de caulim em função da taxa de cisalhamento.

A queda dos valores da viscosidade pode ser explicada pela ruptura de estruturas tridimensionais existentes na polpa. Sob a ação do cisalhamento, estas estruturas começam a romper-se e a ordenar-se, despreendendo as moléculas de água que estavam armazenadas no interior da rede tridimensional, tornando a polpa mais fluida, isto é, menos viscosa.

Com base nos dados do gráfico da Figura 4.18 obtém-se o valor numérico da tixotropia, que, para esta polpa, foi de 112,75 Pa/s. Esta medida quantifica a energia necessária à quebra da rede tridimensional existente na polpa (transformação gel-sol).

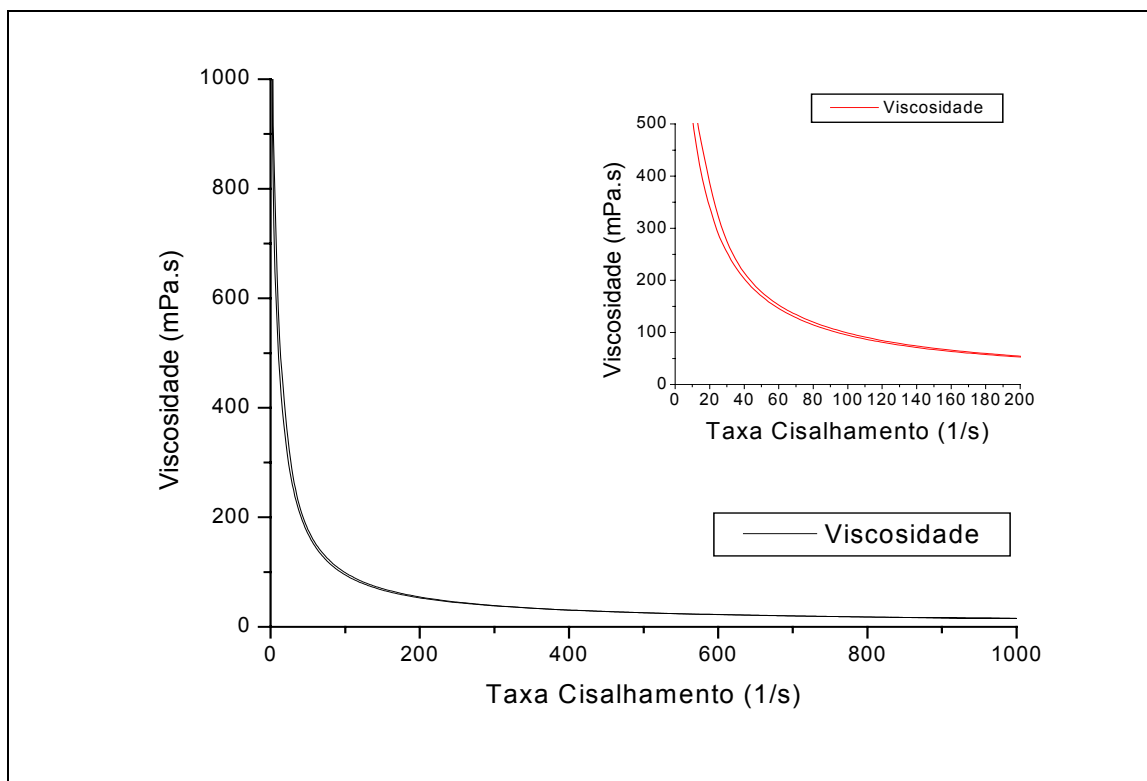


Figura 4.18 - Variação da viscosidade da polpa em função da taxa de cisalhamento.

4.4.8 – Determinação da Opacidade

A opacidade é uma propriedade óptica da superfície de cobertura e está intimamente relacionada à habilidade de espalhamento de luz; tem como função limitar a quantidade de luz que atravessa o papel. Este deve possuir a maior opacidade possível para evitar as dificuldades de legibilidade de textos e alteração das cores nas imagens coincidentes de frente e verso da folha (PAIVA *et al.*, 2003).

Quanto maior for o índice de refração, maior será o valor da medida de opacidade. Para um caulim com valor de alvura 87% ISO, o índice de refração é próximo a 1,5. O dióxido de titânio possui um índice de refração entre 2,5 e 2,7, daí sua vantagem sobre o caulim. No entanto seu uso é restrito, devido ao custo elevado.

O valor de opacidade obtido para o caulim da região Borborema-Seridó está ilustrado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Opacidade do caulim da região Borborema-Seridó.

Caulim	Opacidade (% ISO)
Bruto	85,38
Alvura 87,72% ISO	85,98

Segundo o resultado de opacidade, o valor obtido para o produto alvejado difere do bruto em 0,6 ponto percentual, é necessário destacar que todas as etapas de beneficiamento que proporcionem maior valor de opacidade para o caulim são importantes, pois o aumento de 0,5 ponto percentual reduz a quantidade de dióxido de titânio utilizada. Uma das alternativas das indústrias que utilizam caulim para cobertura é adicionar pequenas quantidades de dióxido de titânio ao caulim, o que proporciona uma redução nos custos (PAIVA *et al.*, 2003).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O caulim da região Borborema-Seridó é de origem primária, essencialmente caulínítico, e encontra-se associado aos minerais quartzo, feldspato e muscovita. A fração abaixo de 37 μm , de densidade 2,4, corresponde a 47% em massa da alimentação. Suas principais impurezas são os óxidos de ferro, hematita e magnetita, e íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina da caulinita.

As operações de classificação granulométrica, separação magnética e de alveamento químico são necessárias ao beneficiamento do caulim. A separação magnética elevou o índice de alvura em 0,44 ponto percentual, por remoção das espécies magnéticas, possivelmente, magnetita. Já o alveamento químico removeu os remanescentes minerais portadores de ferro, principalmente a hematita. Assim, as duas etapas de beneficiamento são complementares, proporcionando ao caulim uma alvura final de 87,72% ISO.

Segundo os resultados de análises químicas, o caulim, com índice de alvura 87,72% ISO, possui 0,16% de ferro. Este teor é um indicativo de que o ferro não foi totalmente removido nas etapas de beneficiamento, devido à existência dos íons de ferro na estrutura cristalina da caulinita, indicada pelas técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia Mossbauer (EM).

O controle do pH e do Eh durante o alveamento químico é fundamental para garantir a remoção do ferro e inibir qualquer possibilidade de precipitação de enxofre elementar, a qual pode comprometer a alvura do caulim.

Os resultados de distribuição granulométrica, área superficial, viscosidade, opacidade e alvura indicam que o caulim pode ser utilizado nas indústrias de papel (carga e cobertura), tinta, cerâmica, borracha, entre outras.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos em escala piloto, para obtenção de parâmetros necessários ao projeto industrial.

Realizar estudos de viabilidade técnica e econômica, com o objetivo de implantar uma usina de beneficiamento na região Borborema-Seridó que forneça um produto com as especificações técnicas exigidas pelas indústrias consumidoras de caulim. A Figura 6.1 ilustra um diagrama de fluxo preliminar para o beneficiamento deste caulim.

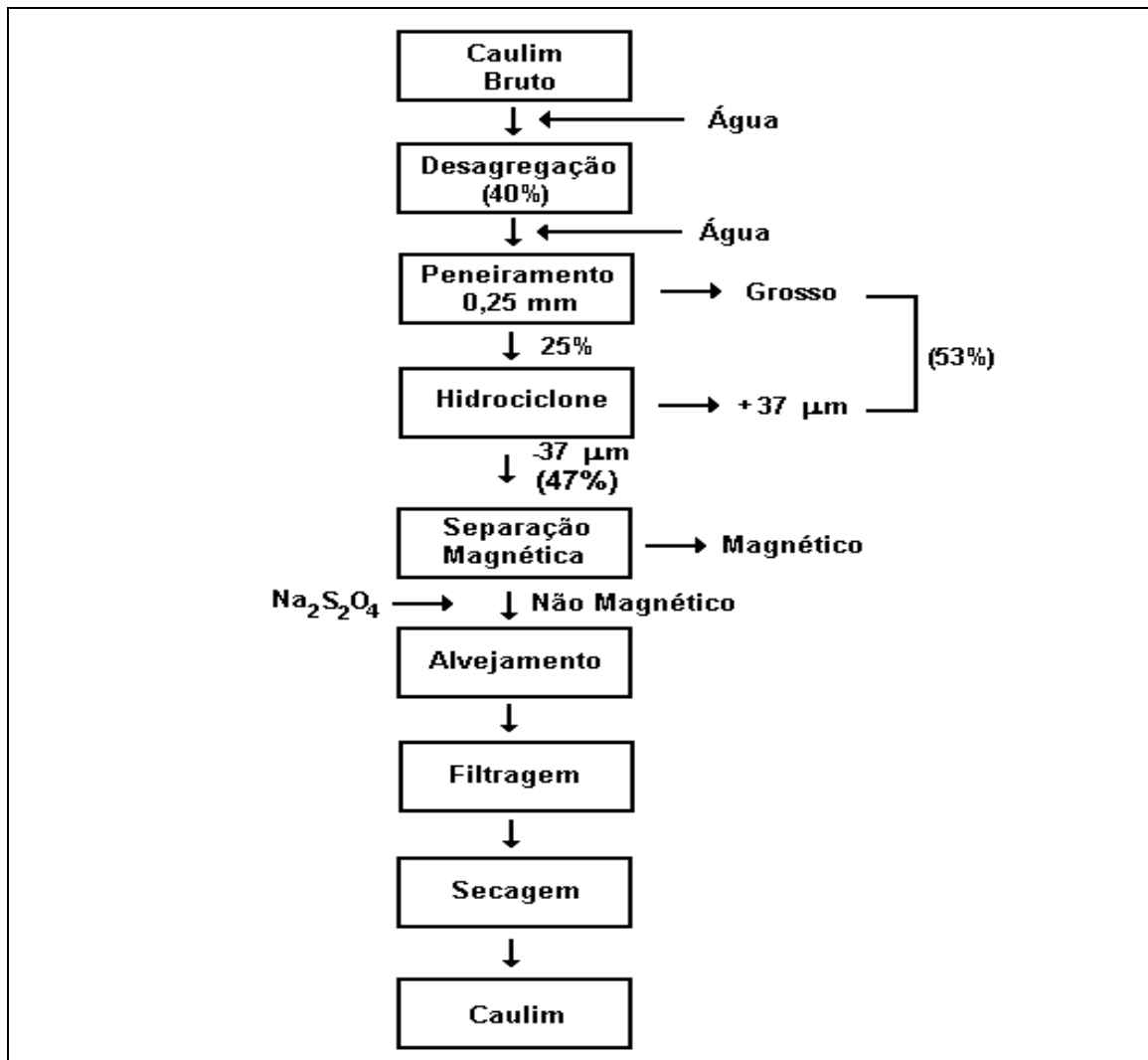


Figura 6.1 – Diagrama de fluxo preliminar para o beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUNDY, W. M., 1993, "The Diverse Industrial Applications of Kaolin". In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (eds), "Kaolin Genesis and Utilizations", pp. 43-75, Colorado, USA, The Clay Minerals Society.
- CARVALHO, E. A., ALMEIDA, S. L. M., 1997, "Caulim E Carbonato De Cálcio: Competição na Indústria De Papel". In: *Estudos e Documentos*, v. 41, Centro de Tecnologia Mineral, Brasil.
- CARVALHO, E. A., 1996, Sinergismo das Variáveis Influentes na Centrifugação do Caulim, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CASTELEIN, O., ALDON, L., OLIVER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., BONNET, J. P., BLANCHART, P., 2002, 2002, "⁵⁷Fe mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate". *Journal of the European Ceramic Society*, nº 22, pp. 1767-1773.
- CHEN, P. Y., LIN, M. L., ZHENG, Z., 1997, "On the Original of the name Kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China", *Applied Clay Science*, v. 12, pp. 1 – 25.
- CONCEIÇÃO, S., SANTOS, N. F., VELHO, J., FERREIRA, J. M. F., 2005, "Properties of paper coated with kaolin: the influence of the rheological modifier", *Applied Clay Science*, "no prelo".
- CUNHA, F. O., 2004, *Estudo da Reologia de Polpas de Caulim para a Indústria de Papel com Base no Caulim da Região do Prado*, Tese de D.Sc. Pontifícia Universidade Católica - PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DANA, J. D., 1976, *Manual de Mineralogia*, v. 02, 1 ed. Brasil, Livros Técnicos e Científicos.

- DOMENICO, J. E. J, "The Role of Physycal Processing Enhancing The Quality of Industrial Mineral". In: 14th Industrial Minerals International Congress, Denver, Colorado, March 2000.
- LARROYD, F., PETTER, C. O., SAMPAIO, C., H., 2002, "Purification of north brazilian kaolin by flocculation ", *Minerals Engineering*, nº 15, pp. 1191-1192.
- LIMA, R. B., 2006, *Biolixiviação de concentrados de flotação de sulfetos de cobre. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, Dissertação de M.Sc . Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, R. M. F., LUZ, A. B., 1991, "Caracterização Tecnológica De Caulim Para A Indústria de Papel". In: *Tecnologia Mineral*, v. 48, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A. B., 1995, *Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral*, Dissertação de M.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.
- LUZ, A. B., 1998, *Estudos de Reoxidação e Redução de Ferro contido em Caulins, Dissertação de Doutorado em Engenharia Mineral*, Tese de D. Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.
- LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C., 2005, "Caulim - Usos e Especificações". In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A. B., CHAVES, A. P., 2000, "Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel" In: *Rochas e Minerais Industriais*, v. 01, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A. B., DAMASCENO, E. C., 1993, "Caulim: Um mineral industrial importante". In: *Tecnologia Mineral*, v. 65, Centro de Tecnologia Mineral.

- LUZ, A. B., LINS, F. A. F., PIQUET, B., COSTA, M. J., COELHO, J. M., 2003, "Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado". In: *Rochas e Minerais Industriais*, v. 09, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A. B., MIDDEA, A., 2004, "Purificação de caulim por floculação seletiva" In: *Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, v. 02, pp. 267-274, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H., 1976, *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, 1 ed., Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.
- MÁRTIRES, R. A. C., 2000, *Caulim*. In: Anuário Mineral Brasileiro - Brasília, DNPM (Departamento Nacional de Processamento Mineral).
- MATHUR, S., 2002, "Kaolin Flotation", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 256, pp. 153-158.
- MIDDEA, A., 2004, *Inovação Tecnológica do Uso de Minerais na Agricultura. Caracterização de Amostra de Zeólita Natural*, In: Relatório de Atividade Individual, RHAE, Centro de Tecnologia Mineral.
- MILLER, J. P., CALAS, G., 1993, "Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites". In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (eds), "Kaolin Genesis and Utilizations", pp. 261-290, Colorado, USA, The Clay Minerals Society.
- MONTE, M. B. M., CARVALHO, E. A., FERREIRA, O., CABO, S. S., 2001, "Caulim CADAM". In: SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., LINS, F. F. (eds), *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil*, 1 ed., cap. 01, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.
- MURRAY, H. H., KOBEL, J. E., 2005, "Engineered clay products for the paper industry", *Applied Clay Science*, v. 28, pp. 199-206,

- MURRAY, H. H., 2000, "Traditional and new applications for kaolin, smectita, and palygorskite: a general overview", *Applied Clay Science*, v. 17, pp. 207-221.
- ONO, L. K., 2000, *Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e análise de vidro aluminato de Cálcio*. In: Introdução a Espectroscopia, <http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fap425/exp1.pdf>, Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, consulta julho 2006,
- ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F., 1997(a), "Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos", *Cerâmica*, v. 43, pp. 05-10.
- ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F., 1997(b), "Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismo de Estabilidade Eletrostática e Estérica", *Cerâmica*, v. 43, pp. 77-83.
- ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F., 1997(c), "Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Electroestérica de Suspensões com Alumina", *Cerâmica*, v. 43, pp. 113-119.
- PAIVA, P. R. P., TRIGUEIRO, F. E., MONTE, M. B. M., 2003, "Técnicas Alternativas para a Modificação do caulim". In: *Rochas e Minerais Industriais*, v. 08, Centro de Tecnologia Mineral.
- PÉREZ, C. A. S., GOBBI, D., MARCOS, J. L. N., PADUANI, C., ARDESSON, J., D., "Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe ", *Cerâmica*, nº 50, pp. 115-121.
- PORFÍRIO, N. H., BARBOSA, M. I. M., 2002, *Caracterização Mineralógica de Minérios*, In: SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., LINS, F. F., ALMEIDA, S. L. M. (eds), *Tratamento de Minérios*, 3 ed, cap. 03, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

- POUPEAU, G., SCORZELLI, R. B., 1997, "Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos: artefatos de obsidiana", *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, pp. 191-215.
- PRASADA, M. S., REID, K. J., MURRIA, H. H., 1991, "Kaolin: processing, properties and application", *Applied Clay Science*, v. 06, pp. 87-119.
- ROINE, A., 1999, "Chemical Reaction and Equilibrium Software", In: Chemistry for Windows 4.0, Outokumpu, Finland.
- SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L., 2005, "Calcário e Dolomito". In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 15, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.
- SAIKIA, N. J., BHARALI, D. J., SENGUPTA, P., BORDOLI, D., GOSWANEE, SAIKIA, P. C., BORTHAKUR, P. C., 2003, "Characterization, beneficiation and utilization of kaolinite clay from Assam, Índia", *Applied Clay Science*, v. 24, pp. 93-103.
- SILVA, M. R. R., DANTAS, J. R. A., 1997, "Província pegmatítica da Borborema-Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte". In: DNPM/CPRM (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, 1 ed., v. 4b, Brasília, Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral.
- SILVA, A. C., VIDAL, M., PEREIRA, M. G., 2001, "Impactos Ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim", *Revista Escola de Minas*, v. 54, nº 02, pp. 133-136.
- TANNO, L. C., MOTTA, J. F. M., 2000, "Panorama Setorial, Minerais Industriais", *Cerâmica Industrial*, v. 05, nº 03, pp. 37-40.
- VARELA, J. J., GLIESE, R., PETTER, C. O., PEIXOTO, C. A. 2005, "Controle de qualidade no processamento de polpas de caulim utilizando propriedades óticas", *Revista Escola de Minas*, v. 58, nº 03, pp. 201-206.

WILSON, I. R., 2004, "Kaolin and halloysite deposits of China", *Clay Minerals*, v. 39, pp. 1-15.

WILSON, I. R., SANTOS, H. S., SANTOS, P. S., 1998, "Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia", *Cerâmica*, v. 44, nº 287-288, pp. 118-129.

YARAR, B., MONTE, M. B. M., HAMELMANN, C. R. A. , 1995, "Floculação" In: LUZ, A. B., COSTA, L., POSSA, M., ALMEIDA, S. (eds), *Tratamento de Minérios*, 1 ed, cap. 10, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/A.C.>, consulta setembro 2006.

CAPÍTULO 8

GLOSSÁRIO

Aluminossilicatos - Substância com amplo emprego industrial na fabricação de cerâmicos, vidros bem como na área biomédica.

Alveamento - Processo químico de lixiviação, por meio qual se promove a alvura do caulim, fazendo a remoção dos minerais portadores de ferro associados ao caulim.

Anortosito - Rocha ígnea intrusiva, granulada, formada inteira ou quase inteiramente por feldspatos do tipo plagioclásico.

Bioacumulação - É o fenômeno por meio do qual os organismos retêm dentro de si, certas substâncias sem conseguir eliminá-las.

Capa - Parede de uma mina em exploração, que constitui o teto da galeria, rocha ou camada sobreposta à outra.

Emplastro - Medicamento de uso externo que, sob a ação de calor suave, amolece levemente, aderindo-se à pele.

Euédricos - Mineral bem cristalizado que tem forma característica.

Extensor - Substância que pode ser adicionada a uma tinta para diminuir seu custo.

Fluido newtoniano - O fluido que possui um comportamento viscoso ideal em que a variação da taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento é linear.

Fluido pseudoplástico - Fluido que apresenta um comportamento não-newtoniano. Sua curva não é linear e passa pela origem.

Hipogênico - Que ocorre no interior da crosta terrestre (diz-se de processo geológico e das feições resultantes dele).

ISO - International Standard Organization.

Lapa - Parte da mina em exploração que constitui o chão (o teto chama-se *capa* e as partes laterais, *pés-direitos*). Denominação dada a cavidades ou grutas que aparecem nas encostas das rochas.

Lixiviação - A lixiviação baseia-se na solubilidade dos metais, em soluções adequadas, por meio de reações eletroquímicas e também de reações bioquímicas, ou seja, a dissolução de um metal ou mineral num solvente aquoso (MARSDEN *et al*, 1992 *apud* LIMA, 2006). Essa terminologia é indicada para qualquer processo de extração ou solubilização seletiva dos constituintes químicos de uma rocha, de um mineral, de um depósito sedimentar, de solo etc., pela ação de um fluido percolante.

Perthita - Intercrescimento paralelo ou subparalelo de plagioclásio (geralmente sódico) e feldspato alcalino, sendo esse último o hospedeiro; perthita.

Plagioclásio - Aluminossilicato natural de sódio e cálcio, do grupo dos feldspatos triclinicos.

Sistemas tixotrópicos - São sistemas cuja viscosidade diminui com o tempo para uma taxa de cisalhamento constante e aumenta, quando esta taxa de cisalhamento diminui por recuperação estrutural do material (reversível).

Solfataria - Terreno em que se desenvolvem vapores sulfurosos ou em que se deposita enxofre.

Transformação sol-gel - Dá-se o nome de gel (viscosidade máxima) à polpa com a rede tridimensional formada e, quando a estrutura tridimensional está desfeita, chama-se o fluido de sol (viscosidade mínima).

Reologia - É a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria.

Rocha Felsítica - Textura de rocha de granulação muito fina. Rocha de cor clara, com ou sem fenocristais (rochas magmáticas), composta de quartzo e feldspato.