



**CETEM**

**Série Rochas e Minerais Industriais**

# **Técnicas Alternativas para a Modificação do Caulim**

**Marisa Bezerra de Mello Monte  
Paulo Renato Perdigão de Paiva  
Flávia Elias Trigueiro**

## **Presidência da República**

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

## **Ministério da Ciência e Tecnologia**

ROBERTO AMARAL

Ministro da Ciência e Tecnologia

WANDERLEY DE SOUZA

Secretário Executivo

MILTON COELHO DA SILVA NETO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM - Centro de Tecnologia Mineral**

GILDO DE ARAÚJO SÁ CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Minerais

AUGUSTO WAGNER PADILHA MARTINS

Coordenador de Planejamento e Gestão Operacional

CARLOS CESAR PEITER

Coordenador de Apoio a Pequenas e Médias Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Inovação Tecnológica

ROBERTO CERRINI VILLAS BÔAS

Coordenador de Desenvolvimento Sustentável

**SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS**

ISSN 1518-9155

# **Técnicas alternativas para a modificação do caulim**

**PAULO RENATO PERDIGÃO DE PAIVA**  
Eng. Metalúrgico, M. Sc.

**FLÁVIA ELIAS TRIGUEIRO**  
Eng. Química, M. Sc.

**MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE**  
Eng. Química, D. Sc.

CETEM / MCT  
2003

# SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS

ADÃO BENVINDO DA LUZ

**Editor**

GILDO DE ARAÚJO SÁ CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

**Subeditor**

## CONSELHO EDITORIAL

Adriano Caranassios, Antônio Rodrigues de Campos, Francisco Wilson Hollanda Vidal, Jurgen Schnellrath, Arthur Pinto Chaves (USP), Carlos Adolpho Magalhães Baltar (UFPE), Gladstone Motta Bustamante (Consultor), Hélio Antunes Carvalho de Azevedo (CBPM), José Carlos da Rocha (INT), Marsis Cabral Júnior (IPT), Pérsio Souza Santos (USP), Renato Ciminelli (Consultor)

---

A Série Rochas e Minerais Industriais publica trabalhos que busquem divulgar tecnologias de aproveitamento e agregação de valor a rochas e minerais industriais

---

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de Figueiredo Neto **COORDENAÇÃO EDITORIAL**

**Dayse Moraes Lima EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Vera Lúcia do E. S. Souza **CAPA**

Monte, Marisa Bezerra de Melo

Técnicas alternativas para a modificação do caulim . Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.

50 p. (Série Rochas e Minerais Industriais, 8)

1. Caulim 2. Minerais Industriais. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

ISBN 85-7227-178-3

ISSN 1518-9155

CDD 553

# Sumário

---

<b>Resumo</b> .....	<b>7</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>9</b>
<b>2. O papel</b> .....	<b>11</b>
2.1 Materiais empregados na confecção do papel .....	12
<b>3. A tinta</b> .....	<b>16</b>
3.1 Componentes básicos de uma tinta .....	16
<b>4. O caulim</b> .....	<b>19</b>
4.1 Emprego na indústria do papel .....	22
<b>5. Caulins modificados por tratamento químico (intercalação)</b> .	<b>24</b>
5.1 Aplicações do método .....	28
5.2 Exemplo de métodos de intercalação .....	28
<b>6. Caulins modificados por tratamento térmico (calcinação) ....</b>	<b>30</b>
<b>7. Matérias-primas alternativas ao caulim</b> .....	<b>31</b>
7.1 Carbonato de cálcio .....	31
7.2 Talco .....	32
7.3 Gesso .....	33
<b>8. Metodologia</b> .....	<b>34</b>
8.1 Preparação dos intercalados de caulim .....	34
8.2 Efeito da temperatura .....	34
8.3 Remoção do ferro .....	34
<b>9. Resultados e discussão</b> .....	<b>35</b>
9.1 Intercalação do caulim com dimetilsulfóxido .....	35
9.2 Efeito do teor de água .....	35
9.3 Efeito da temperatura .....	37
9.4 Modificação das propriedades térmicas .....	38
9.5 Remoção do ferro .....	41
<b>10. Considerações finais</b> .....	<b>43</b>
<b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>47</b>

# Resumo

---

Uma abordagem sobre a indústria de fabricação do papel e tintas, considerando-se o processo e a composição básica (cargas, agentes ligantes, pigmentos) mais empregados foi apresentada neste trabalho. Como também foi feita uma revisão do caulim, envolvendo aspectos como mineralogia, produção, principais usos, bem como as principais propriedades para seu emprego na fabricação do papel (carga e cobertura). E por fim foi realizado um estudo das técnicas alternativas para a modificação do caulim, visando seu emprego na indústria do papel e da tinta. As modificações devem ser capazes de proporcionar o melhoramento de algumas propriedades do caulim, tais como opacidade, alvura, facilidade de impressão à tinta, brilho, entre outras.

**Palavras-chave:** caulim, papel, agentes intercalantes, calcinação

# Abstract

---

An appraisal of the paint industry and paper manufacture concerning the process and the basic composition of the mixtures (pigment, ligants and charge) was presented. Some aspects of kaolin involving mineralogy, production and main applications were also discussed in this work. Finally, alternative techniques for kaolin modification are proposed in this paper in order to improve some physic-chemical properties of kaolin products, such as opacity, whiteness and brightness.

**Keywords:** kaolin, paper, paint, modification

# 1. Introdução

O mercado mundial de caulim tem se mostrado cada vez mais competitivo, considerando-se o investimento crescente no desenvolvimento de novos processos e produtos de maior qualidade. As pesquisas científicas tornaram possível o conhecimento sobre aspectos até então pouco elucidados. Tais estudos contribuíram para o desenvolvimento de novos caulins para cobertura.

Atualmente, os produtos de caulim competem com outros pigmentos atraentes que surgiram no mercado, como o carbonato de cálcio natural (GCC) ou precipitado (PCC). Sabe-se que esses pigmentos proporcionam a produção de um papel de qualidade equivalente ou, até mesmo, superior a dos fabricados com caulim.

Os novos produtos de caulim que surgiram no mercado como resultado do desenvolvimento de processos, em especial os caulins modificados, sugerem que as propriedades do papel e de impressão são os fatores chaves para a competitividade dos caulins no futuro. O desenvolvimento do conhecimento científico tornou possível a compreensão da estrutura de filmes finos depositados em substratos sólidos, resultando com isso no desenvolvimento de novos caulins para coberturas, cujas vantagens vão além de alvura, brilho e opacidade.

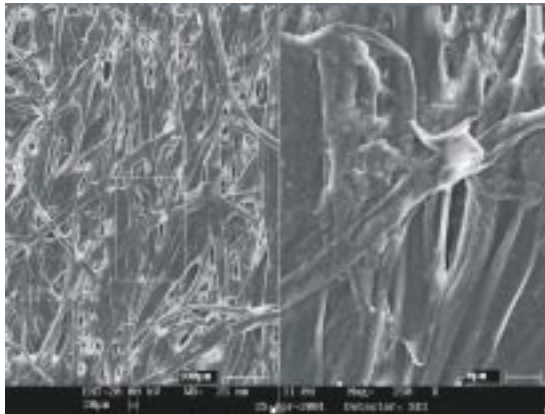
Muitas propriedades do caulim podem ser alteradas e melhoradas por processamentos físico-químicos. Caulins são hidrofílicos e portanto dispersados facilmente em água pelo uso de reagentes químicos, como por exemplo, hexametáfosfato de sódio ou poliacrilatos. No entanto, surfatantes podem ser adsorvidos na superfície do caulim tornando-o hidrofóbico ou organofílico, melhorando a dispersão do meio durante o processamento de plásticos, borrachas e tintas. A expectativa de demanda mundial tende para produtos de caulim especialmente projetados para serem mais interativos com outros componentes de mistura da cobertura de papel, calcinados em substituição ao dióxido de titânio e caulins modificados por coberturas surfatantes que possam dispersar em sistemas hidrofóbicos e organofílicos.



Dentro deste contexto, a intercalação com compostos orgânicos foi escolhida como um método alternativo para promover as modificações, de forma a aumentar seu valor agregado, visando torná-lo cada vez mais competitivo no mercado.

## 2. O papel

O papel consiste de uma folha delgada e uniforme de celulose disposta de um reticulado fino, como mostra a Figura 1. No entanto, a rede de fibrilas de celulose não é suficiente para conferir uma boa qualidade de impressão bem como reprodutibilidade, devido à transparência e às irregularidades inerentes à superfície do papel (rugosidade). Dessa forma, para melhorar essas características, algumas substâncias podem ser adicionadas, tais como agentes ligantes (amido, resinas, ceras, gomas), cargas ou enchimento minerais (argilas ou caulins brancos, livres de impurezas coloridas e abrasivas), pigmentos e anilinas, que dão cor ao papel [SANTOS, 1992].



**Figura1: Microscopia eletrônica de varredura de uma folha de papel ofício branca mostrando o reticulado de celulose. No detalhe, a aproximação da imagem para realçar as partículas de caulim ( misturadas a um agente ligante) empregadas como carga.**

Durante o processo de fabricação do papel, a polpa de celulose é misturada à carga em bateadeiras ou refinadores. Após um período de intenso batimento, mistura-se a cola à polpa para, posteriormente, juntar o corante, que deverá ser distribuído uniformemente por toda a massa. Em seguida, segue-se a etapa de coagulação, na qual o alume é adicionado, conferindo o

revestimento adequado às fibras de celulose.

Na confecção da maioria dos tipos de papel necessita-se da adição de uma carga (responsável pelo preenchimento dos espaços vazios entre as fibras), capaz de conferir uma superfície mais lisa e uniforme, brancura elevada, maior receptividade à tinta e opacidade. Os agentes ligantes (colas) são adicionados ao papel a fim de aumentar a resistência à penetração dos líquidos. No entanto, quando o papel que se deseja fabricar precisa apresentar propriedades absorventes, como o mata-borão, tais substâncias não são adicionadas. A adição da cola pode ser feita durante o processo de polpeamento ou de desfibramento ou, ainda após a folha de papel já ter sido formada. Quando esta etapa é realizada em batedeiras, adiciona-se o agente ligante, por exemplo, uma emulsão de cera, e, posteriormente, o alume ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), propiciando a precipitação da cola. A partir desse tratamento, um filme gelatinoso é formado nas fibras de celulose que, após a desidratação, gera uma superfície caracteristicamente endurecida. Já quando o apresto ocorre em máquinas, este é realizado sobre o papel seco ou sobre superfícies, que podem ou não apresentar agentes ligantes previamente adicionados nas batedeiras. Esta etapa pode ser realizada na própria máquina de fabricação do papel ou, separadamente, em uma prensa especial para a adição dos ligantes, usando-se secagem a ar. O papel passa por um recipiente que contém o material adesivo e, em seguida, é prensado entre rolos cilíndricos, cuja função é remover o excesso do material. Por fim, é seco ao passar pelos rolos de secagem. Entre os principais agentes ligantes empregados, a cola de origem animal, os amidos modificados e as colas laváveis podem ser citadas [SHREVE, BRINK Jr., 1997].

## 2.1. Materiais empregados na confecção do papel

Diferentes tipos de pigmentos minerais têm sido utilizados na manufatura do papel. A principal vantagem de se adicionar tais pigmentos está relacionada às modificações que conferem às propriedades do papel, as quais não são atingíveis com a simples adição de fibrilas de celulose. Tais propriedades incluem a alvura, opacidade, brilho e facilidade de impressão.

Uma outra grande vantagem proporcionada pelo uso de pigmentos é a diminuição do custo inerente à produção do papel. Sabe-se que, devido à transparência das fibras de celulose, para se obter um papel com maior opacidade possível, uma grande quantidade desse material deve ser utilizada, o que torna o papel manufaturado nesses termos pesados e caro. Com a adição de pigmentos, uma menor quantidade de fibrilas de celulose é empregada para se obter a mesma opacidade (ou até mesmo superior), diminuindo o custo e o peso do papel [IONIDES, 2000].

As principais propriedades que os pigmentos devem ter para seu uso na indústria do papel são a baixa abrasividade (para minimizar os danos causados às máquinas de fazer papel), alvura elevada, alto poder opacificante (medido a partir do coeficiente de espalhamento de luz) e, ainda, uma distribuição de tamanho de partículas adequada. Para aplicação como cobertura, boas propriedades reológicas devem ser seriamente consideradas.

Os minerais mais empregados como pigmentos na indústria do papel são o talco, o gesso, o carbonato de cálcio, o dióxido de titânio e o caulim. Dentre todos, o dióxido de titânio é o material capaz de fornecer as melhores propriedades de alvura e opacidade. Porém, seu uso é limitado devido ao alto custo. O mineral mais utilizado ainda é o caulim, porém atualmente esse mercado vem decrescendo em vista da sua substituição por outros materiais alternativos, como o carbonato de cálcio natural (ground calcium carbonate - GCC) e precipitado (precipitated calcium carbonate - PCC). Em vista da concorrência estabelecida no mercado de pigmentos para papel, novos produtos à base de caulim modificado têm sido pesquisados, de forma a melhorar as propriedades do caulim, principalmente a opacidade.

O sonho de todo produtor de papel é oferecer um papel de boa imprimibilidade e performance em qualquer impressora, utilizando tintas variadas e que não gere transtorno aos processos de impressão e conversão. Por isso, é importante entender um pouco das duas principais propriedades do papel: printabilidade e desempenho na impressão e conversão, que por sua vez, se subdividem em: aparência, composição da estrutura superficial [www.unigrafica.org.br].

### a) Aparência

- Alvura: é a aparência azulada do papel. Realça cores frias (azul, verde e suas derivadas) e distorce as quentes (amarelo, vermelho, laranja e suas derivadas);

- Brancura: o papel é branco quando reflete com perfeição todas as cores, ou seja, quando não ocorre invasão de cor;

- Tonalidade: a tonalidade de um papel é a cor resultante dos corantes ou pigmentos adicionais ao papel.

- Brilho: é a capacidade da superfície do papel de refletir a luz como um espelho. O brilho do papel é resultante da lisura superficial. Quanto mais liso o papel, maior o brilho, maior a intensidade de cor na impressão;

- Opacidade: a opacidade limita a quantidade de luz que atravessa o papel, o papel deve ter a maior opacidade possível para evitar problemas com legibilidade de textos e alteração das cores nas imagens coincidentes de frente e verso da folha.

### b) Composição

- Composição do revestimento: os fabricantes de papel formulam o revestimento de acordo com o processo de impressão que vai ser utilizado. Normalmente os revestimentos são compostos por carga minerais, além de outras matérias-primas como alvejante ópticos e corantes.

- Conteúdo da umidade: as variações da umidade podem causar alguns problemas de impressão. Conforme o papel absorve água há uma expansão maior na largura que no comprimento. Alta umidade causa encanoamento excessivo, dublagem, perda de registro, distorção do papel, secagem lenta das tintas, baixa resistência superficial e tendência ao blister, enquanto que umidade baixa pode gerar eletricidade estática, que gruda as páginas, e alimentação irregular.

- pH superficial: é a medida de acidez ou alcalinidade da superfície do papel. Esta característica tem pouca interferência nos papeis que serão impressos por litografia, flexografia ou

rotogravura. Já na impressão offset, papéis com pH abaixo de 7 (neutro), podem apresentar retardamento da secagem das tintas de impressão, enquanto pH acima de 7 podem acelerar a secagem.

- Resistência à água ou colagem: existem duas maneiras de conferir resistência à água a um papel: colagem interna e colagem superficial. A colagem interna retarda a penetração de água ou outros fluídos, sem impermeabilizar, dando resistência a úmido, ou aumentando a resistência à penetração de óleos e tintas de impressão. A colagem superficial é um amido aplicado na superfície do papel, obtendo selagem das fibras, garantindo melhor ancoragem das tintas de impressão, aumentando a rigidez, minimizando a arrancamento superficial, aumentando a resistência ao estouro, resistência mecânica e quebra no vinco.

## 3. A tinta

“Tinta é uma composição líquida pigmentada que se converte em película sólida quando aplicada”. A tinta consiste em uma mistura de substâncias opacas ou semi-opacas com líquidos adequados, para ser aplicada à superfície e que, após completada sua secagem total, forma uma camada – película ou filme – aderente, protetora e decorativa. A maioria das tintas pode ser classificada de acordo com o veículo (resina) que é usado em sua produção.

### 3.1 Componentes básicos de uma tinta

Os componentes básicos de uma tinta são: veículos, pigmentos, solventes e aditivos [[www.arquiteturaufes.hpg.ig.com.br/pintura/composicao.html](http://www.arquiteturaufes.hpg.ig.com.br/pintura/composicao.html)].

1) Veículos: sob a denominação de veículo encontramos agrupados: resinas, emulsões, e óleos secativos. Os veículos são responsáveis pela conversão do estado líquido da tinta ao estado sólido, formando o filme ou película de tinta seca.

2) Pigmentos: são partículas sólidas, totalmente insolúveis no veículo no qual permanecem em suspensão. Existem dois tipos de pigmentos: os ativos ou opacos ou simplesmente pigmentos, e os inertes ou cargas. Somente os pigmentos ativos conferem cor, tingimento e poder de cobertura ou opacidade à tinta. Podem ser orgânicos ou inorgânicos, de origem natural, sintética ou metálica. Os pigmentos inertes não concorrem para conferir cor, poder de cobertura e poder de tingimento a uma tinta. Porém, são usados para conferir propriedades tais como: maior consistência, melhor lixabilidade, diminuição do brilho, poder selante, etc. A tabela I mostra a classificação e exemplos dos diversos tipos de pigmentos.

**Tabela 1: Classificação e exemplos dos diversos tipos de pigmentos.**

<b>Tipo</b>	<b>Origem</b>	<b>Ativos ou Opacos</b>	<b>Inertes ou Cargas</b>
	Naturais	Terra de Siena Ocre	Talco Mica Barita Caulim Carbonato de Cálcio
Inorgânicos	Sintéticos	Óxido de Zinco Óxido de Titâneo Litopônio Azul da Prússia Verde de Cromo Amarelo de Zinco Negro de Fumo	Barita precipitada Cálcio precipitado
	Metálicos	Pó de Zinco Alumínio e Bronze	
Orgânicos	Sintéticos	Bordeaux Vermelhos, Laranjas e Amarelos Permanentes Vermelho Toluidina Amarelo Hansa Azul e Verde Ftalocianina	

3) Solventes: são líquidos orgânicos voláteis, cujas principais funções são: facilitar a formulação, conferir viscosidade adequada para aplicação da tinta, contribuir para o seu nivelamento e secagem, e eventualmente, para remover tintas velhas. Os mais comuns são: aguarrás (hidrocarboneto alifático), varsol, toluol (hidrocarboneto aromático), thinner, água e derivados de petróleo como benzina, gasolina, querosene e outros menos indicados.

4) Aditivos: compreendem uma variada gama de substâncias que atuam como importantes auxiliares, quer facilitando a formulação da tinta, quer melhorando as propriedades gerais. Dentre eles podemos destacar: os anti-espumantes, anti-peles, secantes, anti-sedimentantes e plastificantes.

A quantidade e qualidade de cargas que se adiciona à tinta pode interferir em suas propriedades (opacidade, brilho, alvura) e inclusive modificando a qualidade de cores do produto. Mas se por um lado a carga interfere na fidelidade de reprodução de cores da



tinta, por outro favorece sua espessura, aumentando sua resistência mecânica

O dióxido de titânio é um dos ingredientes das tintas que melhora a qualidade da pintura, garantindo alto poder de cobertura, alvura, durabilidade, brilho e opacidade. É possível se obter graus de dióxido de titânio com um componente tecnológico maior, a partir da troca de graus multipropósito por graus universais, que são pigmentos com um tamanho de partícula menor e uma distribuição de tamanho mais estreita. Com baixos níveis de tratamento superficial, os graus universais contribuem para a obtenção de um dióxido de titânio comercial com maior poder de cobertura, brilho e resistência a intempérie [[www.mundocor.com.br](http://www.mundocor.com.br)].

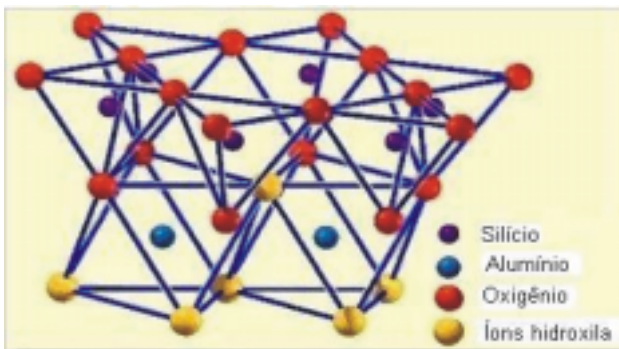
O caulim, que é altamente utilizado na indústria de papel brasileira, está sendo utilizado como uma opção mais barata para fabricação de tintas para substituir o dióxido de titânio, que custa US\$ 2,5 mil a tonelada, enquanto o caulim tem custo de no máximo US\$ 200, e pode ser utilizado na fabricação de tintas sem causar perda de qualidade [[www.signuseditora.com.br/Qi-76/QIcurtas.html](http://www.signuseditora.com.br/Qi-76/QIcurtas.html)].

## 4. O caulim

O termo caulim, originado da palavra chinesa “Kauling” (colina alta), é empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, principalmente, os minerais caulinita e haloisita. Foi descoberto na região montanhosa de Jauchau Fu (Província Jiangxi), na China e era conhecido como “china clay” [GRIM, 1968; MURRAY, 1988]

Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o que corresponde à cerca de 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  e outros elementos em menor quantidade como ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio [GIESE Jr., 1988].

O caulim pertence ao grupo 1:1 das argilas minerais, sendo seu subgrupo composto pelos minerais caulinita, diquita, nacrita e haloisita. A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada essencialmente por uma camada de sílica tetraédrica (quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício) ligada a uma camada de alumina octaédrica (oito átomos de oxigênio ligados a um átomo de alumínio), como mostra a Figura 2.



**Figura 2: Estrutura cristalina da caulinita [PICKERING Jr., MURRAY, 1994].**

Normalmente o caulim ocorre associado a diversas impurezas, sendo necessário processos de beneficiamento eficientes para adequá-lo ao uso industrial. Existem basicamente dois processos de beneficiamento de caulim: a seco e a úmido. O processo de beneficiamento a seco, apesar de ser bem mais simples, é dificilmente utilizado, por apresentar um produto de qualidade bem inferior ao obtido a úmido.

Industrialmente, o caulim passa por várias etapas de beneficiamento para eliminar as impurezas mineralógicas e elevar o seu índice de alvura. As principais etapas de beneficiamento são: dispersão, classificação granulométrica, separação magnética, alveijamento químico, filtragem e secagem [Bertolino, 2000].

As reservas mundiais de caulim em torno de 14,2 bilhões de toneladas, concentradas nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China, somando mais de 96,0% do total (Tabela II). No Brasil, somente os estados do Amazonas, Pará e Amapá detêm cerca de 93,0% das reservas oficiais [SILVA, 2001].

O Brasil produziu 1.735.000 t de caulim beneficiado e ocupa a 3ª posição na oferta mundial, destacando-se os estados do Amapá e do Pará, com 43,6% e 40,3%, respectivamente do total nacional, além de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e outros com menor produção, que completam o quadro da oferta nacional de caulim beneficiado [SILVA 2001].

A Tabela 3 mostra as principais estatísticas do Brasil quanto a produção, importação, exportação, consumo aparente e preço nos anos de 1999 e 2000 [SILVA, 2001].

Os principais usos industriais do caulim são: papel, tintas, cerâmica, refratários, louças, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos e pesticida [LUZ, 1998].

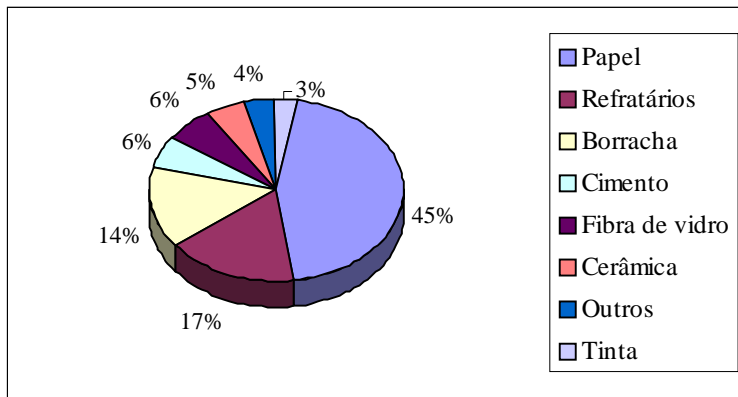
A indústria de papel é o principal consumidor de caulim, com cerca de 45%, sendo 32% para revestimento ("coating") e 13,0% para carga ("filler"), vindo logo a seguir a indústria de refratários com 17% [LUZ, 1998; SILVA 2001]. Como mostra a Figura 3.

**Tabela 2: Reserva e Produção Mundial**

Discriminação	Reserva (10 <sup>3</sup> t)		Produção (10 <sup>3</sup> t)		
	Países	2000	%	1999	2000
Brasil	4.000.000	28,2	1.517	1.735	7,9
Estados Unidos	8.300.000	58,4	9.160	8.870	40,3
Reino Unido	260.000	1,8	2.500	2.500	11,4
Ucrânia	980.000	6,9	1.000	1.000	4,5
China	180.000	1,3	950	950	4,3
Outros Países	480.000	3,4	6.973	6.945	31,6
TOTAL	14.2000.000	100,0	22.100	22.000	100,0

**Tabela 3: Principais Estatísticas do Brasil**

Discriminação			1999	2000
Produção	Bruta (minério)	(t)	3.598.326	4.100.000
	Beneficiada	(t)	1.516.700	1.734.787
	Bens Primários	(t)	3.746	5.382
Importação		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	1.409	2.133
	Manufaturados	(t)	3.593	5.608
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	4.640	4.534
Exportação	Bens Primários	(t)	1.156593	1.390.636
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	123.118	151.477
	Manufaturados	(t)	2.263	2.086
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	4.129	3.950
Consumo Aparente	Beneficiado	(t)	365.183	349.533
Preço Médio Internacional	Beneficiado	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	104	107
Preço Médio Nacional	Beneficiado	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	110	115



**Figura 3: Consumo mundial de caulim dividido por uso final (excluídos a China e Ex-União Soviética).**

## 4.1 Emprego na indústria do papel

Quando utilizado como carga, o caulim deve preencher os espaços vazios entre as fibras de celulose, conferindo propriedades ao papel, como [SANTOS, 1992; PICKERING Jr., MURRAY, 19994]:

1) opacidade: uma vez que a celulose em folha é transparente;

2) alvura: pois as fibras de celulose são geralmente amareladas;

3) capacidade de cobertura quando utilizado como pigmento, e pode substituir as fibras da celulose quando aplicado na forma de carga;

4) facilidade de impressão: uma vez que as cargas preenchem os espaços vazios entre as fibras formando capilares que absorvem a tinta de impressão;

5) maciez e flexibilidade;

6) maior massa específica superficial: pois significa maior economia de celulose;

7) quimicamente inerte numa faixa de considerável de pH;

A granulometria das partículas de caulim para emprego como carga para papel, devem ser superior a 2mm. Diferentes tipos de papéis utilizam valores diversos de carga, por exemplo, os papéis para imprimir e escrever (até 30% de carga em seu peso) e o papel de imprensa (cerca de 8% de carga em seu peso). Caulins empregados para carga de papelão e embrulho podem apresentar cores creme ou cinza-claro, mas para a produção de papéis branco devem de ser o mais claros possíveis [SANTOS, 1992; GOMES et al., 1996].

As partículas finas de caulim podem ser empregadas para coberturas de papel, a granulometria do caulim deve constar de 20% ou mais (%p/p) de partículas de diâmetro variando entre 10mm e 0,2mm, sendo que 50% do total de partículas deve possuir diâmetro equivalente abaixo de 0,7mm. As propriedades fundamentais que o caulim deve de ter para proporcionar uma boa cobertura são a cor (branca), alvura (maior que 84,5%) e uma baixa viscosidade, uma vez que ele é usualmente utilizado em forma de suspensões aquosas ou poliméricas [SANTOS, 1992].

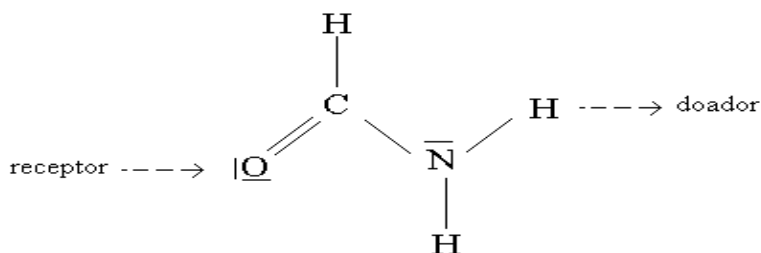
Outro fator que pode influenciar a qualidade da cobertura do papel é o grau de cristalinidade do caulim. Os tipos de caulim mais adequados para a cobertura de papel são os que possuem em sua constituição a caulinita com alto grau de cristalinidade (baixo grau de defeitos) [MURRAY et al., 1958; 1960].

## 5. Caulins modificados por tratamento químico (intercalação)

A modificação química das características de superfície do caulim tem recebido muita atenção, usualmente envolvendo a adição de coberturas inorgânicas ou surfactantes. Um método alternativo de modificação que se mostra bastante promissor é a intercalação do caulim com compostos orgânicos buscando aumentar as propriedades de alvura, brilho e opacidade.

Intercalação é o processo no qual as moléculas orgânicas penetram nos espaços existentes entre as placas de caulinita, provocando um afastamento ou uma separação. Os compostos passíveis de formarem complexos intermelares são os seguintes [WEISS et al., 1966; LAGALY, 1984]:

1) compostos que formem fortes ligações de hidrogênio com as camadas de silicato, tais como: uréia, tiouréia, formamida, acetamida, cloroacetamida, hidrazina, hidroxilamina, entre outros. Essas moléculas devem possuir sítios doadores receptores para ligações com hidrogênio, como por exemplo, a formamida:



2) compostos capazes de formar fortes ligações do tipo dipolo com as camadas de silicato da caulinita, como por exemplo, dimetilsulfóxido (DMSO):



3) sais alcalinos ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) de ácidos carboxílicos com cadeia carbônica curta, em particular, ácido acético e propiônico.

Alguns compostos não intercalam diretamente com a caulinita, porém podem ser introduzidos empregando-se o processo de deslocamento [WEISS, 1966]. Nesse caso, a caulinita é primeiramente intercalada com um agente intercalante, como o acetato de potássio ou dimetilsulfóxido, que é posteriormente deslocado por outros compostos orgânicos, como por exemplo, nitrobenzeno, acetonitrila, glicol e aminas com cadeia carbônica longa.

O grau de afastamento das camadas lamelares da caulinita depende exclusivamente do tipo de agente intercalante empregado. Sabe-se, por exemplo, que o espaçamento do plano basal 001 ( $d(001)$ ) de uma caulinita pura expande de 7,14 Å para 10,4 Å após a intercalação com hidrazina. Já no caso do dimetilsulfóxido, a intercalação gera uma expansão do espaçamento para 11,2 Å. A Tabela 4 apresenta o espaçamento basal  $d(001)$  da caulinita intercalada com diferentes compostos orgânicos.

Os fatores que afetam o grau de intercalação de uma caulinita são os seguintes: tamanho de partículas (segundo WEISS et al. 1970, a velocidade máxima de intercalação é atingida para partículas com tamanho variando de 3,8-5,0 mm); tempo de reação (segundo WEISS et al., 1981, o grau de intercalação aumenta com o tempo de reação após um período mais ou menos longo de indução); índice de cristalinidade da caulinita [WEISS, 1970] (segundo LAGALY, 1984, o avanço da reação de fora para dentro



**Tabela 4: Espaçamento do plano basal 001 da caulinita [LAGALY, 1984].**

Compostos Intercalantes	Condições Experimentais		Espaçamento d(001) (Å)
	Tempo de reação (dias)	Temperatura (°C)	
Hidrazina hidratada	1	60	10,4
Uréia <sup>(*)</sup>	8	60-110	10,7
Formamida	4	60	10,1
N-metilformamida	2	60	10,8
Acetamida	30	100	10,9
Dimetilsulfóxido	1,25	50	11,2
Imidazol <sup>(*)</sup>	3	60	11,4
Acetato de amônio <sup>(*)</sup>	20	20	14,1
Acetato de potássio <sup>(*)</sup>	1	65	14,0
N,N-dimetilformamida <sup>(**)</sup>	8	50	12,0
N,N-dimetiluréia <sup>(**)</sup>	8	50	10,9; 12,2
Piridina <sup>(**)</sup>	20	50	12,0

(\*) solução aquosa concentrada; (\*\*) proveniente da caulinita intercalada com acetato de amônio.

das partículas da caulinita é bloqueado por defeitos estruturais, o que sugere que a intercalação é favorecida quando mais perfeito for o cristal de caulinita). Todo esses fatores podem ser controlados de forma a se obter um maior grau de intercalação dentro de um curto período de tempo.

O grau de intercalação pode ser quantitativamente medido através da técnica de difração de raios X (DRX), considerando que:

$$\% \text{ intercalação} = \left\{ \frac{I(001)_{\text{complexo}}}{I(001)_{\text{complexo}} + I(001)_{\text{caulinita}}} \right\} \times 100$$

Onde:  $I(001)_{\text{complexo}}$  e  $I(001)_{\text{caulinita}}$  são as intensidades dos picos relacionados ao plano basal 001 da caulinita intercalada e não intercalada, respectivamente

Atualmente, sabe-se que a presença de água juntamente com o agente interligante no meio reacional tem um papel fundamental no processo de intercalação. Particularmente, a reação somente ocorre na presença de água, porém parece existir uma

relação água/agente intercalante ideal que maximize o processo [FROST, 1998]. Segundo Maxwell & Malla [1997], não há intercalação quando o caulim é misturado com acetato de potássio na ausência de água ou quando a mistura acetato-caulim é estocada em dessecador, independentemente da quantidade de acetato de potássio empregada. Analogamente. A presença de água em uma relação acima de 60% em peso (peso água/peso acetato de potássio) também impossibilita a ocorrência do processo de intercalação. Cerca de 90% de intercalação é atingida quando o teor de água presente varia entre 25 a 40% (peso de água/peso de acetato de potássio) e o teor do sal é cerca de 25% (peso acetato de potássio/peso de caulim) em relação ao caulim a ser intercalado.

Diversos autores têm estudado o papel da água na intercalação da caulinita com diferentes compostos químicos. Em um trabalho publicado por Smith et al. [1966], o mecanismo da intercalação da caulinita com acetato de potássio é apresentado, considerando-se a presença de água no meio reacional. Segundo os autores, quando em solução, os íons acetato estão ligados a moléculas de água principalmente através dos pares de elétrons isolados de seus grupos carbonila. No sistema caulinita-acetato-água, os grupos hidroxila presentes nas extremidades e no interior das superfícies octaédricas da caulinita são os sítios potenciais para a formação de ligações com o hidrogênio. À medida que a quantidade de água do sistema caulinita-acetato-água diminui, os íons acetato aproximam-se das extremidades da caulinita, o que é favorecido pela diminuição do impedimento estérico anteriormente proporcionado pela presença da grande quantidade de moléculas de água da esfera de hidratação. A partir dessa aproximação, o oxigênio do grupo carbonila consegue interagir com o grupo hidroxila da caulinita, iniciando o processo de intercalação. É importante notar que as pontes de hidrogênio formadas com esta interação são mais fortes do que as que anteriormente existiam entre os grupos Si-O e Al-OH da caulinita. Nesta fase, a quantidade de água presente deve ser suficiente, de modo a impedir a cristalização do sal. No entanto, quantidades muito elevadas de água no meio reacional tendem a reverter o processo de intercalação, o que se verifica pela difusão do sal para fora da região interlamelar, restaurando as antigas pontes de hidrogênio entre os grupos Si-O e Al-OH.

## 5.1 Aplicações do método

A intercalação de caulim é empregada para promover a delaminação e para melhorar propriedades como alvura, opacidade e amarelidez do caulim. Além disso, a intercalação possibilita um maior acesso dos agentes lixiviantes às impurezas de ferro presentes no caulim [MALDEN, 1972].

Na patente U.S. Pat. Nº 5,672.555, MAXWELL & MALLA [1997] propuseram um método de delaminação que consiste na intercalação do caulim com acetato de potássio em meio aquoso, sem o uso de moagem mecânica. Segundo os inventores, o produto de caulim obtido por esse processo apresenta as propriedades de carga e coberturas aumentadas quando comparadas com as do caulim natural não-delaminado. VELHO & GOMES [1991] utilizaram a hidrazina para a intercalação de caulins portugueses. Nesse caso, além da delaminação, o tratamento proporcionou o aumento da alvura e diminuição da amarelidez. O aumento da alvura mediante a intercalação com hidrazina deve-se ao fato da substância também funcionar como um agente redutor de ferro presente no caulim. Comparando este método de intercalação com o processo clássico de delaminação, os autores verificaram que o primeiro é o mais vantajoso, produzindo um caulim com propriedades de alvura, amarelidez e tamanho das partículas melhoradas.

## 5.2 Exemplos de métodos de intercalação

1) Intercalação caulinita/dimetilsulfóxido: segundo GARDOLINSKI [2001], o composto de intercalação caulinita/dimetilsulfóxido pode ser obtido de acordo com a metodologia ligeiramente modificada em relação ao procedimento padrão encontrado na literatura [OLEJNIK, 1968]. Uma mistura de 9g de caulinita, 60mL de dimetilsulfóxido PA e 5,5mL de água destilada foram inicialmente colocadas em contato em um frasco fechado e depois este frasco foi colocado em um banho de ultra-som aquecido a 60°C por 1h. Após este período a mistura foi deixada reagir no mesmo frasco em estufa a 60-70°C por um de 20 dias. A mistura assim obtida foi centrifugada para separar as fases, a fase da caulinita foi seca em mufla a 35-40°C por 5 dias.

2) Intercalação caulinita/acetato de potássio: segundo GARDOLINSKI [2001], o composto de intercalação caulinita/acetato de potássio pode ser obtido de acordo com a metodologia ligeiramente modificada em relação ao procedimento padrão encontrado na literatura [CRUZ et al., 1999; FROST et al., 1999]. Uma mistura de 8g de caulinita e 3,4g de acetato de potássio PA foi moída manualmente por 15min em gral de porcelana e posteriormente por 2h em moinho de bola automático. A mistura, parcialmente úmida devido a higroscopicidade do acetato, foi deixada em estufa a 100°C até secagem completa e então foi adicionado 1,1mL de água destilada e moído manualmente por mais 15min e por deixar secar em estufa.

3) Intercalação caulinita/ acetato de potássio sob pressão: segundo FROST et al. [1999], o composto de intercalação caulinita/acetato de potássio pode ser obtido sob pressão utilizando uma autoclave. Para realizar a intercalação foi utilizado 200mg de caulinita, 16g de acetato de potássio e 20cm<sup>3</sup> de água. A temperatura de intercalação foi de 220°C, a pressão em torno de 80bar durante 8h. Depois de esfriar a solução era separada por centrifugação.

## 6. Caulins modificados por tratamento térmico (Calcinção)

Os caulins modificados por tratamento térmico (calcinção) é um processo utilizado na produção de caulins especiais. São dois os tipos de caulim produzidos, dependendo da temperatura de calcinação [MURRAY, 1986]: caulim parcialmente calcinado e caulim de calcinação completa.

O caulim parcialmente calcinado é obtido após um tratamento térmico entre 650 e 700°C para retirada da hidroxila. A alta viscosidade do produto gerado limita a utilização em 30% do total da tinta de revestimento. A adição do caulim parcialmente calcinado provoca um aumento da opacidade, reduz a queda de alvura e da opacidade ocorridas durante a calandragem e melhora a absorção de tinta e a impressão.

O caulim de calcinação completa é obtido quando o tratamento térmico ocorre entre 1000 e 1050°C. Nesta temperatura, a caulinita muda de fase passando para uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina. Sendo que esse produto resultante é caracterizado pela elevação na viscosidade e na abrasividade, limitando assim sua aplicação. O caulim de calcinação completa é usado como extensor para o  $\text{TiO}_2$  na cobertura de papel e como carga na formulação de tintas e plásticos.

## 7. Matérias-primas alternativas ao caulim

### 7.1 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio utilizado pela indústria de papel apresenta duas origens: o natural, moído a partir do carbonato de cálcio natural (GCC - Ground Calcium Carbonate) e o precipitado (PCC - Precipitate Calcium Carbonate) [KENDAL,1995].

A produção mundial de carbonato de cálcio é estimada em torno de 20 a 30 milhões de toneladas por ano e é consumida principalmente na fabricação de papel, tintas, plásticos e em indústrias de borracha e adesivos.

A indústria de papel é a fonte de consumo de GCC em torno de 10 milhões de toneladas por ano, quando somamos a esse consumo o PCC está proporção aumenta para 13 milhões de toneladas por ano.

Houve um crescimento considerável em demanda para GCC na indústria de papel nos últimos 20-30 anos. Atualmente 37% da produção mundial de GCC é destinada a produção de papel, na Europa este valor chega a 70% da produção.

Os principais fatores técnicos e econômicos que vêm contribuindo para a substituição do caulim pelo carbonato de cálcio, são os seguintes [ANDRADE et al., 1994]:

- 1) mudança dos processos de produção de papel da rota ácida para a alcalina;
- 2) alto valor de alvura;
- 3) boa opacidade;
- 4) tipo de papel final desejado;
- 5) fácil dispersão;
- 6) baixa viscosidade e alto cisalhamento

Por muito tempo, a utilização do carbonato de cálcio na produção do papel ficou limitada pela sua instabilidade em meio ácido. A mudança do processo de fabricação do papel, de ácido para alcalino, diminuiu o custo e permitiu a sua utilização tanto como carga quanto cobertura, no processo de fabricação do papel.

## 7.2 Talco

A maior parte da produção anual (em torno de 178 milhões de toneladas por ano) de talco é empregada nas indústrias de cerâmica, inseticidas, tintas, borrachas, papel, têxtil, cosméticos, isolantes térmicos, moldes de fundições, polidores de cereais, polidores de calçados, etc. Muitas dessas indústrias requerem um produto finamente moído que, às vezes, podem incluir o refugo do corte dos blocos de talco ou de blocos de esteatito. De modo geral, é muito importante a granulometria, o grau de pureza e a cor do produto. As especificações das propriedades físico-químicas necessárias variam com a destinação industrial do talco.

A indústria de papel consome grande quantidade de talco (cerca de 2,7 milhões de toneladas por ano), utilizado como carga ("filler") quando incorporados à massa e como pigmento alvejante. Deve ser livre de impurezas, apresentando coloração ou alvura aceitável, ter alto índice de refração para uma boa opacidade, e ser quimicamente inerte evitando reações com outros materiais usados na fabricação ou uso do papel [SIMS, 1997].

As principais propriedades que definem o uso do talco na fabricação de papel são:

- 1) composição e propriedades químicas do mineral;
- 2) geometria das partículas do mineral;
- 3) densidade do mineral;
- 4) caráter abrasivo do mineral;
- 5) alvura do mineral;
- 6) reologia de dispersões do mineral.

Além da melhoria da qualidade do papel, o uso de minerais

na fabricação traz benefícios significativos. O maior teor de mineral no papel implica na diminuição da quantidade de fibras celulósicas necessárias com diminuição do corte de árvores, e economia de energia na secagem do papel.

## 7.3 Gesso

O gesso é um aglomerante inorgânico que pode ser utilizado nas indústrias de tinta, papel, plástico, colas não transparentes, massas vedantes e inseticidas, como carga e/ou pigmento.

A matéria-prima para a produção de gesso é a gipsita e o processo de fabricação do gesso é realizado por calcinação, com material granulado ou moído, o que pode acontecer em panelas, caldeiras contínuas e fornos rotatórios onde 3/4 da água de cristalização são removidas. As principais propriedades do gesso são:

- 1) resistência à compressão;
- 2) resistência a tração;
- 3) baixa condutibilidade térmica;
- 4) boa opacidade.

Atualmente, existe uma fábrica de papel, na Espanha, que utiliza o gesso como carga e cobertura [VELHO et al., 1992].



## 8. Metodologia

Foram utilizadas dois tipos de caulins, denominados de “*Caulim A*” e “*Caulim B*”, para os estudos de modificação química (intercalação).

### 8.1. Preparação dos intercalados de caulim

Cerca de 2 g de caulim foi misturado a 80 mL de soluções de variadas concentrações de dimetilsulfóxido P.A (DMSO). em água, à temperatura ambiente e sob agitação. Após 52 horas de contato, aproximadamente, a reação foi encerrada e a mistura foi centrifugada. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o caulim intercalado foi retirado do interior dos tubos de centrífuga com o auxílio de uma espátula.

### 8.2. Efeito da temperatura

Para o estudo do efeito da temperatura, os métodos de intercalação foram repetidos variando-se a temperatura reacional (20, 40, 60, 70, 90 e 95°C). Em todos os sistemas, uma mesma relação H<sub>2</sub>O/DMSO (11,5%) foi empregada.

### 8.3. Remoção de ferro

Para os estudos de remoção de ferro, cerca de 2 g de caulim foram misturados a 100 mL de uma solução 0,1 M de acetilacetona diluída em solução de DMSO (H<sub>2</sub>O/DMSO = 11,5%), à temperatura de 90°C e sob agitação de 80 rpm, por um período de 4 horas. Após a reação, a mistura foi filtrada a vácuo, sendo posteriormente lavada com cerca de 100 mL de dimetilsulfóxido para remover o complexo ferro-acetilacetona. Para que o caulim restabelecesse a sua forma original, o filtrado foi lavado com cerca de 200 mL de água quente. Após a secagem, determinou-se a alvura do caulim tratado, comparando-se com a do original. O mesmo procedimento foi realizado variando o pH reacional do sistema coma adição ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 9. Resultados e discussão

### 9.1. Intercalação do caulim com dimetilsulfóxido

A amostra inicialmente escolhida para o estudo do efeito dos fatores que influenciam a intercalação do caulim foi o “*Caulim B*”. Optou-se por utilizar o composto orgânico dimetilsulfóxido como agente intercalante devido a sua notória eficácia nesse tipo de reação [WEISS, THIELEPAPE, 1967; HORTON, 1970; OLEJNIK *et al.*, 1970, LAGALY, 1984].

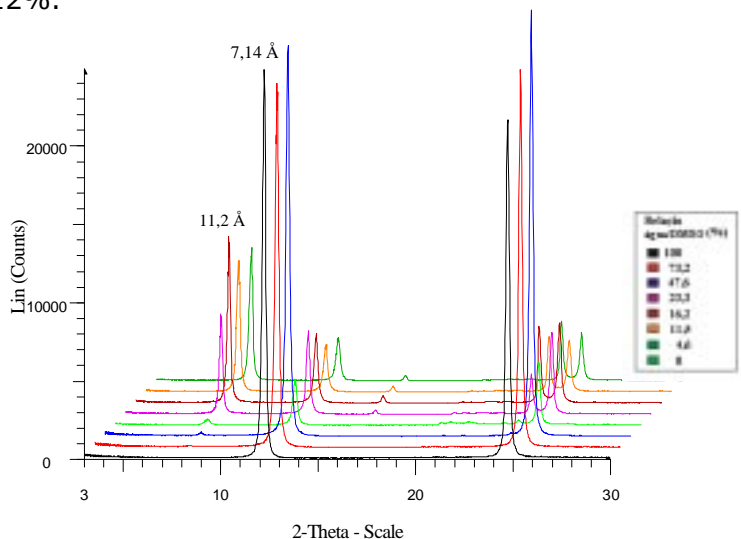
Nesse tópico, são considerados o papel da água na reação de intercalação e o efeito da temperatura.

### 9.2. Efeito do teor de água

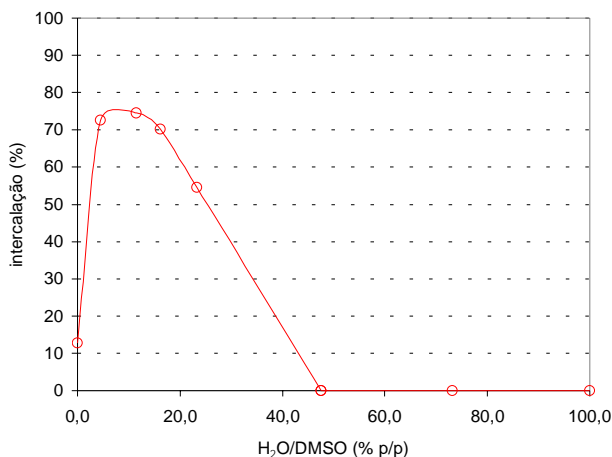
O papel da água no grau de intercalação do “*Caulim B*” com dimetilsulfóxido (DMSO) foi estudado realizando-se testes, à temperatura ambiente, sob agitação. As análises por DRX (Figura 4) indicaram uma expansão do espaçamento do plano basal d(001) de 7,14 Å para 11,2 Å, o que está de acordo com o esperado para caulinitas intercaladas com DMSO (OLEJNIK *et al.*, 1968). No entanto, mesmo após um tempo de reação de cerca de 52 horas, o espaçamento do plano basal d(001) de 7,14 Å, característico da caulinita pura, ainda é observado, indicando que a intercalação não foi completa.

A Figura 5 mostra o efeito da relação água/DMSO na intercalação do “*Caulim B*”. A percentagem de intercalação foi calculada a partir da razão entre as intensidades dos picos relativos ao espaçamento do plano basal d(001) da caulinita intercalada e não intercalada. Nota-se que a intercalação parece estar associada à relação entre a quantidade de água e DMSO presente no sistema reacional. A intercalação é máxima quando a solução intercalante contém cerca de 10-15% (% p/p) de água em relação ao DMSO, caindo vertiginosamente para teores acima destes. Nenhuma

intercalação ocorre quando o teor de água no sistema é maior do que 50%, aproximadamente. No sistema em que não houve a adição de água, a intercalação é baixa, atingindo valores próximos de 12%.



**Figura 4: Difratoogramas da amostra de "Caulim B" intercalada com DMSO sob diferentes razões H<sub>2</sub>O/DMSO.**



**Figura 5- Efeito da relação H<sub>2</sub>O/DMSO na intercalação do "Caulim B" (condições experimentais: tempo de contato = 52 horas; temperatura ambiente).**

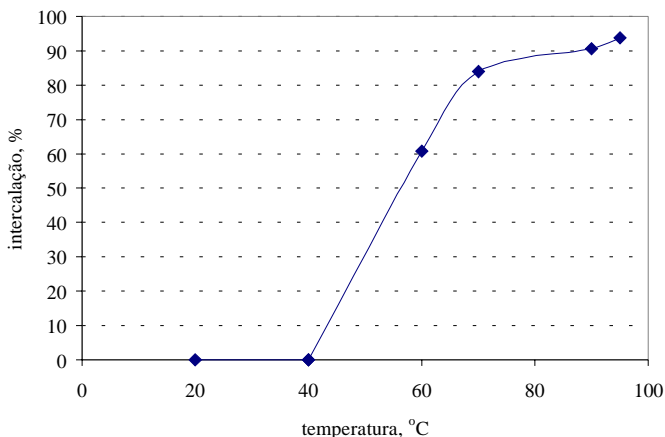
Esse efeito catalisador da água na velocidade de intercalação da caulinita com DMSO já foi anteriormente citado (OLEJNIK *et al.*, 1968). A ação das moléculas de água estaria relacionada à ruptura das ligações existentes entre as moléculas de DMSO, liberando-as individualmente, possivelmente associadas a moléculas de água, para interagir com a caulinita. Dessa forma, quando a reação é realizada na ausência de água, a intercalação não ocorre devido à forte interação entre as próprias moléculas de dimetilsulfóxido, altamente associadas no líquido, o que impossibilita a sua interação com o mineral. À medida que a quantidade de água no meio reacional aumenta, uma maior quantidade de moléculas de dimetilsulfóxido tornam-se livres para reagir com a caulinita, resultando em um maior grau de intercalação. No entanto, a quantidade de água adicionada não deve ser aleatória. A partir de um certo ponto, as moléculas de dimetilsulfóxido ficam altamente solvatadas pela água, restando poucas moléculas livres para interagir com a caulinita.

Como a intercalação da caulinita não foi completa após 52 horas de contato, optou-se por testar o efeito da temperatura de reação na intercalação. Para tal, a relação H<sub>2</sub>O/DMSO fixa de 11,5%, que está associada a um maior rendimento reacional, foi escolhida para a execução dos tais estudos, os quais são mostrados a seguir.

### 9.3 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na intercalação do "Caulim B" com DMSO é mostrada na Figura 6. Nota-se claramente que, à medida que a temperatura é intensificada, o grau de intercalação aumenta, quase atingindo o valor máximo (100%) à temperatura de 95°C.

Tal efeito pode estar relacionado com o grau de dissociação das moléculas de DMSO. O aumento da temperatura de intercalação promove o rompimento das ligações entre as moléculas de DMSO, aumentando o grau de intercalação dentro de um mesmo intervalo de tempo (4 horas). Analisando-se os dados da Figura 6, verifica-se que mesmo aumentando-se a temperatura de intercalação para cerca de 95°C, a intercalação ainda não é completa (93,7%). Segundo a literatura (LAGALY, 1984), a intercalação de diferentes tipos de caulins é geralmente menor do que 100%, mesmo para tempos longos de reação.



**Figura 6: Influência da temperatura de reação no grau de intercalação do "Caulim B" com DMSO (condições experimentais: tempo de reação = 4 horas).**

## 9.4 Modificação das propriedades térmicas

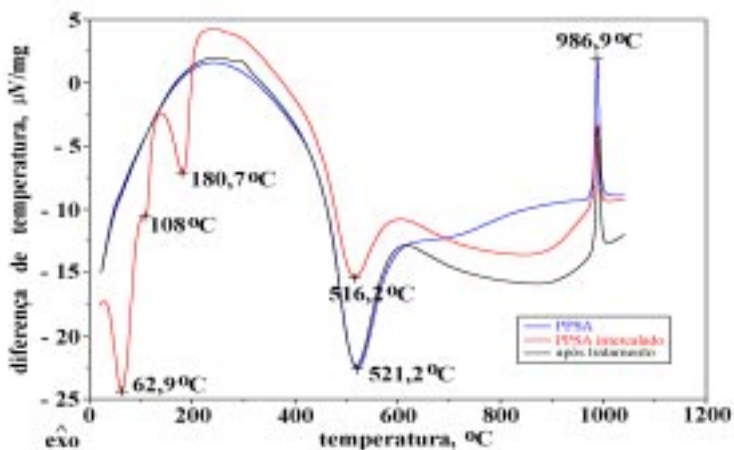
O efeito da intercalação nas propriedades térmicas do foi estudado baseando nos dados obtidos nas análises diferencial de temperatura (DTA) e termogravimétrica (TG), os quais são mostrados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

A análise térmica diferencial (DTA) mostrou a existência de três picos endotérmicos, na região de temperatura compreendida entre 50 e 200°C, característicos de compostos de caulim intercalados com dimetilsulfóxido. O primeiro pico endotérmico, em aproximadamente 63°C, refere-se à perda de moléculas de água fracamente ligadas ao caulim e/ou, ainda, possivelmente, a moléculas de dimetilsulfóxido muito fracamente associadas ao caulim. O segundo pico, de caráter endotérmico, em aproximadamente 108°C, vem sendo associado à perda de moléculas de dimetilsulfóxido fracamente associadas ao caulim, porém de interação mais forte do que as anteriores. O terceiro pico, também endotérmico, em cerca de 180,7°C, provavelmente está relacionado à perda de moléculas de dimetilsulfóxido mais fortemente ligadas ao caulim. [HORTE et al., 1988]

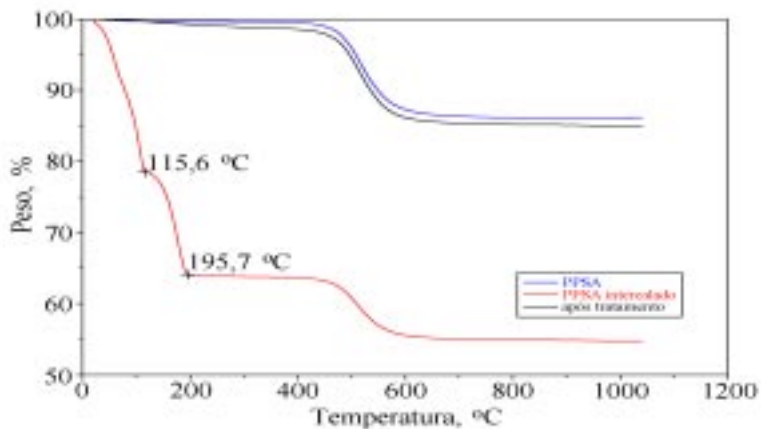
O pico que aparece na região de temperatura compreendida entre 500 e 520°C pode ser relacionado à perda dos grupos hidroxila do caulim. Nota-se pela Figura 7 que, nos compostos intercalados de caulim, a temperatura na qual esse fenômeno ocorre sofre uma leve diminuição quando comparada com a do caulim original. Isso pode ser uma indicação de que um ligeiro aumento do grau de desordem estrutural ocorre quando o caulim é intercalado, uma vez que a temperatura na qual o fenômeno de desidroxilação acontece é freqüentemente associada ao grau de ordem/desordem [SMYKATZ-KLOSS, 1974; TODOR, 1976]. Na realidade, essa diminuição é esperada, pois, durante a intercalação, a estrutura da caulinita precisa sofrer algumas distorções a fim de possibilitar a inserção da molécula intercalante entre suas lamelas. No entanto, tal efeito é reversível, sendo que a temperatura de desidroxilação do caulim retorna praticamente ao seu valor inicial (520°C, aproximadamente) após a retirada do intercalante, o que poderia ser uma indicação de que a estrutura original foi restaurada, sem perdas significativas de cristalinidade.

Ao contrário do que ocorre na temperatura de desidroxilação, a temperatura na qual aparece o único pico de caráter exotérmico (987°C, aproximadamente), relacionado freqüentemente a uma reorganização estrutural, não sofre nenhuma alteração antes ou após a intercalação.

A perda de massa, nesse caso específico relacionada a cada pico de variação de temperatura (Figura 7) observado nos termogramas das amostras de caulim, é mostrada na Figura 8. Verifica-se que, no caso do caulim modificado, existem quatro fases de perda de massa, associadas à perda de moléculas de água e/ou dimetilsulfóxido fracamente ligadas ao caulim (25-65°C, aproximadamente), perda de moléculas de dimetilsulfóxido mais fortemente associadas (65-116 e 116-196°C, aproximadamente) e, finalmente, perda das hidroxilas estruturais (400-600°C). Como era esperado, somente uma etapa de perda de massa (400-600°C, aproximadamente) é observada nos termogramas do caulim original e tratado (após a intercalação/desintercalação).



**Figura 7: Análise térmica diferencial (DTA) das amostras de caulim: "Caulim B" natural, "Caulim B" intercalado com dimetilsulfóxido e "Caulim B" após o tratamento químico (intercalação/desintercalação).**



**Figura 8: Análise termogravimétrica (TG) das amostras de caulim: "Caulim B" natural, "Caulim B" intercalado com dimetilsulfóxido e "Caulim B" após o tratamento químico (intercalação/desintercalação).**

## 9.5 Remoção do ferro

Os estudos preliminares de remoção de ferro (Tabela V), realizados empregando-se o método de intercalação com DMSO associada à complexação simultânea do metal com acetilacetona (AAc), foram feitos com as amostras de "*Caulim B*" e "*Caulim A*". No caso da amostra de "*Caulim B*", apesar de ter sido notada uma variação da coloração da solução reacional (a coloração amarelada da solução tornou-se mais intensa, o que seria um indicativo da formação do complexo Fe-AAc), não foi observada nenhuma alteração no valor da alvura do material.

Ao contrário do observado para a amostra de "*Caulim B*", notou-se um aumento discreto da alvura da amostra do "*Caulim A*", passando de 88,4 para 90,2 após o tratamento. Observou-se, ainda, que a intercalação com dimetilsulfóxido, isoladamente, não foi capaz de modificar a alvura do caulim, somente proporcionando um maior acesso do complexante ao ferro contido no material. O aumento da alvura unicamente se dá na presença de um complexante do metal. Quando o valor do pH do meio reacional foi diminuído com a adição de ácido sulfúrico, o incremento na alvura foi um pouco menor (1 ponto na escala ISO). Tal fato não era esperado, pois a diminuição do pH do meio reacional impediria a formação de óxido de ferro, facilitando a permanência de íons ferrosos em solução, tornando-os mais disponíveis para serem complexados com acetilacetona. No entanto, parece que outros fatores estão dificultando a complexação ou, ainda, a intercalação.

**Tabela V- Alvura das amostras de "*Caulim B*" e "*Caulim A*" (escala ISO).**

Alvura	" <i>Caulim B</i> "	" <i>Caulim A</i> "	" <i>Caulim A</i> " (pH 2,7)
Inicial	92,6	88,4	88,4
Após intercalação	92,6	88,6	88,6
Após tratamento (intercalação/desintercalação)	92,6	89,4	90,2

O fato do método não se aplicar ao "*Caulim B*" e, ao contrário, ser eficaz no tratamento do "*Caulim A*", pode estar relacionado ao valor de alvura inicial dos respectivos caulins. O "*Caulim B*", empregado nesse estudo, já possui uma alvura inicial muito elevada



(aproximadamente, 92,6) e, provavelmente, um teor muito baixo de ferro, que deve estar associado à rede cristalina. Sendo assim, a remoção extra de ferro é muito difícil e não ocorre. Já a amostra de "*Caulim A*" possui um valor de alvura inicial abaixo de 90 (88,4) e provavelmente um teor de ferro maior, possivelmente não associado à rede cristalina do caulim, o que facilita a sua remoção. Com isso, verifica-se que o sucesso do método está intimamente relacionado ao teor de ferro inicial da amostra, o qual não pode ser muito baixo (acima de 0,5%, pelo menos).

É importante ressaltar que um incremento do valor de alvura de cerca de 2 pontos na escala ISO pode ser considerado muito positivo, pois o valor agregado do caulim aumenta consideravelmente após essa singela modificação.

## 10. Considerações finais

O consumo mundial de caulim deverá aumentar a uma taxa de mais ou menos 2% ao ano nos próximos cinco anos, dependendo, em grande parte, da demanda das principais indústrias de produtos manufaturados - papel, cerâmica, cimento, tintas, refratários e fibra ótica. O crescimento na demanda por caulim por parte da indústria de cerâmica provavelmente será maior do que aquela da indústria de papel.

Na parte de fabricação de cerâmica, na qual os países asiáticos como a China são os maiores produtores no mundo, o consumo de caulim provavelmente aumentará 3% ou mais ao ano, caso a economia da região volte às taxas de crescimento comuns dos anos 90.

A proporção do mercado global de massa de revestimento e de matéria-prima para a produção de papel revestido com caulim deve cair, uma vez que outros minerais podem exercer a mesma função - principalmente o carbonato de cálcio - tornando maior a competitividade nesse setor; no entanto, esse declínio será parcialmente compensado pelo crescimento contínuo esperado na produção mundial de papel de mais ou menos 3% ao ano na próxima década.

A indústria de caulim tem sido afetada por diversos fatores nos últimos dez anos. Um deles é a maior competição dos minerais alternativos, principalmente o carbonato de cálcio granulado (CCG) e carbonato de cálcio precipitado (CCP). Outro foi a crise asiática de 1997/8, que trouxe conseqüências de baixas nos preços e desregulação da economia.

Os fatores, citados acima, resultaram em mais racionalização na apropriação da produção de caulim, culminando com a compra da ECC pela Imerys, em 1999. Essa compra e o controle dos ganhos da Rio Capim Caulim fez da Imerys, sem dúvida, a maior produtora de caulim no mundo, com uma capacidade de produção controlada de quase 7 milhões de toneladas por ano. Outras

mudanças de proprietários marcam esse quadro atual: a GMH da Suíça comprou a Kaolin d'Arvor e Societé des Kaolin Beauvoir; a SCR Sibelco da Bélgica comprou as ações restantes do Grupo WBB; a Lasselberger da Áustria comprou a participação no controle da Keramika Horni Briza, da República Tcheca. Além da racionalização dentro da indústria de caulim, algumas das maiores companhias, como a Imerys e a Huber, diversificaram o mercado de carbonato de cálcio, no sentido de ampliar a base de produtos que eles podem oferecer ao consumidor.

Vale ressaltar o avanço do Brasil no mercado mundial de caulim, antes com a participação apenas da CADAM, no Amapá, e a partir de 1996, com mais dois projetos produzindo caulins competitivos nesse fechado mercado. Com a entrada em operação da Pará Pigmentos e da Rio Capim Caulim, no Pará, com previsão de chegarem no início do próximo milênio cada uma em torno de 500 a 600 mil t/ano de caulim de boa qualidade, bem como a expansão da produção da CADAM para um milhão de toneladas a partir de 2002, o Brasil passará a ter uma participação na oferta mundial de cerca de 1.800.000 t/ano, contra as 1.390.636 t em 2000, considerando que cada empresa exportará 80,0% da quantidade produzida.

A influência do mercado de papel sobre a demanda de caulim é grande. Estima-se que a indústria de papel tenha consumido 12,2 milhões de toneladas de caulim em 1999, representando 45% do consumo de caulim no mundo.

Os preços do caulim ficaram estagnados no meio da década de 1990 porque ocorreu uma superprodução nas empresas ligadas à competição do carbonato de cálcio. A rigidez sobre as especificações de certos graus de qualidade na demanda do consumidor eventualmente aumentará os preços dessas categorias, uma vez que os produtores são forçados a continuar aumentando os custos de processamento.

A Tabela 6 apresenta um perfil dos preços, de caulim e do carbonato de cálcio, praticados na Europa, Ásia e nos Estados Unidos.

Vale ressaltar também que diferentes tecnologias específicas para o beneficiamento do caulim têm sido proposta com o intuito

**Tabela 6: Perfil dos preços de caulim e carbonato de cálcio praticados na Europa, Ásia e nos Estados Unidos [CARVALHO et al., 1997].**

<b>Tipo</b>	<b>Estados Unidos (US\$/t)</b>	<b>Europa (US\$/t)</b>	<b>Ásia (US\$/t)</b>
Caulim Hidartado	66-171	140-200	140
Caulim Delaminado	88-105		226-247
Caulim Carga	75-90		
Caulim Calcinado	385-496	450-650	510-575
Carbonato de Cálcio			
PCC cobertura	165-218		
GCC cobertura	110-141	85-190	

de aumentar o seu valor agregado, tornando-o mais competitivo e atraente para o mercado. Em relação as diferentes tecnologias existentes, a técnica de intercalação/desintercalação do caulim com compostos orgânicos parece promissora, uma vez que preserva a estrutura do caulim original, sem causar maiores danos ao processo. No entanto, pouco ainda se sabe sobre as reais influências desse método nas propriedades do caulim. A literatura mostra alguns trabalhos nos quais o objetivo é o estudo dos fatores que influenciam a intercalação, como concentração e tempo de contato, os tipos de compostos que podem ser empregados como agente intercalante. Entretanto, poucos trabalhos foram destinados ao estudo da utilização desse método para o beneficiamento do caulim. Assim, é de grande importância a realização de novos trabalhos que visem o esclarecimento do efeito dessa metodologia nas propriedades do caulim empregado na confecção de papel.

Em relação ao método de intercalação do caulim com dimetilsulfóxido, ficou claro a importância de alguns fatores como o tempo de contato, a temperatura e a quantidade de água presente no meio reacional.

O grau de intercalação tende a intensificar com o aumento do tempo de contato entre o caulim e o intercalante. Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram que, mesmo após um tempo de contato de 52 horas, a intercalação, realizada à temperatura ambiente, não foi completa. No entanto, quando a reação foi

realizada à temperatura de 95°C, por um período de 4 horas, a intercalação do caulim foi quase completa. Tal fato sugere que a temperatura tem um efeito importante na velocidade da reação de intercalação. Provavelmente, o efeito estaria associado a uma maior liberdade das moléculas de dimetilsulfóxido quando submetidas a temperaturas dessa natureza.

Além do tempo de contato e da temperatura, a quantidade de água adicionada ao meio reacional também exerce um papel fundamental na reação de intercalação com dimetilsulfóxido. A ausência total de água simplesmente inviabiliza a reação, uma vez que as moléculas do intercalante estão altamente ligadas entre si e não reagem com o caulim. Quando pequenas quantidades de água são adicionadas ao sistema reacional, a reação começa a ocorrer, visto que as moléculas de dimetilsulfóxido passam a interagir com as moléculas de água (solvatação), tornando-se livres para reagir com o caulim. Entretanto, a quantidade de água que pode ser adicionada deve ser minuciosamente controlada, pois a partir de uma certa quantidade, as moléculas de dimetilsulfóxido ficam altamente solvatadas, o que dificulta a sua interação com o caulim.

## Referências Bibliográficas

- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; VIEIRA, J. R. M.; MARTINS A. K.; ALBUQUERQUE, R. D. *Caulim*. Sistema BNDES: Área de Operação Industriais, Relatório Setorial, p.28-31, 1994.
- CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. M. Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel, *estudos e documentos*, n.41, 1997.
- CRUZ, M. D. R.; DURO, F. I. F. New data on the kaolinite-potassium acetate complex, *Clay Minerals*, Vol.34, p.565-577, 1999.
- FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVARTH, E.; KLOPROGGE, J. Modification of kaolinite surfaces through intercalation with potassium acetate II, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.214, p.109-117, 1999.
- FROST, R. L.; KRISTOF, J.; PAROZ, G. N.; TRAN, T. H.; KLOPROGGE, J. T. The role of water in the intercalation of kaolinite with potassium acetate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.204, p.227, 1998.
- GARDOLINSKI, J. E. F. C. *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- GIESE Jr., R. F. kaolin minerals: structures and stabilities, *Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates*, (S.W. Bailey, Ed.), Vol.19, p.29-66, 1988.
- GOMES, M. T. O.; FERNANDES P. C. S.; VALENÇA A. C. V., *Caulim para Revestimentos de Papeis e Cartões*, [www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/caulim](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/caulim), 1996.
- GRIN, R. E. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, p.596, 1968.
- KENDAL, T. Kaolin, competition intensifying. *Raw materials for pigments, fillers & extenders*, *Industrial Minerals*, p.79-85, 1995.
- HORTE, C. H.; BECKER, C.; KRANZ, G.; SCHILLER, E.; WIEGMANN, J. Thermal decompositions of kaolinite intercalation compounds, *Journal of Thermal Analysis*, Vol.33, p.401-406, 1988.
- HORTON, N. H. Intercalation of kaolinite, *U.S. Patent 3.520.719*, July, 1970.
- IONIDES, G. Paper pigments: market dynamics & outlook, *Industrial Minerals*, Vol.393, p.29-39, 2000.

- LAGALY, G. Clay-organic interactions, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol.311 (series A), p.311-332, 1984.
- LUZ, A. B. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- MALDEN, P. J. Treatment of minerals, *U.S. Patent 3,666,513*, 1972
- MAXWELL, C. B.; MALLA, P. B. Kaolin-potassium acetate intercalation complex and process of forming same, *U. S. Patent 5,672,555*, September, 1997.
- MURRAY, H. H. kaolin Minerals: Their Genesis and Occurrences, *Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates*, (S.W. Bailey, Ed.), Vol.19, p.67-89, 1988.
- MURRAY, H. H., Clays. In: *Ulmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, Vol.A7, p.109-136.
- MURRAY, H. H.; LYONS, S. C. Correlation of paper coating quality with degree of perfection of kaolinite, *Clays and Clays Minerals*, Vol.4, p.31, 1958.
- MURRAY, H. H.; LYONS, S. C. Further correlation of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties, *Clays and Clays Minerals*, Vol.6, p.11, 1960.
- PICKERING Jr., S. M.; MURRAY, H. H. Clays-Kaolin, *Industrial Minerals and Rocks*, 6<sup>th</sup> Edition, (D. D. Carr, Senior Ed.) Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton/Colorado, 1994.
- OLEJNIK, S.; AYLMOORE, L. A. G., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P. Infrared spectra of polar kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complex, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.72, n.1, p.241-249, 1968.
- OLEJNIK, S.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The intercalation of polar organic compounds into kaolinite, *Clay Minerals*, Vol.8, p.421-434, 1970.
- SANTOS, P. S. Caulins para papel, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol.2, 2<sup>a</sup> edição ampliada e revisada, p.544-582, Editora Edgard Blucher Ltda, 1992.
- SIMS, C. Talc markets: a world of regional diversity. *Industrial Minerals*, May, p.39-46, 1997.
- SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*, 4<sup>a</sup> Edição, (D. F. Othmer, Ed.), Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.

- SILVA, S. P. *Caulim*, Sumário Mineral DNPM/PA, Brasília, Vol.20, p.41-42, 2001.
- SMITH, D. L.; MILFORD, M. H.; ZUCKERMAN, J. J. Mechanism for intercalation of kaolinite by alkali acetates, *Science*, Vol.153, p.743, 1966.
- SMYKATZ-KLOSS, W. *Differential Thermal Analysis/Application and Result in Mineralogy*, parteII (7)., Berlin-Hiedelberg: Springer-Verlag, Alemanha, p.64-87, 1974.
- TODOR, D. N. *Thermal Analysis of Minerals*, cap.5, kent: Abacus Press, Inglaterra, p.98-243, 1976.
- VELHO, J. A. G. L.; GOMES, C. S. F. Matérias primas alternativas do caulim para carga e cobertura de papel. *O papel*. Julho, p.33-44, 1992.
- WEISS, A.; THIELEPAPE, W.; ORTH, H. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem*, Vol.1, Israel University Press, Jerusalem, p.277-293, 1966.
- WEISS, A.; THIELEPAPE, W.; Method of treating clay and clay produced thereby, *U.S. Patent N° 3.390.211*, March, 1967.
- WEISS, A.; BECKER, A. O.; ORTH, H.; MAI, G.; LECHNER, H.; RANGE, K. J. *Proc. Int. Clay Conf Tokyo 1969*, Jerusalem: Israel University Press, Book of Abstracts, Vol.2, p.180-184, 1970.
- WEISS, A.; CHOY, J. H.; MEYER, H.; BECKER, H. O. *Proc. Int. Clay Conf. Bolobna*, Pavia 1981, Book of Abstracts, p.331, 1981.
- [www.unigrafica.org.br](http://www.unigrafica.org.br) Acesso 26 de julho de 2002.
- [www.mundocor.com.br](http://www.mundocor.com.br) Acesso 28 de julho de 2002.
- [www.signuseditora.com.br/Qi-76/QIcurtas.html](http://www.signuseditora.com.br/Qi-76/QIcurtas.html) Acesso 28 de julho de 2002 - Química industrial, nº76, julho/agosto de 2001.
- [www.arquiteturaufes.hpg.ig.com.br/pintura/composicao.html](http://www.arquiteturaufes.hpg.ig.com.br/pintura/composicao.html) Acesso 28 de julho de 2002.