



CETEM

Série Rochas e Minerais Industriais

Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel

**Adão Benvido da Luz
Arthur Pinto Chaves**

RESIDENTE DA REPÚBLICA: Fernando Henrique Cardoso

VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Marco Antônio Maciel

MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: Ronaldo Mota Sardenberg

SECRETÁRIO EXECUTIVO: Carlos Américo Pacheco

SECRETÁRIO DE COORDENAÇÃO DAS UNIDADES DE PESQUISA:
João Evangelista Steiner

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

DIRETOR: Fernando A. Freitas Lins

COORD. DE PROJETOS ESPECIAIS (CPE): Juliano Peres Barbosa

COORD. DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (CTM): Adão Benvindo da Luz

COORD. DE METALURGIA EXTRATIVA (CME): Ronaldo Luiz C. dos Santos

COORD. DE QUÍMICA ANALÍTICA (CQA): Maria Alice C. de Góes

COORD. DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (CES): Carlos César Peiter

COORD. DE ADMINISTRAÇÃO (CAD): Cosme Antônio Moraes Regly

Adão Benvindo da Luz

*Eng. de Minas - UFPE, Mestre e Doutor em Engenharia Mineral
- USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT. Tem atuado
ultimamente na área de minerais industriais.*

Arthur Pinto Chaves

*Eng. Metalurgista - EPUSP, Doutor em Engenharia
Mineral - USP, Professor Titular da Universidade de
São Paulo - USP.*

SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS - SRMI
CORPO EDITORIAL

Editor

Adão Benvindo da Luz

Sub-Editor

Gildo de Araújo Sá Cavalcanti de Albuquerque

Membros Internos

Adriano Caranassios, Antônio Rodrigues de Campos,
Francisco Wilson Hollanda Vidal, Jurgen Schnellrath

Membros Externos

Arthur Pinto Chaves (USP), Benjamín Calvo Pérez (Universidade Politécnica de Madri),
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 respon-
sabilidade exclusiva do(s) autor(es).***

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Valéria Cristina de Souza DIGITAÇÃO

Luz, Adão Benvindo da

Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel/Adão
Benvindo da Luz e Arthur Pinto Chaves - Rio de Janeiro:
CETEM/MCT, 2000.

72 p. (Série Rochas e Minerais Industriais, 1)

1. Rochas Ornamentais. 2. Minerais Industriais.
I. Chaves, Arthur Pinto. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Título.
IV. Série.

ISBN 85-7227-133-3

ISSN 1518-9155

CDD 553

APRESENTAÇÃO

A criação desta nova Série é uma consequência da importância que este segmento do setor mineral já apresenta e tende a representar no futuro do Brasil. As rochas e minerais industriais (ou minerais não-metálicos, como também são classificados) são produzidos principalmente pelas micro, pequena e média empresas de mineração, justamente as mais carentes e mais demandantes de assistência tecnológica para se desenvolverem. Cerca de 85% das minas brasileiras são registradas como produtoras de não-metálicos. Sua importância na produção mineral brasileira (US\$ 14,3 bilhões, em 1997) pode ser avaliada por sua participação de ~29%, inferior à dos recursos energéticos (~45%) mas já superior à dos metálicos (~26%).

Esses materiais são considerados os bens minerais do terceiro milênio por alguns autores, para enfatizar sua crescente importância para a humanidade. São denominados também de bens minerais sociais, pois a intensidade de seu uso refletiria as condições de desenvolvimento do país, ou seja, o atendimento às necessidades de habitação, de saneamento, de fertilizantes, entre outras, de igual importância.

No Brasil, o consumo aparente (em valor) per capita de não-metálicos evoluiu de ~US\$ 4 mil em 1975 para ~US\$ 28 mil em 1997. Isso indica, de um lado, uma grande taxa de crescimento e mostra, por outro, que estamos ainda muito abaixo das nações desenvolvidas, que apresentam índices de consumo três vezes maiores.

Com respeito às exportações, a contribuição deste segmento ainda é modesta, em relação ao seu potencial. A agregação de valor às rochas e minerais industriais por incorporação de tecnologia e qualidade aos produtos é o caminho natural para torná-los competitivos.

Esperamos que os trabalhos aqui publicados sejam de grande utilidade para a comunidade interessada no desenvolvimento deste segmento do setor mineral brasileiro. Aos Editores e Corpo Editorial, sucesso nessa empreitada!

Rio de Janeiro, dezembro de 2000

Fernando Freitas Lins
Diretor

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT	1
1. O CAULIM	3
2. A NATUREZA DOS DEPÓSITOS DE CAULIM	4
2.1 Caulim Primário	4
2.2 Caulim Secundário.....	5
3. PROPRIEDADES DOS CAULINS	7
3.1 Mineralogia	7
3.2 Forma e Tamanho das Partículas.....	8
3.3 Alvura.....	9
3.4 pH.....	9
3.5 Rheologia	10
3.6 Floculação.....	10
3.7 Dispersão	11
4. PRINCIPAIS USOS DO CAULIM	12
4.1 Indústria de Papel	12
4.2 Cerâmica.....	15
4.3 Fibra de Vidro	16
4.4 Plástico	17
4.5 Tinta.....	17
4.6 Borracha.....	18
5. PRODUTORES DE CAULIM	19
5.1 Reservas e Produção Nacionais	19
5.2 Reservas e Produção Mundiais.....	21
6. MÉTODOS USUAIS DE LAVRA DO CAULIM	22

7. O BENEFICIAMENTO DE CAULIM	24
7.1 Beneficiamento a Seco.....	24
7.2 Beneficiamento a Úmido.....	24
7.3 Separação Sólido/Líquido	32
7.4 Calcinação.....	34
7.5 Bombeamento e Manuseio	34
8. FUNDAMENTOS DA LIXIVIAÇÃO DO CAULIM	35
8.1 Lixiviação Oxidante	35
8.2 Lixiviação Redutora.....	35
8.3 Reações da Lixiviação Redutora	38
8.4 Processos de Oxirredução e Dissolução Redutora	40
8.5 Complexação do Ferro	44
9. BENEFICIAMENTO DE CAULIM NO BRASIL	47
10. BENEFICIAMENTO DE CAULIM NOS ESTADOS UNIDOS	50
10.1 Flotação de Caulim	53
10.2 Usina de Processamento de Caulim de Reedy Creek	55
11. MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS AO CAULIM	58
12. AVANÇOS TECNOLÓGICOS NO BENEFICIAMENTO DE CAULINS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

RESUMO

Neste trabalho é feita uma revisão do caulim, envolvendo os tipos de depósito, propriedades, principais usos, produtores, métodos de lavra, beneficiamento no País e nos Estados Unidos, matérias primas alternativas e avanços tecnológicos. Considerando que a etapa de alvejamento é a mais importante no beneficiamento do caulim, é feita uma revisão sobre os fundamentos da lixiviação do caulim, bem como dos avanços obtidos. Sendo a indústria de papel, o principal mercado, as empresas produtoras de caulim vêm concentrando seus esforços de pesquisa, no sentido de oferecer, cada vez mais, um produto de menor viscosidade, menor abrasão, maior opacidade e produtos com superfície modificada para veículos orgânicos (organofílicos).

Palavras – Chave: *caulim, beneficiamento de caulim, carga, indústria de papel, papel, pigmento*

ABSTRACT

An appraisal on kaolin is presented involving types of kaolin deposits, its properties, uses, producers, mining and beneficiation practice in Brasil and United State, alternative raw materials as well as technological advances. Considering that bleaching is the most important step in kaolin beneficiation, a review on the leaching's fundamentals has been done, as well as the recent advances. As the paper industry is the main kaolin's market, the kaolin producers are conducting their researchs in order to obtain products of lower viscosity and abrasion as well, more opacity and products with modified surface for organic vehicle.

Keywords: *kaolin, paper coating, filler, kaolin bleaching, kaolin processing, paper industry*

1. O CAULIM

Caulim é o nome comercial dado a uma argila branca ou quase branca, constituída essencialmente de caulinita. Há mais de três mil anos, os chineses já usavam o caulim para fazer porcelana (ROSKIL,1996). GRIM (1958) define caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca. Os caulins são silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, contendo outros elementos como impureza. A caulinita, mineral predominante dos caulins, é um silicato hidratado de alumínio, cuja célula unitária é expressa pela fórmula $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$.

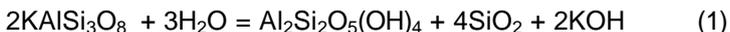
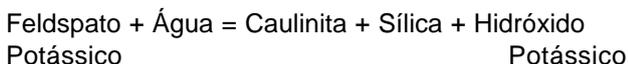
De acordo com SANTOS e SOUSA SANTOS (1959), os argilo-minerais podem ser classificados em grupos, sendo o da caulinita constituído por: caulinita; haloisita- $4H_2O$; haloisita- $2H_2O$ ou metahaloisita; nacrita e diquita. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita, com sistemas diferentes de cristalização. A haloisita poderá estar associada à caulinita, sendo possível a sua identificação através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão, apropriando-se de seu hábito tubular característico. Segundo BRISTOW (1987a), citado por Luz (1995a), em algumas aplicações cerâmicas a presença da haloisita apresenta vantagens, no entanto em outras, como cobertura de papel, é muito prejudicial.

2. NATUREZA DOS DEPÓSITOS DE CAULIM

Caulins são produtos de alteração de silicatos de alumínio, principalmente dos feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósito: primário ou residual (eluvial) e secundário.

2.1 Caulim Primário

BRISTOW (1987a) descreve os caulins primários como sendo o resultado da alteração de rochas *in situ*, e dependendo da sua origem são classificados em : intemperizados, hidrotermais e solfataras. O depósito intemperizado ocorre em regiões de clima tropical (quente e úmido), onde as condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros alumino-silicatos presentes em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. O que ocorre, do ponto de vista de processo, é a hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis, segundo a reação:



Ainda segundo o mesmo autor, no depósito hidrotermal, a alteração da rocha ocorre quando há circulação de fluidos quentes, originados do interior da crosta (ou água juvenil). Os depósitos de caulim em St. Austel, no sul da Inglaterra, são exemplos de caulim primário resultante da alteração (hidrotermal) de granitos. No caso de depósito solfataras, as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores d'água, ricos em enxofre. Esse tipo de depósito pode ser encontrado nas proximidades de Roma, Itália.

LUZ e MARCIANO NETO (1993) relatam que nos municípios de Mar de Espanha e Bicas, no estado de Minas Gerais, são frequentes os depósitos de caulim do tipo intemperizado, resultantes da alteração de pegmatitos. Os caulins dessa região são constituídos essencialmente por uma mistura de caulinita e haloisita e têm sido utilizados pelas indústrias cerâmicas e de papel (WILSON et al. 1998)

2.2 Caulim Secundário

Segundo SANTOS e SOUSA SANTOS (1959), os caulins secundários são resultantes da deposição de materiais transportados por corrente de água doce. Ainda segundo os mesmos autores, as diferentes origens geológicas dos caulins resultam em diferenças significativas na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilosos.

BRISTOW (1987b) relata que os caulins secundários apresentam teores mais baixos de quartzo e mica, no entanto ocorrem contaminados com óxidos de ferro e minerais de titânio, que podem alterar a sua cor branca original. Outra característica que merece registro é a granulometria mais fina dos argilo-minerais.

Os caulins secundários, segundo BRISTOW (1987a), são classificados em três grupos: caulins sedimentares, areias cauliniticas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

Uma das principais características dos caulins sedimentares é o seu alto rendimento em caulinita, normalmente acima de 60 %. Segundo SILVA (1997a), o caulim do Morro do Felipe (CADAM) é de origem sedimentar e ocorre na parte inferior da argila Belterra de idade pliocênica. Afirma ainda que na lapa está limitada pela areia de base, enquanto o contato na capa vai, de forma gradativa, passando de rocha caulinitica a uma mistura de argila contendo óxido de alumínio hidratado, caulinita e compostos de ferro e titânio. Ainda segundo SILVA (1997b), o caulim do Rio Capim é de origem sedimentar e faz

parte da Formação Ipixuma do Terciário. As áreas estão situadas no domínio da formação Barreiras, localmente cobertas por sedimentos quaternários ao longo do Rio Capim e seus afluentes.

O tipo areia caulínica caracteriza-se pelo seu baixo rendimento em caulinita (abaixo de 20 %), sendo a areia rejeitada no processo de beneficiamento, normalmente utilizada na construção civil, desde que a mina de caulim seja próxima de um centro urbano.

Segundo HOLDRIDGE (1956), citado por SOUZA SANTOS (1975), as argilas plásticas são as famosas *ball clays* inglesas de Devon e Dorset, utilizadas mundialmente como agente plástico ligante. São constituídas principalmente de caulinita (80% < 2 µm), além de ilita ou montmorillonita finamente dividida, com a presença de matéria orgânica e um baixo teor de ferro. Este tipo de argila é bastante usado na indústria cerâmica. As argilas refratárias apresentam uma composição química muito próxima das argilas plásticas e ocorrem associadas à gibbsita e raramente à haloisita. As argilas refratárias aumentam a sua refratariedade, na medida que aumenta o seu teor de alumina.

3. PROPRIEDADES DOS CAULINS

MURRAY((1986) considera que o vasto campo de aplicação industrial do caulim deve-se às suas características tecnológicas:

- quimicamente inerte;
- branco ou quase branco;
- tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para aplicações como carga;
- possui baixa condutividade térmica e elétrica;
- macio e pouco abrasivo e
- competitivo com os materiais alternativos.

MURRAY (1980), PRASADA et al. (1991), LIMA e LUZ (1991) discorrem sobre as propriedades mais importantes a serem avaliadas num caulim, quando este se destina ao uso como carga e cobertura: mineralogia, forma e tamanho das partículas, alvura, pH, propriedades reológicas e estabilidade da suspensão.

3.1 Mineralogia

Ainda segundo esses últimos autores, os usos potenciais de um caulim poderão ser apontados a partir de seus constituintes mineralógicos. A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita poderão afetar o beneficiamento e os possíveis usos do caulim. 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 do caulim, contribuindo dessa forma para aumentar a sua abrasividade.

3.2 Forma e Tamanho das Partículas

Segundo JEPSON (1984) e PRASADA et al. (1991) a forma e a distribuição de tamanho das partículas do caulim são fatores da maior importância no controle das suas propriedades, tais como: alvura, viscosidade, opacidade e brilho.

Os caulins mais adequados para cobertura de papel são aqueles constituídos de caulinita de placas hexagonais e contorno regular (Figura 3.1).

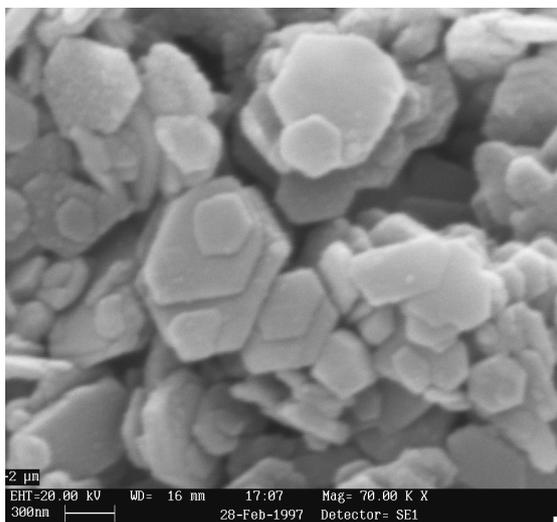


Figura – 3.1 Cristais de caulinita do Rio Capim. Imagem de elétrons secundários obtida no MEV-CETEM

3.3 Alvura

MURRAY (1986) considera a alvura do caulim uma de suas propriedades físicas mais importantes. Quanto maior a sua alvura, maior o valor agregado.

A alvura de um caulim é determinada, segundo norma TAPPI (T 534 om-86), medindo-se a reflectância difusa de luz de um determinado comprimento de onda, normalmente 457 nm e comparado com uma medida padrão de alvura 100 %, usualmente o óxido de magnésio, preparado para essa finalidade. A presença no caulim de minerais do tipo mica, turmalina e óxidos de titânio, contribui para aumentar a absorção da luz, tal qual ocorre com os óxidos e hidróxidos de ferro associados ao caulim ou recobrando as partículas da caulinita (STOCH et al., 1979).

Segundo PRICE (1977), citado por FERRON et al (1990), três são os fatores que, no caso do caulim, influenciam a reflexão da luz:

- grau de contaminação pelas impurezas coloridas;
- tamanho e forma das partículas e
- distribuição granulométrica do mineral.

A alvura de um caulim é influenciada pela sua distribuição granulométrica, para aquelas frações que apresentam a mesma composição química. Partículas pequenas são mais brancas do que as grossas, até uma granulometria aproximada de 0,25 µm, abaixo da qual as argilas diminuem de alvura.

3.4 pH

De acordo com MURRAY (1980), os caulins naturais (*run of mines*), isto é, antes de serem beneficiados, apresentam, na forma de suspensão água/caulim, pH entre 4,5 e 6,5. Quando

esse pH é elevado (acima de 7), atribui-se à presença de sais solúveis, os quais se não forem removidos durante o seu beneficiamento, poderão causar limitações para as diferentes aplicações industriais.

3.5 Reologia

MURRAY (1980) e PRASADA et al. (1991) descrevem que as propriedades de escoamento das suspensões água /caulim são importantes, quer seja à baixa ou alta taxa de cisalhamento. As viscosidades de baixa e alta taxa de cisalhamento são medidas em suspensões preparadas a uma percentagem de sólidos padronizada. A reologia de baixo cisalhamento parece ser controlada, principalmente, pela área específica, onde a viscosidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Quanto à reologia de alto cisalhamento, tudo indica ser controlada pelo empilhamento das partículas dos minerais.

De um modo geral, segundo Souza Santos (1975), as propriedades reológicas de sistemas coloidais dependem: i) da viscosidade do líquido dispersante; ii) da concentração da fase dispersa; iii) do tamanho e forma das partículas dispersas; e iv) das forças de interação entre as partículas, ou seja, do estado de estabilidade da suspensão.

3.6 Floculação

Segundo SENNET e YOUNG (1978), controlando-se o ambiente iônico de uma suspensão de caulim, é possível manter ao mesmo tempo a caulinita defloculada (dispersa) e as impurezas de anatásio floculadas. Conseguindo estabelecer essa floculação seletiva, é possível fazer a remoção do anatásio, resultando com isso num aumento de alvura do caulim.

LETTERMAN e VANDERBROK (1983) investigaram a relação do pH e da concentração de íons sulfato, com a eficiência de floculação (coagulação) do caulim, quando se usa sulfato de alumínio. Concluíram que a presença de certos íons, particularmente ânions, altera o pH ótimo da floculação, o período de reação, a dosagem ótima do floculante e a sua quantidade residual no efluente.

Alguns caulins do leste da Geórgia apresentam impurezas do tipo rutilo/anatásio em granulometria muito fina, tornando os processos convencionais de separação magnética e lixiviação, ineficazes para a sua remoção. Basicamente existem dois métodos para fazer floculação seletiva, visando a remoção de impurezas titaníferas: i) colocar o caulim em uma suspensão aquosa, floculando o TiO_2 e separando-o por sedimentação; ii) colocar o caulim em uma suspensão aquosa, floculando a caulinita, mantendo as impurezas em suspensão e separando-as por sedimentação (BEHL et al., 1997; MAYNARD, R. N 1974; SHERIDAN e JOHN, 1974; MAYNARD et al. 1968).

3.7 Dispersão

No caso de uma suspensão argilosa, as partículas poderão permanecer suspensas por longo tempo, resultando então numa suspensão estável, ou sedimentar lenta ou rapidamente, e neste caso tem-se uma coagulação ou floculação. No caso de uma suspensão, a sua estabilidade é o estado de equilíbrio que se pretende. Neste caso tem-se a repulsão eletrostática entre as partículas, onde predominam o fenômeno de energia de superfície, espessura da dupla camada e efeitos potenciais da adsorção específica influenciada pelo pH e concentração de sais e íons complexantes. A suspensão é estável quando a soma das energias repulsivas supera a soma das energias atrativas (HEALEY, 1978; YARAR et al., 1991).

4. PRINCIPAIS USOS DO CAULIM

HANSON (1996) afirma que atualmente a seleção de um bem mineral para ser usado na indústria de papel, depende de uma série de critérios: tamanho e forma das partículas, composição química, área específica, energia de superfície, alvura, opacidade, viscosidade da suspensão, índice de refração, compatibilidade com a polpa e com aditivos químicos tais como ligantes e auxiliares de retenção.

Os principais usos industriais do caulim são: papel, tintas, cerâmica, refratários, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos e pesticida.

4.1 Indústria de papel

As principais propriedades requeridas dos minerais para a indústria de papel são: alvura, opacidade, baixa densidade, baixo índice de abrasão, distribuição granulométrica adequada, baixa viscosidade da suspensão (50 – 150 mPa.s) quando destinado a cobertura e pH compatível com o processo (McVEY, H. e HARBEN. P., 1989).

A seguir, nas tabelas 1, 2 e 3 estão apresentadas algumas análises típicas de caulim para a indústria de papel como carga e cobertura.

Tabela 1 - Análises Típicas de Caulins Brasileiros para Cobertura de Papel

Propriedades	Caulim A	Caulim B	Caulim C
Alvura ISO	89,4	89,4	88
Amarelidez*	-	5,8	-
pH	6,0-7,5	7,4	4,6
Resíduo	14 ppm (>44µm)	5 ppm(>37µm)	50 ppm (>45µm)
% Partículas < 2 µm	80	83	97
% Sólidos	67	71	71
Visc. Brookfield 10 rpm	<390 mPa.s	505 mPa.s	400 mPa.s
Visc Brookfield 100 rpm	100 mPa.s	160 mPa.s	130 mPa.s
Viscosidade Hércules ou Haake	1050 rpm	1100 rpm 66 mPa.s	35 mPa.s
Umidade (%)	< 6,0	4,6	6,0

Nota: Os caulins foram codificados para evitar problemas com as empresas

* yellowness

Tabela 2 - Análises Típicas de Caulins Brasileiro e Americanos para Carga de Papel

Propriedades	Caulim Anasteve-MG	Thiele Kaofil ⁽¹⁾	Engelhard KWW ⁽¹⁾
Alvura TAPPI ^(*)	84 ⁽²⁾	83	83-84,5
Granulometria	0,02% >44µm	50% < 2µm	45-65% <2 µm
Abrasividade-Método Champion	3	ND ⁽³⁾	ND ⁽³⁾

1) Nome comercial

2) GE

3) Não-determinado

(*) TAPPI – TIS 0106-06/1995 (TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry)

Tabela 3 - Análises Típicas de Caulins Americanos para Cobertura de Papel**Referência: TAPPI – TIS 0106-06/1995**

Empresa	Nome Comercial do Produto	% sólidos	Alvura %	(%)peso <2 µm
---------	---------------------------	-----------	----------	---------------

Caulins Ultrafinos Regular nº 1

Dry Branch Kaolin	DB – Glaze	70	86,5-88	96
ECCI	Astra-Glaze	70	87,5	96
Engelhard	Lustra Gloss	70	87,5-89	92-96
J. M. Huber	Hydragloss	69,5-71	87,5-89,5	92-98
Thiele Kaolin Company	Kaofine	69,5-71	86,5-88	92-98

Caulins Branco Regular nº 1

Dry Branch Kaolin	DB-Kote 1	70	87-88	92
ECCI	Premier	70	87,7	92
Engelhard	Eclipse 650	70	86,5-88	86-92
J. M. Huber	Hydrafine	69,5-71	86,5-88	90-93
Thiele Kaolin Company	Kaogloss	69-71	86,5-88	90-94

Caulin Delaminado Fino

Dry Branch Kaolin	DB-Sheen	70	87-89	ND
Engelhard	Nusheen	69,5	87,5-89	ND
J. M. Huber	Hydrasheen	69,5-71	87-88,5	ND

Caulins Ultrafinos de Alvura Elevada

Engelhard	Ultra Gloss 90	70	90-92	96-100
J.M. Huber	Hydragloss 90	69.5-71	90-92	96-100
Thiele Kaolin	Kaofine 90	69-71	90-92	96-100

Na indústria de papel, o caulim é usado como um extensor, diminuindo assim o uso de materiais mais caros do tipo dióxido de titânio ou como cobertura para tornar a superfície do papel

macia. É também usado como carga funcional, visando melhorar a aparência do papel, opacidade, receptividade à tinta e impermeabilidade (LOUGHBROUGH, 1993a).

4.2 Cerâmica

Para as aplicações em cerâmica, requerem-se especificações relacionadas a: plasticidade, cor após a queima, ponto de vitrificação (PCE), retração linear e resistência mecânica à deformação (MURRAY, 1980).

SOUZA SANTOS (1989) relata que uma das grandes dificuldades no estudo de caulins para cerâmica branca é a falta de especificações para o emprego em usos tais como louça doméstica, porcelana elétrica, azulejos, material sanitário etc. O caulim rosa Sacomã do Estado de São Paulo, proveniente de mina já esgotada, foi muito usado como material de referência para estudos comparativos com outros caulins de uso cerâmico. Estudos mineralógicos mostraram tratar-se de um caulim constituído essencialmente de caulinita bem cristalizada, perfil hexagonal, baixos teores de haloisita, hidróxido de ferro e montmorillonita. CLARK (1957, 1960) citado por SOUZA SANTOS (1989) chegou a propor uma padronização dos caulins ingleses para usos diversos, no entanto essa proposição não foi aceita nos outros países.

COSTA et al. (1997) estudaram 3 argilas do Piauí e 2 da Paraíba. A caracterização dessas, constou de análise química, ATG, limite de Attemberg e ensaios cerâmicos após secagem e queima (retração linear, tensão de ruptura, absorção d'água, porosidade aparente e massa específica aparente). Três dessas argilas podem ser usadas como cerâmica branca e as outras duas como cerâmica vermelha. Os mesmos autores chamam a atenção para a falta de jazidas no País das famosas argilas *ball clays* inglesas, com propriedades adequadas para cerâmica branca. Apenas a argila de São Simão no Estado de São Paulo e de Oeiras no Piauí atendem a esses pré-requisitos.

O caulim é o principal componente na maioria das peças cerâmicas. É usado na produção de louça sanitária, porcelana doméstica, porcelana elétrica, cerâmica de piso, cerâmica de parede, etc. Alguns caulins são calcinados a 1400°C, moídos e classificados para a obtenção de um produto usado na fabricação de peças de forno e moldes para uso na colagem de peças fundidas (JEPSON, 1984).

Os produtores de caulim tiveram que se adaptar às inovações tecnológicas que introduziram mudanças no processo de fabricação da cerâmica. Isto tem resultado em modificações nas características e proporções do caulim incorporado às misturas ("blends"), fornecidas pelos produtores. Segundo LOUGHBROUGH (1993b), nas fundições sob pressão, os produtores tiveram que aumentar a permeabilidade da peça cerâmica, aumentando a proporção de caulim grosso e incorporando menos material ultrafino, para acelerar o desaguamento.

4.3 Fibra de Vidro

O uso de caulim em fibra de vidro deve-se, principalmente, a uma de suas características químicas. O caulim permanece estável quando aquecido a 537°C, onde se inicia a desidroxilação, perdendo sua água. Este fenômeno não é prejudicial ao produto envolvido no processo. À temperatura de 927°C, a desidroxilação se completa e a fibra de vidro funde e reage com o caulim para formar um vidro de maior ponto de fusão. A liberação seqüencial da água, bem como a fusão fibra de vidro/caulim, faz com que o produto mantenha a sua forma, fazendo dessa combinação um dos materiais básicos resistentes ao fogo (PRASADA et al., 1991)

Existem 3 tipos de fibra de vidro: fibra de vidro para isolamento (lã de vidro); fibra de vidro óptica e fibra de vidro para reforço. Esta é também conhecida como fibra de vidro para têxtil, fibra de vidro de filamento contínuo e fibra de vidro para isolamento elétrico. Segundo RUSSEL (1991), o caulim é

usado somente na manufatura de fibra de vidro de filamento contínuo, onde participa numa composição entre 26 a 28% da carga.

4.4 Plástico

Existem mais de 500 tipos de plástico produzidos pelas indústrias. As cargas minerais são usadas em mais de vinte tipos de plástico, no entanto apenas quatro tipos (polipropileno - PP; poliamida-PA; políester termoplástico-TPES e cloreto de polivinil-PVC) atingem 90% do consumo das cargas minerais. O caulim é usado, principalmente, em nylon, poliolefinas, poliuretano, PVC, polietileno insaturado e políester termoplástico (ODRISCOLL,1993).

A função do caulim na manufatura do plástico 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, é capaz de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. O caulim é normalmente incorporado na forma hidratada ou calcinada e seu principal mercado é como carga no recobrimento de cabos de PVC (LOUGHBROUGH, 1993a).

4.5 Tinta

A principal função do caulim em tintas à base de solvente é agir como um extensor do TiO_2 , onde é usado na forma calcinada. Por outro lado, em tintas à base de água, os caulins são usados como pigmento extensor funcional, para mudar a natureza da tinta. Os caulins grossos dão um acabamento fosco à tinta, enquanto os caulins finos um acabamento brilhante. Os caulins calcinados proporcionam melhor opacidade e integridade de película e são usados geralmente em tintas à base de água e tintas para rodovia (LOUGHBROUGH, 1993b).

4.6 Borracha

O uso de caulim para borracha é similar ao uso industrial para fibra de vidro, plástico e adesivos. A principal vantagem do caulim para borracha é o seu baixo custo. O caulim endurece e reforça a borracha quando esta é submetida ao devido tratamento. O caulim é normalmente usado em borrachas claras, utilizadas na confecção de brinquedos e carpetes (PRASADA et al., 1996).

A indústria de papel é o principal consumidor de caulim, com cerca de 45% (Figura 1), vindo logo a seguir a indústria de refratários com 17% (ROSKIL, 1996).

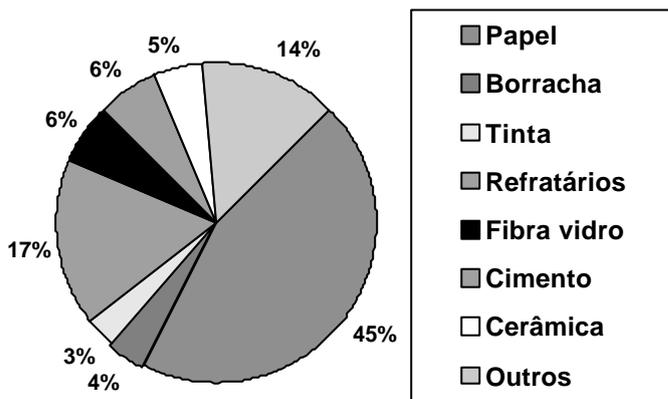


Figura 1 - Consumo mundial de caulim dividido por uso final (excluídos a China e Ex-União Soviética) - Fonte: Roskil (1996)

5. PRODUTORES DE CAULIM

5.1 Reservas e Produção Nacionais

O Brasil possui grandes reservas de caulim e parte significativa destas são de boa qualidade para a indústria de papel. Os Estados do Pará e Amapá detêm cerca de 79 % das reservas nacionais (tabela 3).

Tabela 3 - Reservas^(*) Brasileiras de Caulim -1997

Estado	(10 ⁶ t)	(%)
Amapá	358	25
Bahia	11	0,8
Goiás	79	5,5
Minas Gerais	15	1,0
Pará	774	54,1
Paraná	34	2,4
Rio Grande do Sul	22	1,5
Santa Catarina	49	3,4
São Paulo	88	6,2
Outros	2	0,1
Total	1432	100,0

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro/DNPM (1998)

(*) medida + indicada + inferida

A produção brasileira de caulim bruto em 1999, foi cerca de 3,598 milhões de toneladas. A maior parte dessas foi beneficiada em usinas, gerando por volta de 1,516 milhões de toneladas de caulim, dos tipos cobertura e carga,

representando um crescimento de 10% em relação ao ano anterior (Tabela 4).

No ano de 1999, a Caulim da Amazônia S.A-CADAM, em Munguba-PA, manteve ainda a posição de maior produtora brasileira de caulim, atingindo cerca de 715 mil toneladas de caulim beneficiado, o que corresponde a 47% do caulim total produzido no País (SILVA, 1999).

Tabela 4 - Principais estatísticas brasileiras do caulim no período de 1997 a 1999

Estatísticas	-	1997 ^(p)	1998 ^(p)	1999 ^(p)
Produção bruta	(t)	2.764.040	3.259.518	3.598.326
Produção beneficiada	(t)	1.265.047	1.373.892	1.516.700
Importação Bens Primários	(t)	4.306	4.941	3.746
Importação Bens Primários	(10 ³ US\$ - FOB)	1.367	1.793	1.409
Exportação Bens Primários	(t)	764.743	964.268	1.156.593
Exportação	(10 ³ US\$ - FOB)	84.565	105.900	123.118
Consumo aparente ⁽¹⁾	(t)	407.812	417.907	365.183
Preço Médio Inter. ⁽²⁾	(US\$/t - FOB)	111.00	111.00	115.00
Preços Médio Nac. ⁽³⁾	(R\$/t-FOB)	110.00	114.00	110.00

Fonte: Sumário Mineral/DNPM-2000

(1) Produção + Importação - Exportação.

(2) Média de preços de caulins (beneficiado), no mercado americano

(3) Média de preços de caulins nacionais, para o mercado interno

(p) Preliminar

5.2 Reservas e Produção Mundial

A produção mundial de caulim beneficiado é dominada pelos Estados Unidos e Reino Unido, vindo a seguir o Brasil em terceiro lugar. Quanto a reservas mundiais, os Estados Unidos ocupam o primeiro lugar com 58%, vindo a seguir o Brasil com 28 % (tabela 5).

Tabela 5 - Produção e reservas mundiais de caulim

Países	⁽¹⁾ Reservas (1999)		⁽²⁾ Produção (10 ³ t)		
	(10 ³ t)	(%)	1998 ^(R)	1999	1999(%)
Brasil	4.000.000	28,2	1.374	1.517	6,7
Estados Unidos	8.300.000	58,4	9.450	9.710	43
Reino Unido	260.000	1,8	2.600	2.500	11
Ucrânia	980.000	6,9	1.000	1.000	4,4
China	180.000	1,3	950	950	4,2
Outros Países	480.000	3,4	4.162	6.923	30,7
Total	14.200.000	100,00	19.536	22.600	100,00

Fonte: Sumário Mineral Brasileiro-DNPM (2000)

(1) Reservas totais (no mundo, estimadas em 1999), no Brasil, 1997

(R) Revisado (apenas Brasil e Estados Unidos; o restante, estimado)

(2) Caulim beneficiado

6. MÉTODOS USUAIS DE LAVRA DO CAULIM

MURRAY (1986) e PRASADA et al. (1991) afirmam que a maioria das minas de caulim do mundo utiliza o método de lavra a céu aberto. Sabe-se, no entanto, que os custos de produção e as condições de mecânica de rocha desfavoráveis, na maioria das minas de caulim, tornam o método de lavra subterrânea proibitivo, por razões econômicas.

As minas de caulim de Devon e Cornwall, na Inglaterra, utilizam o método de lavra a céu aberto, com desmonte hidráulico, durante o qual já se tem uma pré-concentração, de forma a minimizar o manuseio excessivo de material estéril. O caulim resultante do desmonte e na forma de suspensão é coletado por gravidade, em uma cava e desta bombeado para a usina de beneficiamento (TRAWINSKI, 1980; PRASADA et al., 1991).

Ainda, segundo estes mesmos autores, os caulins da Georgia-EUA são desmontados com escavadeiras, desagregados em agitadores móveis (*blungers*) de grande capacidade e a seguir, na forma de suspensão, bombeados para a unidade de pré-beneficiamento, na própria mina, onde o caulim é desareado em classificadores de arraste ou ciclones.

A mina da CADAM no Brasil utiliza o método de lavra a céu aberto, fazendo o desmonte e o transporte até a unidade de pré-beneficiamento, na própria mina, com o auxílio de trator e moto-escreiper (fotos 1 e 2). A seguir, o caulim é desagregado em agitadores (*blungers*) e desareado em classificadores de arraste e hidroclassificadores. A areia rejeitada nessa etapa do processo é bombeada de volta para a mina e usada como enchimento (*backfill*) da cava. A fração fina é bombeada para um tanque pulmão, com altura manométrica suficiente para fazer atingir, por gravidade, a usina de beneficiamento, no outro lado do Rio Jari, para onde segue por um mineroduto.



Foto 1 – Mina de caulim do Morro de Felipe – CADAM mostrando o transporte do ROM por moto-escreiper



Foto 2 – Frente de lavra da mina de caulim Morro do Felipe – CADAM, mostrando as bancadas

7. O BENEFICIAMENTO DE CAULIM

Os caulins ocorrem associados a impurezas e, de uma maneira geral, no seu estado natural não atendem às especificações de mercado. Os processos de beneficiamento empregados dependem do uso a que se destina o produto. Existem dois processos de beneficiamento: via seca e via úmida.

7.1 Beneficiamento a Seco

O processo de beneficiamento a seco é simples e consta de: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Tem sido usado para caulins que, de certa forma já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. O que acontece é que a maioria dos caulins, no estado natural, não possui esses pré-requisitos, e por isso predomina o beneficiamento a úmido (PRASADA et al, 1991).

7.2 Beneficiamento a Úmido

PRASADA et al. (1991) relatam que as impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente as propriedades de alvura e abrasão do caulim.

A remoção dessas impurezas pode ser feita através de beneficiamento a úmido e num fluxograma simplificado, envolve as seguintes operações: dispersão/desagregação, desareamento, classificação, fracionamento granulométrico através de centrífuga, separação magnética de alta intensidade, flotação, floculação seletiva, lixiviação, filtragem, redispersão, secagem e calcinação (Figura 2).

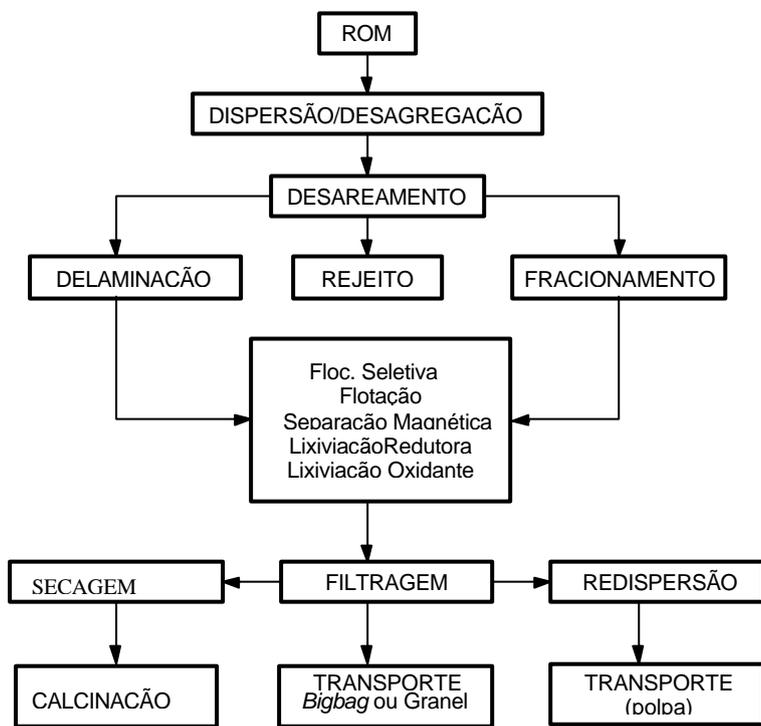


Figura 2 – Fluxograma geral simplificado do beneficiamento a úmido de caulim

7.2.1 Desareamento

A polpa de caulim proveniente da etapa de desagregação é submetida ao desareamento. Este consiste na remoção do material mais grosso ($> 44\mu\text{m}$), constituído por mica, quartzo, feldspato etc. Os principais equipamentos utilizados são: classificador de arraste, ciclone e hidrosseparadores (TRAWINSK, 1980; MURRAY, 1986).

Após o desareamento, o caulim, na forma de polpa, é estocado em tanques, no próprio local da usina, onde é submetido a uma série de análises e eventualmente blendado com outros caulins e a seguir beneficiado para obter-se um produto com especificações desejadas (PRASADA et al., 1991).

7.2.2 Fracionamento

O caulim proveniente do desareamento, ainda contém normalmente uma percentagem elevada de grossos, exigindo uma nova etapa de classificação, denominada de fracionamento.

Os principais equipamentos usados no fracionamento são ciclones e centrífugas contínuas e utilizam-se da força centrífuga para promover a classificação das partículas, já que estas possuem granulometria muito fina ($< 44 \mu\text{m}$) e a polpa é muito viscosa. Tanques de sedimentação e hidrosseparadores são também usados no fracionamento do caulim, no entanto vêm sendo substituídos pela centrífuga e ciclone, por apresentarem melhor desempenho (PRASADA et al., 1991).

7.2.3 Delaminação

As partículas da caulinita, muitas vezes, encontram-se na natureza, empilhadas o que tecnicamente se chama de *stacks* ou *booklets* (figura 3). Apesar das partículas individuais de caulinita terem dimensões mínimas, na ordem de micrometros, os

stacks podem ter dimensões consideráveis, e no beneficiamento, serem descartadas como areia.

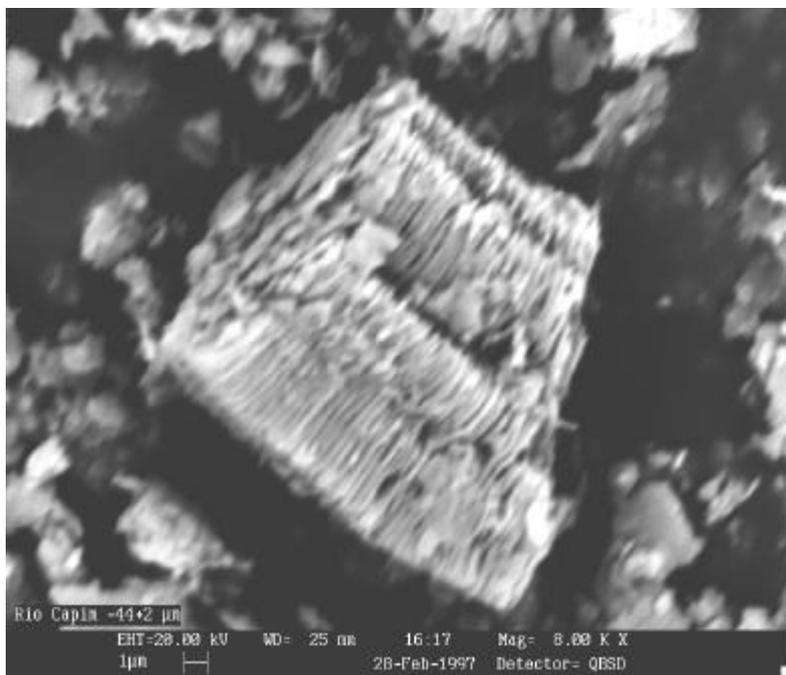


Figura 3 – Cristais de caulinita do Rio Capim, mostrando microssanduiches (booklet). Imagem de elétrons Retro-espalhados obtida no MEV

Isto implica em perdas no processo. Por isto, é muito importante desmanchar estes aglomerados. A operação que executa esta importante função é a delaminação. Os equipamentos usados para tal são tanques com agitação intensa denominados delaminadores. Alguns modelos usam uma carga de areia muito fina ou ainda, de esferas de vidro para aumentar a ação mecânica. A operação é feita com elevada porcentagem de sólidos e consome muita energia. Sempre são utilizados defloculantes e dispersantes para separar as partículas individuais, além de reguladores para manter o meio alcalino.

A delaminação é um processo onde uma pilha ou agregado (figura 3) de caulinita é separada em várias placas de pequena espessura e tem por objetivo melhorar as propriedades de cobertura do caulim. A delaminação, normalmente, é aplicada ao produto grosso do fracionamento do caulim. Uma técnica utilizada consiste na agitação com alta rotação (alta taxa de cisalhamento), da polpa de caulim, na presença de pequenas esferas de vidro, quartzo ou plástico, como meio moedor (PRASADA et al., 1991 e DAVIS et al., 1973).

A extrusão do caulim a alta percentagem de sólidos (75%) reduziu a granulometria das frações grossas (40 - 44 μm) e aumentou a sua área de superfície (PENA, et al, 1988 e IBANEZ, et al, 1990).

7.2.4 Separação Magnética

A separação magnética de alto (20 kGs) e altíssimo campo (50 kGs) estão incorporadas ao beneficiamento industrial do caulim, visando a remoção de impurezas prejudiciais à sua alvura, tais como óxidos de ferro, de titânio (rutilo e anatásio) e mica (WINTERS e SELVAGGI, 1990; LOFTHOUSE, 1981; SOBRINHO et al., 1987). A utilização do processo permite não apenas uma melhoria na alvura do produto, quanto uma redução na quantidade de ferro a ser lixiviado na etapa seguinte de alvejamento (MURAY, 1986).

A separação magnética de alto campo, em complemento às técnicas de alvejamento químico, possibilitou a ampliação das reservas de caulim da Geórgia (PRASADA, 1991).

A principal característica da separação magnética de alta intensidade é criar um alto gradiente, usando lã de aço. Segundo YOON (1986), vários pesquisadores têm demonstrado que quanto menor o diâmetro da fibra da lã de aço, mais eficiente o processo de alvejamento do caulim; no entanto há limitações geométricas na fabricação de fibras de diâmetro menor que 50 μm .

Outros fatores também afetam o processo de separação magnética, tais como intensidade do campo, densidade de empacotamento da matriz, velocidade do fluxo, ciclo operacional, pH da polpa, etc (YOON, 1986; MAURYA e DIXIT, 1990)

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

Em 1986 foram instalados em algumas minas de caulim na Geórgia, os primeiros separadores magnéticos de altíssimo campo (50 kGs), à base de supercondutores, utilizando um sistema criogênico de refrigeração, constituído por circuito fechado de hélio líquido. O aumento do investimento no sistema de criogenia foi justificado por uma economia de 80% no consumo de energia, quando comparado com o separador magnético convencional, além do aumento de gradiente do campo magnético obtido (YOON e SHI, 1986; WINTER e SELVAGGI, 1990).

A CADAM instalou dois separadores magnéticos criogênicos, importados da Inglaterra, com capacidade para produzir entre 100 a 150 mil t/ano de um caulim com maior alvura do que o atualmente produzido e a ser comercializado com a denominação de *Amazon 89* (LOUGHBROUGH, 1993a).

A separação magnética à base de supercondutores tem despertado o interesse de pesquisadores, no beneficiamento de caulins que não respondem aos processos convencionais (YAN et al., 1989; KAISER et al., 1986)

7.2.5 Flotação

A flotação tem sido um processo estudado para a remoção de impurezas prejudiciais ao caulim, tais como mica, feldspato, quartzo e anatásio (PRASADA et al., 1991). A flotação normalmente é conduzida sobre o produto fino do fracionamento.

O anatásio, uma das impurezas típicas do caulim, normalmente apresenta-se em granulometria muito fina ($< 2 \mu\text{m}$), podendo, ainda, conter ferro na sua estrutura cristalina, dando uma cor acastanhada ao caulim e afetando a alvura do produto final.

YOON et al. (1992) usando alquil hidroxamato como coletor, na flotação do anatásio contido nos caulins da Geórgia, atingiram resultados promissores na obtenção de um produto grau cobertura para a indústria de papel.

BILMORIA e MAY (1984) estudaram a remoção de minerais de titânio dos caulins através de flotação usando como coletor, uma combinação de ácido oléico com éster de fosfato complexo.

RYBINSKI et al. (1988) estudaram a remoção do feldspato contido em caulins, usando íons metálicos trivalentes como ativadores e depressores, na presença de surfactantes aniônicos e catiônicos.

Apesar dos esforços desenvolvidos na flotação convencional do caulim, os resultados obtidos, salvo alguns casos particulares, não tiveram sucesso em escala comercial (SENNET e YOUNG, 1978). As principais dificuldades encontradas são atribuídas à granulometria muito fina ($< 2\mu\text{m}$) e à pequena massa (2 a 3%) de material a ser flotada.

Foi desenvolvido o conceito de flotação carreadora ou ultra-flotação, tendo sido bastante estudada na flotação do caulim (CHIA e SOMASUNDARAN, 1983; WANG e SOMASUNDARAN, 1980; GROUNDS, 1964).

A primeira aplicação industrial da flotação carreadora de caulim data de 1961 e foi implantada numa mina da Chemical Philipp Corporation, na Georgia-EUA, para produção de um caulim conhecido como "Ultra White 90". O processo consiste na remoção do anatásio (2%), através de flotação, usando o calcário moído (abaixo de $44 \mu\text{m}$) como material carreador,

numa proporção de 90-180 kg/t de alimentação. O carreador, juntamente com sulfato de amônia, são adicionados no 1^o condicionador. Numa segunda etapa de condicionamento, é adicionada uma emulsão constituída de: "tall oil" (1,3 - 2,2 kg/t); petronato neutro de cálcio (1,3 - 2,2 kg/t) e água amoniacal (0,9 - 1,8 kg/t). A percentagem de sólidos da alimentação da flotação é de 20%, com pH = 9. Numa terceira etapa do condicionamento, são adicionados 2,7 - 4,5 kg/t óleo combustível (GROUNDS, 1964).

LUZ et al.(2000) estudaram o beneficiamento de caulim da Região Norte do Brasil, por flotação, usando hidroxamato de alquila (R6973) como coletor. Este, diferente do *tall oil*, não precisa de ativadores (cátions divalentes) para promover a sua adsorção. Alguns caulins dessa região apresentam uma distribuição granulométrica com mais de 90% das partículas abaixo de 2 µm, tornando um desafio a remoção de impurezas coloridas (TiO₂ e óxido de ferro) por flotação. Entretanto foi possível reduzir o TiO₂ de 1,9% para 1%, com recuperação em massa do caulim de 70 a 76%.

7.2.6 Floculação Seletiva

O processo de flotação para remover impurezas titaníferas dos caulins do Leste da Geórgia-EUA, tem apresentado resultados bem inferiores àqueles obtidos com os caulins da região central. Isto deve-se, principalmente, à granulometria muito fina (90% < 2 µm e 50% < 0,5 µm) dos caulins do leste da Geórgia. Segundo MAYNARD et al., citado por YOON e SHI (1986), quando o caulim está bem disperso, as partículas de anatásio ficam melhor liberadas, ao mesmo tempo que a suspensão argilosa torna-se estável. As partículas de anatásio coagulam uma com a outra, sedimentam-se, enquanto a suspensão argilosa (caulim) é branqueada. A coagulação do anatásio é atribuída à alta força iônica do dispersante adicionado para atingir a superdispersão.

Embora a coagulação/floculação seletiva tenham apresentado resultados satisfatórios, na remoção de impurezas titanífe-

ras do caulim do Leste da Geórgia, o processo tem as suas limitações: i) geralmente requer uma polpa diluída (< 20%), de maneira que uma quantidade considerável de água deve ser removida; ii) perdas de caulim devido ao seu aprisionamento nos flocos sedimentados e iii) o floculante residual tem um efeito deletério sobre o produto final (PRASADA et al., 1991; YOON e SHI, 1986).

7.2.7 Lixiviação

O caulim, após a etapa de fracionamento, é submetido ao processo de alvejamento, através da lixiviação de impurezas prejudiciais à sua alvura. Dependendo da natureza dos contaminantes, a lixiviação poderá ser oxidante ou redutora.

7.3 Separação Sólido/Líquido

7.3.1 Desaguamento

Este é constituído por duas etapas distintas: espessamento e filtragem. No espessamento é feita a adição de floculantes, tendo-se um aumento na percentagem de sólidos da polpa. Na filtragem tem-se um novo aumento na percentagem de sólidos com a retirada de aquoso, na forma de filtrado.

7.3.2 Espessamento

O caulim, na forma de polpa, proveniente da etapa de alvejamento, antes do desaguamento, é submetido a um ajuste de pH entre 3 e 4, o qual está próximo do ponto de carga zero (p.c.z.) da caulinita, provocando a coagulação das partículas. Sulfato de alumínio também é adicionado nesta etapa para ajudar a coagulação. Neste ponto a polpa se encontra entre 20 e 30% de sólidos e é coagulada. Os flocos sedimentam e se compactam, elevando a percentagem de sólidos para mais de 60% (MURRAY, 1986; YOON e SHI, 1986).

7.3.3 Filtragem

O "underflow" do espessador ou dos tanques de estocagem é alimentado em filtros de tambor a vácuo ou filtro prensa, onde se obtém uma torta com cerca de 65% sólidos. Uma das funções da filtração é remover o sulfato ferroso da argila, além de baixar a umidade para a etapa de secagem ou defloculação (YOON e SHI, 1986).

7.3.4 Defloculação

Algumas usinas de caulim colocam no mercado um produto pré-disperso. À torta do filtro é adicionado um dispersante do tipo poliacrilato e carbonato de sódio e, mediante agitação, a torta volta à forma de polpa para depois ser enviada para secadores tipo *spray dryer*.

7.3.5 Secagem

A polpa pré-dispersa é alimentada nos secadores tipo "spray dryer", obtendo-se um produto de 1 a 6% de umidade. Não se a seca totalmente, para facilitar o manuseio.

Outra forma de secagem é através de secador de esteira ou rotativo. Para tal, usualmente a torta do filtro, antes de ser alimentada no secador é extrudada em módulos de 1 cm de diâmetro e alimentado no secador, obtendo-se um produto final com 6% de umidade. Este tipo de produto pode ser transportado na forma granular ou, se necessário, o caulim pode ser posteriormente secado até umidade < 0,5% e desagregado em moinhos de martelo. Na indústria de caulim é comum referir-se ao produto, com a denominação de "argila ácida" porque o pH da dispersão está em torno de 4,5 (MURRAY, 1986; VALERY e CHAVES, 1992).

7.4 Calcinação

A calcinação é um processo utilizado na produção de caulins especiais. Segundo MURRAY (1986), são dois os tipos de caulim produzidos, dependendo da temperatura de calcinação:

- a) Os caulins são calcinados a temperaturas entre 650 e 700°C para retirada de hidroxila. Os produtos assim obtidos são usados como aditivos para melhorar a opacidade na cobertura de papel.
- b) Os caulins são também calcinados a temperaturas entre 1000 e 1050°C, sendo o produto resultante caracterizado pela baixa abrasividade e alvura elevada (92-95%); é usado como extensor para o TiO_2 na cobertura de papel e como carga na formulação de tintas e plásticos.

7.5 Bombeamento e Manuseio

Os caulins primários, após o desmonte hidráulico, são bombeados para a usina de beneficiamento.

No caso de caulins sedimentares, após o desareamento, são bombeados para a planta de beneficiamento.

A maioria dos caulins, tanto para cobertura, quanto para carga, são transportados em carro tanque para as fábricas de papel, na forma de polpa, a 70% sólidos.

Quando comercializados na forma granular ou pulverizado, são transportados a granel ou em *big-bag* de 1 t.

8. FUNDAMENTOS DA LIXIVIAÇÃO DO CAULIM

8.1 Lixiviação Oxidante

Alguns caulins residuais podem ter a sua alvura reduzida devido à presença de matéria orgânica. Neste caso, a primeira etapa do alveamento pode ser feita pela oxidação da matéria orgânica, com solução de peróxido de hidrogênio, na presença de catalisadores, como nitrato de ferro (STOCH et al., 1979).

Outros reagentes oxidantes são também usados no beneficiamento de caulins: ozônio, permanganato de potássio e hipoclorito de sódio (PRASADA et al., 1991).

8.2 Lixiviação Redutora

A lixiviação redutora é bastante utilizada no alveamento de caulins. O processo consiste na remoção dos óxidos de ferro dos caulins, mediante a redução de ferro trivalente para divalente, forma mais solúvel, com o uso de redutores, como hipossulfito de sódio, zinco metálico e ditonito de sódio (STOCH et al., 1979).

Segundo SENNET e YOUNG (1978), não há muita concordância entre os pesquisadores, sobre o papel do ferro no abaixamento da alvura (*brightness*) do caulim. O uso de fortes agentes redutores, como o ditonito de sódio, pode extrair até 20% de ferro, no entanto uma extração de 10% ou menos é típica. Embora a melhora na alvura do caulim pelo tratamento com ditonito, seja atribuída à remoção do ferro, não tem sido explicado porque um agente redutor mais poderoso não resulta numa melhora de alvura mais significativa. Exceto quanto o ferro é removido juntamente com o anatásio, parece não haver procedimento disponível para sua remoção da caulinita, em quantidade significativa.

Sabe-se que minerais que contêm ferro constituem-se em impurezas coloridas e portanto prejudiciais à alvura dos caulins. O que se tenta explicar é a relação da alvura do caulim com a forma como se encontra a impureza colorida. Sendo assim é importante saber se: i) o ferro presente é extraído pelo ditionito de sódio; ii) o ferro é extraído com HCl a quente; iii) o ferro se encontra na estrutura da caulinita; iv) o ferro é proveniente da mica e outros minerais. Estudos de alveamento dos caulins da Espanha realizados por FERRON et al. (1990) mostraram uma correlação significativa entre sua alvura e o ferro extraído com ditionito de sódio. Este ferro corresponde aos óxidos de ferro amorfo, normalmente com o Fe no estado de valência + 3.

CAMPILO et al. (1987) estudando o alveamento dos caulins da Galícia-Espanha, utilizaram o ditionito de sódio em meio ácido para remoção do ferro. O processo permitiu melhorar as propriedades ópticas (alvura) dos caulins estudados, ao diminuir o Fe_2O_3 contido. Entretanto, não foi possível estabelecer uma correlação entre o ganho de alvura e a redução do ferro contido, o que sugere que este não seja o parâmetro que controla a alvura, mas, possivelmente, a natureza da impureza.

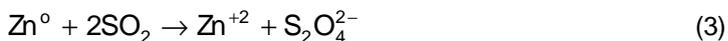
Na lixiviação, o caulim, na forma de polpa, é acidificado para pH 3 a 3,5 de maneira a aumentar o potencial redox da reação de lixiviação. Um agente redutor (ditionito de sódio ou de zinco) é adicionado para reduzir o Fe^{3+} para Fe^{2+} , mais solúvel, formando o sulfato de ferro que é removido com o filtrado, na etapa de desaguamento (MURRAY, 1986).

O ditionito de sódio, também chamado de hidrossulfito nos Estados Unidos, é o reagente redutor mais utilizado atualmente no alveamento industrial do caulim (SÜSS, 1986).

Segundo VOGEL (1981), os ditionitos ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) são obtidos a partir de agentes redutores, tais como zinco, sobre bissulfitos:



O dióxido de enxofre (SO_2) pode também ser borbulhado numa suspensão fria de pó de zinco em água:



O ditionito de sódio é encontrado, comercialmente, na forma de pó cristalizado (90% $Na_2S_2O_4$) ou em solução estabilizada com álcali. Recomenda-se manter o ditionito de sódio abaixo de $10^\circ C$ para evitar a decomposição em tiosulfato e bissulfito (SÜSS, 1986)



O ditionito de sódio se oxida facilmente para sulfito e sulfato, na presença do oxigênio. Daí o cuidado que se deve ter, na etapa de lixiviação, em usar baixa velocidade de agitação (<100 rpm) para evitar a entrada de ar para a suspensão.

STOCH et al.(1979) estudando o alvejamento dos caulins da Polônia, com ditionito de sódio, constataram que um tempo de lixiviação superior a 15 min não aumenta a quantidade de ferro dissolvido, no entanto o pH e a temperatura se mostraram influentes. À temperatura de $20^\circ C$, a maior quantidade de ferro dissolvido ocorreu a $pH = 2$. Por outro lado, em condições menos ácidas ($pH = 5$), a temperatura necessária para os mesmos níveis de remoção do ferro foi maior ($100^\circ C$).

O ditionito de alumínio ou de zinco pode ser utilizado no alvejamento de caulins, podendo o ditionito ser produzido no próprio tanque de alvejamento, a partir da reação do alumínio ou zinco em pó ou liga, numa suspensão aquosa contendo cloretos com dióxido de enxofre (SEOANE, 1987a; SEOANE, 1987b). Entretanto, o zinco é um metal pesado e, portanto, pode causar impacto ambiental. Sendo assim, a produção do ditionito de zinco no próprio tanque onde ocorre o alvejamento é uma prática condenada (SÜSS, 1986).

A facilidade que os íons de ferro têm para formar compostos complexos, facilmente dissolvidos, pode ser utilizada no alveijamento de caulins. Os complexantes mais utilizados são: polifosfatos, ácidos cítrico, tartárico, salicílico, oxálico, oxalato ácido de amônia, oxalato ácido de sódio, etc (STOCH et al., 1979; SINGH et al., 1991). Estes estudaram também o alveijamento de caulins da China utilizando ditionito de sódio, com adições de complexantes tais como citrato, tartarato ou acetato, para auxiliar na extração do ferro.

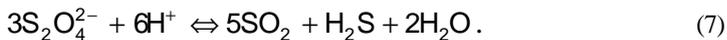
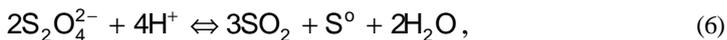
LUZ et al. (1995a, 1995b, 1995c, 1995d) estudaram o desempenho do alveijamento de caulins usando ditionito de sódio, frente ao ditionito de zinco e alumínio, obtidos a partir da reação do zinco e alumínio metálicos com SO₂, no próprio reator onde ocorre o processo de alveijamento. Nesse estudo ficou demonstrado que os redutores de zinco e alumínio são mais eficazes do que o ditionito de sódio.

8.3 Reações da Lixiviação Redutora

A reação entre o ditionito de sódio e o ferro trivalente, segundo STOCH et al. (1979), pode ser expressa por:



Ainda segundo este mesmo pesquisador, a redução do Fe⁺³ aumenta com a diminuição do pH (figura 4). Ao mesmo tempo a estabilidade do ditionito diminui e ocorre a reação do lado desfavorável:



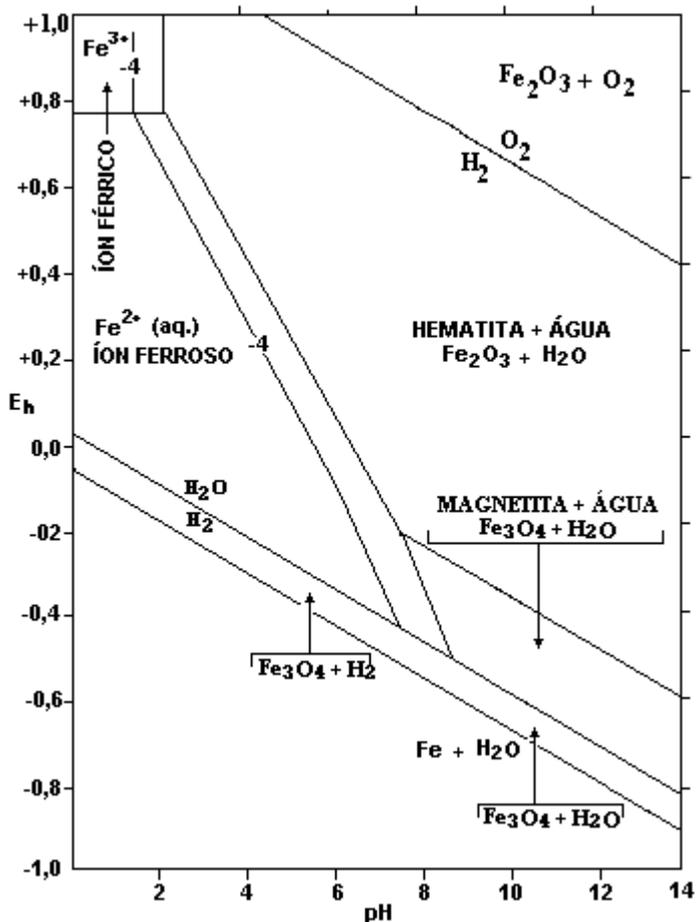


Figura 4 - Diagrama dos campos de estabilidade da hematita e magnetita na água. Os campos dos íons são designados com as espécies dominantes e atividades das espécies dissolvidas $> 10^{-6}$ (25°C e 1 atm)-(GARRELS, 1965)

O sulfeto de hidrogênio reage com o dióxido de enxofre, precipitando o enxofre elementar:



O pH escolhido para lixiviação com ditionito é um balanço entre uma lixiviação mais efetiva e a perda de ditionito. Normalmente o pH utilizado nas usinas de beneficiamento de caulim, na etapa de alveijamento está entre 3,5 e 5.

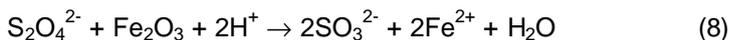
8.4 Processos de Oxirredução e Dissolução Redutora

Segundo STUMM (1992), o potencial de oxirredução, quando em pH 7, diminui na presença da maioria dos complexos, em especial de quelatos com átomos doadores de oxigênio, tais como citrato, EDTA e salicilatos, tendo em vista que esses ligantes formam complexos mais fortes com Fe^{3+} do que com Fe^{2+} . A fenantrolina estabiliza melhor o Fe^{2+} do que o Fe^{3+} devido à sua configuração eletrônica da ligação aromática N- Fe^{2+} . As reações de oxirredução têm uma importância muito grande na dissolução dos minerais contendo ferro. A dissolução redutora dos hidróxidos de Fe^{3+} pode ocorrer com vários redutores orgânicos e inorgânicos, tais como ascorbato, fenóis, ditionito, HS^- etc. Fe^{2+} na presença de formadores de complexos pode dissolver prontamente hidróxidos de Fe^{3+} .

De acordo com SUTER et al. (1988), a dissolução de hidróxidos de Fe^{3+} aumenta com a presença de íons H^+ , de substâncias formadoras de complexos (ligantes) e de redutores. Na dissolução dos hidróxidos de Fe^{3+} , parte dos íons de Fe^{3+} na superfície são reduzidos a Fe^{2+} . Os íons de Fe^{2+} são liberados mais facilmente do que os íons de Fe^{3+} porque a ligação do ferro reduzido é mais fraca. Sabe-se que a combinação de um redutor e um formador de complexo, favorece a dissolução do Fe^{3+} e, como exemplo, podem ser mencionados: ditionito/citrato, ascorbato/oxalato. Segundo esse mesmo autor o Fe^{2+} , na presença de oxalato, tem um efeito catalítico na dissolução da hematita e goethita.

RYAN e GSCHWEND (1991) relatam que redutores, ligantes complexantes e prótons facilitam a dissolução dos óxidos de ferro. As técnicas de extração seletiva do ferro são favorecidas pela vantagem da sensibilidade dos óxidos de ferro à dissolução redutora. Essas técnicas utilizam, por outro lado, ligantes complexantes para fixar o Fe^{2+} após a sua redução, de modo a evitar a sua reoxidação, bem como um tampão para prevenir mudanças significativas no pH. Um meio de pH elevado contribui para diminuir a solubilidade dos óxidos de ferro. A dissolução redutora do ferro quando se usam soluções de ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) 0,096 M, de citrato de sódio 0,27 M (ligante complexante) e NaHCO_3 (tampão) 0,11M apresentou a seguinte solubilidade relativa: óxido férrico amorfo > hematita > goethita.

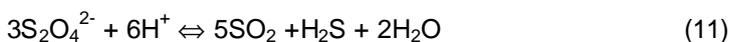
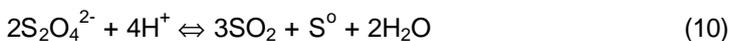
Segundo WESTALL et al. (1976), citado por RYAN e GSCHWEND (1991); JEPSON (1988), a variação do pH durante o processamento de uma substância mineral contendo óxidos de ferro, sugere que a redução com ditionito consome ácido, de acordo com a reação (8). A mudança do pH é devida à protonação ou seja ao consumo de um próton para cada Fe^{3+} reduzido:



A reação entre o ditionito de sódio e o íon férrico, segundo STOCH et al. (1979), pode ser expressa por:



Segundo ainda estes autores, o potencial redox desta reação aumenta na medida que diminui o pH. Ao mesmo tempo, a estabilidade do ditionito diminui, ocorrendo reações do lado desfavorável:

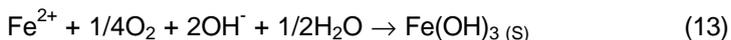


STUMM (1992) afirma que existe uma relação entre o pH e a taxa de dissolução dos hidróxidos de ferro. As explicações apresentadas são várias:

- i) o íon H^+ facilita o destacamento do Fe^{2+} ; a redução em carga do Fe^{3+} para o Fe^{2+} na superfície da fase sólida, provoca uma deficiência de carga na fase sólida que é equilibrada pela saída do H^+ ;
- ii) em valores mais elevados de pH, o Fe^{2+} é adsorvido e pode bloquear os sítios de superfície;
- iii) do ponto de vista termodinâmico, a adsorção do redutor depende do pH. Adicionalmente, a energia livre de reação de transferência de elétron diminui com o aumento de pH.

TAMURA et al. (1976 e 1980) afirmam que a oxidação dos íons Fe^{2+} é afetada por muitos fatores, tais como: concentrações do Fe^{2+} e O_2 , pH da solução, tipos de ânions coexistentes e a quantidade de hidróxido de Fe^{3+} presente.

De acordo com STUMM e LEE (1968), a taxa de oxidação do Fe^{2+} depende da natureza do ânion presente e aumenta com a afinidade do ânion complexante pelo ferro férrico. A oxidação do Fe^{2+} pode ocorrer em determinadas condições, especialmente em soluções tamponadas com pH superior a 6. A reação do Fe^{2+} com oxigênio resulta, normalmente na formação de óxidos e hidróxido férrico, onde as relações estequiométricas estão representadas pela seguinte reação:



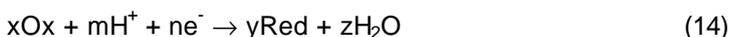
ROZENSON e HELLER-KALLAI (1976) relatam que a hidrazina e o ditionito são agentes redutores fortes e reagem de forma diferente com as várias esmectitas di-octaedrais. A hidrazina reduz de maneira eficiente o Fe^{3+} octaedral, se o mineral apresenta baixa carga tetraedral. Por outro lado, a ação redutora do ditionito independe da carga. Esses autores

demonstraram que a redução do ferro está associada com a protonação dos grupos OH adjacentes.

MEHRA e JACKSON (1960) investigando a extração de ferro contido em latosolos, concluíram que o sistema ditionito de sódio-citrato de sódio, tamponado com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), mostrou-se mais efetivo na remoção dos óxidos de ferro livre (hematita e goethita) e menos destrutivo dos argilo-silicatos de ferro. Isto foi comprovado pela menor perda de capacidade de troca catiônica, após o tratamento de remoção dos óxidos de ferro. Observaram também que a máxima extração de ferro foi obtida para pH em torno de 7,3 e tempos de 30 a 45 min como sendo suficiente para dissolver a hematita e a goethita.

TORRENT et al. (1987), investigando a dissolução redutora de hematitas e goethitas sintéticas, concluíram que quando estes minerais têm áreas específicas e substituição de Al similares, apresentam taxas de dissolução próximas, na presença de ditionito de sódio. Relatam ainda que, mesmo que essas observações não possam, talvez, ser estendidas para goethitas e hematitas naturais, presentes em solos ou sedimentos, há indicações de uma dissolução preferencial da hematita, em ambientes naturais. Isto pode ser atribuído à sua granulometria mais fina ou ao baixo nível de substituição de Al ou ambos.

Segundo NATARAJAN e IWASAKI (1974), numa reação eletroquímica tem-se um par de reações de oxidação e redução, resultando de perda e ganho de elétrons, respectivamente. Todas as reações de oxidação e redução podem ser subdivididas em reações parciais (meia célula), indicando a forma de transferência de elétrons. Uma meia célula pode ser representada por:



onde o potencial dessa reação, a 25°C, refere-se ao eletrodo padrão de hidrogênio e pode ser dada por:

$$Eh = Eh^\circ - 0,059 \frac{m}{n} pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{(Ox)^x}{(Red)^y} \quad (15)$$

Os termos Red e Ox representam um metal em contato com seus próprios íons na solução ou íons oxidados e reduzidos de um par redox em solução, sendo o seu potencial medido com um eletrodo de platina.

O alveijamento dos caulins é feito em meio ácido, com a utilização de um redutor, transformando o Fe^{3+} em Fe^{2+} , forma mais solúvel do ferro. A fase seguinte do processo de alveijamento é a separação sólido-líquido, através de filtração. Tendo em vista a facilidade que a caulinita tem para absorver água, a torta da filtragem ainda contém cerca de 35 % de umidade, incorporando portanto Fe^{2+} residual (Luz, 1998a). Este, estudando a redução e a reoxidação do ferro no caulim do Morro do Felipe, constatou que o controle potenciométrico é uma ferramenta valiosa na determinação das condições de processo que levam a um melhor desempenho no alveijamento de caulins. Dos vários reagentes estudados na complexação dos íons ferrosos resultantes do processo de alveijamento de caulins da região norte do País, o citrato de sódio e o ácido fosfórico se mostraram mais eficazes (LUZ e CHAVES, 1998)

8.5 Complexação do Ferro

O ácido etilenodiaminotetracético-EDTA é um dos agentes complexantes mais utilizados nas indústrias têxtil, fotográfica e de papel. Reações de superfície do EDTA não complexado com óxidos de ferro têm sido bastante estudadas. Agentes quelantes do tipo EDTA estão presentes em sistemas naturais como complexos metálicos, principalmente Fe^{3+} EDTA, CaEDTA e ZnEDTA. A formação do Fe^{3+} EDTA pode interferir no comportamento de adsorção do EDTA no sistema, devido principalmente à presença de outras espécies. O Fe^{3+} pode tanto ser liberado pela indústria como um complexo, ou

formado nas usinas de tratamento de esgoto, com precipitação de fosfato pelos sais de ferro. Estudos têm mostrado que o Fe^{3+} EDTA não está em equilíbrio em águas com alta concentração de cálcio e valores de pH entre 7 e 8 (NOWACK *et al.*, 1996).

BLESSA *et al.* (1984) relatam que, quando óxidos metálicos estão dispersos em soluções de agentes complexantes e íons metálicos, poderão ocorrer muitas reações: oxirredução, dissolução, precipitação, adsorção e dessorção na interface sólido líquido. A adsorção do $\text{Fe}^{(2+)}$ sobre a magnetita segue o padrão geral de adsorção de íons metálicos hidrolisáveis. O início da adsorção ocorre em pH 4-4,5, abaixo do qual a adsorção dificilmente é mensurável, mesmo para altas concentrações de Fe^{2+} . A adição do Fe^{3+} a uma suspensão EDTA/ Fe_3O_4 aumenta a competição entre aquoso e íons de ferro, para ligantes aquosos. Na ausência de $\text{Fe}^{(2+)}$, o processo de dissolução da magnetita é lento.

KARI e GIGER (1995) comentam que devido à aplicação típica do EDTA como agente sequestrante de metais em soluções aquosas, o EDTA ocorre, com certa frequência, na descarga de efluentes de águas residuais, poluindo os cursos naturais d'água. A fotólise foi identificada como o processo mais importante de degradação do EDTA. Considerando os aspectos ambientais, a fotólise direta atua apenas sobre o complexo $\text{Fe}^{(3+)}\text{-EDTA}$.

O EDTA forma complexos estáveis com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e a maioria dos metais pesados (Pb, Zn e Cd), podendo portanto alterar a migração desses metais em aquíferos, porque os complexos aniônicos apresentam uma adsorção diferente e mais lenta do que os metais não complexados (NOWACK ; SIGG, 1996).

Segundo CHARLOT (1957), citado por POURBAIX e ZOUBOV (1966), o ferro divalente forma os seguintes complexos: de amina, de compostos oxidrila-orgânico e íons de

hipofosfato, oxalato e cianeto. O ferro trivalente forma vários complexos:

- não muito estáveis-clorídrico (limão-amarelo), sulfúrico (amarelo), tiociânico (vermelho) e acético;
- mais estáveis-fluorídrico (incolor), pirofosfórico, fosfórico, oxidrila-orgânico e oxálico;
- bastante estáveis- complexos de cianeto férrico (laranja-amarelo) e cianeto-ferrinitroso.

Ainda segundo o mesmo autor, os carbonatos, cianetos, fosfatos e sulfetos ferrosos são ligeiramente solúveis. Por outro lado, os fosfatos e sulfetos férricos, quando em meio alcalino, são igualmente solúveis.

Segundo STRAUCH (1977), citado por STOCH et al. (1979), o íon férrico pode formar, com os ânions do ácido oxálico, complexos do tipo FeL_n , onde n assume valores de zero a 3. Segundo ainda o mesmo autor, o grau de complexação depende da relação Fe^{3+} para $C_2O_4^{2-}$, atingindo valores máximo de combinação do ferro no complexo, quando a relação Fe^{3+} : $C_2O_4^{2-}$ é igual a 3.

CERQUEIRA et al. (1998) estudando a cinética da reação de complexação entre metais e extratantes orgânicos, relatam que a modelagem molecular é uma área da química teórica que propicia a simulação de estruturas submicroscópicas, bem como suas interações, levando à formação de estruturas mais complexas. O autor afirma ainda que mediante a utilização de métodos empíricos da modelagem molecular, é possível relacionar as estruturas envolvidas numa reação de complexação. Desde que se disponha de programas adequados de simulação molecular, é possível determinar a barreira de energia resultante da aproximação de duas espécies químicas.

9. BENEFICIAMENTO DE CAULIM NO BRASIL

É apresentado, a seguir, um exemplo de usina de beneficiamento de caulim, no estado do Pará, o da CAULIM DA AMAZÔNIA S.A - CADAM

A CADAM opera a sua mina de caulim do Morro do Felipe, localizada no município de Vitória do Jari, às margens do Rio Jari, estado do Amapá. É uma jazida do tipo sedimentar, com uma reserva de 260 milhões de toneladas (ALMEIDA, 1988). O caulim é lavrado e transportado para a unidade de beneficiamento. Este consta (Figura 5) de desagregação, desareaamento, fracionamento (centrífuga), separação magnética de alto gradiente (separador magnético criogênico), alvejamento, filtragem, defloculação ou extrusão, secagem, estocagem e embarque (LOUGHBROUGH, 1993; MARQUES RODRIGUES, 1994; e MONTE et al.)

O beneficiamento se inicia com a desagregação do caulim em misturador, numa percentagem de sólidos em torno de 40%, ajuste do pH para 6,5 com adição de barrilha (0,8 kg/t ROM) e hexametáfosfato de sódio (2,0 kg/t ROM) como dispersante. A seguir, a polpa é bombeada para hidroclassificadores, onde se tem a remoção da areia. O *overflow* (30% de sólidos) do hidroclassificador é estocado em um tanque pulmão e em seguida transportado por mineroduto passando pelo Rio Jari até a usina de beneficiamento, distante 4 km da mina e situada no Estado do Pará (TRAWINSKI e EINSENLOHR, 1980).

Inicia-se a etapa de fracionamento através de centrífuga tipo *owl*, onde a fração fina apresenta uma distribuição granulométrica em torno de 97% < 2 µm. Com a remoção de impurezas de óxidos de ferro e titânio, há um ganho de alvura (TAPPI) de 81 para 85%.

Após a centrifugação, seguem-se duas linhas distintas de beneficiamento, aqui denominadas de linha-1 e linha-2, sendo

esta a mais recentemente implantada, com a introdução de dois separadores magnéticos criogênicos (LOUGHBROUGH, 1993a).

Linha 1: O caulim na forma de suspensão aquosa a cerca de 30% de sólidos, é estocado no tanque pulmão 3. A seguir a suspensão é bombeada para o tanque de alveamento, onde o pH é ajustado com sulfato de alumínio para uma faixa entre 4,2 e 4,6 e adicionado o ditonito de sódio numa taxa em torno de 2 kg/t de alimentação de sólido seco. No tanque seguinte é adicionado mais sulfato de alumínio para ajudar na floculação, perfazendo um total de 3,2 kg/t de alimentação de sólido.

A seguir a suspensão floculada é bombeada para os filtros prensa, obtendo-se uma torta com 35% de umidade. Para minimizar as perdas, o filtrado contendo material em suspensão segue para um espessador onde o *underflow* retorna ao circuito.

A torta do filtro é extrudada em forma de espaguete, baixando-se a umidade para 28% e a seguir alimentada num secador rotativo, obtendo-se um produto com cerca de 5% de umidade e alvura TAPPI 88, denominado "Amazon 88".

Linha 2: O caulim processado nesta rota, antes da etapa de alveamento, similar à linha 1, é submetido à separação magnética criogênica (50 kGs) para remover as impurezas magnéticas coloridas (anatásio, rutilo, hematita, mica etc) prejudiciais à alvura do caulim. O produto não magnético segue para a etapa de alveamento e a seguir para o desaguamento em filtro de tambor.

À torta do filtro é adicionado um defloculante (hexametáfosfato de sódio) e o caulim é repulpado. Finalmente tem-se a secagem em *Spray Dryer*, obtendo-se um produto pré-disperso, com maior alvura e a ser comercializado com a denominação de "Amazon-89" (LOUGHBROUGH, 1993).

A recuperação em massa do processo de beneficiamento do caulim da CADAM é em torno de 60% em peso.

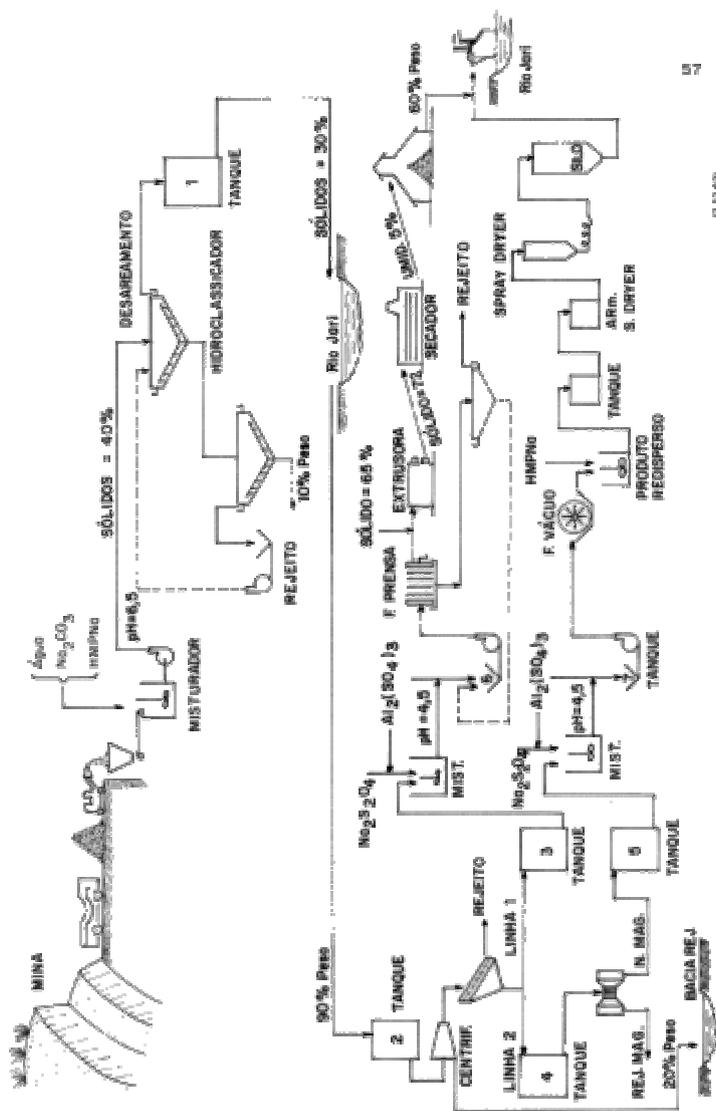


Figura 5 – Fluxograma de beneficiamento de caulim – CADAM. Adaptado (TRAWINSKI, 1980; ALMEIDA, 1988; MONTE, 2000)

10. BENEFICIAMENTO DE CAULIM NOS ESTADOS UNIDOS

A Thiele Kaolin Company opera as minas de caulim *Avant Mine* e *Robbs Mine* e beneficia o material lavrado nas usinas de Sandersville e Reedy Creek, respectivamente, no estado da Geórgia-EUA (LUZ, 1998b).

A sede da empresa Thiele fica na cidade de Sandersville, no Estado da Georgia-EUA. Esta produz cerca de 1,5 milhões de toneladas/ano de caulim destinadas ao mercado da indústria de papel (carga e cobertura) bem como caulim calcinado para aplicações especiais como pigmento. A Thiele produz caulim para cobertura e para carga de papel e caulim calcinado para pigmento, num total de 13 produtos comerciais.

A Usina de Sandersville processa o caulim proveniente da mina *Avant Mine*, situada a cerca de 30 km. Nesse complexo industrial trabalham 740 empregados.

Planta de Lavagem de Caulim de Avant Mine: A lavra do caulim nesta mina é feita a céu aberto. Inicialmente é feito o decapeamento da mina (subcontratado) usando trator. O desmonte é feito com retro escavadeira (back holder), utilizada também para encher os caminhões fora de estrada que transportam o caulim bruto para as pilhas de estocagem. A cobertura do estéril na mina varia de 5 a 15 m e a espessura da camada de caulim pode atingir até 100 m.

A primeira etapa do processo de beneficiamento, denominada de lavagem ou desareamento, é feita na própria mina e consiste de britagem, desagregação, desareamento, estocagem da polpa e bombeamento para a usina de processamento em Sandersville (Figura 6).

Na usina de lavagem, o processo se inicia com a britagem primária do caulim (run of mine) através de um moinho de rolo dentado (Auger Mill), cuja função é desagregar o caulim. O produto deste segue para uma britagem secundária, em moinho similar, obtendo-se então um produto abaixo de 1".

O produto da britagem segue para a etapa de moagem, em moinho tipo *Pug Mill* onde é feita uma escrubagem a 65% de sólidos, de forma a preparar o caulim para a fase seguinte de desagregação/dispersão. O produto da moagem segue para um *Blunger* de alto cisalhamento. Neste é adicionada água, e à polpa diluída para 40% de sólidos, é adicionado hexametáfosfato de sódio como dispersante, e Na_2CO_3 para ajustar o pH do meio para 6,5. A polpa, proveniente do *Blunger*, segue para uma caixa de areia (*sand box*) onde tem-se a etapa de desareamento. O *underflow* da caixa de areia é descartado do circuito e o *overflow* segue para uma peneira vibratória, com abertura de 325 malhas, visando a remoção de resíduos provenientes da caixa de areia. A polpa passante nessa peneira segue para tanques de estocagem, sendo a seguir bombeada (30 km) para a usina de processamento, em Sandersville.

Usina de Processamento de Caulim de Sandersville: a segunda etapa do processo inicia-se com o fracionamento do caulim, através de centrífuga tipo cesta (BIRD), onde a fração fina (96% < 2 μm) é enviada para separação magnética. Esta fração fina é bombeada para a parte superior do separador magnético, em condições controladas de bombeamento, de forma a se obter o tempo de residência desejado. O separador usado é do tipo PEM da Eriez, matriz de lã de aço e intensidade de campo de 1,4 Tesla.

A fração grossa da centrifugação segue para a etapa de delaminação, onde se usam moinhos de atricionamento DENVER e meio moedor constituído de pequenas bolas de vidro.

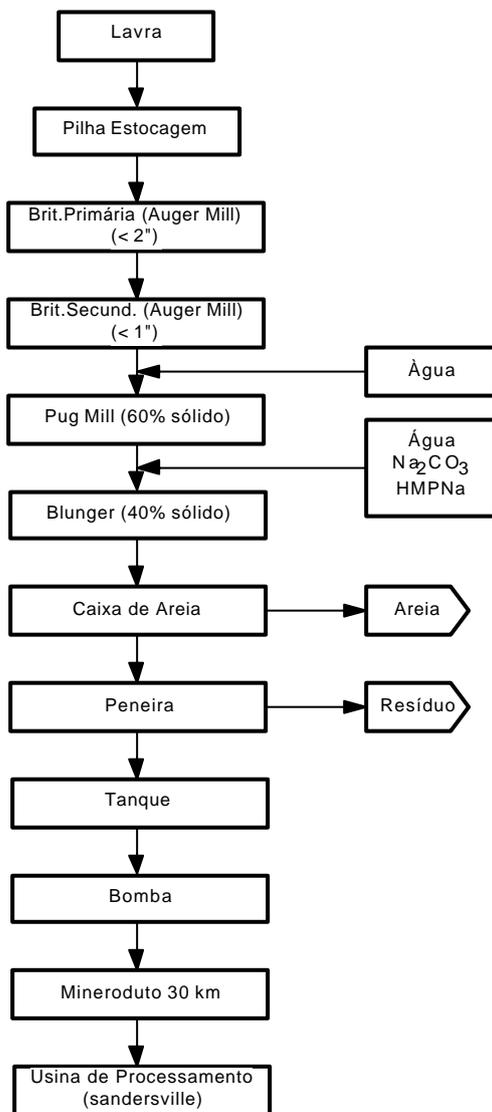


Figura 6 – Fluxograma da usina de lavagem da mina de caulim Avant Mine da Thiele Kaolin Company-Sandersville-Geórgia EUA

A fração magnética é descartada e a não magnética segue para tanques de branqueamento, com baixa agitação, de forma a evitar a entrada de oxigênio para não oxidar o redutor. Na etapa de branqueamento é adicionado ácido sulfúrico para ajustar o pH para 3,5 e o redutor ditionito de sódio, numa proporção de 1 a 3 kg/t, dependendo do tipo de caulim processado. O tempo de residência na etapa de branqueamento é em torno de 24 h. Adiciona-se sulfato de alumínio (floculante) ao produto branqueado, sendo a polpa a seguir bombeada para a etapa de filtragem (filtro de tambor), obtendo-se uma torta com 55% de sólidos. A seguir, a torta é redispersa com a adição de hexametafosfato de sódio e um pouco d'água, sendo a polpa bombeada para secagem em forno tipo *spray dryer* ou carregada em vagões de trem para as indústrias de papel (Figura 7).

Quando o caulim é comercializado na forma de polpa, para evitar a formação de bactérias é adicionado um produto químico anti-bactericida. A Thiele também produz o caulim calcinado.

10.1 Flotação de Caulim

Para produzir caulim com alvura elevada (acima de 90%), a Thiele faz flotação em coluna, em duas etapas - *rougher* e *cleaner*, usando célula tipo MICROCEL (Virginia Tech). O coletor do anatásio/rutilo é o octil hidroxamato de potássio (CYTEC). Ao concentrado de flotação obtido, adiciona-se ozônio para remoção dos reagentes residuais, de forma que estes não interfiram nas propriedades físico-químicas do caulim, principalmente a viscosidade.

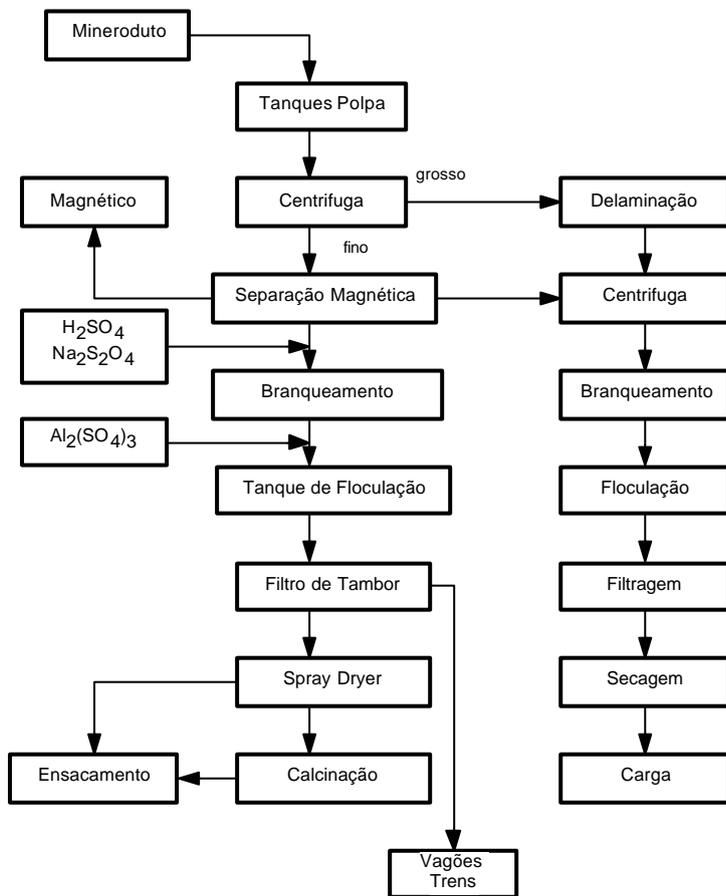


Figura 7 – Usina de Processamento de Caulim da Thiele Kaolin Company-Sandersville-Geórgia-EUA

10.2 Usina de processamento de Caulim de Reedy Creek

Esta unidade industrial situa-se a cerca de 60 km da cidade de Sunderville. O caulim processado nesta unidade industrial vem da mina *Robbs Mine* (Foto 3), a 15 km de distância. Nesta é feito o desareamento, usando o mesmo processo da planta de lavagem da *Avant Mine*, ou seja, o caulim proveniente das pilhas de estocagem é britado em dois estágios, em moinho de rolo dentado (*auger mill*). O produto da britagem (estocado em galpões) segue para a moagem em moinho do tipo *pug mill* (65% sólidos) onde sofre atrição. O produto deste segue para um desagregador (*Blunger*) onde é feita a desagregação do caulim a 40% de sólidos, com adição de Na_2CO_3 para elevar o pH para 6,5 e adição de calgon como dispersante. O produto do desagregador segue para o desareamento em uma caixa de areia. O *underflow* desta é descartado e o *overflow* segue para uma peneira vibratória, para remoção de resíduo, sendo a seguir bombeado para a usina de processamento de Reedy Creek.

Ao chegar à planta de Reedy Creek, a polpa de caulim é estocada em tanques e, a seguir, enviada para hidroclassificadores onde é feita a floculação seletiva para remoção do TiO_2 (Patente da Thiele US Patent 4 604 369). O *underflow* do hidroclassificador, contendo as impurezas de TiO_2 , é aproveitado como carga para a indústria de papel.

O *overflow* do hidroclassificador segue para separação magnética criogênica onde é submetido a um campo de 5 Tesla. O produto magnético é descartado como rejeito e o não magnético segue para branqueamento, onde o pH é regulado para 3,5 (H_2SO_4) e adicionado ditionito de sódio, numa proporção de 1 a 3 kg/t, dependendo do teor de ferro no caulim. O produto do branqueamento segue para floculação com sulfato de alumínio, redispersão com hexametáfosfato de sódio e a seguir vai para secagem em *spray dryer* ou na forma de polpa para vagões de trem e destes para as indústrias de papel (Figura 8).

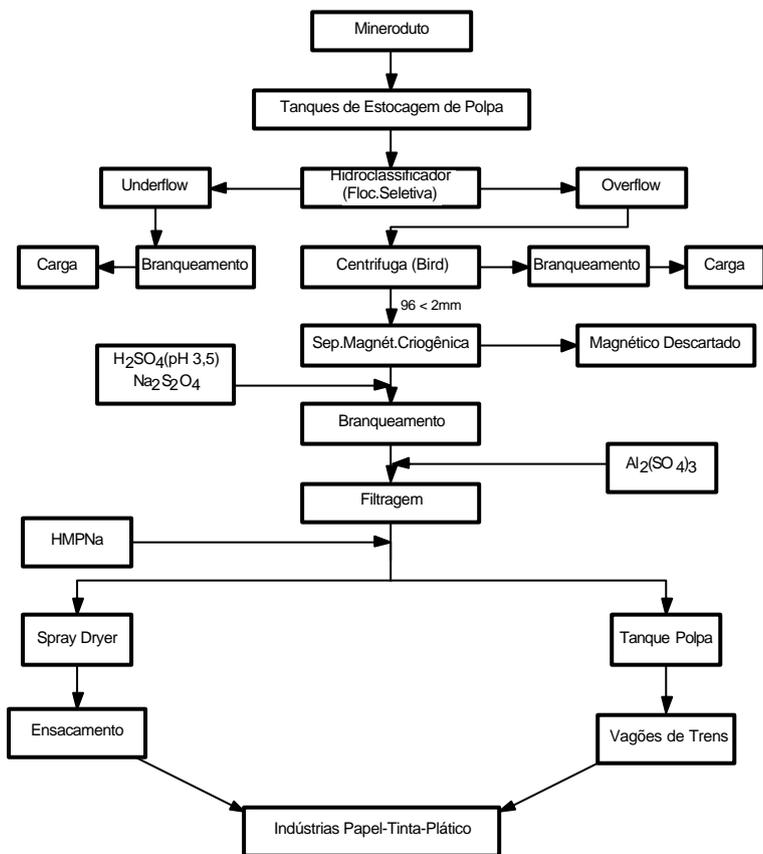


Figura 8 – Usina de processamento de caulim de Reedy Creek, no município de Wrens-Geórgia-EUA, Thiele Kaolin Company



Foto 3 – Mina de caulim Robbs Mine – Thiele Georgia – EUA

11. MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS AO CAULIM

Os principais materiais alternativos ao caulim são: carbonato de cálcio, talco e gesso.

a) Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio natural moído quando aplicado como carga, na indústria de papel, poderá melhorar a sua alvura, reduzir o seu custo de produção, pela substituição parcial, porém onerosa, da fibra de celulose e atuar como um pigmento extensor para o carbonato de cálcio precipitado e dióxido de titânio. É importante ressaltar que o papel produzido pela rota alcalina não apresenta problemas de amarelecimento

KENDAL (1995) afirma que o caulim ainda é o mineral mais usado na indústria de papel, no entanto esse mercado vem decrescendo, em função da substituição por materiais alternativos, tais como carbonato de cálcio natural (*ground calcium carbonate* - GCC) e precipitado (*precipitated calcium carbonate* - PCC), principalmente em aplicações como carga. Prevê-se que já no ano 2000 a participação do carbonato de cálcio, na fabricação do papel, será 55% nos EUA e 60% na Europa.

ANDRADE et al. (1994) descrevem os principais fatores técnicos e econômicos que vêm contribuindo para a substituição do caulim pelo carbonato de cálcio:

- i) mudança dos processos de produção de papel na rota ácida para alcalina;
- ii) fator econômico (preço)
- iii) tipo de papel final desejado.

Na Europa, onde os preços do carbonato de cálcio são inferiores ao do caulim, vem se observando um uso crescente do carbonato de cálcio pelos fabricantes de papel que usam a colagem alcalina.

Segundo ainda os mesmos autores, o carbonato de cálcio precipitado vem sendo obtido em unidades de produção, agregadas aos complexos das indústrias de papel, utilizando a disponibilidade de insumos energéticos. Isso vem colocando o carbonato de cálcio numa posição mais competitiva como carga, do que o caulim.

Segundo PLEETH (1996), a colocação de um produto diferente no mercado é um fator crítico e tem estado presente no gerenciamento estratégico de mercado das novas unidades produtoras de caulim. Nada mais prejudicial à rentabilidade dos produtores de caulim do que a síndrome das *commodities*. O mesmo autor afirma ainda que a competição de pigmentos do tipo carbonato de cálcio continuará invadindo o mercado do caulim.

De acordo com PRESCOT e PRUETT (1995), a indústria de papel é o principal consumidor de pigmentos minerais, onde o caulim representa 65%. O carbonato de cálcio natural - GCC quando aplicado como cobertura confere maior alvura ao papel do que o caulim e vem sendo usado em combinação com esse, para aumentar o brilho do papel, outra propriedade também importante. Segundo ANDY SKILLEN (1995), uma formulação típica de cobertura na Europa é 40% de caulim e 60% de carbonato de cálcio.

b) Talco

Segundo SIMS (1997), a indústria de papel é o maior consumidor de talco, tendo atingido o consumo de 2,7 milhões de toneladas no ano de 1994. A sua importância para a indústria de papel varia entre regiões. Nos EUA, o caulim é mais abundante do que o talco e por isso o caulim é mais utilizado na indústria de papel. Nos últimos dez anos, o

consumo de talco, na indústria de papel, cresceu 10% na Europa e 25% nos EUA.

O talco é usado em três etapas do processo de fabricação do papel: como carga, como cobertura e no controle do piche. Nos EUA, o talco tem sido usado praticamente no controle de piche (90%), enquanto na Europa o controle de piche representa apenas 25% e o restante é usado como carga e cobertura e desses 35 a 40% na indústria de papel.

Ainda segundo o mesmo autor, o mercado de talco como carga mineral vem sofrendo concorrência do carbonato de cálcio e do caulim, em virtude de preços mais baixos. Papéis com carga de talco vem apresentando alguns problemas técnicos em tipografias de alta velocidade.

c) Gesso

VALERY e CHAVES (1992) desenvolveram o processo de tratamento do fosfogesso—um resíduo da solubilização de concentrados de apatita na indústria de fertilizantes—tendo obtido uma carga mineral nobre, já em uso por algumas indústrias de papel no Estado de S. Paulo. A demanda desse gesso purificado é cerca de 24 mil t/a. A motivação é entretanto mais ecológica que tecnológica – visa resolver o acúmulo de fosfogesso nas usinas de fertilizantes e o produto obtido serve apenas para carga. Entretanto, confere maior resistência mecânica ao papel.

Segundo VELHO e GOMES (1992) existe na Espanha uma fábrica de papel utilizando o gesso como carga e cobertura.

12. AVANÇOS TECNOLÓGICOS NO BENEFICIAMENTO DE CAULINS

Segundo MURRAY(1988) e PRASADA et al. (1991), nos últimos anos vários processos foram desenvolvidos visando a obtenção de caulins especiais, dentre outros se destacam: flotação carreadora; delaminação; calcinação; separação magnética de alto gradiente; tratamento de superfície e biotecnologia.

Mais recentemente, vem se observando, por parte das empresas produtoras de caulim, um esforço de pesquisa, no sentido de oferecer cada vez mais, produtos especiais de menor viscosidade, menor abrasão, maior opacidade e produtos com superfície modificada para veículos orgânicos (organofílicos).

SLEPETYS e JAMENSON (1994) desenvolveram um processo para produção de pigmentos de caulim com alvura elevada e abrasão baixa, caracterizados por um poder de cobertura comparável aos de caulins calcinados de forma convencional. O processo consistiu em delaminar o caulim com um meio moedor (420 a 595 μm) de alumina, seguido de calcinação em temperatura e tempo limitado, de forma a se obter um metacaulim.

BUNDY et al. (1991) desenvolveram um processo de beneficiamento de caulim visando conferir ao papel maior brilho e opacidade. O processo consistiu em fazer inicialmente a delaminação do caulim, reduzir o conteúdo de partículas coloidais ($< 0,3 \mu\text{m}$) através de classificação em centrífuga, obtendo-se um produto com distribuição granulométrica mais estreita (83 % entre 2 e $0,3 \mu\text{m}$). O caulim resultante do fracionamento, após alvejamento com hidrossulfito de sódio (1,8 kg/t de caulim), em pH 3, foi submetido a um tratamento de superfície com 0,7% (peso) de sulfato de alumínio e 0,08% (peso) de diaminahexametileno. Ainda segundo os autores, ao

ser o pH elevado para 5, ocorre a precipitação do hidróxido de alumínio sobre as partículas de caulinita.

Os produtores de papel dão muita importância à alvura e ao brilho do papel. Dentre as várias propriedades do caulim, a alvura é considerada uma das mais importantes. Os óxidos de ferro, de titânio e materiais orgânicos são as impurezas mais prejudiciais à alvura. A separação magnética combinada com lixiviação com ditionito de sódio tem sido tradicionalmente utilizada para remoção dos minerais de ferro. Flotação e sedimentação têm sido também usados para remoção de ferro e outras impurezas coloridas. Estas técnicas são bastante usadas, entretanto não resolvem o problema de alvura de todos os caulins. No decorrer desses últimos 30 anos, surgiram outras tecnologias para melhorar a alvura dos caulins: floculação seletiva para remoção de anatásio; separação magnética de alto campo (5T) e ozonização para remover materiais orgânicos (TRAYLOR - 1998).

O beneficiamento atual de caulim no Brasil empregado pelas indústrias se encontra num estágio bastante avançado, pois do contrário não entraria no mercado internacional, altamente competitivo. No entanto pode-se ressaltar que avanços na área de purificação de caulins, do tipo floculação seletiva e flotação, ocorridos nos EUA na década de setenta, só agora começam a ser desenvolvidos no Brasil.

O que existe hoje de mais avançado em pesquisa na área de processamento de caulins diz respeito à obtenção de caulins modificados, visando atender um mercado cada vez mais exigente. Prevê-se que esses novos produtos serão projetados para ser interativos com outros componentes, tais como carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio moído, ligantes e aditivos de cobertura, para conferir propriedades de impressão desejadas (JUNEAU e SULLIVAN 1998).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. A. (1988). "Caulim Amazon '88 - O novo padrão de cobertura". In: IV Encontro Nacional do Talco; II Simpósio de Cargas Mineraias, 20 a 23 set. 1988, Ponta Grossa. Anais. p. 37-60.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; VIEIRA, J. R. M. MARTINS, A. K.; ALBUQUERQUE, R. D. (1994). *Caulim. Sistema BNDES: Área de Operações Industriais, Relatório Setorial*, p.28-31.
- ANDY SKILEN, (1995). European calcium carbonate. *Raw Materials for Pigments, Fillers & Extender*, p.59-61.
- BEHL, S.; WILLS. M. J., YOUNG, R. H.(1997). Colored titaniferous coating pigment obtained as a flocculated by-product in a kaolin purification process US Patent 5 688 315. Assignee: Engelhard Corporation, Iselin N.J-USA
- BILIMORIA, B.M., MAY, A.A.(1984); *Anglo-American clays corporation. Beneficiamento de argilas por flotação com espuma*. Int. CI³ BO3D 1/02, PI 8307515 - WO84/01114; 13.09.82; 8.09.83; 14.08.84.
- BLESSA, M. A.; BORGHI, E. B.; MAROTO, A. J. G.; REGAZONI, A. E. (1984). Adsorption of EDTA and Iron-EDTA Complexes on Magnetite and the Mechanism of Dissolution of Magnetite by EDTA. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 98, n. 2, p.295-305.
- BRISTOW, C. M. (1987a). World Kaolins: genesis, exploitation and application. *Industrial Minerals*, p.45-87, July.
- BRISTOW, C. M. (1987b). Kaolin paper underpins current demand. *Industrial Minerals*, p.62-67, July.
- BUNDY, W. M.; BERBERICH, J. P.; MANASSO, J. A (1991). Defined and delaminated kaolin product, European Patent Application EP-0461768A1.

- CAMPILO, G. et al.(1987) Estudio de la aplicacion industrial de caolines de Galicia. *BOI. SOC. ESP. CERAM. VIDR.*, v. 26, n. 2, p. 109-116, 1987.
- CERQUEIRA, L. C. K.; CORREIA, J.C.G.; SEIDL, P. R..(1998). Estudo da Cinética da Reação de Complexação entre Metais e Extratantes Orgânicos. Iniciação Científica 6 In: Anais da VI Jornada Interna do CETEM.
- CHIA, Y.H., SOMASUNDARAN, P.(1983) Carrier flotation of anatase from clay and its physicochemical mechanisms. In: MALGHAN, S.G.; ed. *Ultrafine grinding and separation of industrial minerals*, New York: SME, 1983. chap. 12. p. 117-131.
- COSTA, C. F. M.; NEVES, G. A. ; LIMA SANTANA, L. N.; SOBRAL CARTAXO, F.(1997) Caracterização e propriedades de argilas para uso em cerâmica branca dos estados da Paraíba e Piauí. In: 41^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, v 2, p 713-716.
- DAVIS, E.G., COLLINS, E.W., FELD, I. L.(1973). Large scale continuous attrition grinding of coarse kaolin. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1973 (*US Bureau of Mines, Report of Investigation 7771*), 1973.
- FERRON, J. J.; CONDE-POMPIDO, R.; GUITIAN, F.; CAMPILLO, G.; VARELA, A. (1990). Bleaching of Kaolins of Galicia (NW Spain), A study of the factors affecting the brightness of industrial fractions, *Silicates Industries* - v.11/12, p.329-334.
- GARRELS, R. M; CHRIST, C. L. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibra*. San Francisco, Freeman Cooper & Company, Chapt. 1 , p.17 ; Chapt. 7, p.195.
- GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series).
- GROUND, A.(1964) Fine-particle treatment by ultraflotation. *Mine & Quarry Engineering*, p. 128-133, Mar. 1964.
- HANSON, A. European GCC (1996): A fine, fine filler. *Industrial Minerals*, Jun, p.49-57.

- HEALEY, T. W. (1978). Principles of dispersion and aggregation mineral of fines. In: *Beneficiation of Mineral Fines*. Report of A Workshop Held at Sterling Forest, August 27-29. New York: Somasundaram, Chap. 12, p.161-178.
- IBAÑEZ, J. et al.(1990).Tratamientos del caolin y su utilidad en la fabricación del papel. BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR, v. 29, No. 3, p. 159-162, mayo/Jun. 1990.
- JEPSON, W. B. (1984). Kaolin: their properties and uses. *Philosophical Transaction*. Royal Society of London, Serie A, v.311, p.411-432.
- JUNEAU C. A.; SULLIVAN, S. (1998) Reinventing Kaolin to match future paper grades, Vol. 81, Nº5 *TAPPI Journal*, p 85-87, May 1998.
- KAISER, Z. et al. Magnetic (1986) separation with a superconducting magnet and a reciprocating matrix. I.I.R. - I.I.F. - Commission A 1/2, Prague, p. 45-51, 1986, p. 45-51.
- KARI, F. G.; GIGER. W. (1995). Modeling the Photochemical Degradation of Etyhlenediaminetetracetate in the River Glatt. *Environmental Science & Technology*, v. 29, n.11, p.2814-2827.
- KENDAL, T. (1995). Kaolin, competition intensifying. *Raw materials for pigments, fillers & extenders, Industrial Minerals*, p.79-85.
- LETTERMAN, R. D. ; VANDEBROOK (1983). Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) - Significance of sulfate ion and pH. *Water Research*, v.17, p.195-204.
- LIMA, R.. M. F.; LUZ, A. B.(1991). Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral n.49, 21p., CETEM/CNPq.
- LOFTHOUSE, C.H.(1981) The Beneficiation of kaolin using a commercial high intensity magnetic separator. *IEE*

- Transaction on Magnetics*, vol. MAG-17, No. 6, p. 3302-3304, Nov. 1981.
- LOUGHBROUGH, R. (1993a). Kaolin producers move up market. *Industrial Minerals* n.313, p.51-69, October.
- LOUGHBROUGH, R. (1993b). European paint, *Industrial Minerals*, p. 39-49, Aug 1993
- LUZ, A. B.; Yildirim, I.; Yoon, R. H., Basílio, C. I..(2000) Purification of Brazilian Kaolin Clay by Flotation. In: XXI International Mineral Processing Congress, Rome, Italy, July 2000.
- LUZ, A. B. (1998a). Estudo de Reoxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral-Departamento de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.
- LUZ, A. B. (1998b). Relatório de viagem à Universidade da Virgínia USA, período de 15/09-15/12/1998. RV-17/98, CETEM
- LUZ, A. B., CHAVES, A. P. (1998). Processo de Beneficiamento de Caulim com Estabilização dos Íons Ferrosos, *Pedido de Patente PI 9803302*, 1998.
- LUZ, A. B. (1995a). *Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral)-Departamento de Engenharia de Minas da - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 1995.
- LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. (1995b). Bleaching aspects on Rio Capim kaolin. In: SWEDISH-BRAZILIAN WORKSHOP ON MINERAL TECHNOLOGY, 2nd, Sala, Sweden, p.29-47.
- LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. (1995c). Aspectos de alguns redutores utilizados no alveamento de caulins. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 16^o, Rio de Janeiro-RJ, v.1, p.163-179.

- LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N.; CHAVES, A. P. (1995d). Aspects on the beneficiation of kaolins. In: *International Mineral Processing Congress*, 19º, San Francisco-USA, v.2, p.31-33.
- LUZ, A. B.; NETO, A. MARCIANO.(1993). *Visitas Técnicas às usinas de beneficiamento de caulim de Bicas e Mar de Espanha-MG*, RI-19/1993, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993.
- McVEY, H.; HARBEN, P. (1989). Industrial mineral in paper: a case for technical superiority. *Industrial Minerals*, p 42-47, Dec. 1989.
- MARQUES, M.; RODRIGUES, C.(1994). Caulim - A expansão da CADAM, *Brasil Mineral*, n. 20, p. 35-38.
- MAURYA, C.B., DIXIT, S.G.(1990) Effect of pH on the high-gradient magnetic separation of kaolin clays. *International Journal of Mineral Processing*, v. 28, p. 199-207, 1990.
- MAYNARD, R. N. (1974) . Method of rapid differential flocculation of kaolin slurries, US Patent 3 808 021. Assignee: J. M. Huber Corporation, Locust, N. J.,USA.
- MAYNARD, R. N.; MILLMAN, N.; IANNICELLI.(1968) A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. *Clay and Clay Minerals* vol. 17, p 59-62 , Pergamon Press.
- MEHRA, G. P. ; JACKSON, M. L.(1960). Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clay and Clay Minerals* , v. 7, p.-317-327.
- MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E.A.; FERREIRA, O.; CABO, S.S. (2000). Caulim – Mina de Munguba – Caulim da Amazônia S.A. – CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins, Publicação CETEM.
- MURRAY, H, H. (1988). World Kaolins: diverse quality needs permit different resources types In: INDUSTRIAL

- MINERAL INTERNATIONAL CONGRESS, Boston, Proceedings, p.127-130.
- MURRAY, H. H. (1986). Clays. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, v.A7, p.109-136.
- MURRAY, H. H. (1980). Diagnostic test for evaluation of kaolin physical properties. *Acta mineralogica petrographica*, v.24, p.66-77.
- NATARAJAN, K. A. ; IWASAKI, I. (1974). Eh Measurements in Hydrometallurgical____Systems. *Minerals Science Engineering*, v. 6, n.1, p.35-44.
- NOWACK. B.; SIGG, L. (1996). Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.177, No.1, p.106-121.
- NOWACK, B.; LÜTZENKIRCHEN, J.; BEHRA, P.; SIGO, L. (1996). Modeling the Adsorption of Metal-EDTA Complexes onto Oxides. *Environmental Science & Technology*, v. 30, No.7, p.2397-2405.
- ODRISCOLL, M. (1993). Minerals in european plastics, *Industrial Minerals*, p. 39-49, Aug. 1993.
- PEÑA, J.M.G. et al.(1988) Effect of the delamination of kaolin on its properties, Interceram n. 6, p.24-26, 1988.
- PLEETH, A (1996). Forecasting for greenfield kaolin projects. *Industrial Minerals*, n.352, Jan., p.59-63.
- POURBAIX, M.; ZOUBOV, N. (1966). Iron In: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* by Marcel Pourbaix , Section 12.1, p.307-321, Pergamon Press.
- PRASADA, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. (1991). Kaolin: processing, properties and application. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v.6, p.87-119, Elsevier.
- PRESCOTT, P. I.; PRUETT, R. J.(1996). Ground calcium carbonate: Ore mineralogy, processing and markets. *Mining Engineering*, Jun., p.-79-84.

- RYBINSKI, W.V.; TESMANN, H.; DOBIAS, B.(1988). *Henkel Kommanditgesellschaft auf aktien*. Int. CI⁴BO3D 1/02, US. 4744892. May 17, 1988.
- ROSKIL (1996). *The Economic of Kaolin 1996*, Roskil Information Service Ltd, 2 Clapham Road, London SW9 OJA, UK, 9th Edition, p.7.
- ROZENSON, I.; HELLER-KALLAI, L(1976). Reduction and Oxidation of Fe³⁺ in Dioctahedral Smectites-1: Reduction with Hydrazine and Dithionite. *Clay and Clay Mineral*, v.24, p.271-282.
- RUSSEL, A.(1991). Mineral in fibre glass. Current malaise in aa growth industry. *Industrial Minerals*, p. 28-40, Nnov. 1991
- RYAN, J. N.; GSCHWEND, P.M. (1991). Extraction of Iron Oxides from Sediment Using Reductive Dissolution by Titanium(III). *Clay and Clay Minerals*, v.39, n.5, p.509-518
- SANTOS, P. S.; SOUSA SANTOS, H. L. (1959). Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil. *Cerâmica* , v. 15, n. 57/58, p.21-44.
- SENNET, P.; YOUNG, R. H. (1978). Current problems in beneficiation of kaolin clay. In: *Beneficiation of Mineral Fines*, Report of Workshop by Columbia University and Held at Sterling 'Forest, Aug. 27-29 1978, New York, p.16-37.
- SEOANE, R. F.(1987a) Branqueamento de argila ou caolim com hidrosulfito de alumínio ou hidrosulfito de zinco. Int. CI4C 01B 33/26. PI 8702120. 9 abril. 1987.
- SEOANE, R.F.(1987b) Industrias Minas Ltda (BR/MG). *Alvejamento do caolim com alumínio*, Int. CI⁴, CO1B 33/26, PI 8702121, 09.04.87.
- SHERIDAN, III; John, J. (1973). Process for purifying clay by selective flocculation, US Patent 3 837 482. Assignee: Engelhard Minerals & Chemical Corporatin, Woodbrdge, N.J., USA.

- SILVA, S. P. (2000). Caulim. Sumário Mineral DNPM/PA, Brasília, v. 19, p.39-40, 2000.
- SILVA, S. P.(1997a). Depósitos de Caulim no Morro do Felipe, Amapá, In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, Capítulo 13, Volume IV, Parte B, p. 139-145, DNPM E CPRM , Ministérios das Minas e Energia, 1997.
- SILVA, S. P.(1997b). Depósitos de Caulim no Morro do Médio Rio Capim, Pará, In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, Capítulo 12, Volume IV, Parte B, p 131-137, DNPM E CPRM , Ministérios das Minas e Energia, 1997.
- SIMS, C. (1997). Talc markets: a world of regional diversity. *Industrial Minerals*, May, p.39-46.
- SINGH, P. K. ; YOUNG, R. H. (1991). Beneficiation of China clay by chemical decolorization and their industrial utilization, *Research and Industry*, v.36, p.88-91.
- SLEPETYS, R. A; JAMENSON P. M. (1994). Pigmentos de caulim calcinado e processo para produzir os mesmos. Pedido de Invenção PI 9303410-5 A.
- SOBRINHO, J.F.G.; OLIVEIRA, R. N., LEAL Filho, L. S.(1987) Purificação de caulim de Registro (SP) por separação magnética. *Mineração Metalurgia*. n. 485, p. 13-17, (1987).
- SOUZA SANTOS, P.(1989). Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª edição revisada e ampliada, v. 1, p 113; v, 2, p 468-505; Editora Edigar Blucher
- STOCH, L.; BADOYOCZER, H.; KOWALSKA-SMOLEN, J. ABGAROWIZ, E.; STRAUCH, T. (1979). Physico-chemical methods of purification of kaolins and their mineral composition and origin,. In: XII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, Warszawa.*Beneficiation of Clay Raw Material; Round Table Seminar*,12°, Warszawa: Polish Scientific, p.215-237.
- STUMM, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York: John Wiley & Sons Inc , Chap. 9, p.309-335.

- STUMM, W.; LEE, F. (1961). Oxygenation of Ferrous Iron. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.53, n.2, p.143-146.
- SÜSS, H. V. (1986). Bleaching. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, p.191-199.
- SUTER, D.; SIFFERT, C.; SULZBERGER, B.; STUMM, W. (1988). Catalytic Dissolution of Iron(III) hydroxides by Oxalic acid in the Presence of Fe(II). *Naturwissenschaften* 75, p.571-573.
- TAMURA, H.; KAWAMURA, S.; HAGAYAMA, M. (1980) Acceleration of the Oxidation of Fe²⁺ Ions by Fe(III) Oxyhydroxides. *Corrosion Science*, v.20, p.963-971.
- TAMURA, H.; GOTO, K.; NAGAYAMA, M. (1976). The Effect of Ferric Hydroxide on the Oxygenation of Ferrous Ions in Neutral Solutions. *Corrosion Science*, v.16, p.197-207.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V..(1987). The Reductive Dissolution of Synthetic Goethite and Hematite in Dithionite. *Clay Minerals*, v. 22, p.329-337.
- TRAWINSKI, H.; EISENLOHR, V (1980). Beneficiamento de Caulim, 1ª parte, *Cerâmica*, v.26, n.122, p.25-33, fevereiro.
- TRAYLOR, P. W. (1998) Technical advances in kaolin production for paper applications. Vol. 81, Nº 5 TAPPI Journal, p.79-82, May 1998
- VALERY JUNIOR, W.; CHAVES, A. P. (1992). Processo de beneficiamento para obtenção de uma carga mineral nobre a partir de fosfogesso, *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, São Paulo: EPUSP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/013-1992.
- VELHO, J. A. G. L.; GOMES, C. S. F. (1992). Matérias primas alternativas do caulim para carga e cobertura de papel. *O papel*. Jul., 1992, p.33-44.
- VOGEL, A. I.(1981) Reações dos Anions, In: *Química Analítica Qualitativa*, São Paulo: p. 414-416, 1981. Cap. 4.

- WANG, Y.C., SOMASUNDARAN.(1980) A study of carrier flotation of clay. In: SOMASUNDARAN, P., (ed). *Fine particles processing*, New York: AIME, 1980. 57.
- WILSON, I. R; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS. P.(1998). Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia, *Cerâmica-Ano XLIV* –Vol. 44, 287-288-mai/jun/jul/ago.
- WINTERS, A.J., SELVAGGI, J.A.(1990) Large-scale superconducting separator for kaolin processing, *Chemical Engineering Progress*, p. 36-40, Jan. 1990.
- YAN, L.G. et al.(1989) A laboratory superconducting high gradient magnetic separator. *IEE Transactions on Magnetics*, v. 25, No. 2, p. 1873-1876, Mar.
- YARAR, B.; MONTE, M. B. M.;HAMELMANN, C. R. A.(1995). *Flocculation..* Rio de Janeiro: Tratamento de Minérios/Ed. Adão Benvindo da Luz et al., CETEM/CNPq, cap.10, p.428-447.
- YOON, R.H. et al.(1992) Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroximate collectors. *Minerals Engineering*,V.5, N. 3/5, p. 457-467, 1992.
- YOON, R.; SHI, J.(1986). Processing of kaolin clay. In: Advance in Mineral Processing, Proceedings of the Arbiter Symposium, ed. AIME, New York, AIME. YOON, R.H. et al. Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroximate collectors. *Minerals Engineering*,V.5, N. 3/5, p. 457-467, 1992.