

**ADÃO BENVINDO DA LUZ**

**BENEFICIAMENTO DOS CAULINS DO RIO CAPIM E DO JARI**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia.**

**São Paulo**

**1995**

**ADÃO BENVINDO DA LUZ**

**BENEFICIAMENTO DOS CAULINS DO RIO CAPIM E DO JARI**

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.**

**Área de Concentração: Engenharia Mineral**

**Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves**

**São Paulo**

**1995**

Aos meus pais (in memoriam). À minha esposa Maria Beatriz e ao meu Filho Eduardo Machado, que muito me incentivaram na elaboração deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pela orientação do trabalho e sugestões no decorrer da redação do mesmo.

À Direção do CETEM, na pessoa do Prof. Dr. Roberto C. Villas Bôas, que colocou todo o seu empenho para que esse convênio USP/CETEM se concretizasse.

Ao Eng<sup>o</sup> Lauro Santos N. Costa pela colaboração em algumas etapas do trabalho.

Ao geólogo Luiz Carlos Bertolino e ao Dr. Alexandre Malta Rossi-CBPF, pela colaboração na caracterização mineralógica do caulim.

Ao técnico Marcelo Correia de Andrade pela sua eficiência durante a execução dos experimentos.

Às secretárias Maria de Fatima B. de Mello e Valéria C. de Souza, pela editoração do texto.

Ao Jacinto Frangella pela execução dos desenhos.

## ÍNDICE

*RESUMO*

*ABSTRACT*

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>1.1-Importância Econômica e Industrial do Caulim</b>	1
<b>1.2-Aspectos do Beneficiamento do Caulim</b>	2
<b>2. OBJETIVO</b>	6
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	7
<b>3.1. - Mineralogia dos Caulins</b>	7
<b>3.2. - Gênese e Depósitos de Caulim</b>	8
3.2.1. - Caulim Primário	8
3.2.2. - Caulins Secundários	10
3.2.3. - Distribuição Geográfica dos Depósitos de Caulim	11
<b>3.3. - Propriedades dos Caulins</b>	11
3.3.1. -Mineralogia	14
3.3.2. -Forma e Tamanho de Partículas	14
3.3.3. -Alvura	15
3.3.4. -pH	16
3.3.5.- Propriedades Reológicas	16
3.3.5.1.- Flocculação	16
3.3.5.2.- Dispersão	17
3.3.5.3.- Viscosidade	18
3.3.5.4.- Variação da Viscosidade	18
<b>3.4. - Usos do Caulim</b>	19
<b>3.5. - Suprimento e Demanda de Caulim</b>	23

3.5.1. - Produção e Reservas Mundiais	23
3.5.2. - Produção e Reservas Nacionais	24
3.5.3. - Demanda de Caulim	27
3.5.4. - Tendências de Mercado	31
3.5.5. - Sucedâneos e Materiais Concorrentes	33
3.5.6. -.Novos Projetos no Brasil	34
<b>3.6. - Lavra</b>	<b>35</b>
<b>3.7. - Beneficiamento</b>	<b>36</b>
3.7.1. - Beneficiamento a Seco	36
3.7.2. - Beneficiamento a Úmido	38
3.7.2.1. - Dispersão/Desagregação	38
3.7.2.2. -.Desareamento	39
3.7.2.3. - Fracionamento	40
3.7.2.4 - Delaminação	40
3.7.2.5. - Separação Magnética	40
3.7.2.6. - Flotação	43
3.7.2.7. - Flocculação Seletiva	44
3.7.2.8. - Lixiviação	45
3.7.2.9. -. Desaguamento	50
3.7.2.10.- Defloculação	51
3.7.2.11. -Secagem	51
3.7.2.12.- Calcinacão	51
3.7.2.13.-Bombeamento e Manuseio	52
<b>3.8.- Beneficiamento de Caulins Brasileiros</b>	<b>52</b>
<b>3.9.- Avanços Tecnológicos</b>	<b>59</b>
<b>4- MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>61</b>

<b>4.1. - Amostras de Caulim</b>	61
<b>4.2. - Equipamentos de Laboratório</b>	61
<b>4.3. - Reagentes Utilizados</b>	62
<b>4.4. - Caracterização Mineralógica</b>	63
<b>4.5. - Estudos de Laboratório</b>	65
4.5.1. - Ensaio de Dispersão	67
4.5.2. - Ensaio de Desareamento	67
4.5.3. - Estudos de Alveamento: Rota 1	67
4.5.3.1. - Alveamento com Ditionito de Sódio	68
4.5.3.2 - Alveamento com Pó de Alumínio	70
4.5.3.3.- Alveamento com Pó de Zinco	72
4.5.4. - Estudos do Comportamento das Variáveis e Interações Significativas	75
4.5.5. - Estudo de Separação Magnética para o Caulim do Morro do Felipe	75
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	76
5.1. - Caracterização Mineralógica	76
5.2. - Estudos de Laboratório	84
5.2.1. - Ensaio de Dispersão	84
5.2.2. - Ensaio de Desareamento	86
5.2.3. - Ensaio de Alveamento com Ditionito de Sódio	87
5.2.4. - Ensaio de Alveamento com Dióxido de Enxofre e Alumínio em Pó	90
5.2.5. - Ensaio de Alveamento com Dióxido de Enxofre e Zinco em Pó	96
5.2.6. - Estudos do Comportamento das Variáveis e Interações mais Significativas	104
5.2.6.1- Caulim do Morro do Felipe	105
5.2.6.2- Caulim do Rio Capim	116

5.2.7. - Estudo Comparativo dos Melhores Resultados de Alvura para o Caulim do Morro do Felipe	125
5.2.8. - Morro do Felipe: Separação Magnética e Alveamento	126
<b>6. CONCLUSÕES</b>	129
6.1. - Caracterização Mineralógica	129
6.2. - Estudo de Alveamento do Caulim do Morro do Felipe	130
6.3. - Estudo de Alveamento do Caulim do Rio Capim	132
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
Anexos	
Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	

## FOLHA GUIA PARA ELABORAÇÃO DE RESUMO

AUTOR: LUZ, Adão Benvidos da  
TÍTULO: Beneficiamento dos caulins do rio Capim e Jari.

COL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0										
L																																								
1	F	O	R	A	M	I	N	V	E	S	T	I	G	A	D	O	S	A	M	I	N	E	R	A	L	O	G	I	A	E	O	B	E	N						
2	E	F	I	C	I	A	M	E	N	T	O	D	O	S	C	A	U	L	I	N	S	D	O	R	I	O	C	A	P	I	M	E	J							
3	A	R	I	,	C	O	M	Ê	N	F	A	S	E	N	O	A	L	V	E	J	A	M	E	N	T	O	P	O	R	L	I	X	I	V						
4	I	A	Ç	Ã	O	R	E	D	U	T	O	R	A	D	O	F	E	R	R	O	.	F	O	R	A	M	A	V	A	L	I	A	D	O	S					
5	T	R	E	S	D	I	F	E	R	E	R	E	N	T	E	S	S	I	S	T	E	M	A	S	D	E	R	E	D	U	Ç	Ã	O	:	D	I	T			
6	I	O	N	I	T	O	D	E	S	Ó	D	I	O	+	S	U	L	F	A	T	O	D	E	A	L	U	M	I	N	I	O	,	D	I	O					
7	I	Ó	X	I	D	O	D	E	E	N	X	O	F	R	E	+	A	L	U	M	I	N	I	O	E	M	P	Ó	E	D	I	O								
8	X	I	D	O	D	E	E	N	X	O	F	R	E	+	Z	I	N	C	O	E	M	P	Ó																	
9	O	C	A	U	L	I	M	D	O	J	A	R	I	E	C	O	N	S	T	I	T	U	Í	D	O	D	E	C	A	U	L	I	N							
10	I	T	A	,	D	I	C	K	I	T	A	, <del>N</del>	Q	U	A	R	T	Z	O	, <del>A</del>	A	N	A	T	Á	S	I	O	, <del>E</del>	H	E	M	A	T	I	T	A	, <del>M</del>	Z	I
1	R	Ç	Ã	O	E	I	L	M	E	N	I	T	A	.	O	D	O	R	I	O	C	A	P	I	M	<del>E</del>	<del>M</del>	<del>E</del>	<del>A</del>	<del>U</del>	<del>L</del>	<del>I</del>	<del>N</del>	<del>I</del>	<del>T</del>	<del>A</del>				
2	<del>N</del>	<del>I</del>	<del>T</del>	<del>A</del>	<del>,</del>	<del>D</del>	<del>I</del>	<del>C</del>	<del>K</del>	<del>I</del>	<del>T</del>	<del>A</del>	<del>,</del>	<del>Q</del>	<del>U</del>	<del>A</del>	<del>R</del>	<del>T</del>	<del>Z</del>	<del>O</del>	<del>A</del>	<del>I</del>	<del>N</del>	<del>D</del>	<del>A</del>	<del>M</del>	<del>A</del>	<del>G</del>	<del>N</del>	<del>E</del>	<del>T</del>	<del>I</del>	<del>T</del>	<del>A</del>	<del>E</del>	<del>F</del>	<del>E</del>	<del>R</del>		
3	R	O	N	A	E	S	T	R	U	C	T	U	R	A	D	A	C	A	U	L	I	N	I	T	A	.	E	N	E	C	E	S	S	A	R					
4	I	O	U	S	A	R	<del>F</del>	<del>A</del>	<del>B</del>	<del>E</del>	<del>M</del>	S	E	P	A	R	A	Ç	Ã	O	M	A	G	N	E	T	I	C	A	D	E	A	L							
5	T	O	G	R	A	D	I	E	N	T	E	A	N	T	E	S	D	A	L	I	X	I	V	I	A	Ç	Ã	O	,	N	O	C	A	V						
6	L	I	M	D	O	R	I	O	C	A	P	I	M	A	S	I	M	P	U	R	E	Z	A	S	S	Ã	O	D	E	S	C	A	R							
7	T	A	D	A	S	N	O	D	E	S	A	R	E	A	M	E	N	T	O	.																				
8	N	O	J	A	R	I	O	R	E	D	U	T	O	R	M	A	I	S	E	F	I	C	I	E	N	T	E	F	O	I	S	O	Z							
9	+	Z	N	E	S	O	2	+	A	L	.	E	L	E	V	A	N	D	O	A	A	L	V	U	R	A	D	E	7	9	,	9	P							
20	Ã	R	A	8	7	,	5	I	S	O																														
1	O	R	I	O	C	A	P	I	M	R	E	S	P	O	N	D	E	M	E	L	H	O	R	A	L	I	X	I	V	I	A	Ç	Ã	O						
2	F	O	R	N	E	C	E	N	D	O	P	R	O	D	O	T	O	S	C	O	M	A	L	V	U	R	A	S	U	P	E	R	I	O						
3	A	8	6	%	C	O	M	Q	U	A	L	Q	U	E	R	D	O	S	T	R	E	S	R	E	D	U	T	O	R	E	S	E	S							
4	U	D	A	D	O	S	.	S	O	2	+	A	L	O	U	Z	N	F	O	R	N	E	C	E	M	P	R	O	D	O	T	O	S	C						
5	O	M	8	7	,	6	%	A	P	A	R	T	I	R	D	E	U	M	A	A	L	I	M	E	N	T	A	Ç	Ã	O	C	O								
6	8	3	,	3	%	S	E	M	N	E	C	E	S	S	I	D	A	D	E	D	E	S	E	P	A	R	A	Ç	Ã	O	M	A	G	N	E	T				
7	I	C	A	P	R	E	V	I	A	.																														
8																																								
9																																								
30																																								
1																																								
2																																								
3																																								
4																																								
5																																								

## RESUMO

No presente trabalho foram investigados aspectos relacionados com a mineralogia e o beneficiamento dos caulins do Rio Capim e Jari. Foi dada ênfase ao alveamento, através de lixiviação redutora do ferro, estudando-se o desempenho de três diferentes sistemas de redutor: ditionito de sódio + sulfato de alumínio; dióxido de enxofre + alumínio em pó e dióxido de enxofre + zinco em pó.

Os estudos mineralógicos demonstraram que: i) o caulim do Morro do Felipe é constituído por caulinita, dickita, quartzo, anatásio, hematita, zircão e ilmenita; ii) o caulim do Rio Capim é constituído de caulinita, dickita, quartzo, rutilo, anatásio, muscovita, hematita/magnetita, ilmenita, zircão e turmalina; iii) a presença do ferro na estrutura da caulinita do Morro do Felipe, detectada através de ressonância paramagnética eletrônica, mostrou a necessidade de se combinar separação magnética de alto gradiente com lixiviação, para atingir níveis mais elevados de alvura (> 87% ISO) nos produtos; iv) no caso do caulim do Rio Capim, as impurezas mais prejudiciais a alvura (magnetita, rutilo, anatásio, ilmenita e mica) foram descartadas na fração grosseira do desareamento, favorecendo o processo de alveamento.

Conforme apontado pela caracterização mineralógica, a separação magnética mostrou-se indispensável ao beneficiamento do caulim do Morro do Felipe e os sistemas de redutor mais eficientes foram  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  e  $\text{SO}_2 + \text{Al}$ , onde foi possível elevar a alvura do caulim de 79,9 para cerca de 87,5% ISO, próximo dos valores requeridos para a cobertura de papel. Dos três sistemas de redutor estudados, o  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  se mostrou o mais eficiente, embora devam ficar registrado os potenciais impactos ambientais que poderão ser causados pelo Zn, por ser um metal, com características propensas à bioacumulação.

O caulim do Rio Capim responde melhor ao processo de lixiviação, sendo possível a obtenção de produtos com alvura superior a 86%, utilizando qualquer um dos três redutores estudados. Os dois sistemas de redutor  $\text{SO}_2 + \text{Al}$  e  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  apresentaram desempenho superior ao ditionito de sódio, para o caulim do Rio Capim, obtendo-se produtos com 87,6% de alvura, a partir de uma alimentação com 83,3%, sem a necessidade de separação magnética prévia.

## ABSTRACT

Mineralogical characteristics and beneficiation aspects related to kaolin from Rio Capim and Morro do Felipe were studied.

Emphasis was set on the bleaching aspects by means of reductive leaching of iron by three reducing systems, namely sodium dithionite plus aluminum sulphate; sulphur dioxide plus aluminum powder and sulphur dioxide plus zinc powder.

Characterization studies provided the following conclusions: i) Morro do Felipe's kaolin mineral assembly is kaolinite, dickite, quartz, anatase, hematite, zircon and ilmenite; ii) Rio Capim's kaolin mineral assembly comprises kaolinite, dickite, quartz, rutile, anatase, muscovite, hematite, magnetite, ilmenite, zircon and tourmaline; iii) The iron associated to kaolinite structure in the Morro do Felipe kaolin was detected by electronic paramagnetic resonance and showed that high gradient magnetic separation should be carried out prior to leaching in order to obtain higher brightness levels (greater than 87.0% ISO) in the products of beneficiation; iv) In the Rio Capim kaolin, the impurities which affected brightness most (magnetite, rutile, anatase, ilmenite and mica) were easily discarded in the desanding operation, thus favouring the bleaching step.

As shown by characterization studies, magnetic separation proved to be a necessary operation in the beneficiation scheme for the Morro do Felipe ore. The reducing systems -  $\text{SO}_2 + \text{Al}$  and  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  - were the most efficient, as the brightness of the products obtained improved from 79.9% up to 87.5% ISO, close to minimum standards for coating applications in the paper industry.

Out of the three reducing systems,  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  proved to be the most suitable for bleaching purposes. It must be pointed out, however, that elementary zinc normally presents environmental problems, due to the fact that it is a metal with a tendency to deposition and accumulation.

The kaolin from Rio Capim is more amenable to bleaching than that from Morro do Felipe. Brightness numbers above 86.0% were easily achieved without needing a magnetic separation step prior to bleaching with all three reducing systems. Again in the case of this kaolin, the two systems which used sulphur dioxide proved to be more suitable than sodium dithionite for bleaching, since products with 87.6% of brightness were obtained from a feed which scored 83.3% in this quality control variable.

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. - Importância Econômica e Industrial do Caulim**

O caulim, por suas propriedades químicas e físicas, apresenta um vasto campo de utilização e pode ser considerado como um dos mais sofisticados minerais industriais<sup>(1)</sup>. As suas aplicações industriais mais importantes são: papel, tinta, fibra de vidro, refratário, cerâmica, borracha, etc. No Brasil, o caulim é um dos minerais industriais que mais se sobressaem em termos de volume, valor, qualidade e com um mercado exportador, em fase de crescimento <sup>(2)</sup>.

Depósitos de caulim existem em vários países do mundo; no entanto, são poucas as jazidas de boa qualidade e com volume adequado para suportar uma escala de produção competitiva. Os EUA, Inglaterra e Ex-União Soviética dominam a produção de caulim beneficiado. A seguir vêm o Brasil e a Coréia do Sul produzindo caulim de boa qualidade, com níveis de produção similares <sup>(3, 4, 5)</sup>.

O caulim ainda é o mineral de maior uso na indústria de papel, tanto como carga quanto como cobertura. A sua participação no mercado total de papel se reduziu a menos de 60%, em função do rápido crescimento da utilização de carbonato de cálcio moído ou precipitado, em aplicações como carga, em especial no papel sem cobertura. Isto só foi possível devido às mudanças dos processos de produção de papel, da rota "ácida" para a "alcalina" <sup>(2,6)</sup>.

Tem se observado entre os grandes produtores mundiais de caulim (English China Clay, Engelhard, Georgia Kaolin, CADAM, etc.), uma tendência geral, no sentido de introduzir no mercado, cada vez mais, produtos de melhor qualidade e como os custos de transporte continuam crescendo, há motivação (EUA e Canadá) para definição de depósitos e de desenvolvimento de minas de caulim o mais próximo possível do mercado consumidor <sup>(7,8)</sup>.

Para manter o caulim mais competitivo, prevê-se que, nesta década de 90, muitos depósitos de caulim já conhecidos estarão sendo reavaliados, do ponto de vista de melhoria ou introdução de novos processos, para aumentar a alvura e diminuir a viscosidade e abrasividade.

Quanto ao Brasil, o cenário que se mostra é que, pela disponibilidade de caulins de boa qualidade, estes deverão continuar a ser utilizados na indústria de papel, como carga e cobertura. O carbonato de cálcio precipitado é mais caro (mais de US\$ 400,00/t) e por isso dificilmente concorrerá com o caulim (US\$ 100,00/t), na indústria de papel. Quanto ao carbonato de cálcio natural, mesmo que exista no País disponibilidade de reservas de boa qualidade, haverá necessidade de moagem e micronização, o que contribuirá para onerar os custos de produção, tornando mais difícil a competição com o caulim. Por outro lado, os calcários mais puros do Estado do Espírito Santo estão sendo moídos e em fase de teste no mercado, para carga de papel; no entanto o índice de abrasividade tem estado ligeiramente acima dos níveis requeridos<sup>(21)</sup>.

O fosfogesso, resíduo da solubilização de apatita na indústria de fertilizante, após tratamento adequado, vem sendo testado como carga por algumas indústrias de papel de São Paulo. Os resultados têm sido bastante encorajadores<sup>(41)</sup>.

## **1.2. - Aspectos do Beneficiamento do Caulim**

### *RELAÇÃO DOS DEPÓSITOS COM O BENEFICIAMENTO*

As características tecnológicas de um caulim começam a se delinear com a decomposição do feldspato e de outros alumino-silicatos presentes nas rochas que lhe dão origem. Na formação de depósitos hidrotermais de caulins primários, os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns. No caso desses granitos apresentarem, por exemplo, baixo conteúdo em biotita, tanto melhor, pois assim será menor o efeito da liberação do ferro sobre a coloração (avermelhada) do

caulim, durante o processo de caulinação (9). As diversas origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na sua composição mineralógica. Os depósitos secundários de caulins apresentam teores mais baixos de quartzo e mica, no entanto têm contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original (10, 11).

O beneficiamento de caulim está relacionado diretamente com a história geológica (gênese) do depósito. Dessa forma, para eleger as rotas de processo, é indispensável um bom conhecimento da composição mineralógica do caulim, da natureza do depósito, como também das características do produto a ser obtido. Igualmente ao beneficiamento de outras matérias primas minerais, o beneficiamento do caulim inicia-se com a liberação das espécies presentes, minerais de minério (caulinita e haloisita) e ganga, para a seguir, proceder à sua separação (5, 12).

Todos os caulins destinados à indústria de papel, tanto para carga quanto para cobertura, necessitam de beneficiamento, porque no seu estado natural, dificilmente um depósito reúne as especificações requeridas pelo mercado, a não ser que se proceda a uma lavra seletiva. Existem dois métodos básicos de beneficiamento de caulim: a seco e a úmido (13).

#### *BENEFICIAMENTO A SECO*

São poucas as operações unitárias que envolvem o beneficiamento a seco: cominuição, secagem, pulverização e classificação pneumática. Dessa forma, o produto final resultante reflete a qualidade do caulim natural processado. A simplicidade do processo, via seca, resulta em um produto de mais baixa qualidade e menor valor agregado do que aquele obtido pelo processo a úmido.

### *BENEFICIAMENTO A ÚMIDO*

Este é um pouco mais complexo do que o beneficiamento a seco. A primeira etapa consiste em desintegrar o caulim em seus componentes naturais, por dispersão em água com agitação, de maneira a permitir a separação da caulinita, de outras impurezas (quartzo, mica, feldspato), através de classificação. Esta etapa é denominada de desareamento e a fração grossa, acima de 44  $\mu\text{m}$ , é descartada como rejeito.

A fração menor que 44  $\mu\text{m}$  é submetida a um fracionamento através de ciclones, hidroclassificadores e centrífugas. Nesta operação, ao mesmo tempo em que o caulim é ajustado às características granulométricas requeridas, há um ganho na alvura do produto, resultante da remoção de impurezas do tipo óxidos de ferro e titânio, contidos na fração grossa.

A seguir, dependendo das características do caulim e do produto a ser obtido, tem-se uma etapa de separação magnética de alto gradiente, seguida de lixiviação química.

### *ALVEJAMENTO QUÍMICO*

É uma etapa muito importante no processamento do caulim, de vez que quanto maior a sua alvura, aumenta a chance de se obter um produto de maior valor agregado. O alvejamento químico é feito através de uma lixiviação oxidante ou redutora. No primeiro caso, a reação é irreversível, enquanto que no segundo pode ser revertida pela ação do oxigênio do ar (14).

A lixiviação oxidante é aplicada a caulins que apresentam problemas de alvura devido à presença de matéria orgânica. Um dos oxidantes mais usados é o peróxido de hidrogênio, a pH 2. A oxidação de matéria orgânica com hipoclorito de sódio e a remoção do ferro pela sua complexação com ácido oxálico e polifosfato de sódio são técnicas usadas no alvejamento dos caulins(15).

A coloração dos caulins é devida principalmente à presença dos compostos de ferro (óxidos e hidróxidos) e aos óxidos de titânio (rutilo, anatásio). A lixiviação redutora é muito utilizada no alveamento de caulins que possuem óxidos e/ou hidróxidos de ferro, liberados, com estado de valência + 3. Neste caso, o ferro trivalente é reduzido para o ferro divalente, estado em que possui maior solubilidade. Vários agentes redutores têm sido usados com esse propósito (15, 16): ditionito de sódio, ditionito de zinco; tiosulfato de sódio; sulfito de sódio; zinco metálico e alumínio metálico.

O agente redutor mais usado, comercialmente, é o ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), também chamado de hidrosulfito de sódio.

Ditionito de zinco e de alumínio, obtidos pela reação do dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) no próprio reator onde ocorre a lixiviação, são reagentes usados no alveamento de argilas ou caulins (17). O ditionito de zinco chegou a ter uma importância maior do que o ditionito de sódio. No entanto o zinco é um metal que se constitui numa fonte de risco ambiental e a sua utilização nos próprios reatores onde ocorre o alveamento é hoje uma prática desaconselhável (14).

Quando se quer produzir um caulim "sem odor", para a aplicação em cópias xerox, o  $\text{SO}_2$  residual proveniente da lixiviação do caulim em pH baixo (1,8 a 2), deve ser imobilizado na forma de outros radicais de enxofre, através da elevação do pH. Para tal, é necessária a complexação do ferro divalente, para que não haja oxidação para ferro trivalente, com a elevação do pH. Essa complexação é feita com a adição de ácido fosfórico (3,0 kg/t), seguida da elevação do pH para 4,5, com a adição de cal com granulometria menor que 44  $\mu\text{m}$ , sob a forma de uma suspensão (leite de cal). Esta prática se dá entre a operação de alveamento e a filtragem (18). Outros reagentes complexantes podem ser usados: ácidos salicílico, cítrico, tartárico e oxálico (15).

## 2. OBJETIVO

Investigar alguns aspectos relacionados com a mineralogia de caulins do Rio Capim-PA e do Rio Jari-AP, bem como do seu beneficiamento, em particular do alveamento, através de lixiviação química. Nesta operação foi estudada a relação existente entre o alveamento dos caulins, através de lixiviação redutora do ferro e a sua forma de distribuição na massa mineral.

Foi estudado, ainda, o desempenho da lixiviação com ditionito de sódio frente à lixiviação com ditionitos de zinco e alumínio, obtidos a partir da reação com  $\text{SO}_2$ , no próprio reator onde se dá o alveamento. Para tal foram investigados os efeitos das variáveis mais influentes no processo tais como agente redutor, pH, tempo de lixiviação, floculante, etc.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. - Mineralogia dos Caulins

Os termos "kaolin" e "kaolinita" tiveram origem na localidade conhecida como "kau-ling" (significando colina alta), na província de Jiangxi, hoje República Popular da China. No século XVIII, missionários e exploradores europeus fazem referência a uma argila branca, obtida naquela localidade, que era usada pelos chineses para fazer porcelana. A caulinita, silicato hidratado de alumínio, é um argilo-mineral branco e o termo caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita quanto o produto resultante do beneficiamento da mesma. Os caulins produzidos nos depósitos primários no Sudoeste da Inglaterra são também chamados de "China Clay" (9, 19).

Segundo GRIM (20), define-se caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca. Os caulins são silicatos de alumínio hidratados, cuja composição química aproxima-se de  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , contendo outros elementos como impureza. Dentre os grupos de argilo-minerais e seus constituintes, encontra-se o da caulinita, que inclui: caulinita; haloisita  $-4H_2O$ ; haloisita  $-2H_2O$  ou metahaloisita; alofano; nacrita e diquita(10).

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado, expresso pela fórmula química  $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_6$ . A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita, com diferentes sistemas de cristalização. Segundo Damasceno(21), há uma classificação, na indústria cerâmica, para as argilas caulínicas, que leva em consideração seu grau de cristalinização e impurezas:

- plásticas, com impureza de ilita;
- *flint*, variedade bem cristalizada e pura;
- *semi-flint*;

- *flint modular*, contendo boehmita e diásporo; as duas últimas variedades são altamente refratárias, não plásticas e são denominadas de "fire-clays" e
- "*ball-clays*", variedades de caulinita/haloisita muito puras, com elevada plasticidade, adesividade e resistência mecânica natural seca.

A haloisita apresenta a mesma composição química da caulinita; é, no entanto, a sua forma mais rara, tendo uma camada adicional de moléculas d'água ( $4H_2O$ ) e, por isso, desidratando-se facilmente. Esse mineral, ao ser aquecido a  $100^{\circ}C$ , perde a camada adicional de molécula d'água e volta à forma normal caulinita/haloisita<sup>(9)</sup>. Através de microscópio eletrônico de transmissão é possível identificar a haloisita, pelo seu hábito tubular. Para certas aplicações cerâmicas, a presença da haloisita apresenta vantagens; no entanto, em outras, como cobertura de papel, é extremamente prejudicial.

### 3.2. - Gênese e Depósitos de Caulim

Os caulins são resultantes da alteração de silicatos de alumínio, particularmente dos feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósito: primário ou residual (eluvial) e secundário.

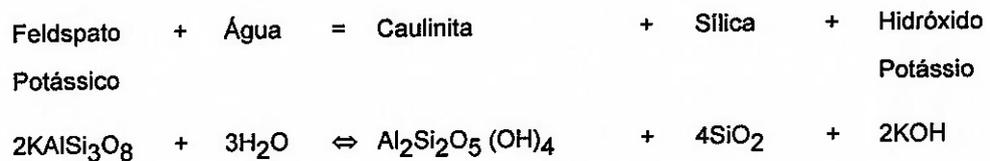
#### 3.2.1. - Caulim Primário

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas "in situ", e de acordo com sua origem são classificados segundo Bristow <sup>(9)</sup> em: intemperizados, hidrotermais e solfataras.

##### A) INTEMPERIZADO

Este tipo de depósito ocorre em região de clima tropical (quente e úmido), cujas condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas. Até mesmo

outras argilas e folhelhos podem também ser alterados para uma mistura constituída de caulinita e quartzo. Do ponto de vista do processo, o que ocorre é hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis, conforme a reação:



#### B) HIDROTHERMAL

Neste tipo de depósito, a alteração da rocha ocorre pela circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Para que haja circulação desse fluido (água quente) é necessário que a rocha tenha porosidade e permeabilidade adequada. Os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns na formação dos depósitos hidrotermais de caulins primários. Os depósitos de caulim em St. Austell, no sul da Inglaterra, são aceitos como um tipo de caulim primário, proveniente da alteração (hidrotermal) de granitos.

#### C) "SOLFATARA"

Neste tipo de depósito as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores ou d'água, ricos em enxofre. Esse tipo de depósito é característico das imediações de Roma, Itália. Devido à presença do enxofre, normalmente na forma nativa, é comum a formação da caulinita em grande quantidade. Nas rochas vulcânicas o quartzo se encontra em granulometria fina, comparável à da caulinita, sendo portanto extremamente difícil a sua remoção por uma simples separação granulométrica, o que torna o produto rico em quartzo e, portanto, abrasivo. O principal uso do caulim "solftara" dá-se na fabricação do cimento branco, onde a presença da sílica e sulfato, mesmo em altos teores, não afeta as características do produto final.

### 3.2.2. - Caulins Secundários

Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilo-minerais<sup>(10)</sup>. Os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas têm contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original<sup>(11)</sup>. Outro efeito que também merece registro é a granulometria mais fina dos argilo-minerais.

Os caulins secundários são classificados em 3 grupos<sup>(9)</sup>: caulins sedimentares, areias caulíníticas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

#### A) CAULIM SEDIMENTAR

O caulim sedimentar, cuja característica é a alta percentagem de caulinita, normalmente acima de 60% resulta após o beneficiamento, em um produto com especificações adequadas à indústria de papel.

#### B) AREIA CAULÍNÍTICA

Os caulins extraídos deste tipo de material contêm menos de 20% de caulinita, e normalmente a areia rejeitada no processo de beneficiamento é destinada à construção civil.

#### C) ARGILAS PLÁSTICAS, REFRATÁRIAS E SILICOSAS

As argilas plásticas ("ball clays") são constituídas essencialmente de caulinita com a presença de illita e material carbonoso. São usadas principalmente na indústria cerâmica. A argila refratária tem uma composição química similar às argilas plásticas, no entanto vem associada à gibsita e haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. Esta diminui com a presença de impurezas do tipo ferro e CaO. A argila silicosa ("flint clay") é composta de caulinita contendo ferro e outros componentes escorificantes.

Geralmente são bastante refratárias e em algumas situações podem suportar condições mais adversas do que as argilas ordinárias de base refratária.

### 3.2.3. - Distribuição Geográfica dos Depósitos de Caulim

Os principais depósitos de caulim brasileiros estão localizados nos estados do Amapá, Pará, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Norte (Figura 3.1).

Os depósitos mundiais de caulim mais importantes situam-se na Geórgia e Carolina do Sul (EUA), Cornwall (sul da Inglaterra), na Criméia (ex-URSS), e Coreia do Sul, dentre outros países (Figura 3.2).

Depósitos primários são típicos de Cornwall (Inglaterra) e Shangai (China) - variedade hidrotermal; da Criméia (ex-URSS) e da Galícia (Espanha) - tipo intemperizado; do Brasil (Equador-RN; Mogi das Cruzes-SP) - intemperizado.

Depósitos secundários são comuns na Geórgia e Carolina do Sul, EUA e Jari (AP) e Rio Capim (PA), Brasil - caulim sedimentar. No oeste da Alemanha e Guadalajara (Espanha) são conhecidos como areias caulínicas.

### 3.3. - Propriedades dos Caulins

O caulim tem um vasto campo de aplicação em função de suas características tecnológicas<sup>(13)</sup>:

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



FIG. 3.1 - PRINCIPAIS DEPÓSITOS DE CAULIM DO BRASIL

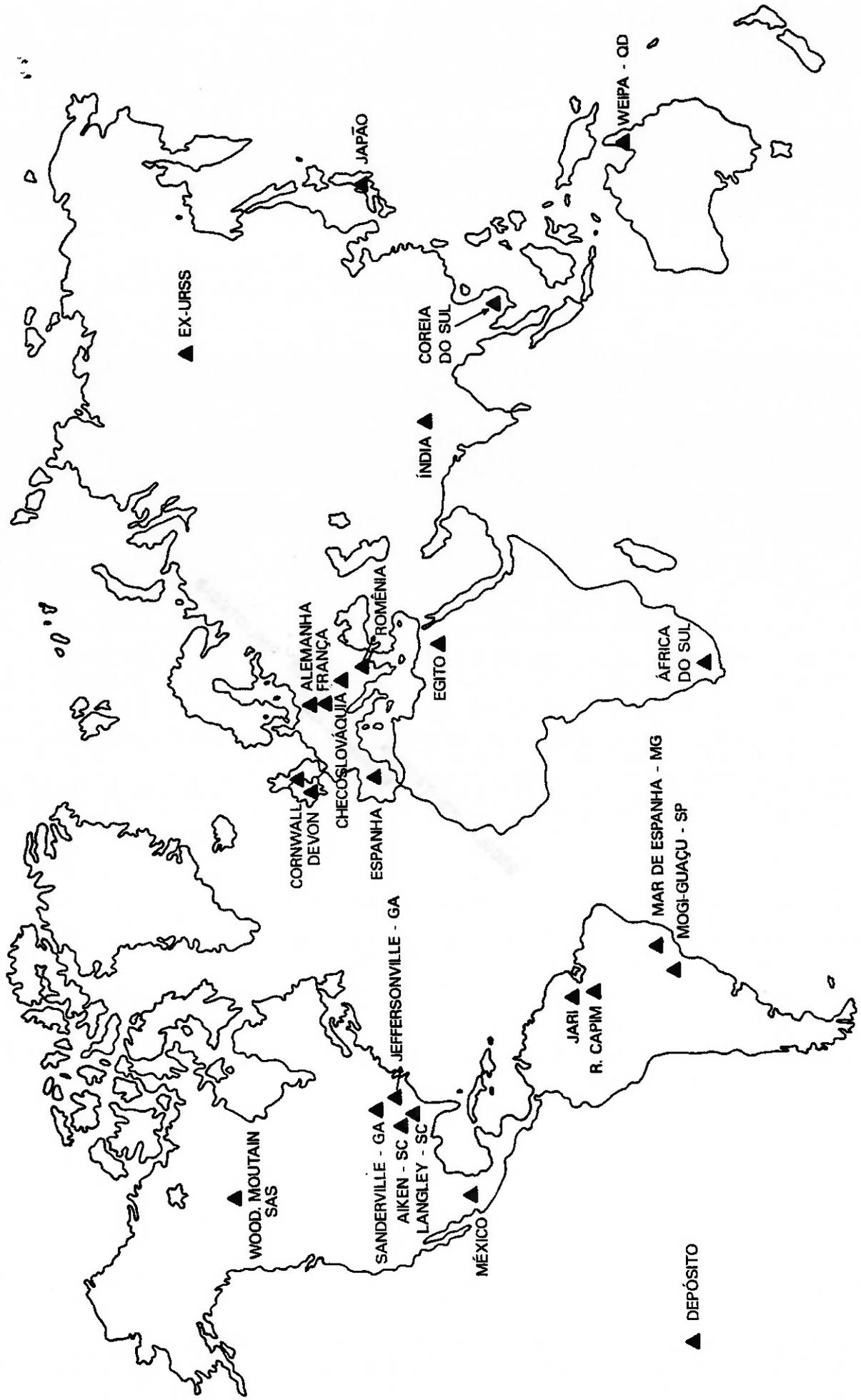


FIG. 3.2 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS PRINCIPAIS DEPÓSITOS MUNDIAIS DE CAULIM

Para avaliar o potencial de aplicação industrial de um caulim é necessário realizar uma caracterização tecnológica. No entanto existe uma série de testes específicos que pode dar uma boa indicação das propriedades mais importantes do caulim, principalmente quando esse se destina ao uso de carga e cobertura (5, 13, 23). São apresentadas, a seguir, as propriedades mais importantes a serem determinadas, para avaliar as diferentes aplicações do caulim.

### 3.3.1. - Mineralogia

Os constituintes mineralógicos do caulim são uma informação muito importante para apontar os seus usos potenciais. A presença de quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita poderão afetar o beneficiamento e os possíveis usos do caulim. A presença de esmectita e/ou alunita no caulim, causa alta viscosidade; haloisita causa também alta viscosidade e diminui a opacidade, que dá o poder de cobertura do caulim; o quartzo, quando presente em granulometria muito fina e portanto, difícil de ser removido durante o beneficiamento, provoca uma alta abrasão (23).

### 3.3.2. - Forma e Tamanho de Partículas

A forma e a distribuição de tamanho das partículas do caulim são muito importantes para os seus usos comerciais.

Constituem-se em fatores importantes no controle de propriedades tais como alvura, viscosidade, opacidade e brilho. Estas afetam as propriedades mecânicas, ópticas e de impressão sobre uma folha de papel onde se usou o caulim como carga ou cobertura (5, 24).

O tamanho da partícula é expressa em diâmetro esférico equivalente e é determinado, normalmente, por métodos de sedimentação, a partir de uma

suspensão defloculada em água, usando a lei de Stokes. A forma das partículas de caulim tem uma influência muito grande no seu uso. Por exemplo, os caulins mais adequados para cobertura de papel são aqueles constituídos de placas hexagonais de caulinita, de morfologia lamelar e contorno regular (5).

### 3.3.3. - Alvura

A alvura de um caulim é considerada uma das propriedades físicas mais importantes e determina o seu potencial de aplicação. Quanto maior a alvura de um caulim, de uma maneira geral, maior o seu valor agregado (13).

Os valores padrão de alvura do caulim são determinados medindo-se a reflectância difusa de luz de um determinado comprimento de onda, normalmente 457 nm e comparado com uma medida padrão considerado de alvura 100%, usualmente o óxido de magnésio. A presença no caulim de minerais do tipo mica, turmalina e óxidos de titânio contribui substancialmente para a absorção da luz, tal qual ocorre com os óxidos de ferro hidratados que recobrem as partículas de caulinita (15).

As propriedades ópticas são função da reflexão da luz, sendo portanto importante conhecer os parâmetros que influenciam a alvura.

Segundo PRICE, citado por FERRON et al.(25) existem 3 fatores, no caso do caulim, que influenciam a reflexão da luz:

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

### 3.3.4. - pH

Os caulins, antes de serem beneficiados, apresentam, em polpa, um pH entre 4,5 e 6,5. Um pH elevado indica a presença de sais solúveis, os quais se não forem removidos podem causar problemas em várias aplicações (23).

### 3.3.5. - Propriedades Reológicas

As propriedades de escoamento das suspensões água/caulim são muito importantes, tanto a baixa quanto a alta taxa de cisalhamento. As suspensões são preparadas a uma dada percentagem de sólidos e medida a viscosidade a baixa e a alta taxa de cisalhamento. A reologia de baixo cisalhamento parece ser controlada, principalmente, pela área de superfície, onde a viscosidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. A reologia de alto cisalhamento parece ser controlada, fortemente, pelo empilhamento das partículas (5, 23).

#### 3.3.5.1. - Floculação

O termo floculação descreve o fenômeno de agregação de partículas finas a partir de uma suspensão, com o auxílio de substâncias poliméricas. Estas substâncias podem ser polímeros naturais (ex.: amido) e sintéticos (ex.: poliacrilamida). Coagulação e floculação são usados indiferentemente por muitos autores e a "International Union of Pure and Applied Chemistry -IUPAC", em reconhecimento a isto, tem deixado os pesquisadores livres para usar a sua terminologia. Coagulação, mais precisamente, é o fenômeno onde a agregação é causada por sais do tipo NaCl,  $Al_2(SO_4)_3$ , etc. (26).

A floculação do caulim com sulfato de alumínio é normalmente usada nas usinas de beneficiamento, na fase de espessamento, anterior à filtração.

Segundo SENNET e YOUNG (26), através de um controle cuidadoso do ambiente iônico, numa suspensão de caulim, é possível manter a caulinita

defloculada ou dispersa e fazendo-se ao mesmo tempo com que as impurezas de anatásio permaneçam floculadas. Com esta floculação seletiva é possível a remoção do anatásio, resultando num aumento da alvura do caulim.

Tem sido investigada a relação do pH e da concentração de íons sulfato, sobre a eficiência de coagulação de caulim, quando se usa sulfato de alumínio. A presença de certos íons, particularmente ânions, altera o pH ótimo da coagulação, o período de reação, a dosagem ótima do coagulante e a quantidade de coagulante residual no efluente (28).

#### 3.3.5.2. - Dispersão

Como na prática industrial do beneficiamento do caulim predomina o processo via úmida, a dispersão do caulim em água é a primeira etapa do beneficiamento. Normalmente esta dispersão é feita entre 40 e 45% de sólidos, com o uso de dispersante do tipo hexametáfosfato de sódio, ajustando-se o pH entre 6,5 e 7,5.

Partículas em uma polpa argilosa podem permanecer suspensas por tempo longo, resultando numa suspensão estável, ou sedimentar lenta ou rapidamente, tendo-se nesse caso uma coagulação ou floculação. A estabilidade de uma suspensão é o estado de equilíbrio que se deseja numa dispersão. Neste caso tem-se a repulsão eletrostática entre as partículas cujo fenômeno é dominado pelo energia de superfície, espessura da dupla camada e efeitos potenciais da adsorção específica - influenciada pelo pH e concentração de sais e ions complexantes. Para se ter uma suspensão estável é necessário que a soma das energias atrativas e repulsivas entre as partículas seja suficientemente elevada para gerar um resultado líquido de energia repulsiva (26, 29).

### 3.3.5.3. - Viscosidade

As propriedades de escoamento da polpa do caulim são muito importantes e devem ser conhecidas, porque nas principais aplicações industriais, tais como revestimento de papel e tinta, o caulim é usado na forma de polpa. A viscosidade do caulim é medida numa suspensão aquosa, a 70% de sólidos (norma TAPPI), utilizando viscosímetro Brookfield para baixo cisalhamento (20 rpm) e viscosímetro Hércules para alto cisalhamento (700 rpm). Os caulins precisam apresentar viscosidade baixa (50 - 150Cp) para cobertura de papel, porque a polpa (tinta) à base de caulim, quando aplicada à superfície do papel, deve escoar facilmente, evitando estrias, manchas etc. Os caulins destinados ao uso como revestimento também precisam ser facilmente bombeados e para tal devem apresentar baixa viscosidade (18 dynas.cm x 10<sup>5</sup> a 700 rpm - 3 a 4 dynas.cm x 10<sup>5</sup> a 1100 rpm) a alto cisalhamento (5, 13, 23, 30).

### 3.3.5.4. - Variação da Viscosidade

As principais variáveis que influenciam a viscosidade do caulim são área de superfície, forma e empilhamento das partículas. A presença de contaminantes e sais solúveis tem um efeito adverso sobre a viscosidade. Minerais que se expandem em contato com a água, do tipo esmectita, montmorilonita, vermiculita, nontronita, saponita, hectorita e illita, são também prejudiciais ao caulim quando este se destina à indústria de papel como cobertura (5, 32). Idealmente, o caulim deveria apresentar escoamento newtoniano, ou seja, mesma viscosidade em diferentes velocidades de agitação. O que na prática ocorre é que a maioria das argilas tem comportamento dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com a agitação (figura 3.3)(5, 23).

Alguns caulins argentinos têm alvura adequada para serem usados como cobertura de papel, no entanto a viscosidade é muito alta. Estudos de laboratório

realizados por GALAZZO et al<sup>(31)</sup> mostraram que, um tratamento com cátions de  $\text{Na}^+$ , para balancear as forças atrativas (Van der Waals) e repulsivas (eletrostáticas), gera uma barreira de energia que impede a floculação e diminui a viscosidade da suspensão, a níveis de um caulim usado como cobertura.

#### **3.4. - Usos do Caulim**

Caulim é uma matéria prima mineral bastante utilizada. Suas propriedades de alvura, maciez, inércia química, granulometria fina ( $< 44 \mu\text{m}$ ), o tornam adequado para um grande número de aplicações industriais<sup>(5)</sup>, sendo as mais importantes<sup>(2)</sup>:

papel; cerâmica; fibra de vidro; tinta; plástico; borracha.

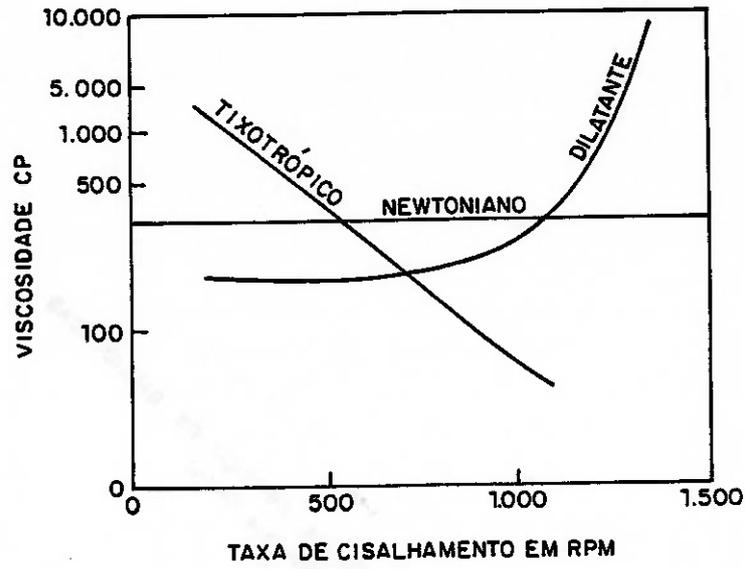


FIG. 3.3 - TIPOS DE ESCOAMENTO VISCOSO <sup>(22)</sup>

### 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, baixa viscosidade (50 - 150cP) quando destinado a cobertura e, pH compatível com o processo (33).

Na indústria de papel, o caulim é usado como um extensor, diminuindo assim o uso de materiais mais caros do tipo  $TiO_2$  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 (2).

### Cerâmica

Para as aplicações em cerâmica, requerem-se especificações relacionadas a: plasticidade, cor, ponto de vitrificação (PCE), retração linear e resistência mecânica à deformação (23).

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  $1400^{\circ}C$ , moídos e classificados para a obtenção de um produto usado na fabricação de peças de forno e moldes de fundição (24).

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(2), nas fundições sob pressão, os produtores de caulim tiveram que aumentar a permeabilidade da peça cerâmica, aumentando a proporção de caulim grosseiro e incorporando menos material ultrafino, para acelerar o desaguamento.

### 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 sequencial 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 resistente ao fogo (5).

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(34) o caulim é somente usado na manufatura de fibra de vidro de filamento contínuo, onde participa numa composição entre 26 a 28% da carga.

### Plástico

Existem mais de 500 tipos de plástico para as diversas aplicações. As cargas minerais são usadas em mais de vinte tipos de plástico, no entanto apenas quatro tipos (polipropileno - PP; poliamida-PA; poliéster 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 poliéster termoplástico (35).

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 (2).

### 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 grosseiros 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 (36).

### 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 (5).

## **3.5. - Suprimento e Demanda de Caulim (3, 4, 5)**

### **3.5.1-Produção e Reservas Mundiais**

A produção de caulim beneficiado é dominada pelos Estados Unidos, Inglaterra e ex-União Soviética. O Brasil e a Coreia do Sul produzem caulim de boa qualidade e encontram-se em processo de aumento da produção. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam dados de produção e reservas mundiais até 1988.

No ano de 1992, a recessão na maioria dos mercados consumidores, resultou numa quebra da produção mundial de caulim para cerca de 23 milhões de toneladas (2).

### 3.5.2-Produção e Reservas Nacionais

Os depósitos de caulim do Jari-AP e Rio Capim-PA, de alta qualidade para a indústria de papel, representam cerca de 80% das reservas nacionais (Tabela 3.3).

Tabela 3.1.- Produção mundial de caulim ( $\times 10^3$  t curta)

País	1984	1985	1986	1987	1988	(%)
Estados Unidos	7593	7793	8549	8827	9891	35,1
Inglaterra	3296	3472	3211	3372	3750	13,3
Ex-URSS	3100	3200	3300	3300	3300	11,7
Tchecoslováquia	736	720	768	768	756	2,7
Brasil	536	578	750	750	849	3,0
Coréia do Sul	795	726	695	695	917	3,3
Outros países	5239	6334	8658	8658	8691	30,9
<b>Total</b>	<b>22751</b>	<b>24606</b>	<b>25765</b>	<b>26455</b>	<b>28365</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Minerals Yearbook-USBM, 1988

Tabela 3.2. - Reservas mundiais de caulim

Países	Reservas *	
	( $10^6$ t)	(%)
Estados Unidos	3.500	29,7
Inglaterra	1.800	15,2
ex-URSS	2.250	19,1
Brasil	1.000	9,3
Outros	3.150	26,7
<b>Total</b>	<b>11.800</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Sumário Mineral 1991/DNPM

\* medida + indicada + inferida

Tabela 3.3. - Reservas brasileiras de caulim\*

Local	(10 <sup>6</sup> t)	(%)
Pará	700	52,0
Amapá	366	27,2
São Paulo	87	6,5
Goiás	67	5,0
Espírito Santo	43	3,2
Santa Catarina	24	1,8
Rio Grande do Sul	19	1,4
Minas Gerais	15	1,1
Outros	24	1,8
<b>Total</b>	<b>1345</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro/1990

\* medida + indicada + inferida

A produção brasileira de caulim (bruta e beneficiada) apresentou crescimento no período de 1984 a 1987 (Figura 3.4). A seguir, praticamente, se estabilizou; a partir de 90 a produção do caulim beneficiado voltou a crescer, atingindo, em 1991, 839600 t (36). A Caulim da Amazônia S.A.-CADAM é responsável por mais de 50% do total da produção brasileira. Os outros produtores de caulim que se destacam no país são a English China Clay do Brasil Mineração Ltda-ECC e a Empresa de Mineração Hori Ltda. Ambas estão localizadas em Mogi das Cruzes, SP e atendem somente ao mercado interno. A ECC fornece o seu produto na forma de polpa, destinado ao segmento de carga de papel e a Hori atende aos mercados de cerâmica, fertilizantes e fibra de vidro (2, 38). Na Tabela 3.4 estão apresentados os principais produtores brasileiros de caulim.

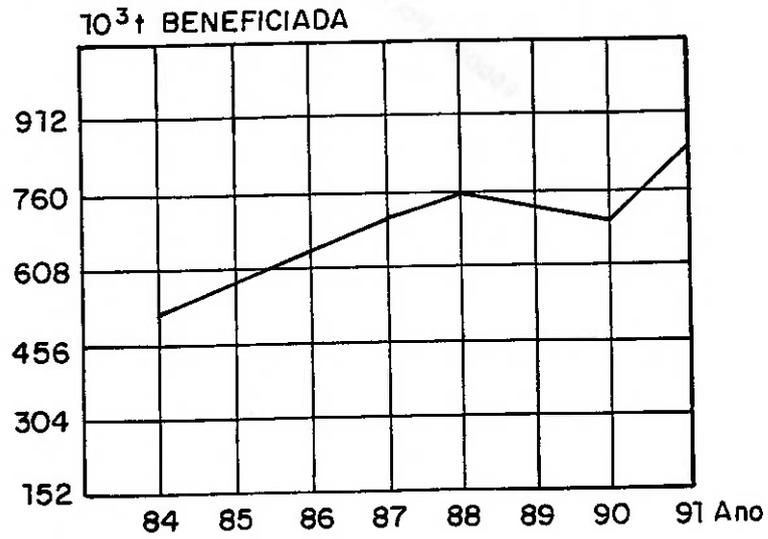
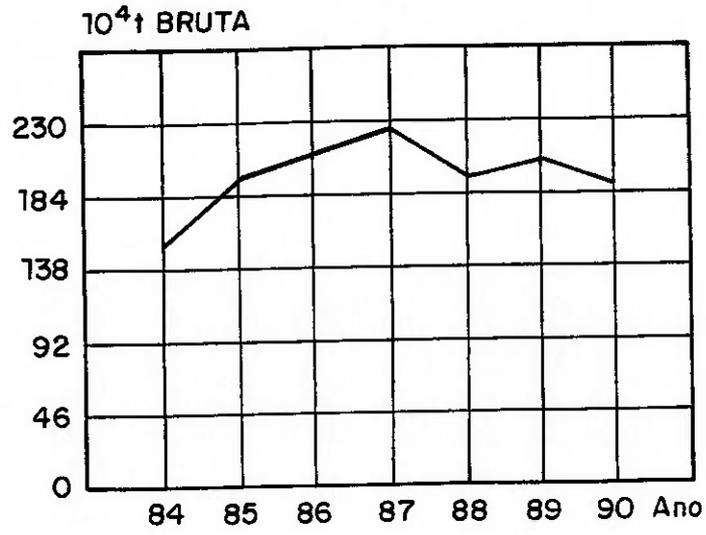


FIG. 3.4 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CAULIM  
 Fontes: Sumário Mineral-1991-DNPM  
 Anuário Mineral-1990 - DNPM

Tabela 3.4. - Produção brasileira, por empresa, nos últimos dois anos<sup>(2)</sup>.

Empresa - Local	Uso	Produção (10 <sup>3</sup> t)	
		1992	1993
CADAM-PA	cobertura de papel	442,0	530,0
ECC-SP	carga de papel	118,0	140,0
Horii-SP	cerâmica/fibra vidro	71,1*	71,1*
Empresa de Caulim S/A-MG	carga e cerâmica	64,1	70,5
Caulim Azzi-MG	carga para tinta e papel	16,7	12,0
CAULISA-PB	carga e cobertura de papel	63,0	80,0
UBM-PB	carga de papel e cerâmica	12,0	15,0
Talco Ouro Branco-PB	carga para tinta	6,0	7,0
Produção Total		792,9	925,6

\* ano de 1990

## 3.5.3-Demanda de Caulim

É bastante difícil levantar dados do consumo mundial de caulim, porque a maioria dos países não divulga essas informações. A partir da produção, exportação e importação, é possível estimar o consumo mundial de caulim em duas dezenas de milhões de toneladas (Tabela 3.5). No período de 1982 a 1986 o consumo aumentou de 17,1 para 20,8 milhões de toneladas.

Tabela 3.5. - Estimativa do consumo mundial de caulim (10<sup>3</sup> t)

Região	1982	1983	1984	1985	1986
América do Norte	4878	5630	6301	6191	6917
Europa Ocidental	4946	4479	5112	5302	5313
Ásia/Austrália	1727	1744	1916	2076	2239
América Latina	1035	1056	982	1228	1144
África/Oriente Médio	461	440	511	464	469
Países do Leste Europeu	4148	4249	4448	4607	4723
Total	17196	17598	19271	19876	20805

Fonte: Roskill (1988) - citado por Odriscoll<sup>(38)</sup>

Cerca de 50% do caulim produzido no mundo destina-se à indústria de papel (29). Nos Estados Unidos, o maior produtor mundial de caulim, esse percentual é de 54% (Tabela 3.6 e Figura 3.5).

Tabela 3.6. - Usos Domésticos e exportação de caulim nos Estados Unidos.

Uso	(t curta)
<u>Doméstico</u>	
cobertura de papel	2.737.396
carga de papel	1.631.224
cerâmica e refratário	1.324.565
fibra de vidro e isolantes	508.246
tijolo	410.326
tinta	324.465
borracha	224.197
louça sanitária	26.847
plástico	61.332
Outros usos	850.966
<u>Exportação</u>	
cobertura de papel	1.208.145
carga de papel	325.602
borracha	98.093
tinta	34.236
outros	125.236
<u>Total</u>	<u>9.891.135</u>

Fonte: Minerals Yearbook, vol. 1, (1988)

A produção de caulim beneficiado da CADAM, para 1993, foi de 530 mil toneladas. Cerca de 90% dessa produção destinou-se ao mercado internacional, representando cerca de U\$ 40 milhões em divisas para o País.

O mercado consumidor da CADAM tem apresentado a seguinte distribuição: Europa (60%), Japão (26%), Brasil (10%) e Argentina (4%).

O consumo brasileiro de caulim beneficiado no ano de 1991 ficou em torno de 400 mil toneladas e cerca de 50% desse valor, destinou-se à indústria de papel (Tabela 3.7 e Figura 3.6).

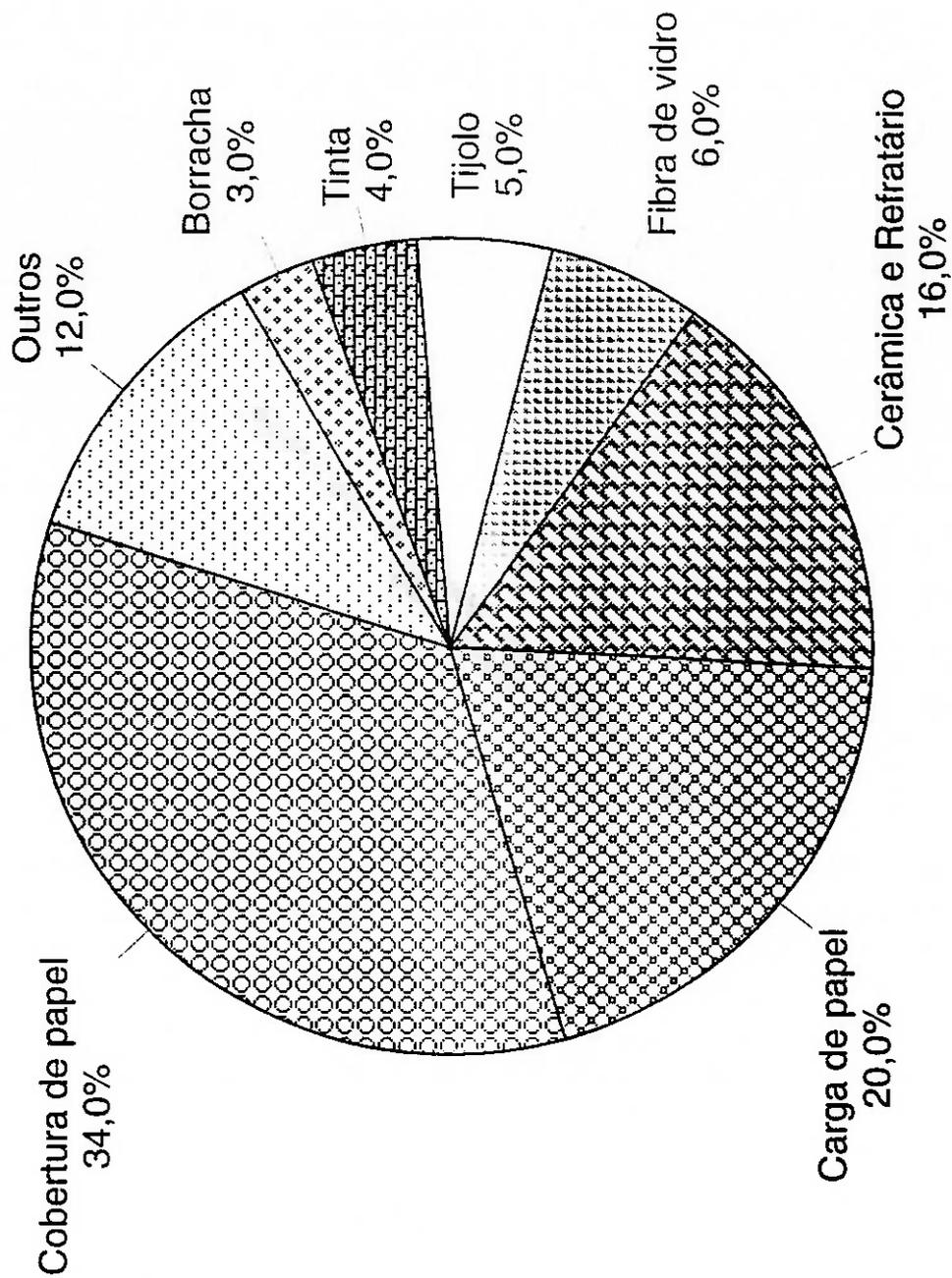


Figura 3.5- Perfil de Consumo Doméstico de Caulim nos Estados Unidos

Fonte: (SARKIS-1988) citada por ODRISCOLL (14)

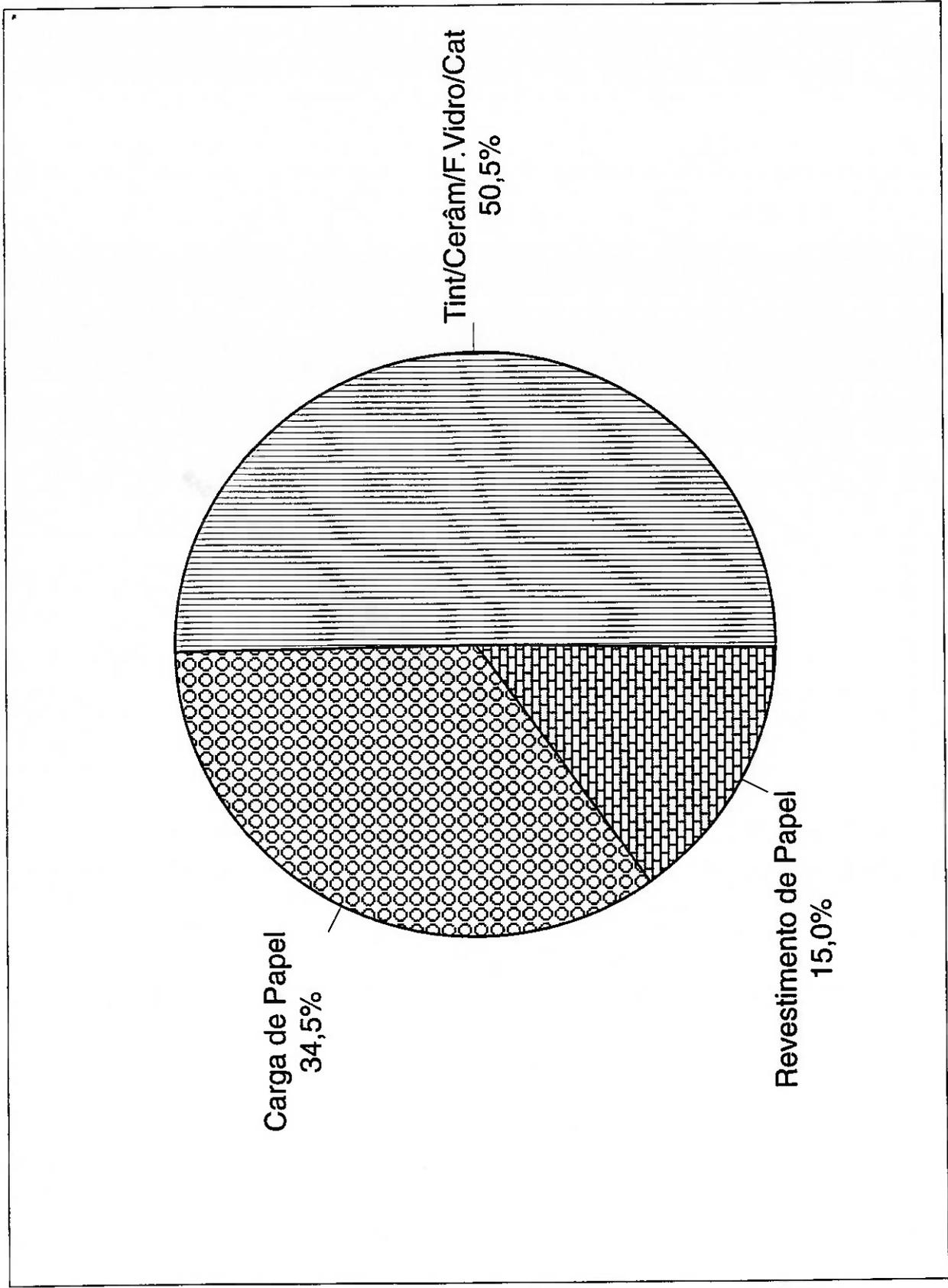


Figura 3.6- Perfil do Consumo Brasileiro de Caulim no Ano de 1991

Tabela 3.7. - Perfil do consumo brasileiro de caulim beneficiado, no ano de 1991.

	10 <sup>3</sup> t/ano	% Peso
Revestimento de papel	60	15,0
Carga de papel	138	34,5
Cerâmica		
Tinta		
Fibra de Vidro	202	50,5
Defensivo agrícola		
Catalisador		
	400	100,0

Fonte: Sumário Mineral 1992/DNPM

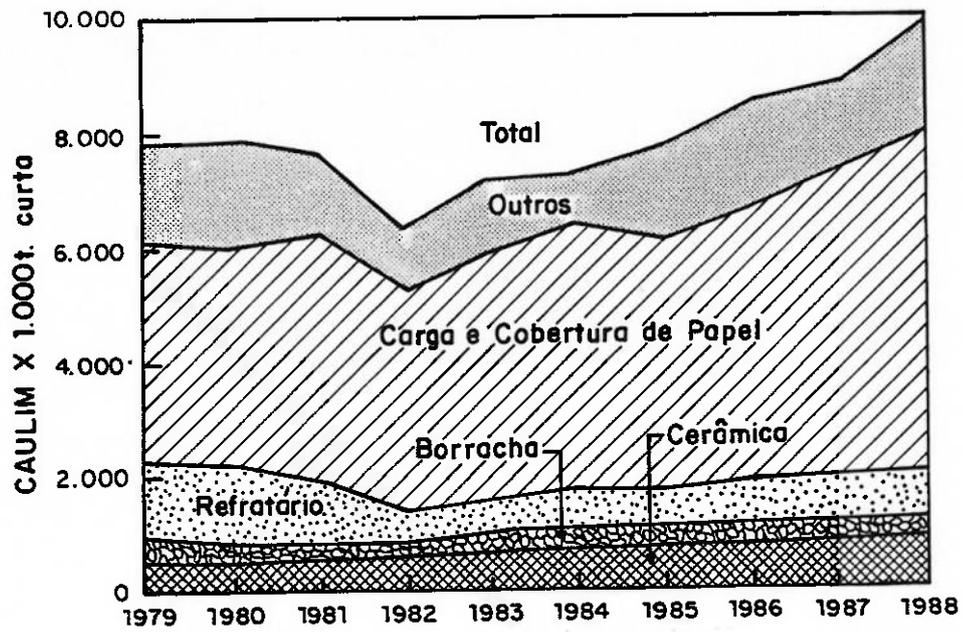
#### 3.5.4-Tendências de Mercado

A aplicação mais importante do caulim é na indústria de papel. No entanto vem se observando, principalmente na Europa, um crescimento na substituição parcial do caulim, pelo carbonato de cálcio, em virtude deste conferir ao papel melhor alvura, opacidade, lisura e maior capacidade de absorção de tinta<sup>(39)</sup>.

Esse crescimento da utilização do carbonato de cálcio vem se dando, em razão da mudança do processo de produção do papel da rota ácida para a alcalina.

Nos últimos anos, o caulim vem apresentando, nos EUA, uma demanda praticamente estabilizada para os segmentos refratário, borracha e cerâmico. No entanto, para a indústria de papel, a demanda vem crescendo de maneira significativa (Figura 3.7).

Apesar da queda no consumo mundial, a partir de 1992, em função da recessão nos principais mercados consumidores, vem se constatando um comércio vigoroso internacional para caulins de alvura elevada, destinados à cobertura de papel e caulins com características adequadas para cerâmicas especiais<sup>(2)</sup>.



**FIG. 3.7 - CAULIM VENDIDO OU USADO NOS EUA PELOS PRODUTORES DOMÉSTICOS PARA USOS ESPECÍFICOS**

Fonte: Minerals yearbook vol. (1988)

### 3.5.5-Sucedâneos e Materiais Concorrentes

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

O caulim é o mineral de maior uso na indústria de papel, tanto como carga como cobertura, porém a sua participação no mercado total segundo SINGH et al.(16) se reduziu a menos de 60%, devido ao rápido crescimento da utilização do carbonato de cálcio como carga, decorrente da mudança dos processos de produção de papel da rota "ácida" para "alcalina".

No ano de 1989, segundo GALAZZO(31) os insumos minerais utilizados na fabricação do papel tiveram o seguinte perfil de distribuição.

- Europa:
  - caulim: 55%;
  - CaCO<sub>3</sub> natural: 33%;
  - talco: 10%;
  - outros (TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> precipitado): 2%.
- Estados Unidos :
  - caulim: 82%;
  - CaCO<sub>3</sub> (natural e precipitado): 11%;
  - outros (TiO<sub>2</sub>, silicatos sintéticos): 7%.
- Brasil:
  - caulim: quase 100%.
  - Outros: TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, gesso

O talco não chega a se configurar como um concorrente do caulim, apesar de muito usado como carga em indústrias de papel no Japão, Finlândia, França e Espanha. Como componente de cobertura ainda se encontra em fase de estudos, em virtude de possuir três características desvantajosas ao processo de produção de papel (40):

- hidrofobia - dificuldade de formação de suspensões com alta concentração de sólidos;
- oleofilia - possibilidade do talco desestabilizar os agentes de retenção;
- aerofilia - aprisionamento de bolhas de ar nas suas partículas, reduzindo a quantidade de meio dispersante (água) e conferindo um comportamento dilatante à suspensão.

A utilização da mica e do gesso vem sendo estudada na indústria de papel, com resultados promissores. A Serrana S.A. de Mineração e o Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP 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 São Paulo. A demanda desse gesso purificado é da ordem de 24 mil t/a (41). Existe na Espanha uma fábrica que utiliza gesso como carga de papel (40).

No Brasil, considera-se que, pela disponibilidade de caulins de boa qualidade, estes deverão continuar a ser utilizados na indústria de papel, como carga e cobertura; carbonato de cálcio precipitado é atualmente mais caro (> US\$ 400,00/t) e por isso dificilmente concorrerá, com o caulim (US\$ 100,00/t) nestes patamares de preço, na indústria de papel; quanto ao carbonato de cálcio natural, mesmo que existisse no país disponibilidade de reservas de boa qualidade (baixo índice de impurezas), haveria necessidade de moagem e micronização, o que contribuiria certamente para onerar os custos de produção, tornando-o menos competitivo com o caulim.

### 3.5.6-Novos Projetos No Brasil

Nos próximos cinco anos, está prevista a implantação de novos projetos para produção do caulim do Rio Capim (Tabela 3.8), através da Pará Pigmento S.A.

(associação CADAM/CVRD) e Rio Capim Caulim S.A. (associação Mendes Júnior/AKW), bem como expansão da CADAM no Jari.

Tabela 3.8- Implantação de novos projetos para produção de caulim.

<b>Empresa</b>	<b>Local</b>	<b>Produção (t/ano)</b>
CVRD/CADAM (1ª etapa - 1995)	R. Capim-PA	500.000
CVRD/CADAM (2ª etapa - 1997)	R. Capim-PA	500.000
M.JUNIOR/AKW	R. Capim-PA	500.000
CADAM (Expansão - 1995)	Jari-AP	300.000
	<b>Total</b>	<b>1.800.000</b>

A ampliação da CADAM e os novos projetos em implantação deverão elevar a capacidade brasileira de produção em 1,8 milhão t/ano a partir de 1997. Isto somado à capacidade de produção já instalada (1993) de 925 mil t/ano resulta numa produção anual de 2,725 milhões de toneladas de caulim beneficiado, colocando o Brasil, possivelmente, como terceiro produtor mundial.

### 3.6. - Lavra

A maioria das minas de caulim do mundo utiliza o método de lavra a céu aberto. Os custos de produção e as condições precárias de sustentação, na maioria dos depósitos de caulim, tornam o método de lavra subterrânea proibitivo, a não ser que se trate de um caulim de propriedades especiais<sup>(5, 13)</sup>.

Os métodos de lavra dependem da natureza, da forma e do tamanho do depósito. As minas de caulim de Devon e Cornwall, na Inglaterra, utilizam usualmente o método de lavra a céu aberto, com desmonte hidráulico, (durante o qual já se tem uma pré-concentração) de modo a evitar o manuseio excessivo de material estéril. O caulim resultante da pré-concentração e em forma de polpa é bombeado até a usina de beneficiamento<sup>(5,12)</sup>.

Segundo TRAWINSKI e EISENLOHR(12), os caulins da Georgia-EUA são desmontados com escavadeira, desagregados em grandes agitadores ("blungers") móveis e a seguir, já na forma de polpa, bombeados para a unidade de pré-beneficiamento, na própria mina, onde o caulim é desareado em classificadores de arraste ou hidroclassificadores.

A mina de caulim da CADAM, do Morro do Felipe, situada à margem do Rio Jari-AP, utiliza o método de lavra a céu aberto e o desmonte com o auxílio de "moto-scrapers". A seguir o caulim é desagregado em agitadores ("blungers") em série, desareado em hidroclassificadores e transportado por mineroduto, que atravessa o Rio Jari, para a usina de tratamento, no estado do Pará, distante 4 km da mina(12).

### **3.7. - Beneficiamento**

Os caulins ocorrem associados a impurezas e, via de regra, não atendem, no seu estado natural, às especificações de mercado. Os métodos de beneficiamento utilizados, dependem do uso a que se destina o produto. Existem, basicamente, dois métodos de beneficiamento: via seca ou via úmida(42).

#### **3.7.1-Beneficiamento a Seco**

O beneficiamento a seco é muito simples e consta principalmene, de britagem, secagem, pulverização e classificação (Figura 3.8). É usado para caulins que, de certa forma, já possuem qualidades de alvura, distribuição granulométrica e baixo teor em quartzo. Como a maioria dos caulins no estado bruto não possui esses pré-requisitos, predomina o beneficiamento via úmida(5).

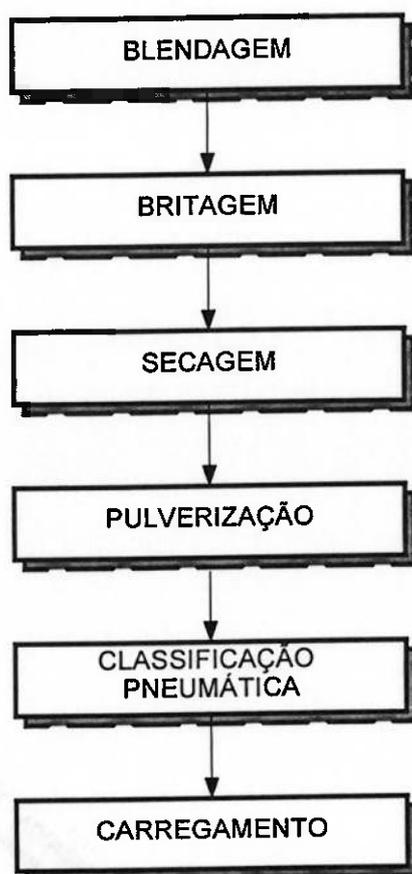


Figura 3.8. - Fluxograma simplificado do beneficiamento a seco<sup>(5)</sup>.

### 3.7.2-Beneficiamento a Úmido

Os óxidos de ferro e titânio, matéria orgânica e outras impurezas (mica, feldspato) influenciam diretamente na cor e alvura do caulim. A remoção dessas impurezas e outras é feita através de beneficiamento via úmida e consta de dispersão/desagregação, desareamento, classificação, centrifugação, separação magnética de alto gradiente, flotação e lixiviação (Figura 3.9).

#### 3.7.2.1- Dispersão/Desagregação

Esta primeira etapa do beneficiamento consiste em colocar o caulim bruto numa suspensão aquosa, entre 40 e 45% de sólidos e em alguns casos atingindo até 70%, visando a desagregação dos minerais<sup>(13)</sup>.

Segundo KOSKING<sup>(43)</sup>, a superfície da caulinita apresenta-se com cargas elétricas de sinais opostos, favorecendo a atração entre as partículas, formando flocos<sup>(5)</sup>. Por isto é necessário a utilização de reagentes dispersantes, tais como silicato, polifosfato ou, poliacrilato de sódio, entre outros.

Como os caulins, no estado natural, são normalmente ácidos, a sua melhor dispersão é obtida elevando-se o pH da polpa para 6,5 a 7,5 com a adição de barrilha.

Nos casos onde não é possível a utilização do desmonte hidráulico, a desagregação do caulim, dependendo do tipo de depósito (primário, sedimentar, areia caulinítica), é feita com diferentes tipos de equipamento: agitador ("blunger"), agitador de corrente, tambor giratório com facas que giram em sentido contrário e lavador a faca<sup>(12)</sup>.

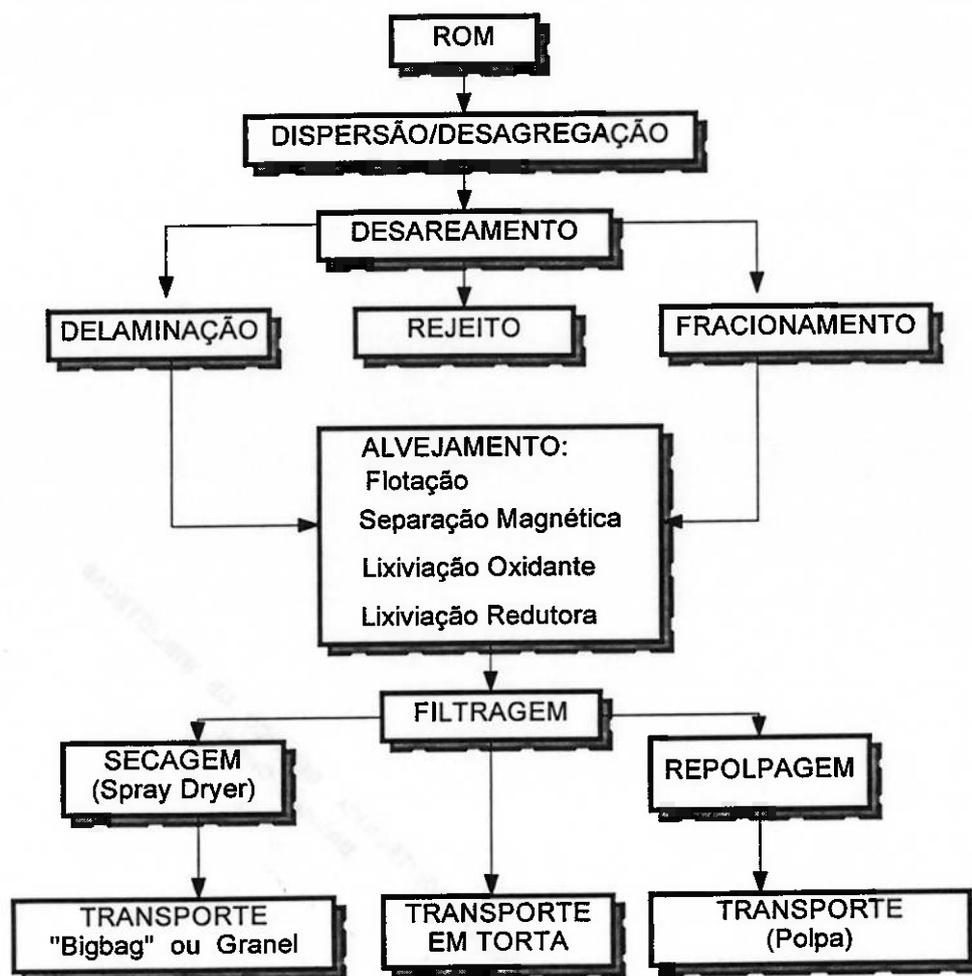


Figura 3.9.-Fluxograma geral simplificado do beneficiamento a úmido de caulim<sup>(5)</sup>.

### 3.7.2.2. - Desareamento

A polpa de caulim proveniente da etapa de desagregação é submetida ao desareamento. Este consiste na remoção do material mais grosseiro ( $> 44 \mu\text{m}$ ), constituído por mica, quartzo, feldspato, etc. Os principais equipamentos utilizados são: classificador de arraste, ciclone e hidrosseparadores<sup>(12, 13)</sup>.

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 controles e eventualmente blendado com outros caulins para obter-se um produto com especificações desejadas <sup>(5)</sup>.

### 3.7.2.3-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 ( $< 44 \mu\text{m}$ ). Tanques de sedimentação e hidrosseparadores são também usados no fracionamento do caulim, no entanto vêm sendo substituído pela centrífuga e ciclone, por apresentarem melhor desempenho<sup>(5)</sup>.

### 3.7.2.4-delaminação

A delaminação é um processo onde uma pilha ou agregado de partículas de caulinita é separada em várias placas de pequena espessura (Figura 3.10) e tem por objetivo melhorar as propriedades de cobertura do caulim. A delaminação, normalmente, é aplicada ao produto grosseiro 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 desagregador<sup>(5, 44)</sup>. A extrusão do caulim a alta percentagem de sólidos (75%) reduziu a granulometria das frações grossas (40 - 44  $\mu\text{m}$ ) e aumenta a sua área de superfície<sup>(45, 46)</sup>.

### 3.7.2.5-Separação Magnética

A separação magnética de alto gradiente (20 kGs) e criogênica (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<sup>(47, 48, 49)</sup>. A utilização do processo permite não apenas uma

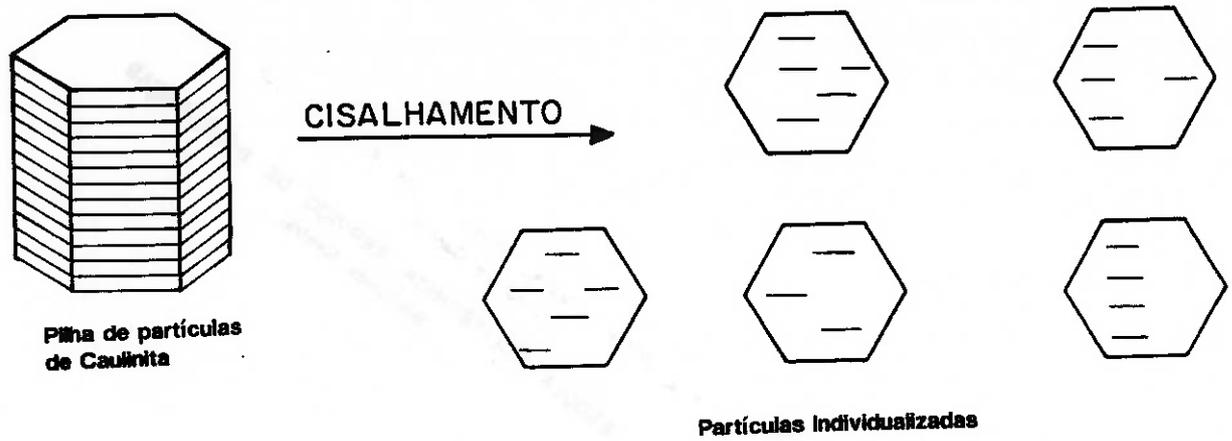


FIG. 3.10 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE DELAMINAÇÃO <sup>(5)</sup>

melhoria na alvura do produto, como também uma redução na quantidade de ferro a ser lixiviado na etapa seguinte de alveamento<sup>(13)</sup>.

A separação magnética de alto gradiente, em complemento às técnicas de alveamento químico, possibilitou a ampliação das reservas de caulim da Georgia (5).

Segundo YOON<sup>(42)</sup>, vários pesquisadores têm demonstrado que quanto menor o diâmetro da fibra de aço, mais eficiente o processo de alveamento do caulim; no entanto há limitações geométricas na fabricação de fibras de diâmetro menor que 50  $\mu\text{m}$ .

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<sup>(42, 50)</sup>.

Em 1986, foram instalados em algumas minas de caulim na Georgia, 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 gradiente do campo magnético obtido, segundo YOON<sup>(42)</sup> e WINTER<sup>(47)</sup>.

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 alvura maior do que o atualmente produzido e a ser comercializado com a denominação de "Amazon 89"<sup>(2)</sup>.

A separação magnética à base de supercondutores tem despertado o interesse de pesquisadores, no beneficiamento de caulins que não respondem aos processos convencionais<sup>(51, 52)</sup>.

### 3.7.2.6-Flotação

A flotação tem sido um processo estudado para a remoção de impurezas prejudiciais ao caulim, tais como mica, feldspato, quartzo e anatásio<sup>(5)</sup>. 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. <sup>(52)</sup> usando alquil-hidroxamato como coletor, na flotação do anatásio contido nos caulins da Georgia, atingiram resultados promissores na obtenção de um produto grau cobertura.

BILMORIA e MAY<sup>(54)</sup> 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<sup>(55)</sup> 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<sup>(27)</sup>. 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.

Em virtude disso, foi introduzido o conceito de flotação carreadora ou ultraflotação, tendo sido bastante estudada na flotação do caulim(56, 57, 58, 59).

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 amônio, são adicionados no 1º condicionador. Numa segunda etapa de condicionamento é adicionada uma emulsão constituída de: "tall oil" (1,3 - 2,2 kg/t); petrolato neutro de cálcio (1,3 - 2,2 kg/t) e água amoniacal (0,9 - 1,8 kg/t). A percentagem de sólido da alimentação da flotação é de 20%, com pH = 9. Numa terceira etapa do condicionamento é adicionado óleo combustível (2,7 - 4,5 kg/t)(58).

### 3.7.2.7-Floculação Seletiva

O processo de flotação para remover impurezas tintaníferas dos caulins do Leste da Georgia-EUA, apresentou resultados bem inferiores àqueles obtidos com os caulins da região central. Isto deve-se, principalmente, à granulometria muito fina (90% < 2  $\mu\text{m}$  e 50% < 0,5  $\mu\text{m}$ ) dos caulins do leste da Georgia. Segundo MAYNARD et al, citado por YOON(42), 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 tenha apresentado resultados satisfatórios, na remoção de impurezas titaníferas do caulim do Leste da Georgia,

o processo tem as suas limitações: i) o processo geralmente requer uma polpa diluída (< 20%), de maneira que uma quantidade considerável de água deve ser removida depois; ii) perdas de caulim devido ao seu aprisionamento nos flocos sedimentados e iii) o reagente floculante residual tem um efeito nocivo sobre o produto final<sup>(5, 42)</sup>.

#### 3.7.2.8-Lixiviação

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

##### *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<sup>(15)</sup>.

Outros reagentes oxidantes são também usados no beneficiamento de caulins: ozônio, permanganato de potássio e hipoclorito de sódio<sup>(5)</sup>.

##### *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 o ferro divalente, forma mais solúvel, com o uso de redutores, como hiposulfito de sódio, zinco metálico e ditionito de sódio<sup>(15)</sup>.

Segundo SENNET e YOUNG <sup>(27)</sup> não há muita concordância entre os pesquisadores, sobre o papel do ferro no abaixamento da alvura ("brightness") do caulim. O uso de agentes redutores fortes, como o ditionito 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 ditionito, seja atribuída à remoção do ferro, não tem sido explicado porque o uso de 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 estrutura da caulinita.

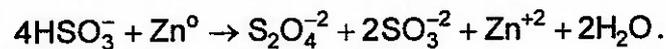
Sabe-se que minerais que contêm ferro constituem-se em impurezas coloridas e portanto prejudiciais à alvura do caulins. O que se tenta explicar é a relação da alvura do caulim, com a forma como se encontra a impureza colorida. Sendo assim é importante saber se: i) o ferro presente é extraído pelo ditionito 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.(25) mostraram uma correlação significativa entre sua alvura e o ferro extraído com ditionito de sódio. Esse, correspondendo aos óxidos de ferro amorfo, normalmente com o Fe no estado de valência + 3.

CAMPILO et al(60) 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 esse não seja o parâmetro que controla a alvura, mas, possivelmente, a natureza da impureza.

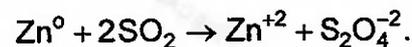
Na lixiviação, o caulim na forma de polpa é acidificado para pH 3 a 3,5 de maneira a aumentar o potencial redox da reação de lixiviação. Um agente redutor (ditionito de sódio ou de zinco) é adicionado para reduzir o ferro para  $Fe^{+2}$ , mais solúvel, formando o sulfato de ferro que é removido com o filtrado, na etapa de desaguamento(13).

O ditionito de sódio, também chamado de hidrosulfito, nos Estados Unidos, é o reagente redutor mais utilizado atualmente no alveijamento industrial do caulim (14).

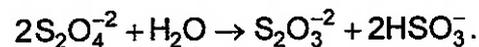
Segundo VOGEL os ditionitos ( $S_2O_4^{2-}$ ) são obtidos a partir de agentes redutores, tais como zinco, sobre bisulfitos:



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 bisulfito(14):



O ditionito de sódio se oxida facilmente para sulfito e sulfatos, 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 oxigênio para a suspensão.

STOCK et al.(15.) estudando o alveijamento 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 alveijamento de caulins, podendo o ditionito ser produzido no próprio tanque de alveijamento, a partir da reação do alumínio ou zinco em pó ou liga, em uma suspensão aquosa contendo cloretos com dióxido de enxofre<sup>(17,62)</sup>. Entretanto o zinco por ser um metal que se acumula, pode causar impacto ambiental. Sendo assim, a produção do ditionito de zinco no próprio tanque onde ocorre o alveijamento é uma prática condenada<sup>(14)</sup>.

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 amônio, oxalato ácido de sódio, etc<sup>(15,16)</sup>.

SINGH et al.<sup>(16)</sup> estudaram 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.

#### *Reações da Lixiviação Redutora*

A reação entre o ditionito de sódio e o ferro trivalente, segundo STOCH et al<sup>(15)</sup>, pode ser expressa por:



A redução do  $\text{Fe}^{+3}$  aumenta com a diminuição do pH (Figura 3.11). Ao mesmo tempo a estabilidade do ditionito diminui e ocorre a reação do lado desfavorável<sup>(15)</sup>:



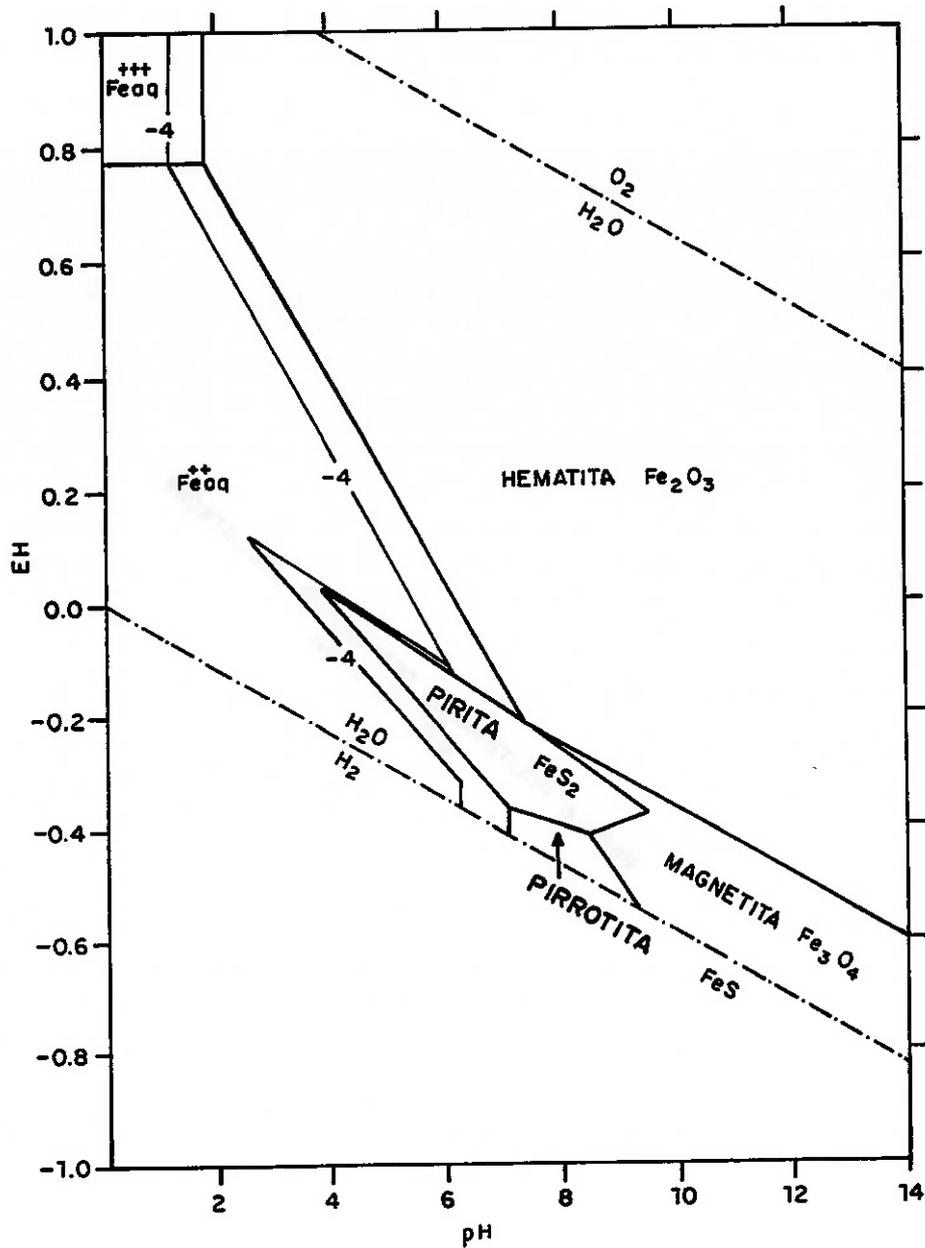
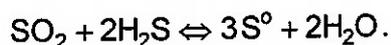


FIG. 3.11 - RELAÇÕES DE ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS DE FERRO E SULFETOS À 25°C E 1 ATMOSFERA DE PRESSÃO TOTAL, A UMA ATIVIDADE DE ENXOFRE DISSOLVIDO DE  $10^{-1}$ . AS BANDAS ENTRE IONS E SÓLIDOS ESTÃO NUMA ATIVIDADE DE  $10^{-0}$  DE ESPÉCIES DE FERRO DISSOLVIDO

Fonte: Solution, Minerals and Equilibria<sup>(63)</sup>

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 alveamento está entre 3,5 a 5.

### 3.7.2.9-Desaguamento

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

#### *Espessamento*

O caulim, na forma de polpa, proveniente da etapa de alveamento, antes do desaguamento, sofre o 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% sólido e é coagulada. Os flocos sedimentam e se compactam, elevando a percentagem de sólidos para mais de 60%(13, 42).

#### *Filtragem*

O "underflow" do espessador ou dos tanques de estocagem é alimentado em filtros a vácuo de tambor, 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(42).

### 3.7.2.10 - 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"<sup>(42)</sup>.

### 3.7.2.11 - Secagem

A polpa pré-dispersa é alimentada nos secadores tipo "spray dryer", obtendo-se um produto de 1 a 6% de umidade. Não se 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 martelos<sup>(13, 41)</sup>.

### 3.7.2.12 - Calcinação

A calcinação é um processo utilizado na produção de caulins especiais. São dois os tipos de caulim produzidos, dependendo da temperatura de calcinação<sup>(13)</sup>:

- 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.

### 3.7.2.13 - Bombeamento e Manuseio

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 pulverizada, são transportados a granel ou em "big-bag" de 1 t.

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.

### 3.8. - Beneficiamento de Caulins Brasileiro

No presente trabalho são apresentados dois exemplos de usina de beneficiamento, sendo um de caulim primário, do estado de Minas Gerais e outro de caulim sedimentar, do estado do Amapá.

#### **Empresa de Mineração Anasteve Ltda<sup>(18)</sup>**

A usina de beneficiamento de caulim da Mineração Anasteve está localizada no município de Bicas-MG. Essa empresa pertencia à Champion e, em 1993, foi adquirida pelo grupo Klabin.

A alimentação da usina de beneficiamento de caulim da Mineração Anasteve é feita basicamente com caulim da região de Ubá-MG, transportado em caminhões por uma distância de aproximadamente 100 km. Existem ainda pequenos

depósitos regionais que são lavrados pela empresa. As alvuras (ISO) desses caulins situam-se em torno de 70%.

A Figura 3.12 apresenta as principais operações de beneficiamento utilizadas por essa empresa. Inicialmente é feito desmonte hidráulico do material depositado próximo aos dois desagregadores. Essa operação visa empolpar e alimentar o caulim bruto à etapa de desagregação, que é realizada nesses desagregadores constituídos de palhetas dispostas em um cilindro horizontal giratório.

O material desagregado é alimentado em peneiras de 1 mm de abertura. O retido é rejeitado, enquanto o passante alimenta ciclones de 8" de diâmetro.

O "overflow" do ciclone de 8" de diâmetro alimenta o de 6" e o "underflow" segue para peneiras de 0,3 mm de abertura. O retido destas é rejeitado enquanto o passante retorna ao ciclone de 8".

O "underflow" do ciclone de 6" retorna à alimentação do ciclone de 8" e o "overflow" segue para peneiras de 325 malhas Tyler (44  $\mu\text{m}$ ). O material retido é rejeitado e o passante (cerca de 30% do caulim bruto) é submetido a uma etapa de espessamento, visando alcançar a percentagem de sólidos de 25%, que é normalmente utilizada no alvejamento. O "overflow" do espessador é retornado à etapa de desagregação.

O alvejamento é feito utilizando ditonito de sódio, na seguintes condições:

- . concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 6,5 kg/t;
- . pH = 1,8 regulado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- . agitação lenta;
- . tempo de lixiviação: 1 h.

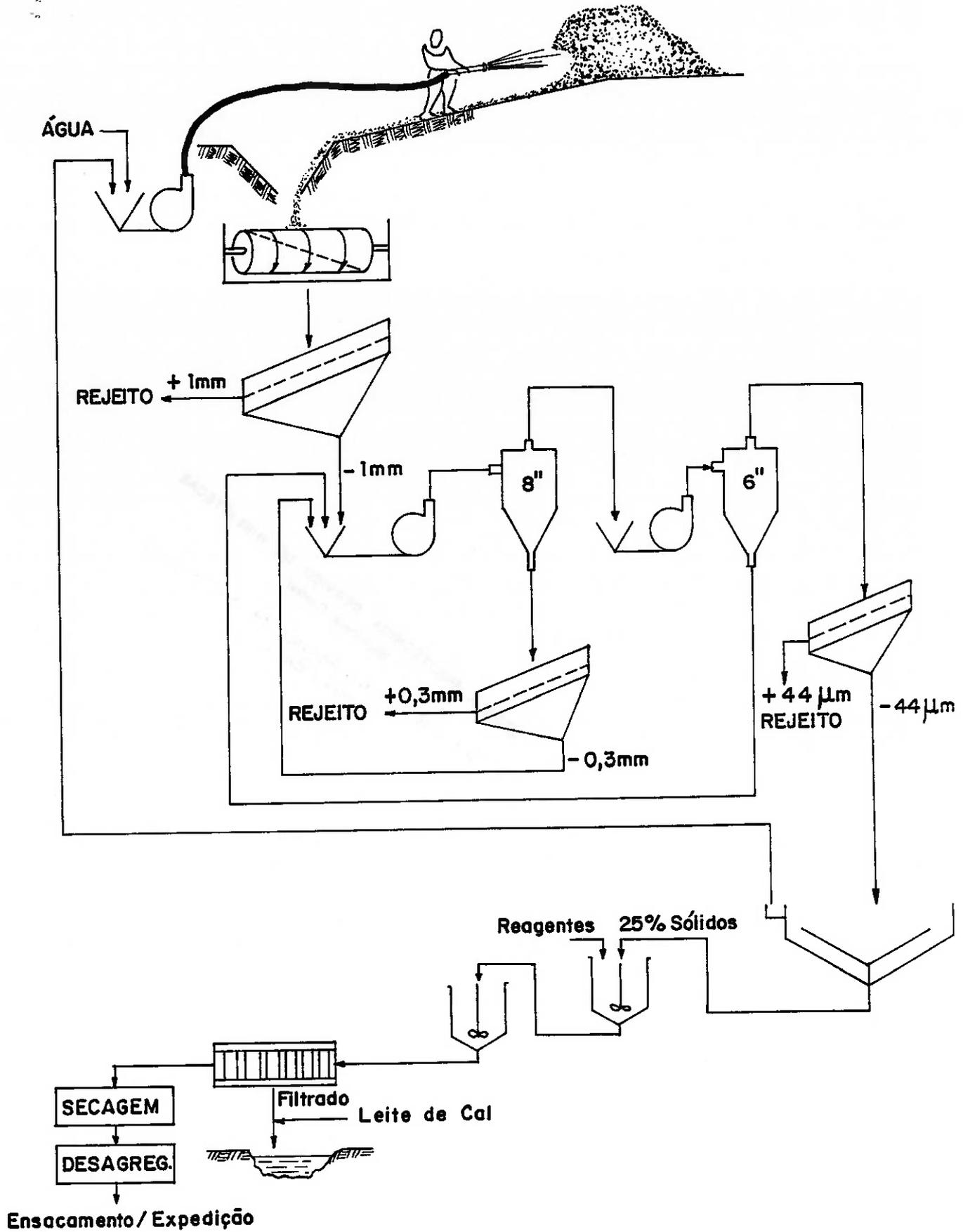


FIG. 3.12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS OPERAÇÕES DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM UTILIZADAS PELAS EMPRESAS DAS REGIÕES DE BICAS E MAR DE ESPANHA - MG.

Após a operação de alvejamento, realiza-se a filtragem em filtro prensa. O filtrado é neutralizado pela adição de cal e em seguida enviado para barragem de contenção. As tortas obtidas nessa operação são secadas ao ar, em prateleiras. Após a secagem, esse material é desagregado em moinho de martelo, ensacado e transportado para a indústria de papel. Em alguns casos prefere-se transportar as tortas de caulim antes da secagem, já que este material é empalpado novamente antes de sua aplicação final.

A Anasteve produz caulim para utilização como carga na indústria de papel (cerca de 3000 t/mês). As especificações deste produto são:

- . alvura (ISO): 84%;
- . resíduo em 325 malhas: 0,2%;
- . abrasividade máxima: 3, medida segundo método Champion (anexo 1).

Além do produto tradicional citado, a empresa produz também o chamado "caulim sem odor", para aplicação em cópias tipo xerox. Neste produto, o  $\text{SO}_2$  que desprende, em pH baixo, quando o papel é aquecido, é imobilizado, sob forma de outros radicais de enxofre, através da elevação do pH.

Para produzir o caulim sem odor é necessário, inicialmente, a complexação do ferro divalente, para que não haja oxidação do mesmo para ferro trivalente, com a elevação do pH. Esta complexação é feita com adição de 3,0 kg/t de ácido fosfórico. Em seguida, eleva-se o pH para 4,5 com adição de 8,0 a 9,0 kg/t de cal com granulometria inferior a 44  $\mu\text{m}$  sob forma de suspensão (leite de cal). O procedimento para a obtenção desse produto é realizado após o alvejamento convencional e antes da filtragem.

### Caulim da Amazônia S.A. - CADAM

A CADAM opera a mina de caulim do Morro do Felipe, localizada no município de Laranjal do Jari, às margens do Rio Jari, estado do Amapá. É uma jazida do tipo sedimentar, com uma reserva de 260 milhões de toneladas<sup>(63)</sup>. O caulim é lavrado com o auxílio de "moto-scaper" e transportado para a unidade de beneficiamento<sup>(12)</sup>. Esta consta, basicamente, de desagregação, desareamento, fracionamento (centrífuga), separação magnética de alto gradiente (separador magnético criogênio), alveamento, filtragem, defloculação, extrusão, secagem, estocagem e embarque (Figura 3.13)<sup>(2, 64)</sup>.

O beneficiamento se inicia com o 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 por sedimentação se tem a remoção da areia. O "overflow" (30% de sólidos) do hidroclassificador é estocado em um tanque pulmão e a seguir transportado por mineroduto passando pelo Rio Jari até a usina de beneficiamento, distante 4 km da mina e situada no Estado do Pará<sup>(12)</sup>.

Inicia-se a etapa de fracionamento através de centrífuga tipo "bowl", onde a fração fina apresenta uma distribuição granulométrica em torno de 99% < 2  $\mu$ m. Com a remoção de impurezas de óxidos de ferro e titânio, há um ganho de alvura de 81 para 85% (TAPPI).

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<sup>(2)</sup>.

Linha-1: O caulim na forma de polpa, a cerca de 30% sólidos, é estocado no tanque pulmão 3. A seguir a polpa é bombeada para o tanque de alveamento,

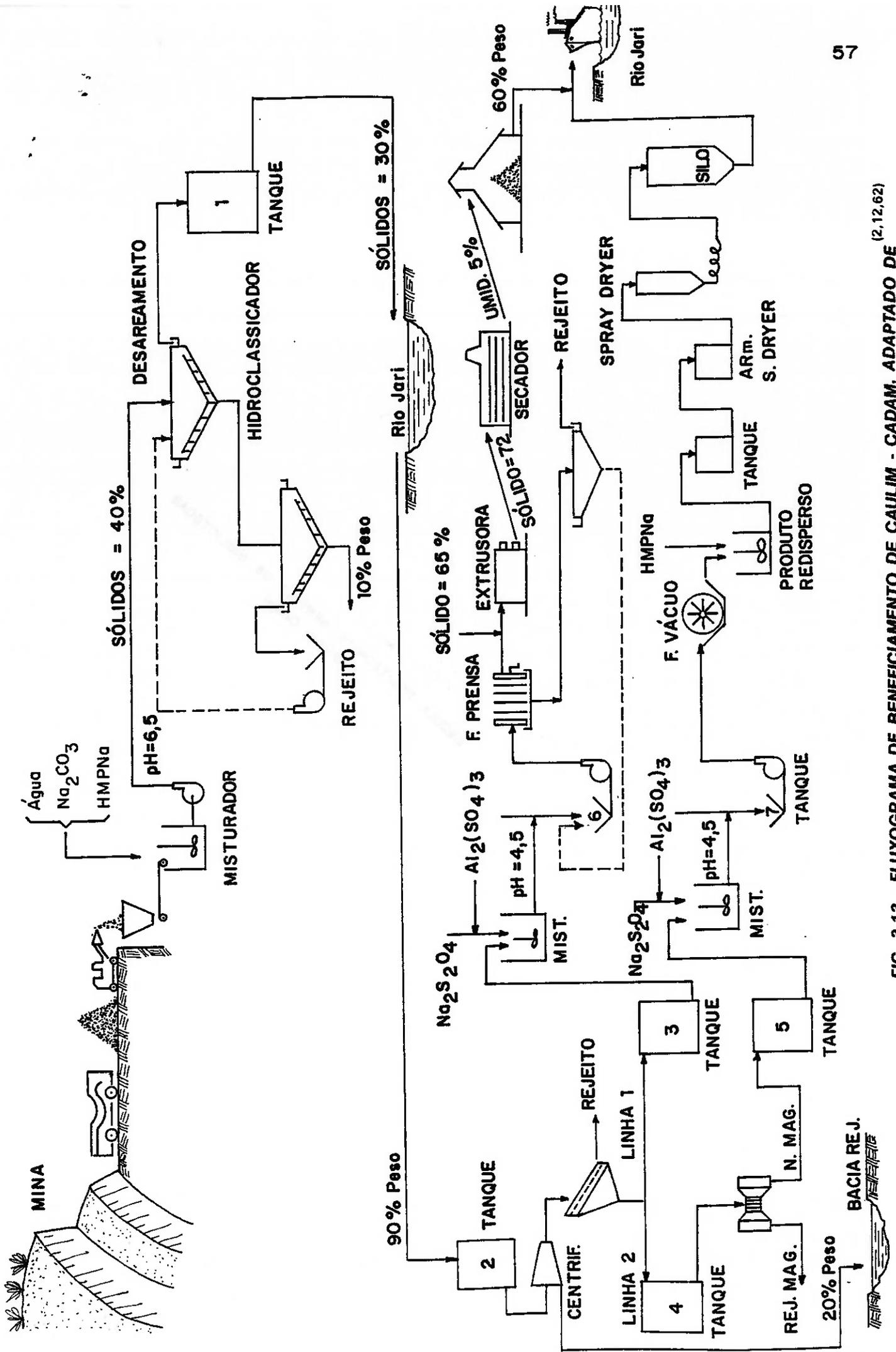


FIG. 3.13 - FLUXOGRAMA DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM - CADAM, ADAPTADO DE (2,12,62)

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 de 1,9 kg/t de alimentação de sólido seco. Em pH ligeiramente superior a 4,6 tem-se um melhor desempenho no alveamento, no entanto a torta agarra na tela do filtro prensa e a solução é baixar o pH para 4,2, trazendo como consequência um aumento de resíduo na malha de 325, do "Amazon 88". 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 polpa 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 macarrão, 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"(2).

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

### 3.9. - Avanços Tecnológicos

Vários processos foram desenvolvidos nos últimos anos, visando a obtenção de caulins especiais, destacando-se, entre outros (13):

- a) Flotação carreadora (1961): consiste na remoção de óxidos de ferro e de titânio, usando, por exemplo, calcita como carreadora na flotação dessas impurezas, com vistas à obtenção de um caulim com alvura em torno de 90%, para usos especiais(55, 56, 57). Os reagentes residuais da flotação contaminam o produto e interferem nas propriedades reológicas do caulim, prejudicando a sua aplicação.
- b) Delaminação (1976): o desenvolvimento do processo de delaminação permitiu o aproveitamento dos caulins grosseiros da Georgia-EUA para utilização na indústria de papel, como cobertura(44). O processo consiste em separar as partículas grosseiras em várias placas através da atrição da polpa do caulim com esferas de vidro, quartzo ou plástico, como meio moedor(5). As partículas delaminadas, com maior fator de forma (relação entre o diâmetro da placa e sua espessura) têm um excelente poder de cobertura do papel, sendo usadas para produzir coberturas leves de alta qualidade.
- c) Calcinação (1981): a utilização do processo de calcinação permitiu a obtenção de dois tipos especiais de caulim. O primeiro tipo faz a calcinação à temperaturas entre 650 e 700°C, ligeiramente acima do ponto onde os grupos de hidroxila são extraídos sob a forma de vapor. O produto obtido é usado como aditivo na cobertura de papel, para melhorar as suas propriedades físicas (opacidade, elasticidade). O segundo tipo, o caulim é calcinado à temperaturas entre 1000 e 1050°C, obtendo-se um produto de maior alvura (92-95%) e menor abrasividade. É usado como

extensor do  $\text{TiO}_2$  na indústria de papel e na formulação de tintas e plásticos<sup>(13)</sup>.

- d) Separação magnética (1989): a separação magnética de alto gradiente (campo de cerca de 15 kGs) é uma técnica convencional empregada no beneficiamento de caulim, para remoção de óxidos de ferro, óxidos de titânio (rutilo ou anatásio) e alguns tipos de mica. Mais recentemente, e com essa mesma finalidade, vêm sendo usados separadores magnéticos à base de supercondutores com densidade de fluxo de até 50 kGs, permitindo a obtenção de produtos de alvura mais elevada<sup>(2,47, 52)</sup>.
- e) Tratamento superficial: consiste em tornar a superfície do caulim hidrofóbica e organofílica, através da utilização de surfatantes. Esses caulins com superfície modificada são usados na indústria de papel, plástico e borracha<sup>(5, 13)</sup>.
- f) Biotecnologia: encontra-se em desenvolvimento, em laboratório, a biolixiviação de ferro contido nos caulins, como alternativa ao processo convencional que utiliza ditionito de sódio. Os resultados são bastante encorajadores<sup>(66, 67)</sup>.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Amostras de Caulim**

Para a realização do presente estudo foram utilizadas duas amostras de caulim de 200 kg cada, provenientes de Laranjal do Jari, Estado do Amapá e Rio Capim, Estado do Pará. A amostra de caulim proveniente de Laranjal do Jari foi coletada no alvo denominado Morro do Felipe, à margem do Rio Jari, área de concessão de lavra da Caulim da Amazônia S.A. - CADAM. A outra amostra foi coletada no local denominado Rio Capim, município de São Domingo do Capim, ao sul de Belém. As duas amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas pelos detentores das áreas (CADAM e Mendes Junior) e são representativas dos depósitos.

As amostras foram acondicionadas em sacos de 30 kg e enviadas ao CETEM, no Rio de Janeiro, onde se realizaram os trabalhos experimentais.

### **4.2. - Equipamentos de Laboratório**

Para a realização dos estudos de caracterização e de beneficiamento foram utilizados os trabalhos experimentais:

- agitador com variador de velocidade tipo Janke & Kunkel mod. RW 20;
- série de peneiras Tyler e peneirador vibratório suspenso;
- pHmetro;
- fotômetro ELREPHO da Zeiss, com filtro de 457nm, para medição de alvura (ISO)\*;
- viscosímetro Brookfield;
- agitador Hamilton Beach;

- medidor de vazão;
- manômetro;
- reguladores de pressão, da White Martins;
- balança de precisão;
- separador magnético tipo BOXMAG RAPID, com matriz de lã de aço.

#### 4.3. - Reagentes Utilizados

Os principais reagentes utilizados nos ensaios de laboratório foram:

- ditionito de sódio - grau comercial, BASF;
- zinco metálico em pó grau comercial, Cia Paraibuna de Metais;
- alumínio em pó ATOMEX MG 306 - grau comercial, Belgo Brasileira;
- (dióxido de enxofre) - grau comercial, White Martins;
- hexametáfosfato de sódio - grau comercial, BASF;
- sulfato de alumínio - grau comercial, VETEC;
- carbonato de sódio - pureza analítica, VETEC;
- ácido clorídrico - pureza analítica, VETEC.

O ditionito de sódio, o zinco metálico ou o alumínio metálico combinado com o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) têm a função de reduzir o  $\text{Fe}^{+++}$  para  $\text{Fe}^{++}$ , forma mais solúvel do ferro.

O hexametáfosfato de sódio (solução a 5%) foi usado como dispersante do caulim, na etapa de desagregação.

A barrilha (solução a 10%) e o ácido clorídrico foram utilizados como reguladores de pH da polpa, na etapa de desagregação e de alveamento do caulim.

O sulfato de alumínio (em pó) foi utilizado para floculação da polpa, de maneira a aumentar a velocidade de filtração.

#### **4.4. - Caracterização Mineralógica**

A caracterização mineralógica dos caulins do Rio Capim e Morro do Felipe foi resultante do estudo de cada um dos subprodutos do seu processamento, constante no fluxograma da Figura 4.1. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 referem-se à posição da amostra no fluxograma de caracterização (Figura 4.1).

A preparação de cada uma das amostras "run of mine" (ROM), visando a caracterização e os ensaios de laboratório, se inicia com a redução de umidade. Para tal as amostras foram espalhadas sobre uma lona plástica, à sombra, aguardando-se 24 horas para que a umidade do minério baixasse a níveis compatíveis com o seu manuseio.

As amostras ROM foram homogeneizadas e quarteadas em pilhas alongadas, retirando-se amostras de 2 kg para os estudos de caracterização e de 0,5 kg para os estudos de beneficiamento. O restante da amostra foi arquivada.

A caracterização do caulim se inicia com a preparação de uma polpa a 40% (peso) de sólidos, ajustando-se o pH do meio para 7,5 com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como dispersante foi adicionado o hexametáfosfato de sódio, a uma taxa de 2,5 kg/t. A seguir a polpa foi submetida a uma agitação (1500 rpm), por um período de uma (Rio Capim) a quatro horas (Morro do Felipe) e feito o desareamento em peneira de 325 malhas (44  $\mu\text{m}$ ). A fração retida em 325 malhas é filtrada, secada em

estufa e pesada, para balanço de massa, e a seguir submetida a análises mineralógicas.

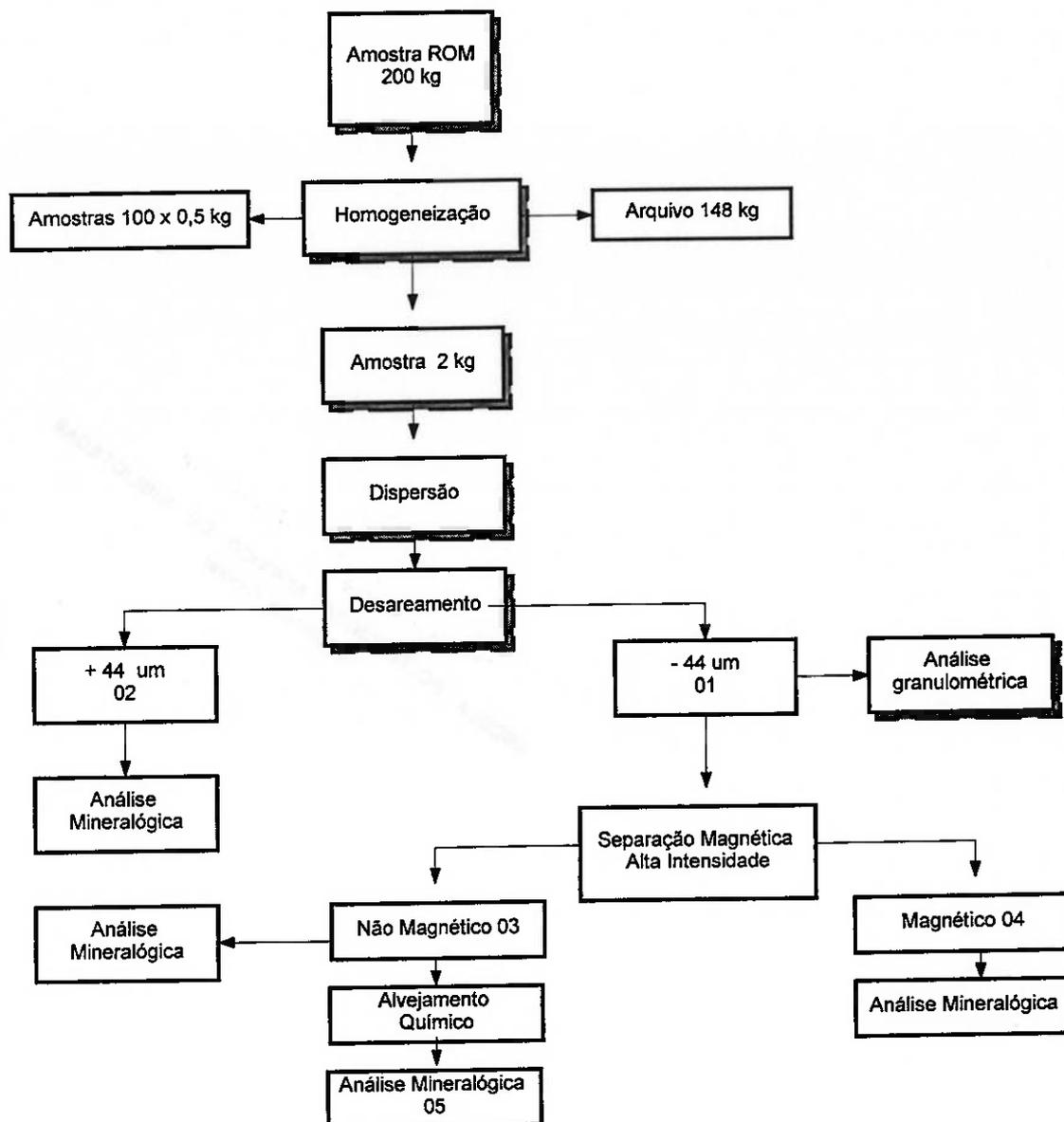


Figura 4.1 - Fluxograma de preparação e caracterização mineralógica do caulim de Rio Capim e Morro do Felipe.

A fração abaixo de 44  $\mu\text{m}$  foi submetida a análise granulométrica, através de Sedigraph, Malvern e Pipeta de Andreasen, visando caracterizar o caulim do ponto de vista granulométrico, frente às utilizações na indústria de papel, bem como comparar os resultados obtidos com os diferentes métodos.

A fração abaixo de 44  $\mu\text{m}$  foi também submetida a ensaios (bancada) de separação magnética de alto gradiente, intensidade de campo de 14 KGs, usando o separador BOXIMAG-RAPID, com matriz de lã de aço. Os produtos magnéticos e não magnéticos foram submetidos a análises mineralógicas.

Foi também realizada análise mineralógica do produto não magnético após o alvejamento com ditionito de sódio (2,5 kg/t), visando avaliar a validade de utilização da separação magnética, como etapa coadjuvante ao processo de alvejamento químico.

Foi feita a medição de alvura (ISO) em fotômetro Zeiss, de todos os subprodutos do processamento do caulim, visando avaliar o ganho de alvura em cada uma das etapas do processo.

Na caracterização mineralógica de cada um dos caulins estudados, foram utilizados lupa binocular, difração de raios-X, análise termodiferencial e termogravimétrica (DTA-DTG), espectroscopia de infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica e análise química.

As análises de ressonância paramagnética eletrônica do caulim do Morro do Felipe foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF e tiveram como objetivo a determinação de  $\text{Fe}^{+++}$  presente na estrutura da caulinita.

#### **4.5. - Estudos de Laboratório**

O fluxograma de preparação das amostras e dos ensaios de beneficiamento, em escala de laboratório, está apresentado na Figura 4.2.

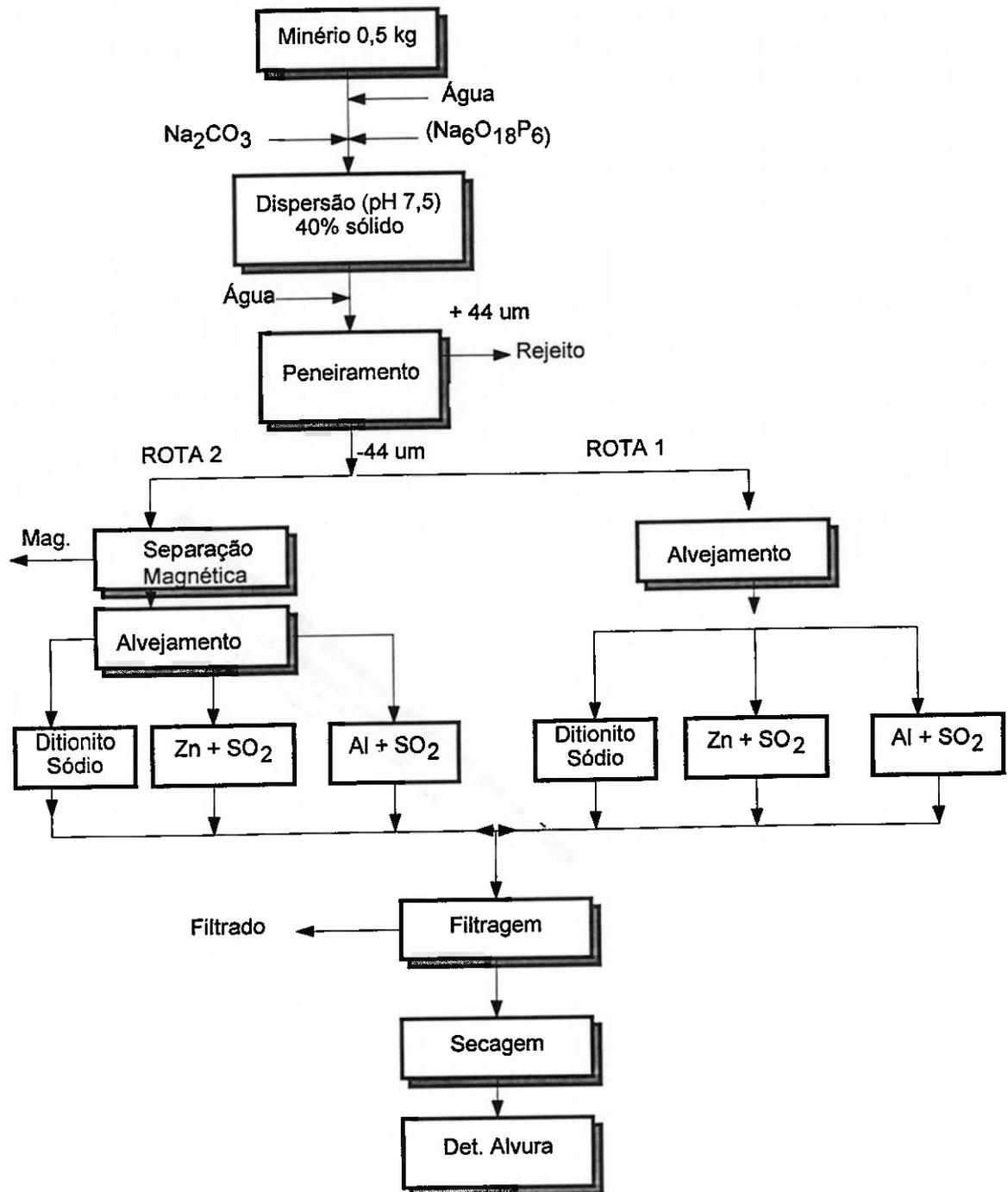


Figura 4.2. - Fluxograma utilizado nos estudos de beneficiamento do caulim do Morro do Felipe e Rio Capim.

#### 4.5.1-Ensaio de Dispersão

Cada ensaio incia-se com a colocação de 0,5 kg de caulim em uma suspensão aquosa, com 40% de sólidos, elevando-se o pH de 4,5 (valor natural) para 7,5, através da adição de carbonato de sódio (solução a 10%). Adicionou-se também como dispersante, o hexametáfosfato de sódio, numa taxa de 2 kg/t de minério, seguido de agitação (600 rpm) em célula de flotação DENVER, com entrada de ar fechada. O tempo de agitação foi otimizado em função do rendimento de caulim em 325 malhas.

#### 4.5.2.-Ensaio de Desareamento

Após a dispersão, o caulim na forma de polpa foi desareado, através de separação em peneira de 325 malhas (44  $\mu\text{m}$ ). Durante essa etapa, era adicionada água de lavagem sobre a peneira, de maneira a aumentar o desempenho do desareamento e ao mesmo tempo ajustar a percentagem de sólido do passante aos diferentes valores requeridos pelos ensaios seguintes de lixiviação ou separação magnética. O retido em 44  $\mu\text{m}$ , constituído principalmente de impurezas do tipo quartzo, mica, óxidos de ferro e de titânio foi descartado, como rejeito.

#### 4.5.3.-Estudos de Alveamento: Rota 1

Os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe foram submetidos a ensaios de alveamento usando três tipos diferentes de redutores do  $\text{Fe}^{+++}$ : ditonito de sódio, zinco metálico e alumínio metálico.

Para estudar o efeito das variáveis consideradas mais importantes no alveamento dos caulins, foi feito um planejamento fatorial de quatro variáveis a dois níveis ( $2^4 = 16$  ensaios), a partir de ensaios exploratórios e da experiência do CETEM com o beneficiamento de caulins de diferentes procedências.

A resposta de cada ensaio, feito em duplicata, foi obtida medindo-se a alvura (ISO) do produto depois de alvejado.

Os dados foram tratados através do algoritmo de YATES, analisando-se a significância das variáveis, a um grau de confiança de 95%, com a aplicação do teste de Student.

#### 4.5.3.1-Alvejamento com Ditionito de Sódio

Foram programados dezesseis ensaios (duplicata) de alvejamento com ditionito de sódio. As quatro variáveis estudadas foram:

Variável	Nível Mínimo	Nível Máximo
pH	3,0	5,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (kg/t)	1,0	3,5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (kg/t)	1,0	3,0
Tempo alvejamento (min.)	15,0	60,0

Em cada ensaio de alvejamento era usado um volume de polpa de 500 ml, proveniente do desareamento. A amostra era colocada em um bécher (Figura 4.3), onde se media o pH e a densidade da polpa. A partir desta, calculava-se a percentagem de sólidos, a massa de caulim e as adições de reagente para cada ensaio.

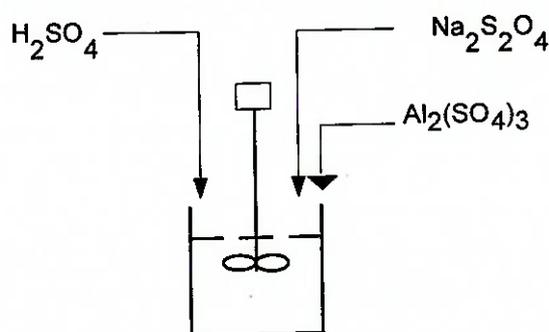


Figura 4.3. - Esquema de alvejamento com ditionito de sódio.

A adição dos reagentes se iniciou com o sulfato de alumínio (pó) para flocular a polpa, em seguida, adicionou-se o ditonito de sódio (pó), redutor do  $Fe^{+++}$  e finalmente ajustou-se o pH com ácido sulfúrico para o valor desejado. A seguir a polpa foi agitada (230 rpm) durante o tempo estabelecido e ao final do ensaio o caulim alvejado foi filtrado, secado e determinada a alvura do produto.

A Tabela 4.1 apresenta o programa dos ensaios utilizando o planejamento fatorial, para os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe.

Tabela 4.1.- Programa de ensaios com os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe - Fase I - ditonito de sódio + sulfato de alumínio.

Ensaio	Variável	a	b	c	d
1	(1)	3	1,0	1,0	15
2	a	5	1,0	1,0	15
3	b	3	3,5	1,0	15
4	ab	5	3,5	1,0	15
5	c	3	1,0	3	15
6	ac	5	1,0	3	15
7	bc	3	3,5	3	15
8	abc	5	3,5	3	15
9	d	3	1,0	1,0	60
10	ad	5	1,0	1,0	60
11	bd	3	3,5	1,0	60
12	abd	5	3,5	1,0	60
13	cd	3	1,0	3	60
14	acd	5	1,0	3	60
15	bcd	3	3,5	3	60
16	abcd	5	3,5	3	60

a = pH: 3 e 5

b = ditonito de sódio (kg/t caulim): 1,0 e 3,5

c = sulfato de alumínio (kg/t caulim): 1,0 e 3,0

d = tempo de alvejamento (min): 15 e 60

#### 4.5.3.2-Alvejamento com Pó de Alumínio

Em cada ensaio de alvejamento, uma amostra de 500 ml de polpa de caulim é colocada em bécher de 1000 ml, medindo-se a seguir a densidade e a percentagem de sólidos da polpa. A partir da massa de caulim contida na polpa, são calculadas as adições de reagentes requeridas para os ensaios.

A adição dos reagentes se inicia com o borbulhamento do  $\text{SO}_2$  (Figura 4.4) na polpa, nos períodos de tempo pré-estabelecidos. A seguir prepara-se uma mistura, em um bécher de 200 ml, constituída e adicionada na sequência: Al + HCl + água. Agita-se, lentamente, a mistura no bécher, por um período de 2 min, transferindo-se a seguir para a polpa de caulim. A lavagem do Al com HCl tem por objetivo desoxidar a superfície desse, de maneira a não impedir a sua reação química.

Após a adição de todos os reagentes, agita-se a polpa (230 rpm) pelo período de tempo planejado pelo experimento. Ao final, a polpa é filtrada, secada e determinada a alvura do produto.

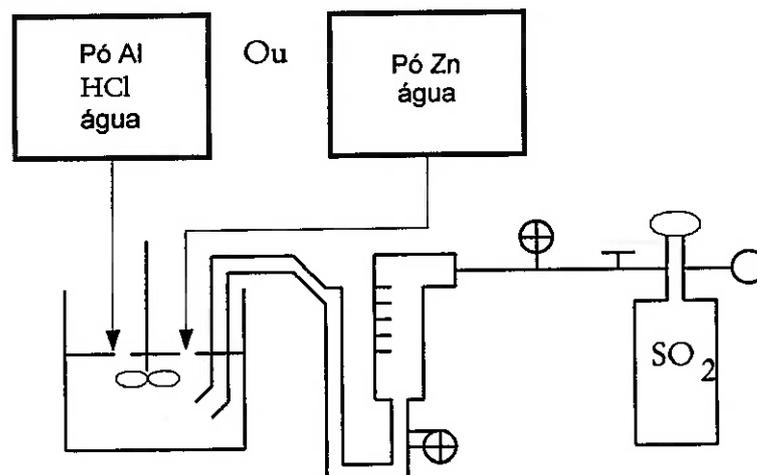


Figura 4.4. - Esquema de alvejamento com  $\text{SO}_2$  + Al ou  $\text{SO}_2$  + Zn.

A relação do alumínio com o HCl para a operação de limpeza é obtida a partir da estequiometria da reação:  $6\text{HCl} + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$  (anexo 2).

A partir das adições volumétricas do  $\text{SO}_2$ , calcula-se o consumo deste em kg/t de caulim (anexo 3).

O programa de ensaios utilizando planejamento fatorial (2<sup>4</sup>) está apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Programa de ensaios com os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe  
- Fase II: SO<sub>2</sub> + Al.

Variável		a	b	c	d
Exp.					
1	(1)	15	1,5	15	5
2	a	60	1,5	15	5
3	b	15	3,5	15	5
4	ab	60	3,5	15	5
5	c	15	1,5	30	5
6	ac	60	1,5	30	5
7	bc	15	3,5	30	5
8	abc	60	3,5	30	5
9	d	15	1,5	15	10
10	ad	60	1,5	15	10
11	bd	15	3,5	15	10
12	abd	60	3,5	15	10
13	cd	15	1,5	30	10
14	acd	60	1,5	30	10
15	bcd	15	3,5	30	10
16	abcd	60	3,5	30	10

a = tempo de alveijamento (min) 15 e 60

b = massa de alumínio em pó (kg/t de caulim): 1,5 e 3,5

c = % de sólido na polpa: 15 e 30% para Rio Capim e 10 e 20% para Morro Felipe

d = tempo de aplicação da vazão fixa SO<sub>2</sub>: 5<sub>s</sub> e 10<sub>s</sub>

#### 4.5.3.3- Alveijamento com pó de zinco

Em cada ensaio de alveijamento, uma amostra de 500 ml de polpa de caulim, proveniente da etapa de desareamento, é colocada em um bécher de 1000 ml. A seguir determina-se a densidade e a percentagem de sólido na polpa. A partir da massa de caulim contida na polpa, são calculadas as adições de reagentes requeridas para cada ensaio.

A adição dos reagentes se inicia com o borbulhamento do gás SO<sub>2</sub> (Figura 4.4) na polpa, durante os tempos pré-estabelecidos. A adição do gás SO<sub>2</sub> é expressa em kg/t de caulim alvejado e calculada de acordo com o anexo 2.

A seguir mistura-se o zinco em pó, com água, e transfere-se para o reator (bécher) de alvejamento. Após a adição de todos os reagentes, agita-se a polpa (230 rpm) pelo período de tempo requerido para o alvejamento. Após esse tempo, a polpa é filtrada, secada e determinada a alvura do produto.

O programa de ensaios utilizando planejamento fatorial, quatro variáveis a dois níveis (2<sup>4</sup>) está apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3.- Programa de ensaios com os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe\*  
- Fase III: SO<sub>2</sub>+ Zn.

Variável		a	b	c	d
Exp.					
1	(1)	15	1,5	15	5
2	a	60	1,5	15	5
3	b	15	3,5	15	5
4	ab	60	3,5	15	5
5	c	15	1,5	30	5
6	ac	60	1,5	30	5
7	bc	15	3,5	30	5
8	abc	60	3,5	30	5
9	d	15	1,5	15	10
10	ad	60	1,5	15	10
11	bd	15	3,5	15	10
12	abd	60	3,5	15	10
13	cd	15	1,5	30	10
14	acd	60	1,5	30	10
15	bcd	15	3,5	30	10
16	abcd	60	3,5	30	10

a = tempo de alvejamento (min) 15 e 60

b = massa de alumínio em pó (kg/t de caulim): 1,5 e 3,5

c = % de sólido na polpa: 15 e 30% para Rio Capim e 10 e 20% para Morro Felipe

d = tempo de aplicação da vazão fixa SO<sub>2</sub>: 5<sub>s</sub> e 10<sub>s</sub>

\* No minério do Morro do Felipe, os níveis da variável c foram 10 e 20.

#### 4.5.4. - Estudos do Comportamento das Variáveis e Interações Significativas

A partir dos resultados do planejamento fatorial, que apontaram as variáveis e interações mais influentes no alvejamento dos caulins do Morro do Felipe e do Rio Capim, um estudo do comportamento das variáveis no alvejamento, visando comparar o desempenho de cada um dos redutores estudados - ditionito de sódio, zinco metálico e alumínio metálico. Em cada sistema de redutor estudado, o melhor resultado da variável na série de ensaios, foi usado na série seguinte.

Para cada programa de experimentos onde se observou um grande número de interações significativas, foi feita uma seleção das mesmas a serem estudadas, obedecendo a um critério que estipulava um valor absoluto mínimo de DM, que esteve entre 0,20 e 0,40. Isto visou minimizar o número de ensaios.

#### 4.5.5. - Estudo de Separação Magnética para o Caulim do Morro do Felipe

Foram realizados ensaios de separação magnética em escala de bancada, usando o separador BOXMAG RAPID, intensidade de campo de 14 kGs e matriz de lã de aço. O produto não magnético foi alvejado usando as melhores condições de processo apontadas pelos estudos de laboratório.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. - Caracterização Mineralógica

Os resultados do desareamento em 325 malhas (44  $\mu\text{m}$ ) estão apresentados na Tabela 5.1, onde observa-se que os dois caulins estudados apresentaram praticamente o mesmo rendimento, considerado elevado ( $\approx 78\%$ ) e isto é uma das características dos caulins sedimentares.

Tabela 5.1 - Análise granulométrica por peneiramento a úmido dos caulins do Morro do Felipe e Rio Capim.

Fração	M. Felipe	R. Capim
+ 44 $\mu\text{m}$	21,55	22,0
- 44 $\mu\text{m}$	78,45	78,0

O retido em 325 malhas (44  $\mu\text{m}$ ) é constituído essencialmente de impurezas do tipo quartzo, mica, óxidos de ferro e de titânio e por isso, no processo de beneficiamento, deverá ser descartado como rejeito.

Um resumo dos resultados da análise granulométrica utilizando os métodos Sedigraph, Malvern e pipeta de Andreasen encontra-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Análise microgranulométrica das frações abaixo de 325 malhas dos caulins de Rio Capim e Morro do Felipe.

Amostra	Sedigraph		Malvern		Andreasen
	% Peso		% Peso		% Peso
	< 2 $\mu\text{m}$	< 5 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$	< 5 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$
R. Capim	62	80	7	48	65
M. Felipe	84	91	20	51	92

Comparando os resultados obtidos com os três métodos constatou-se que o resultado do Malvern difere bastante dos outros dois. A verdade é que os métodos

Sedigraph e pipeta de Andreasen são tradicionalmente aceitos pelos consumidores de caulim na indústria de papel e se baseiam nos mesmos princípios físicos, o que já não ocorre com a técnica Malvern.

Os caulins do Rio Capim e Morro do Felipe para serem usados como cobertura de papel precisam ainda serem classificados em centrífuga tipo BIRD, para atingir a granulometria de  $96 \pm 3\%$  abaixo de  $2 \mu\text{m}$  e  $100\%$  abaixo de  $5 \mu\text{m}$ .

Cada um dos subprodutos do beneficiamento, apresentou a alvura mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. - Índice de alvura dos subprodutos do beneficiamento de caulim.

Amostra(*)	01	02	03	04	05
Morro do Felipe	78,8	76,7	81,1	34,7	84,8
Rio Capim	83,3	-	87,5	-	89,5

\* Ver Figura 4.1.

Pelos resultados de alvura apresentados, mesmo combinando separação magnética de alto gradiente e alveamento com ditonito de sódio, o caulim do Morro do Felipe não respondeu bem ao processo de beneficiamento, quando comparado com o caulim do Rio Capim. Este, atingiu um índice de alvura de  $89,5\%$ , enquanto o do Morro do Felipe apenas  $84,8\%$  (Tabela 5.3).

#### Difração de Raios-X

Esta técnica mostrou-se da maior importância na determinação mineralógica do caulim e de cada um dos subprodutos do beneficiamento. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.4. e 5.5.

Tabela 5.4. - Resultados das análises por difração de raios-X do caulim do Morro do Felipe-MF.

Amostra*	Mineralogia
MF-01	caulinita, anatásio, quartzo
MF-02	caulinita, dickita, quartzo, hematita, anatásio, zircão?
MF-03	caulinita, anatásio, hematita ?
MF-04	caulinita, hematita, quartzo, anatásio, ilmenita, zircão (?), ilmenorutilo (?)

\* Ver Figura 4.1.

Tabela 5.5 - Resultados das análises por difração de raios-X do caulim do Rio Capim-RC.

Amostra*	Mineralogia
RC-01	caulinita, dickita, quartzo
RC-02	caulinita, quartzo, hematita, rutilio, zircão, turmalina, ilmenita ?
RC-03	caulinita, dickita
RC-04	caulinita, quartzo, magnetita, hematita
RC-05	caulinita, dickita

\* Ver Figura 4.1.

### Espectroscopia de Infravermelho

A utilização dessa técnica objetivou a confirmação do tipo de argilomineral que constitui o material estudado, bem como o grau de cristalinidade.

Os espectros de infra-vermelho das amostras MF-01 e RC-01 estão apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2. Os espectros nas bandas de absorção entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  foram ampliados, de maneira a serem comparados com espectros de caulinita com diferentes graus de cristalinidade e com haloisita. Pelas características apresentadas, há indicações de que os espectros das amostras estudadas se assemelham aos da caulinita desordenada, ou seja, uma caulinita com imperfeições no seu retículo cristalino.

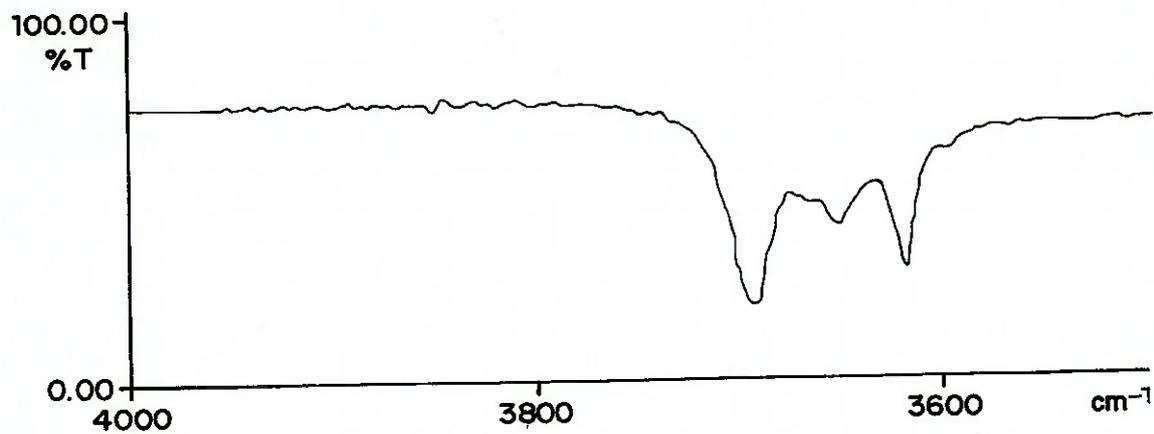
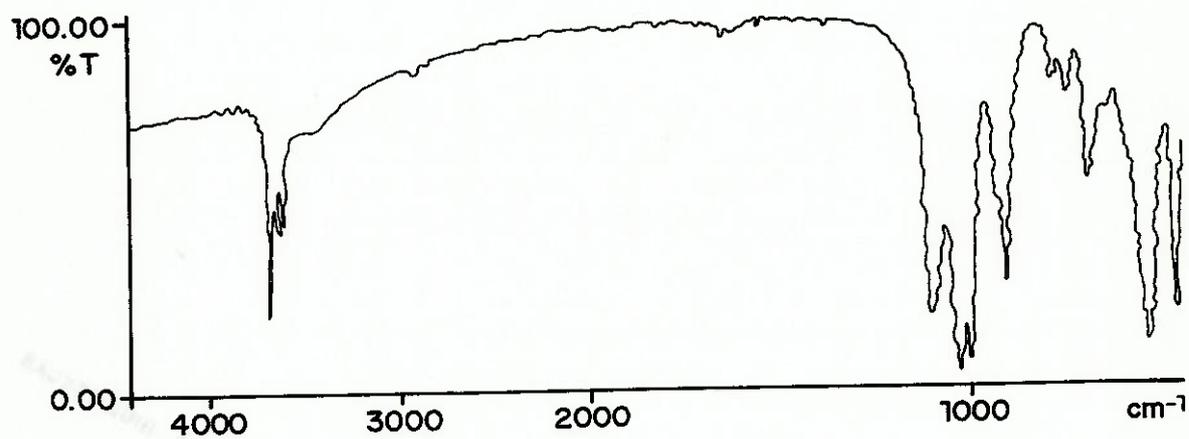
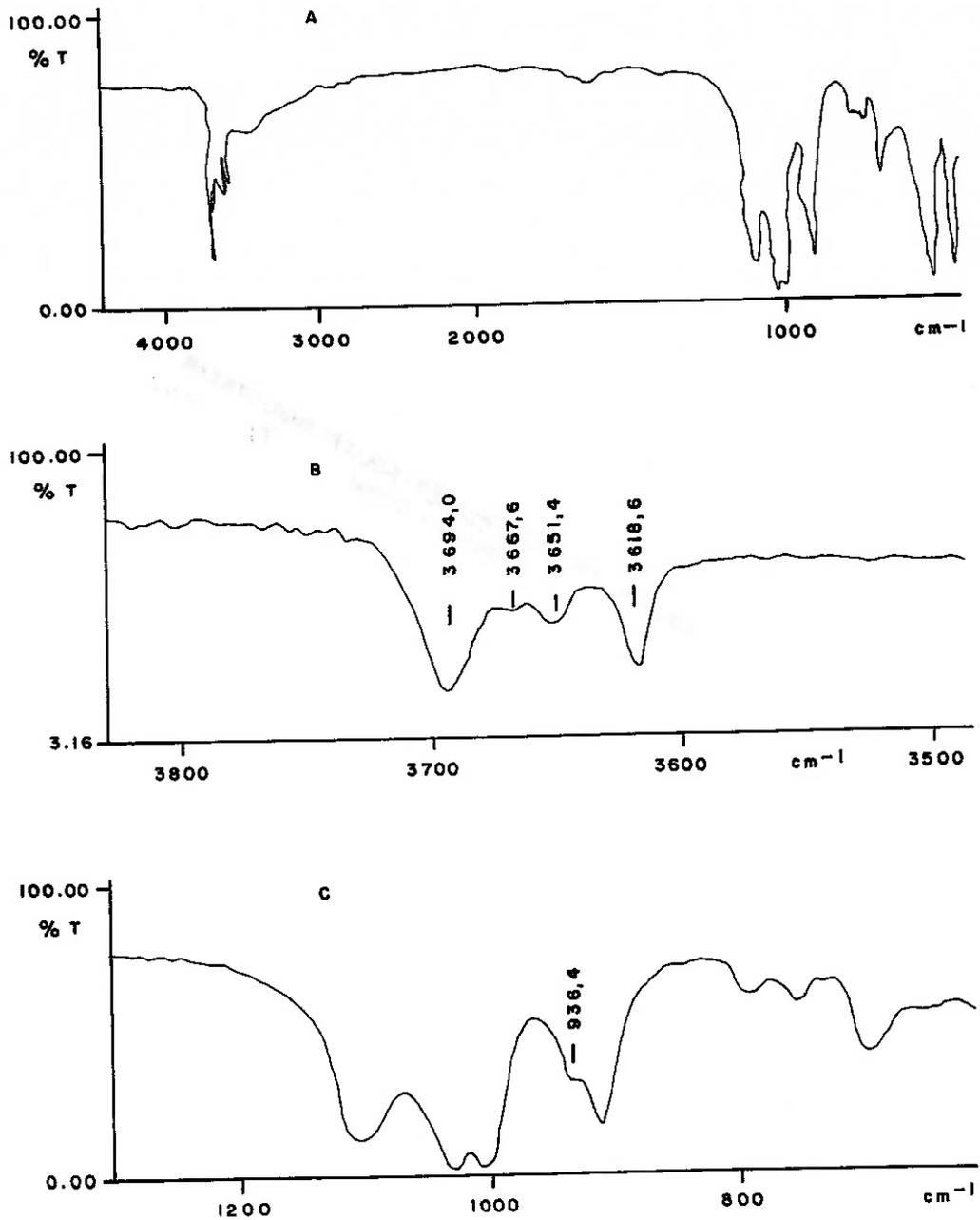


Fig.5.1-Espectros de infravermelho da amostra MF-01.



RIO CAPIM - 44  $\mu\text{m}$  NÃO MAGNÉTICA

Fig.5.2 - Espectros de infravermelho da fração - 44  $\mu\text{m}$  do caulim do Rio Capim (RC-01)

Uma pequena inflexão na região de absorção de  $930\text{ cm}^{-1}$  nas amostras MF-01 e RC-01 (Figuras 5.1 e 5.2), provavelmente corresponde à vibração de deformação das ligações Al-OH-Fe. Esse tipo de ligação é indicativo da substituição de Al por Fe na estrutura da caulinita.

### **Análise Termodiferencial e Termogravimétrica**

Foram realizadas análises termodiferencial e termogravimétrica (DTA-TG) das amostras RC-03 e RC-05. As amostras foram aquecidas, da temperatura ambiente até  $1100^{\circ}\text{C}$ , à velocidade constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os termogramas obtidos estão apresentados na Figura 5.3. As análises foram realizadas no laboratório de DTA-TG do NUCAT-COPPE/UFRJ.

A perda de massa que a caulinita sofre com aquecimento até  $100^{\circ}\text{C}$  está relacionada à água adsorvida na sua superfície (umidade).

Em torno de  $400^{\circ}\text{C}$  inicia-se a reação de desidroxilação que é completada a  $660^{\circ}\text{C}$ , temperatura essa revelada pela posição do pico endotérmico no termograma. Nessas condições, forma-se a metacaulinita.

Entre  $970$  e  $1050^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.3) ocorre um pico exotérmico de intensidade média, cujo máximo se localiza próximo a  $1020^{\circ}\text{C}$ . Esse pico está associado à nucleação da mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

É comum ocorrer em termograma de caulinita bem cristalizada um pequeno pico endotérmico a  $950^{\circ}\text{C}$ , antes do pico exotérmico. A ausência desse pico nas amostras estudadas corrobora a hipótese levantada a partir da interpretação da espectroscopia de infravermelho, que se trata de caulinita desordenada.

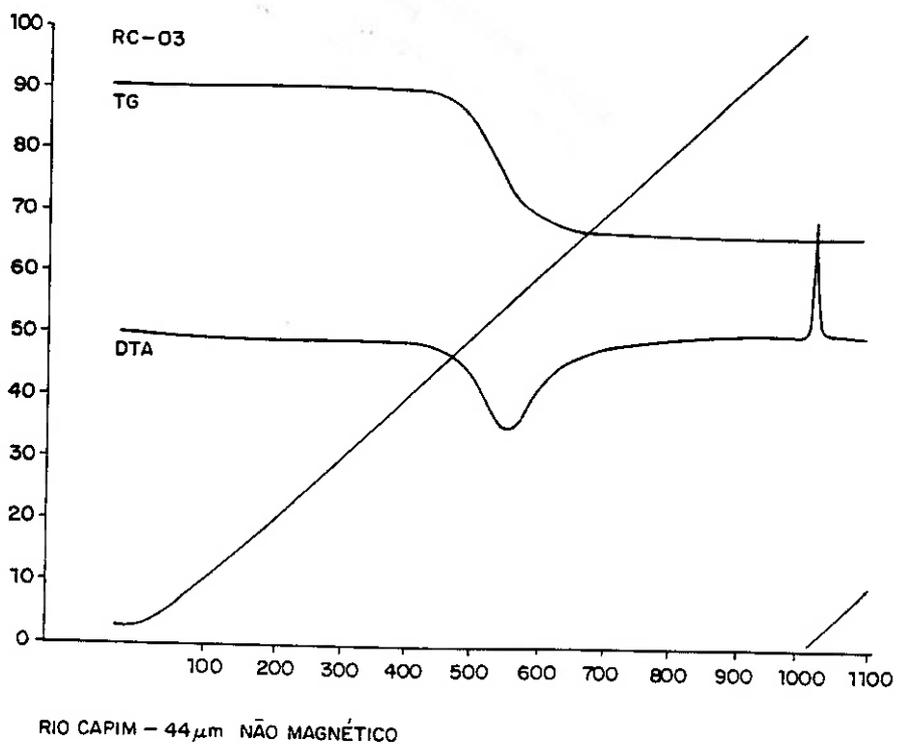
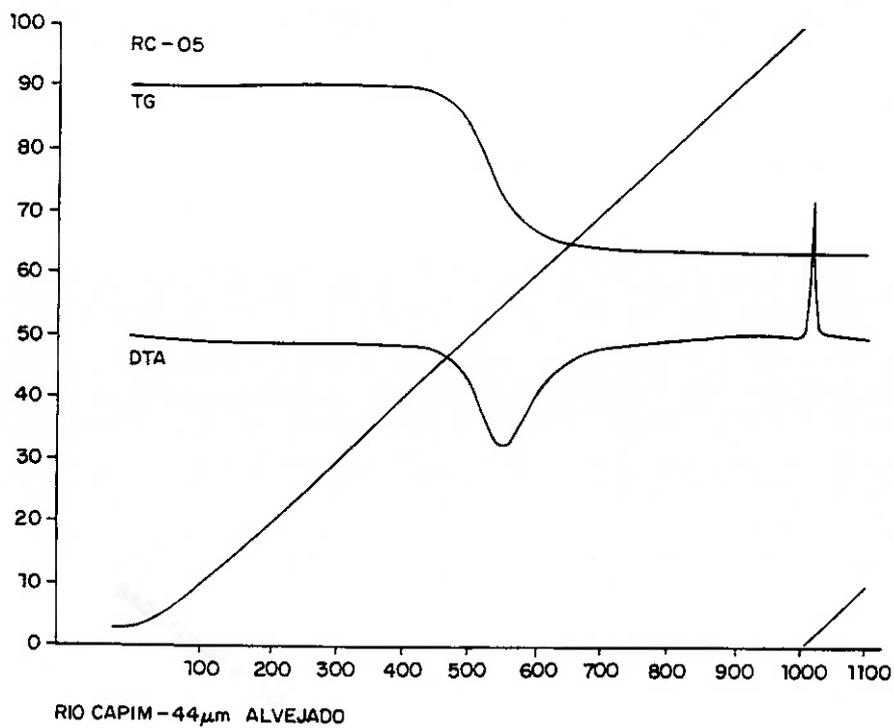


Figura 5.3.- Análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do caulim do Rio Capim.

### Análise Química

Foram analisadas as frações - 44  $\mu\text{m}$  e +44  $\mu\text{m}$  (Tabela 5.6). A análise química da amostra R.O.M. foi composta a partir das frações - 44  $\mu\text{m}$  e +44  $\mu\text{m}$  (Tabela 5.7).

Tabela 5.6 - Análises químicas do caulim do Morro do Felipe e do Rio Capim (% em peso).

Elementos	MF-01( - 44 $\mu\text{m}$ )	MF-02(+ 44 $\mu\text{m}$ )	RC-01( - 44 $\mu\text{m}$ )	RC-02( + 44 $\mu\text{m}$ )
SiO <sub>2</sub>	46,6	54,6	43,4	61,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,5	28,5	32,3	17,1
CaO	0,17	0,14	0,06	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,4	4,6	0,39
TiO <sub>2</sub>	1,3	1,3	0,63	8,3
MnO <sub>2</sub>	< 20*	< 20*	-	-
MgO	920*	950*	0,13	0,14
Na <sub>2</sub> O	-	-	2,4	1,4
K <sub>2</sub> O	-	-	0,89	0,80
P.F.	14,3	11,6	15,4	10,3
Total	98,47	97,54	99,81	100,08

\* ppm

Tabela 5.7 - Análise química das amostras R.O.M., compostas a partir das frações - 44  $\mu\text{m}$  e + 44  $\mu\text{m}$  (% em peso)

Elementos	MF-01( - 44 $\mu\text{m}$ )	MF-02(+44 $\mu\text{m}$ )
SiO <sub>2</sub>	48,5	47,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,3	28,96
CaO	0,16	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	3,67
TiO <sub>2</sub>	1,3	2,32
MgO	930*	0,13
MnO <sub>2</sub>	< 20*	-
Na <sub>2</sub> O	-	2,18
K <sub>2</sub> O	-	0,87
P.F.	13,7	14,29
Total	97,56	99,87

\* ppm

Com o objetivo de se obter a distribuição mineralógica nas frações - 44  $\mu\text{m}$ , +44  $\mu\text{m}$  e ROM, os resultados das análises químicas foram normalizados para os principais minerais da amostra (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 - Composição mineralógica normativa das amostras ROM calculada a partir dos resultados da análise química (% em peso).

Mineral	MF	RC
Caulinita	81,0	72,3
Quartzo	10,0	14,0
Anatásio/rutilo	1,3	2,3
Magnetita/hematita	1,6	3,8
Outros	6,1	7,6
Total	100,0	100,0

### Ressonância Paramagnética Eletrônica-RPE

Os resultados preliminares de RPE obtidos por Bertolino e Rossi<sup>(68)</sup>, com as amostras do Morro do Felipe e Rio Capim, após separação magnética e lixiviação com ditionito de sódio indicam que parte do ferro presente na amostra encontra-se substituindo o Al em sítios octaedrais da rede cristalina da caulinita.

## 5.2. - Estudos de Laboratório

### 5.2.1. - Ensaio de Dispersão

A dispersão de cada caulim foi avaliada medindo-se o rendimento em 325malhas, de acordo com as figuras 5.4 e 5.5.

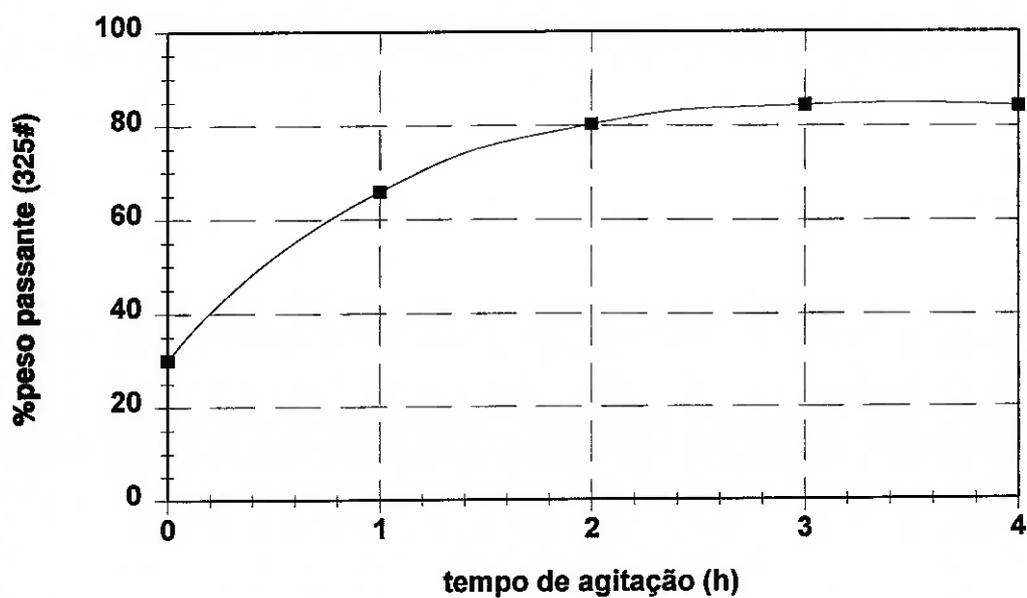


Figura 5.4. - Dispersão do caulim do Morro do Felipe expresso por rendimento em 325 malhas versus tempo de agitação.

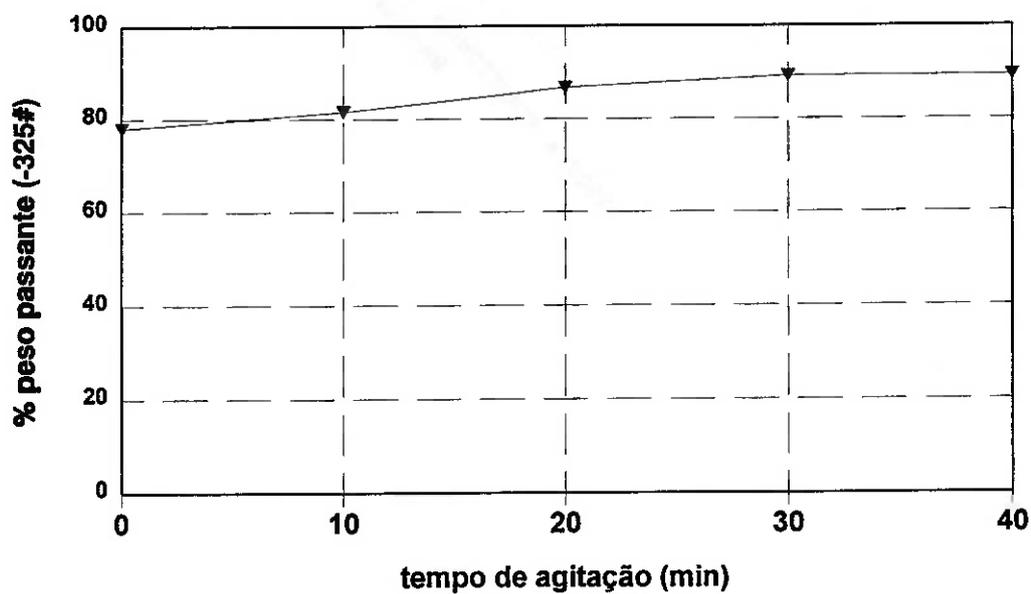


Figura 5.5. - Dispersão do caulim do Rio Capim expresso por rendimento em 325 malhas versus tempo de agitação.

Para a realização dos estudos subsequentes de laboratório, considerou-se como as condições ideais para a dispersão dos caulins:

#### **Morro Felipe**

- tempo de agitação: 2 h;
- % sólidos: 40;
- dispersante ( $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ): 2 kg/t;
- pH ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 7,5.

#### **Rio Capim**

- tempo de agitação: 20 min;
- % sólidos: 40;
- dispersante ( $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ): 2 kg/t;
- pH ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 7,5.

#### **5.2.2 - Ensaio de Desareamento**

O material proveniente da dispersão e submetido ao desareamento, apresentou os resultados:

Caulim	% Passante (325 #)
Morro do Felipe	80,26
Rio Capim	86,63

Os dois caulins estudados apresentaram um rendimento elevado (> 80%), sendo que o do Rio Capim, além de maior rendimento, precisou de um tempo de residência menor na etapa de agitação.

Estes rendimentos elevados são característicos de caulins sedimentares.

### 5.2.3. - Ensaio de Alveamento com Ditionito de Sódio

Os resultados dos ensaios de alveamento dos caulins do Rio Capim e Morro do Felipe são apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9.- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Rio Capim com ditionito de sódio.

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	85,9	86,3	T	+ 172,72	-
a	85,0	85,0	A	- 0,74	S
b	87,1	86,8	B	+ 1,08	S
ab	86,3	86,1	AB	+ 0,27	N
c	86,1	86,4	C	+ 0,48	S
ac	85,8	85,0	AC	+ 0,19	N
bc	87,1	87,2	BC	+ 0,02	N
abc	86,9	86,3	ABC	- 0,12	N
d	85,8	87,0	D	+ 0,31	N
ad	85,2	84,5	AD	+ 0,07	N
bd	86,4	87,4	BD	+0,04	N
abd	86,6	86,5	ABD	+ 0,11	N
cd	86,0	87,1	CD	+ 0,19	N
acd	85,6	86,4	ACD	+ 0,08	N
bcd	87,2	87,9	BCD	+ 0,01	N
abcd	86,8	87,8	ABCD	- 0,11	N

#### Variáveis Seleccionadas e níveis de variação

- a) pH: valores de 3,0 e 5,0.
- b) concentração de ditionito de sódio (kg/t): 1,0 e 3,5.
- c) concentração de sulfato de alumínio (kg/t): 1,0 e 3,0.
- d) tempo de alveamento (min.): 15 e 60.

A partir dos resultados constantes da Tabela 5.1 são feitas duas interpretações:

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

- A) Se o pH se eleva de 3,0 para 5,0 a alvura do produto beneficiado é prejudicada, reduzindo-se de 0,74.
- B) Se a concentração de ditionito de sódio se eleva de 1,0 para 3,5 kg/t de caulim, a alvura é favorecida, elevando-se 1,08.
- C) Da mesma forma, se a concentração de sulfato de alumínio se elevar de 1,0 para 3,0 kg/t de caulim, a alvura do produto é favorecida, elevando-se 0,48.

**Interpretação física do efeito das variáveis significativas:**

- A) O aumento do pH do meio favoreceu a reversão do  $Fe^{++}$  para  $Fe^{+++}$  (Figura 3.11), forma menos solúvel do ferro. Como essa redução na alvura do caulim não é linear, com o aumento do pH é possível que entre o nível mínimo e o máximo exista um ponto ótimo.
- B) O sulfato de alumínio é um floculante que visa facilitar a filtragem da polpa que contém caulim com granulometria muito fina. O material floculado poderia aumentar a probabilidade de se encontrar com o ditionito, favorecendo mais a redução do ferro, do que numa polpa dispersa.

Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios de alvejamento com o caulim do Morro do Felipe usando ditonito de sódio.

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	81,3	81,8	T	+ 163,26	-
a	81,2	81,5	A	- 0,40	S
b	81,8	82,0	B	+ 0,24	N
ab	81,5	82,0	AB	+ 0,03	N
c	81,6	81,9	C	+ 0,04	N
ac	81,3	81,8	AC	0	N
bc	81,7	82,1	BC	+ 0,11	N
abc	81,4	82,2	ABC	+ 0,05	N
d	81,8	82,1	D	- 0,06	N
ad	81,2	81,6	AD	- 0,18	N
bd	81,7	82,0	BD	- 0,01	N
abd	80,9	81,9	ABD	+ 0,05	N
cd	81,8	81,6	CD	- 0,14	N
acd	80,6	81,3	ACD	- 0,08	N
bcd	81,8	82,3	BCD	+ 0,14	N
abcd	81,3	81,7	ABCD	- 0,03	N

Variáveis Selecionadas e níveis de variação

- a) pH: valores de 3,0 e 5,0.
- b) concentração de ditonito de sódio (kg/t): 1,0 e 3,5.
- c) concentração de sulfato de alumínio (kg/t): 1,0 e 3,0.
- d) tempo de alvejamento (min): 15 e 60.

A partir dos resultados constantes da Tabela 5.2 são feitas duas interpretações:

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

- A) Se o pH se eleva de 3,0 para 5,0 a alvura do produto beneficiado é prejudicada, reduzindo-se de 0,40.

**Interpretação física do efeito das variáveis significativas:**

- A) A elevação do pH (Figura 3.11) favorece a reversão do  $Fe^{++}$  para  $Fe^{+++}$ , forma menos solúvel do ferro. Como essa redução na alvura não é linear é possível que entre o pH 3,0 e 5,0 exista um ponto ótimo.

**5.2.4. - Ensaio de Alvejamento com Dióxido de Enxofre e Alumínio em Pó.**

Os resultados de alvejamento dos caulins do Rio Capim e Morro do Felipe se encontram nas Tabelas 5.11 e 5.12.

**Tabela 5.11 - Resultados dos ensaios de alvejamento com o caulim do Rio Capim usando dióxido de enxofre e alumínio em pó.**

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	87,7	87,7	T	+ 175,01	-
a	87,4	87,6	A	+ 0,06	N
b	86,9	87,2	B	- 0,85	S
ab	87,1	87,1	AB	+ 0,15	S
c	88,0	87,7	C	- 0,05	N
ac	87,9	87,9	AC	+ 0,13	S
bc	87,0	86,9	BC	- 0,04	N
abc	87,5	87,5	ABC	+ 0,04	N
d	88,4	88,3	D	+ 0,13	S
ad	88,2	88,2	AD	- 0,05	N
bd	87,3	87,0	BD	- 0,26	S
abd	87,2	87,2	ABD	- 0,04	N
cd	88,0	88,0	CD	- 0,26	S
acd	87,9	88,0	ACD	- 0,06	N
bcd	86,9	86,6	BCD	+ 0,03	N
abcd	86,7	87,2	ABCD	- 0,03	N

Variáveis Seleccionadas e níveis de variação

- a) Tempo de alveamento (min): 15 e 60.
- b) Massa de alumínio em pó (kg/t de caulim): 1,5 e 3,5.
- c) Porcentagem de sólidos na polpa (%): 15 e 30.
- d) Tempo de aplicação de vazão fixa de SO<sub>2</sub> (min): 5 e 10.

A partir dos resultados constantes na Tabela 5.11, são feitas as interpretações:

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

- B) Elevando a massa de Al de 1,5 para 3,5 kg/t de caulim, a alvura é prejudicada, caindo 0,85.
- AB) Aumentando o tempo de alveamento de 15 para 60 minutos e a massa de Al de 1,5 para 3,5 kg/t caulim, a alvura é favorecida, elevando-se 0,15 pontos. O sinergismo das duas variáveis favorece o processo.
- AC) Aumentando o tempo de alveamento e a porcentagem de sólidos da polpa de 15% para 30%, a alvura é aumentada em 0,13. Sinergismo favorável.
- D) Aumentando o tempo de aplicação do gás (e sua massa obviamente) de 5 para 10 segundos, a alvura é aumentada de 0,13.
- BD) Aumentando a massa de alumínio e a de SO<sub>2</sub> do nível mínimo para o máximo o processo é prejudicado, com a alvura caindo 0,26. Sinergismo desfavorável ao processo.
- CD) Aumentando a % de sólidos e a massa de gás do nível mínimo para o máximo, a alvura cai 0,26, caracterizando um sinergismo prejudicial ao processo.

**Interpretação física dos resultados significativos:**

- B) Aumentar o Al pode auxiliar a formar o ditionito e a espessar a polpa mas, por si só, não forma ditionito e não reduz o ferro. Pode faltar SO<sub>2</sub>. Além disso, o Al é admitido sob a forma de polpa com solução diluída de ácido clorídrico, o que leva o pH de 3,5 (estava com 6,5 e caiu para 3,5 com a adição do gás) para 1,5. Com isso pode haver degradação do ditionito pelo excesso de HCl e formação de S<sup>0</sup> e H<sub>2</sub>S, que prejudicam a alvura.
- AB) Se o tempo de alvejamento é aumentado e também o nível de adição de Al, pode ser que esse Al tenha possibilidade de reagir com todo o SO<sub>2</sub> disponível (mesmo em nível de adição mais baixo) e assim compensar de certa forma o não aumento na adição do gás. Se as reações de formação do ditionito e de redução do ferro forem controladas por difusão, o aumento do tempo sempre ajuda.
- AC) Aumentando a % de sólidos, aumenta a massa de caulim e também as quantidades dos reagentes. Com isto aumentam as probabilidades das partículas de caulim se encontrarem com o ditionito formado. O aumento do tempo propicia que todo o Al e o gás tenham oportunidade de reagir e formar todo o ditionito possível.
- D) Aumentando a quantidade de gás, de forma isolada, facilita-se o encontro deste com o Al disponível. Sabe-se que a adição de SO<sub>2</sub> baixa o pH da polpa, que diminui de 6,5 para 3,5, o que favorece o processo.
- BD) Neste caso aumentam a massa de Al e de gás. O sinergismo negativo só pode ser explicado pelo excesso de ditionito. Em pH baixo, sabe-se que o ditionito se degrada e produz compostos que prejudicam a alvura.

CD) A % de sólidos e a quantidade de gás aumentando, haveria talvez a necessidade de mais alumínio para formar mais ditonito. A insuficiência deste elemento pode ser a razão do sinergismo ruim para o processo.

Tabela 5.12- Resultados dos ensaios de alveamento com o caulim do Morro do Felipe usando dióxido de enxofre e alumínio em pó.

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	80,7	80,5	T	165,98	-
a	80,4	80,2	A	+ 0,44	S
b	82,2	82,3	B	- 0,37	S
ab	81,5	81,3	AB	+ 0,02	N
c	84,3	84,5	C	- 1,88	S
ac	84,1	84,1	AC	+ 0,36	S
bc	83,5	83,4	BC	- 1,13	S
abc	83,8	83,5	ABC	+ 0,03	N
d	82,7	83,0	D	- 0,94	S
ad	81,6	81,3	AD	- 0,13	S
bd	84,0	84,2	BD	+ 0,03	N
abd	83,6	83,3	ABD	- 0,03	N
cd	84,3	84,3	CD	- 0,88	S
acd	84,4	84,5	ACD	- 0,09	N
bcd	83,8	83,7	BCD	+ 0,09	N
abcd	83,2	83,5	ABCD	- 0,29	S

fração - 44  $\mu$ m sem alvejar = 80, 1 (ISO)

#### Variáveis selecionadas e níveis de variação

- a) Tempo de alveamento (min): 15 e 60.
- b) Massa de alumínio em pó (kg/t de caulim): 1,5 e 3,5.
- c) Porcentagem de sólidos na polpa (%): 10 e 20.
- d) Tempo de aplicação de vazão fixa de SO<sub>2</sub> (min): 5 e 10.

A partir dos resultados constantes da Tabela 5.4 são feitas duas interpretações:

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

- A) Elevando o tempo de reação de 15 para 60 minutos a alvura se eleva 0,44.
- B) Elevando apenas a massa de Al de 1,5 para 3,5 kg/t a alvura cai 0,37.
- C) Elevando a porcentagem do sólido na polpa, de 10 para 20% a alvura cai 1,88.
- AC) Elevando simultaneamente o tempo de reação de 15 para 60 min e a porcentagem de sólidos na polpa de 10 para 20% a alvura é favorecida em 0,36. Sinergismo favorável.
- BC) Elevando simultaneamente a massa de Al de 1,5 kg/t para 3,5 kg/t e a porcentagem de sólidos na polpa de 10 para 20%, a alvura é prejudicada, caindo 1,13. Sinergismo prejudicial.
- D) Elevando o tempo de adição de SO<sub>2</sub>, com vazão fixa, de 5 s para 10 s a alvura é prejudicada, caindo 0,94.
- AD) A elevação simultânea do tempo de reação de 15 min para 60 min e o tempo de adição de SO<sub>2</sub> de 5 s para 10 s prejudica a alvura em 0,13, caracterizando sinergismo desfavorável.
- CD) A elevação simultânea da porcentagem do sólido na polpa de 10 para 20 e a elevação do tempo de adição do SO<sub>2</sub> de 5 s para 10 s caracteriza sinergismo prejudicial, reduzindo a alvura do produto em 0,88.
- ABCD) A elevação simultânea de todos os 4 parâmetros dos níveis mínimos aos máximos tem efeito prejudicial na alvura que cai 0,20. Sinergismo desfavorável ao alveamento.

**Interpretação física do efeito das variáveis significativas:**

- A) Elevando o tempo de alvejamento pode haver mais oportunidade para o Al e  $\text{SO}_2$  reagirem e formarem o ditonito ( $\text{S}_2\text{O}_4$ ), que é o agente redutor do  $\text{Fe}^{+++}$ , e com isso favorecer o alvejamento.
- B) O Al junto com o  $\text{SO}_2$  formam o ditonito. Elevando apenas a massa de Al sem alterar o tempo de reação nem o  $\text{SO}_2$ , não favorece a formação do ditonito, agente redutor do  $\text{Fe}^{+++}$ .
- C) A elevação da percentagem de sólidos aumenta a massa de caulim. O Al aumenta proporcionalmente mas o  $\text{SO}_2$  não. Então não se forma, com tempo fixo no mínimo, ditonito suficiente. Daí uma possível explicação para a acentuada queda na alvura.
- AC) A elevação simultânea do tempo e da massa de caulim (% sólidos) altera a massa de Al proporcionalmente à variação da massa de caulim mas não altera o  $\text{SO}_2$ . Pode ser que o tempo, tendo se elevado, o Al possa, por difusão, encontrar todo o  $\text{SO}_2$  disponível e favorecer o processo.
- BC) Aumentar ao mesmo tempo a massa de Al e a porcentagem de sólidos equivale, na prática, a desbalancear demais o processo pela insuficiente formação de ditonito, já que não se elevou a adição do  $\text{SO}_2$  ao nível máximo. Isto pode ser a causa da redução na alvura.
- D) Elevando somente a adição do  $\text{SO}_2$  deve faltar Al para a formação de ditonito. O excesso do  $\text{SO}_2$  prejudica a alvura do produto pois ao baixar o pH desestabiliza o ditonito e ocorre a reação do lado desfavorável, com a precipitação de enxofre.
- AD) Elevação do tempo, com elevação do  $\text{SO}_2$ , atenua um pouco o efeito de elevar  $\text{SO}_2$  sem elevar o Al, mas não o suficiente para formar todo o ditonito necessário.

CD) Aqui se varia a percentagem sólidos, isto é, também a massa de Al e a adição do  $\text{SO}_2$ , mas talvez tenha faltado tempo para formar todo o ditionito e o  $\text{SO}_2$  pode ter ficado ainda em excesso.

ABCD) O efeito negativo de elevar a massa de Al e percentagem sólidos simultaneamente é muito forte, assim como a interação da percentagem sólidos com tempo de adição do  $\text{SO}_2$  e o efeito não é atenuado pelo aumento do tempo. A adição do  $\text{SO}_2$  pode não ser suficiente para compensar tanta elevação na massa de Al.

#### 5.2.5. - Ensaio de Alveamento com Dióxido de Enxofre e Zinco em Pó.

Os resultados de alveamento dos caulins do Rio Capim e Morro do Felipe se encontram nas Tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13. - Resultados de alvejamento com o caulim do Rio Capim usando dióxido de enxofre e zinco metálico em pó.

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	85,5	85,7	T	171,70	-
a	84,9	85,1	A	- 0,01	N
b	84,6	84,2	B	- 0,46	S
ab	84,2	84,6	AB	+ 0,27	S
c	87,7	87,3	C	+ 1,04	S
ac	87,4	87,7	AC	+ 0,85	S
bc	86,1	86,2	BC	+ 0,37	S
abc	87,9	88,2	ABC	+ 0,41	S
d	86,7	86,5	D	- 0,49	S
ad	85,9	85,6	AD	- 0,35	S
bd	86,6	86,2	BD	+ 0,20	S
abd	84,3	84,5	ABD	- 0,34	S
cd	85,3	85,0	CD	- 1,42	S
acd	85,4	85,4	ACD	+ 0,21	S
bcd	84,9	85,0	BCD	+ 0,14	N
abcd	85,9	86,3	ABCD	+ 0,10	N

Variáveis Seleccionadas e faixas de níveis de variação

- a) Tempo de alvejamento (min): 15 e 60.
- b) Massa de pó de zinco (kg/t de caulim): 1,5 e 3,5.
- c) Porcentagem de sólidos na polpa (%): 15 e 30.
- d) Tempo de aplicação de vazão fixa de SO<sub>2</sub> (min): 5 e 10.

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

B) Aumentado a massa de Zn em pó de 1,5 para 3,5 kg/t de caulim, a alvura cai 0,46.

AB) Elevando simultaneamente os tempos de alvejamento e massa de Zn, a alvura do produto é favorecida, subindo 0,27. Sinergismo favorável.

C) Elevando a porcentagem de sólidos da polpa, a alvura é bastante favorecida, aumentando 1,04.

AC) Aumentando simultaneamente o tempo de alveamento e a porcentagem de sólidos, a alvura cresce 0,85. Sinergismo positivo.

BC) Aumentando ao mesmo tempo a massa de Zn e a porcentagem de sólidos aos níveis máximos, a alvura cresce 0,37.

ABC) Elevando do nível mínimo para o máximo, além do Zn e da porcentagem de sólido, o tempo de alveamento, a alvura cresce 0,41.

D Aumentando o tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$  do nível mínimo para o máximo a alvura diminui em 0,49.

AD) Aumentando simultaneamente o tempo de alveamento e a quantidade de  $\text{SO}_2$ , a alvura cai 0,35. Sinergismo prejudicial.

BD) Aumentando a massa de Zn e a vazão de  $\text{SO}_2$  a alvura aumenta em 0,20. Sinergismo positivo.

ABD) Se, além da massa de Zn e da vazão de  $\text{SO}_2$ , aumentarmos simultaneamente o tempo de alveamento, a alvura cai 0,34.

CD) Aumentando aos níveis máximos a porcentagem de sólidos e a vazão de  $\text{SO}_2$ , a alvura cai de 1,42. Sinergismo extremamente prejudicial ao processo.

ACD) Aumentando o tempo de alveamento ao mesmo tempo em que se leva aos níveis máximos a porcentagem de sólidos e a vazão de gás, a alvura cresce 0,21. Sinergismo favorável.

**Interpretação física do efeito das variáveis significativas:**

- B) A massa de Zn elevando-se do nível mínimo ao máximo não contribui para a formação do ditionito, porque há a necessidade de que haja  $\text{SO}_2$  suficiente para, junto com o Zn, formar o ditionito.
- AB) Aumentando, além da massa de Zn, também o tempo de alveamento, pode ser que se dê ao Zn a oportunidade de encontrar todo o  $\text{SO}_2$  disponível e com isso favorecer o processo.
- C) Aumentando a porcentagem de sólidos ao nível máximo, aumenta a oportunidade das partículas de caulim encontrarem o ditionito e, com isso, favorecer o alveamento.
- AC) Além de aumentar a probabilidade do encontro entre partículas e ditionito, pela elevação na porcentagem de sólidos, ainda se aumentou o tempo com isso favoreceu o processo de alveamento.
- BC) Elevando a massa de Zn e a porcentagem de sólidos, os reagentes se encontram com mais facilidade e é compreensível o aumento na alvura.
- ABC) Além da elevação do Zn e da porcentagem de sólidos, também se eleva o tempo de alveamento ao nível mais alto, o que favorece o processo. Se as reações forem controladas por difusão, essas condições todas são favoráveis.
- D) Somente elevar a adição do  $\text{SO}_2$  não favorece o processo, pois o ditionito não se forma. Há ainda o perigo de baixar muito o pH e degradar o ditionito formado, com a precipitação de enxofre.

- AD) Aumentar o  $\text{SO}_2$ , mesmo aumentando o tempo de lixiviação sem aumentar o Zn, contribui apenas para baixar muito o pH e degradar o ditionito, precipitando o enxofre e prejudicando o alveamento.
- BD) Aqui se aumentou a quantidade dos dois agentes formadores do ditionito ou seja a massa de alumínio e de  $\text{SO}_2$ . Isto favorece o processo.
- ABD) Aqui, além de aumentar ao máximo as adições dos formadores do ditionito, aumentou-se o tempo de alveamento e a alvura caiu. Não é possível interpretar, pois um aumento no tempo de lixiviação deveria ser favorável ao processo de alveamento.
- CD) Aumentar a porcentagem de sólido resulta num aumento da massa de caulim e portanto aumentar somente a vazão do  $\text{SO}_2$  pode baixar muito o pH causando uma reversão do ditionito para  $\text{S}^0$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . o que prejudica a alvura do caulim.
- ACD) Aumentar o tempo, a porcentagem de sólidos e a vazão do  $\text{SO}_2$  implicando no aumento da alvura é lógico, pois embora não se tenha aumentado a quantidade de Zn na mesma proporção, a elevação do tempo deve permitir ao  $\text{SO}_2$  encontrar todo o Zn disponível e formar o ditionito. Além disso o encontro dos reagentes foi favorecido pelo aumento na porcentagem de sólidos.

Tabela 5.14. - Resultados de alveamento com o caulim do Morro do Felipe usando dióxido de enxofre e zinco metálico em pó.

Experimentos	Alvura 1	Alvura 2	Efeito	DM	Significância
(1)	81,0	80,9	T	162,91	-
a	80,6	80,8	A	-,073	S
b	82,1	81,8	B	- 0,04	N
ab	81,5	81,4	AB	- 0,25	S
c	82,8	82,5	C	+ 0,10	N
ac	81,8	81,8	AC	- 0,69	S
bc	83,9	83,6	BC	- 0,40	S
abc	80,8	81,1	ABC	- 0,11	N
d	81,3	81,5	D	- 0,64	S
ad	82,0	81,7	AD	+ 0,38	S
bd	81,4	81,4	BD	- 0,54	S
abd	81,4	81,7	ABD	+ 0,30	S
cd	81,7	82,0	CD	- 0,93	S
acd	80,6	80,6	ACD	+ 0,04	N
bcd	80,7	80,5	BCD	- 0,03	N
abcd	79,8	79,9	ABCD	+ 0,31	S

Variáveis Seleccionadas e faixas de níveis de variação

- a) Tempo de reação (min): 15 e 60.
- b) Massa zinco (kg/t): 1,5 e 3,5.
- c) Porcentagem de sólidos : (%): 15 e 30.
- d) Tempo de aplicação de vazão fixa de SO<sub>2</sub> (min): 5 e 10.

A partir dos resultados constantes da Tabela 5.6 são feitas as interpretações:

**Interpretação estatística do efeito das variáveis significativas:**

- A) Elevando o tempo de reação de 15 para 60 min, a alvura cai 0,73.
- AB) Elevando o tempo e a quantidade de zinco há uma queda de 0,25.
- AC) Elevando o tempo de reação de 15 para 60 min. e, ao mesmo tempo, a porcentagem de sólidos da polpa de 10 para 20% a alvura cai 0,60.  
Sinergismo ruim.
- BC) Elevando ao mesmo tempo a massa de Zn de 1,5 kg/t para 3,5 kg/t e a porcentagem de 10 para 20 a alvura cai 0,40. Sinergismo ruim.
- D) Elevando isoladamente o tempo de adição do SO<sub>2</sub>, a alvura cai 0,64.
- AD) Elevando o tempo de reação de 15 min para 60 min e o tempo de adição do SO<sub>2</sub> de 5 s para 10 s a alvura é favorecida, elevando-se 0,38.  
Sinergismo favorável.
- BD) Elevando simultaneamente a massa de Zn adicionada de 1,5 para 3,5 kg/t e o tempo de adição de vazão fixa de SO<sub>2</sub>, a alvura cai 0,54.  
Sinergismo ruim.
- ABD) Elevando ao mesmo tempo a níveis máximos os valores de tempo de reação, massa de Zn e adição de SO<sub>2</sub>, a alvura se eleva em 0,30.  
Sinergismo positivo.
- CD) Elevando a porcentagem de sólidos de 10 para 20 e o tempo de adição do SO<sub>2</sub> de 5 s pra 10 s a alvura cai 0,93. Sinergismo ruim.
- ABCD) Elevando dos níveis mínimos aos máximos todos as 4 variáveis, a alvura é favorecida, crescendo 0,31. Sinergismo favorável.

**Interpretação física do efeito das variáveis significativas:**

- A) A alvura está relacionada à formação de ditonito. Pode ser que haja algum desbalanceamento nas quantidades de  $\text{SO}_2$  e Zn e o tempo aumentando favoreça a reversão causada por um possível excesso de  $\text{SO}_2$ .
- AB) Não adianta elevar só o Zn, se o  $\text{SO}_2$  não for suficiente. Não é o tempo de lixiviação que vai ajudar a formar o ditonito.
- AC) Não basta aumentar o tempo e massa de caulim. Não há como formar ditonito o bastante para todo esse caulim sem elevar a adição de  $\text{SO}_2$ .
- BC) A formação do ditonito exige  $\text{SO}_2$  e Zn. Por outro lado, Zn em excesso sem o  $\text{SO}_2$  necessário à formação do ditonito, prejudica o processo de alveamento.
- D) Aumentando a adição de  $\text{SO}_2$  além de favorecer a redução do  $\text{Fe}^{+++}$ , quando o pH atinge valores muito baixos, poderá desestabilizar o ditonito e precipitar o  $\text{S}^0$ .
- AD) Elevando o tempo de reação e o tempo de  $\text{SO}_2$ , este reagiu com todo Zn disponível, formando mais ditonito e favorecendo o alveamento.
- BD) O tempo deve ter sido insuficiente para formação do ditonito e/ou redução do Fe.
- ABD) A elevação da massa de zinco e  $\text{SO}_2$  favoreceu a formação do ditonito e o aumento do tempo favorece a redução do Fe e a formação do ditonito.
- CD) Elevando a percentagem de sólidos e a adição de  $\text{SO}_2$  sem elevar a quantidade de Zn, além do aumento proporcional já implícito no aumento da massa de caulim, pode ter causado uma reação do lado

desfavorável devido ao abaixamento do pH e tendo como consequência a precipitação do  $S^0$ .

ABCD) A formação de ditonito foi favorecida, a redução do ferro, o tempo de colisão do redutor com os minerais de ferro, etc.

#### 5.2.6 - Estudo do Comportamento das Variáveis e Interações Significativas

A análise de estudo do comportamento das variáveis e interações significativas detectadas no planejamento fatorial com o caulim do Morro do Felipe e do Rio Capim, com os três sistemas de alvejamento. Deve-se sempre ter em mente que as frações granulométricas -  $44\mu\text{m}$  dos caulins estudados apresentam alvuras médias de, respectivamente, 79,9 83,3% antes do alvejamento.

## 5.2.6.1. Caulim do Morro do Felipe

## a) Sistema ditionito de sódio + sulfato de alumínio

## a1) Variável pH

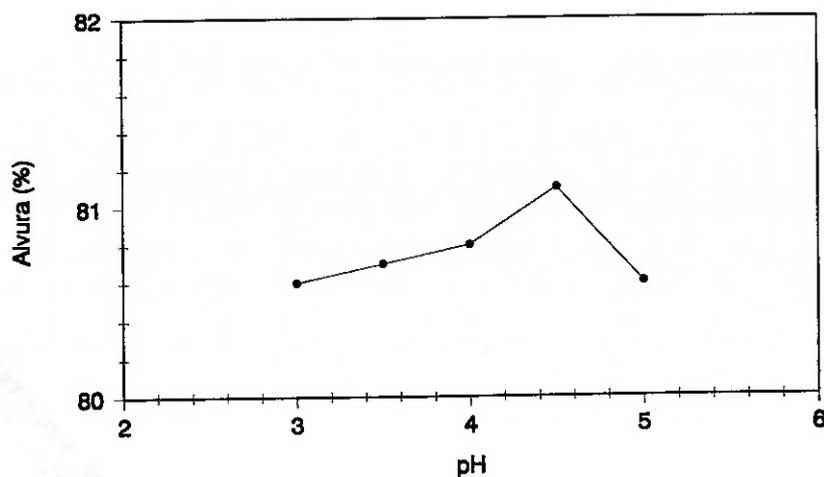


Figura 5.6-Efeito da variação do pH sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ kg/t}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 1 \text{ kg/t}$  e 15 min de reação.

Do acima exposto, percebe-se ser o valor de 4,5 o pH mais indicado (valores mínimos das demais variáveis).

b) Sistema  $\text{SO}_2$  gasoso e alumínio em pó

## b1) Variável tempo de reação

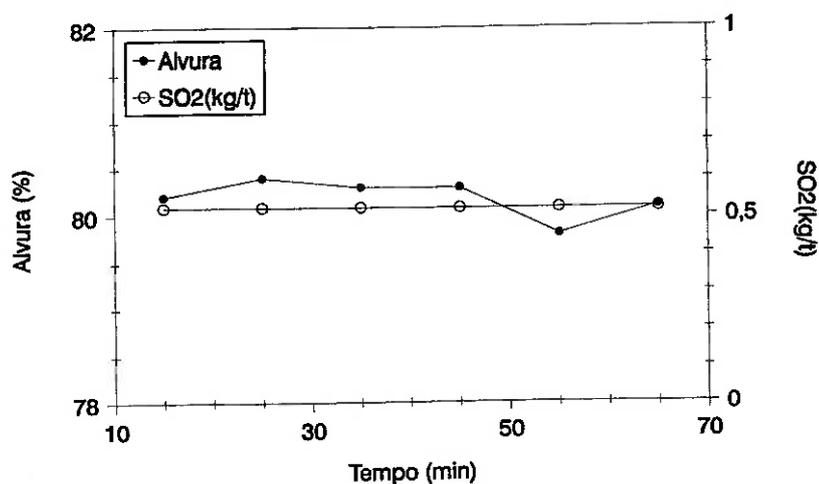


Figura 5.7-Efeito do tempo de reação sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe para  $\text{Al} = 1,5 \text{ kg/t}$ ; % sól = 10% e 5 s de vazão do gás

O melhor resultado de alvura foi obtido com 25,0 minutos, embora as diferenças sejam marginais, caracterizando uma estabilidade, seguida de um mínimo na resposta aos 55,0 min.

*b2) porcentagem de sólidos*

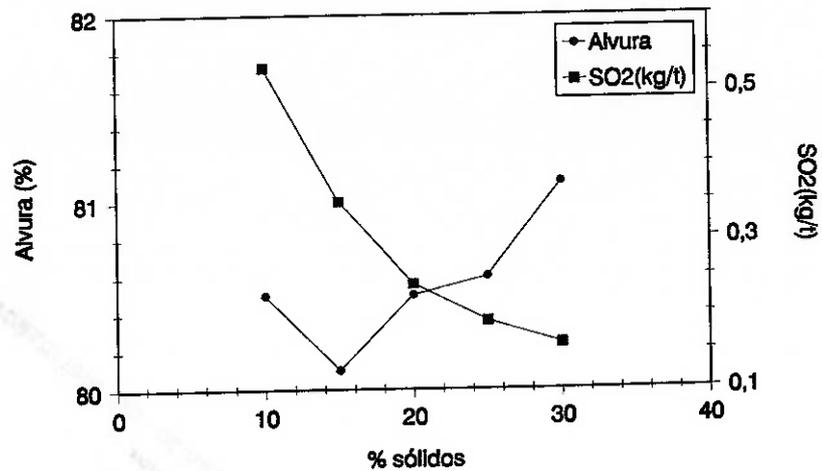


Figura 5.8- Efeito da porcentagem de sólidos sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para 25 min de reação; 5 s de vazão do  $SO_2$  e 1,5 kg/t de Al.

Observa-se uma tendência de aumento na alvura, com aumento da porcentagem de sólidos, evidenciando aqui, por terem sido testados valores superiores aos utilizados (10 e 20%) no do planejamento estatístico.

b3) Interação da massa de alumínio com a percentagem de sólidos

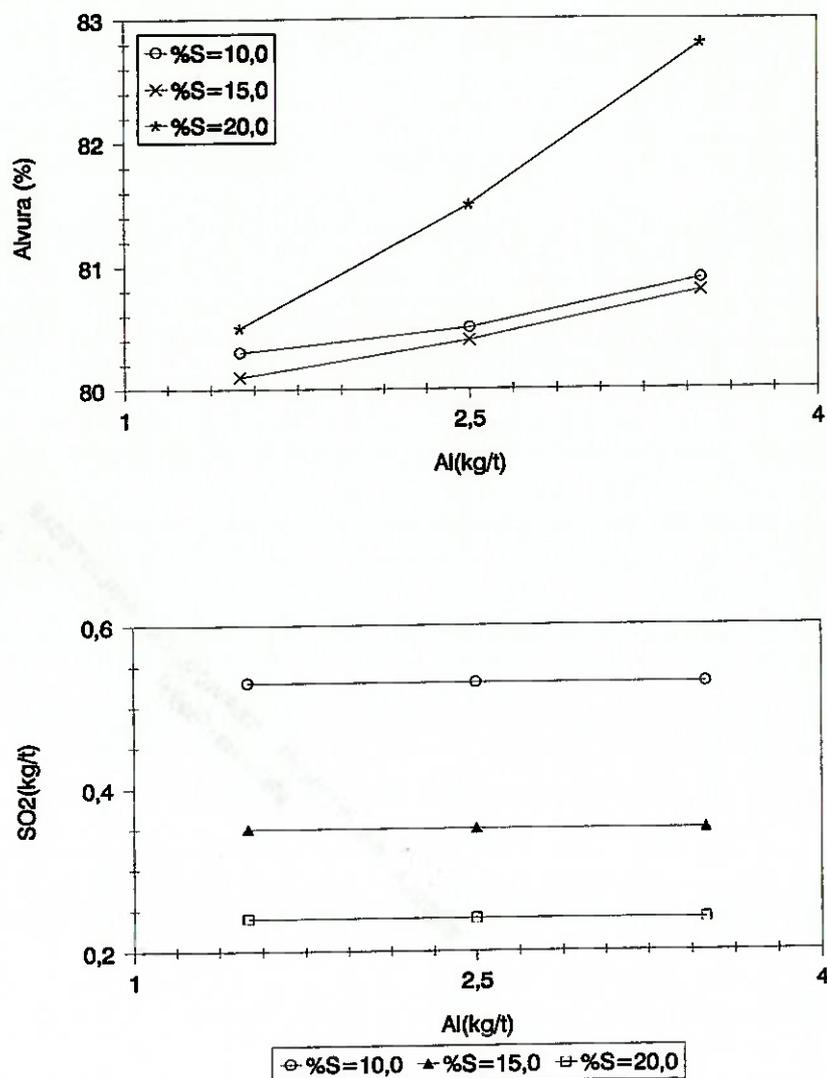


Figura 5.9- Efeito da interação da massa de Al com a percentagem de sólidos na alvura do caulim de Morro do Felipe para 25 min de reação e 5 s de  $\text{SO}_2$ .

Observa-se do acima exposto que os valores de alvura nos produtos tendem a crescer com valores mais elevados de adição de Al. Note-se, além disso, que 20,0 % de sólidos proporciona resposta nitidamente superior aos outros dois valores da variável.

b4) Variável tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$

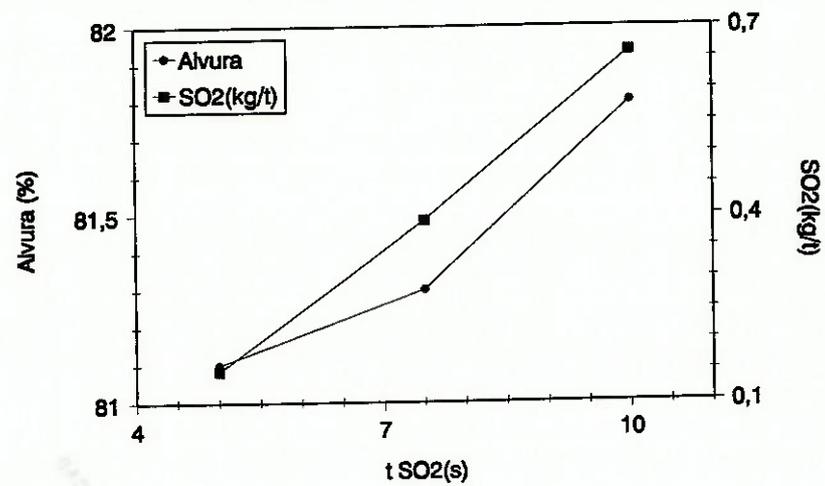


Figura 5.10- Efeito do tempo de aplicação do dióxido de enxofre sobre a alvura para 25 min de reação; 1,5 kg/t de Al e 30% de sólidos.

Observa-se que o melhor resultado foi obtido com 10 s de aplicação do gás, em uma relação aparentemente direta entre a variável e a resposta.

b.5) Interação da porcentagem de sólidos com o tempo de aplicação do gás

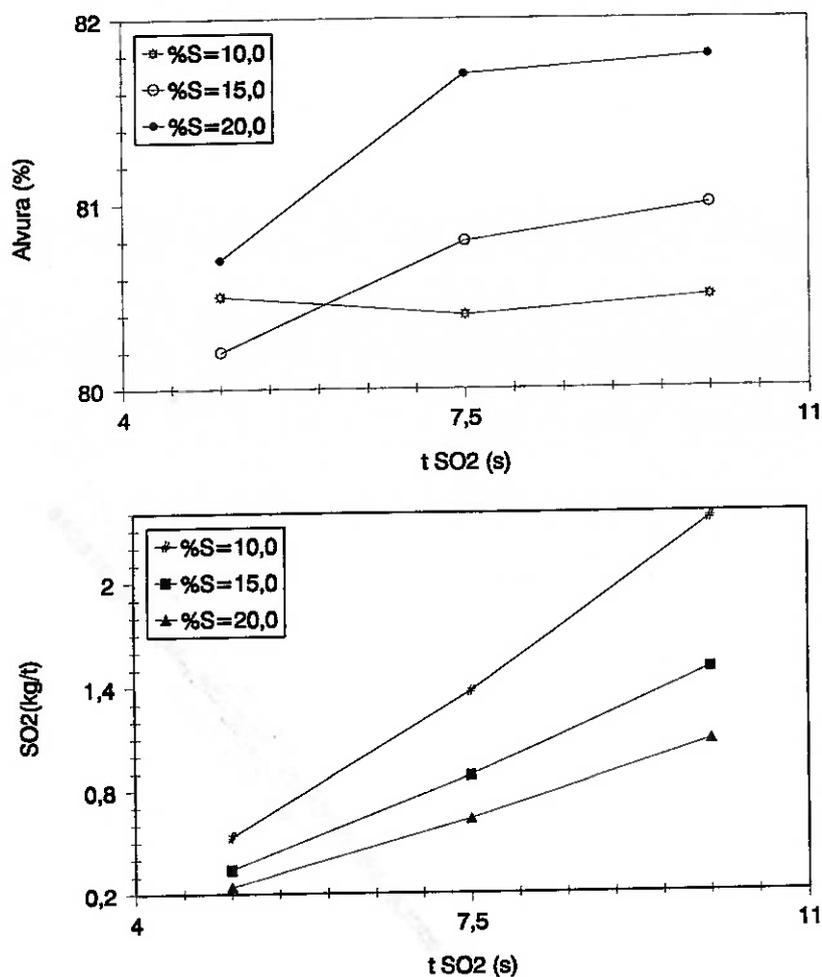


Figura 5.11- Efeito da interação % de sólidos e do tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe para 25 min de reação e 1,5 kg/t de Al.

Observa-se neste caso uma tendência de crescimento na alvura do produto, com a elevação do tempo de aplicação do SO<sub>2</sub> e com aumento na porcentagem de sólidos.

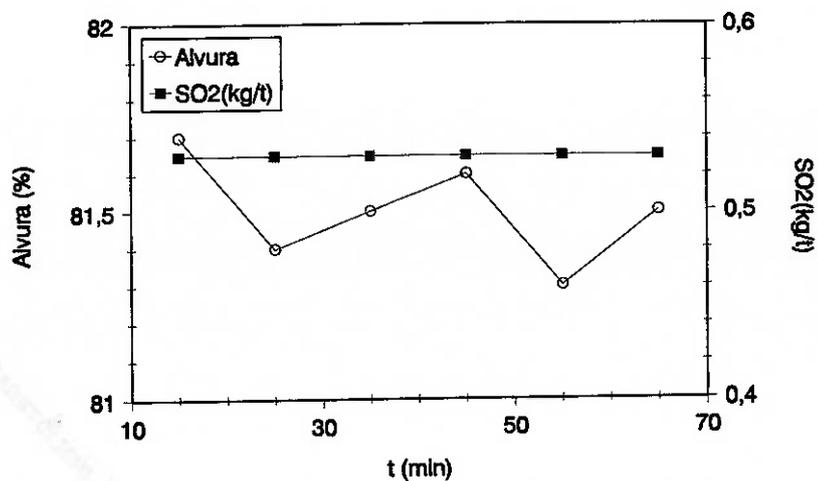
**c) Sistema SO<sub>2</sub> gasoso e zinco em pó****c1) Variável tempo de reação**

Figura 5.12- Efeito da variável tempo de reação sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe com 1,5 kg/t de Zn, 10% de sólidos e 5 s do gás.

Respostas com comportamento irregular, tendendo a decréscimo da alvura com a elevação do tempo de reação, a partir de 15 min.

c2) Interação de tempo de reação com % de sólidos

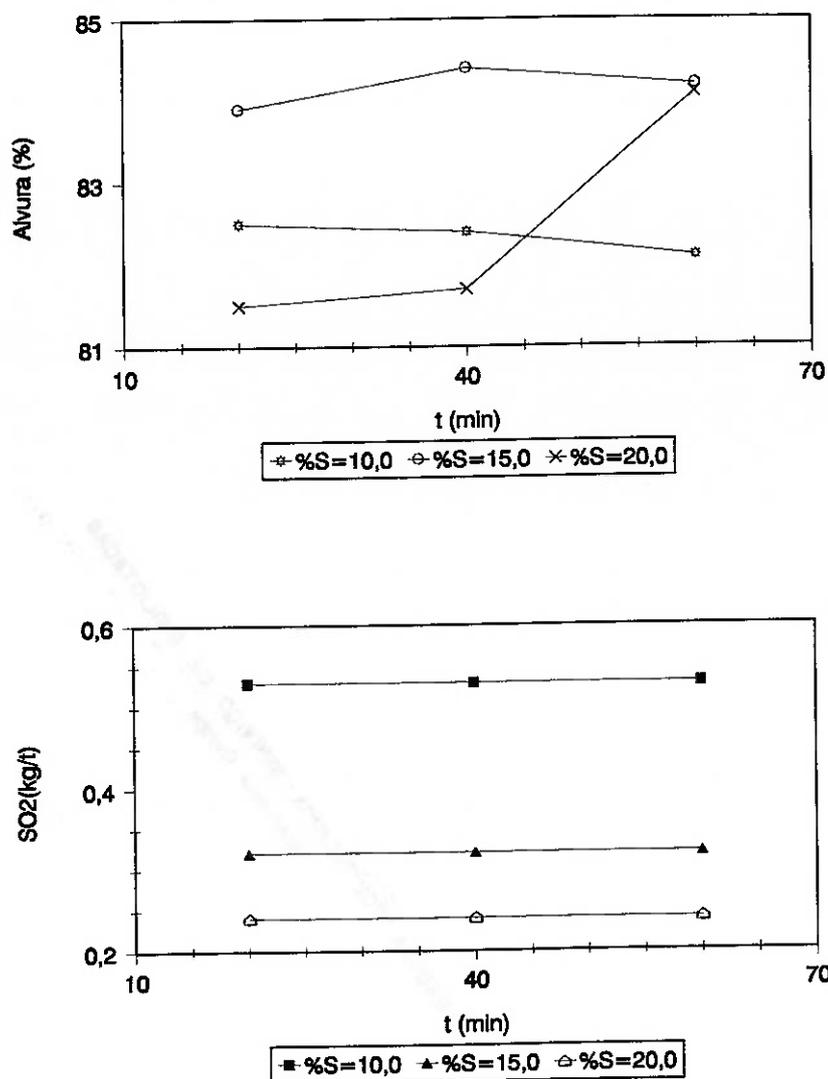


Figura 5.13- Efeito da interação do tempo de reação com a % de sólidos sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe nas condições: Zn= 1,5 kg/t e 5 s de SO<sub>2</sub>

Observa-se que as melhores respostas foram obtidas com 15% de sólidos, onde se chegou a um máximo de alvura, com menor tempo de reação.

c3) Interação massa de Zn e % de sólidos

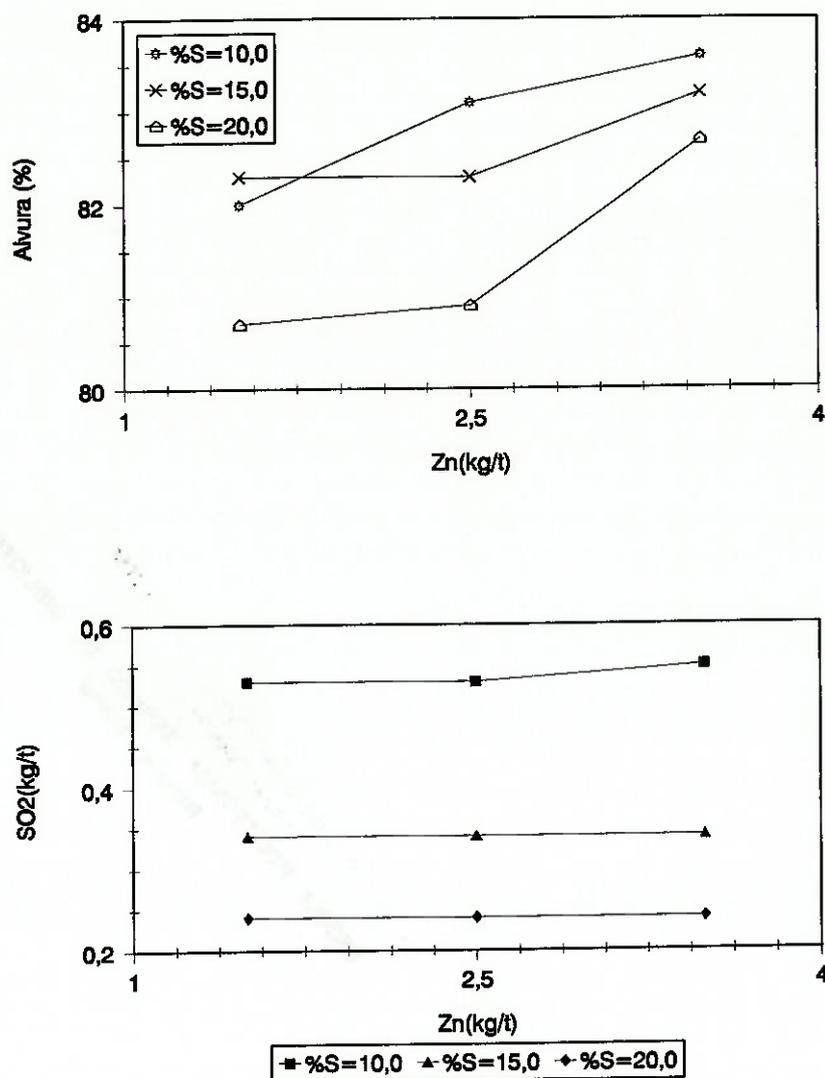


Figura 5.14- Efeito da interação da massa de Zn com a percentagem de sólidos sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe para 15 min de reação e 5 s de aplicação do gás.

Observa-se que os melhores resultados de alvura foram obtidos para condições mínimas da percentagem de sólidos e valores mais elevados da adição de Zn.

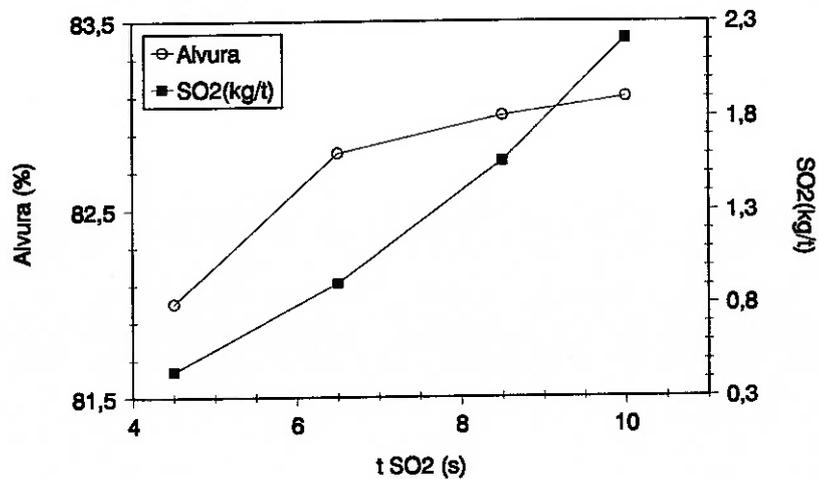
c4) Variável tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$ 

Figura 5.15- Efeito da variável tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para 15 min de reação, 10% de sólidos e 1,5 kg/t de Zn.

Há um crescimento da alvura, com o aumento do tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$  até os 7 s, quando se inicia uma estabilização.

c5) Interação de massa de Zn com o tempo de aplicação de  $\text{SO}_2$

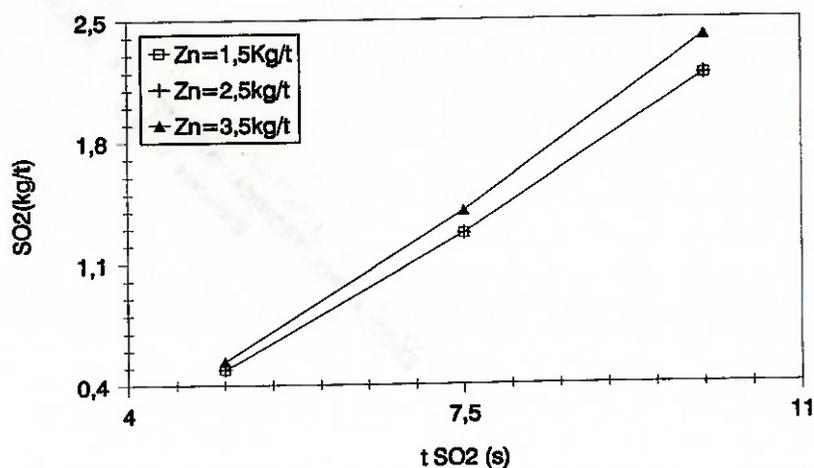
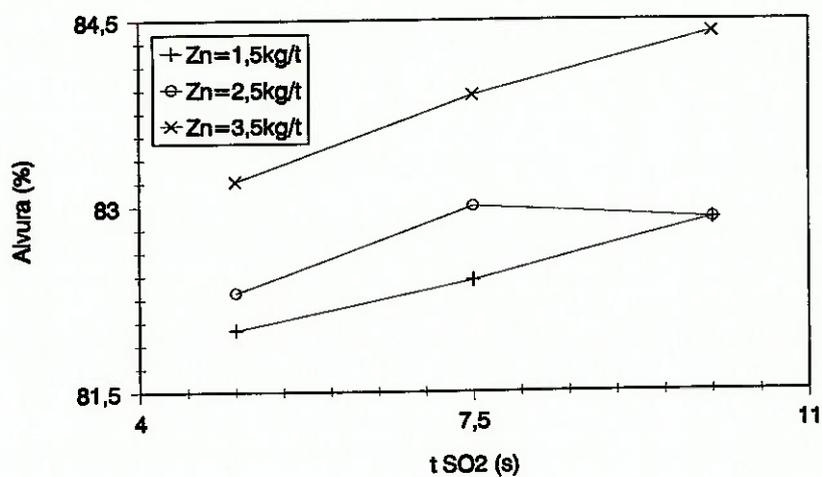


Figura 5.16- Efeito da interação da massa de Zn com o tempo da aplicação do gás sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe para 10% de sólidos e 15 s de reação.

Um aumento na taxa de adição de Zn e no tempo de aplicação do gás concorrem para aumentar a alvura do caulim, sendo a adição máxima de Zn a vantagem mais significativa.

c6) Interação da % de sólidos com o tempo de aplicação do gás

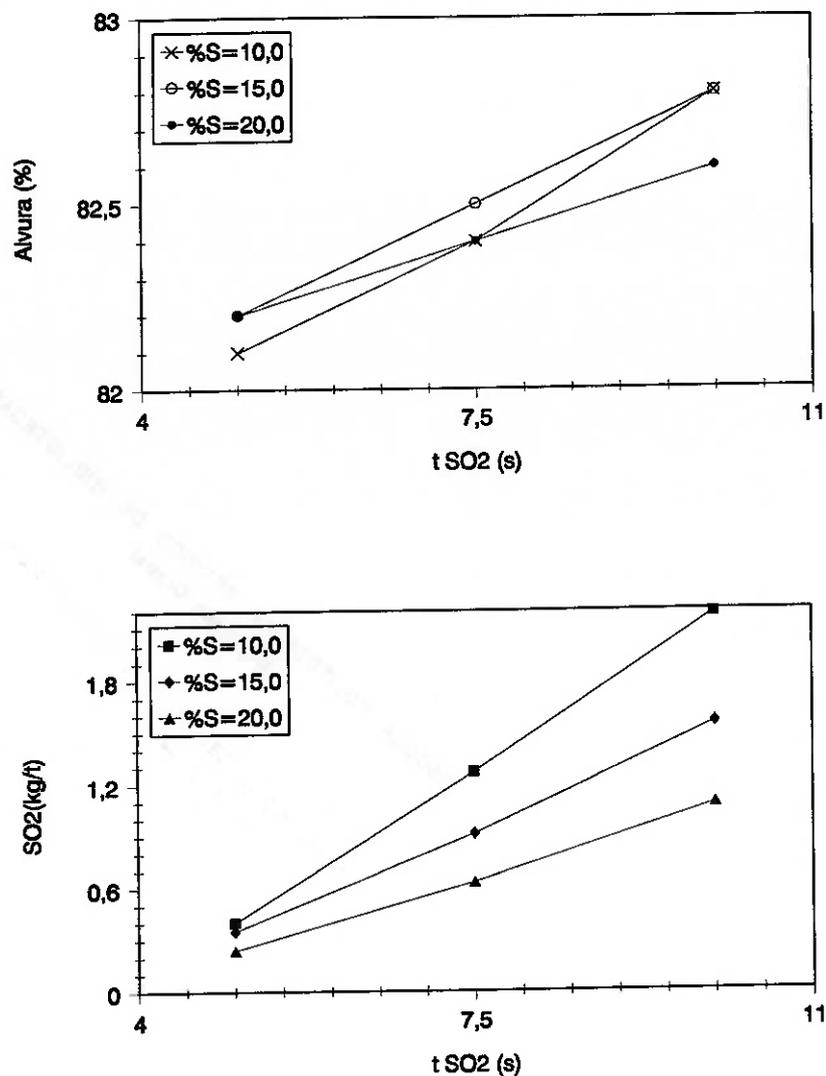


Figura 5.17- Efeito da interação da % de sólidos com o tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe para 15 min de reação e 1,5 kg/t de Zn

Os comportamentos observados nos ensaios desta série foram muito parecidos, não se observando diferença sensível entre os resultados quanto à variação na percentagem de sólidos.

### 5.2.6.2. Caulim do Rio Capim

Dos dois caulins estudados, este é o que atingiu valores de alvura nos produtos alvejados, que permitem colocá-lo nos padrões exigidos para cobertura da indústria de papel sem necessitar de separação magnética prévia ao alveamento, a não ser que se queira obter produtos especiais.

#### a) Sistema ditionito de sódio + sulfato de alumínio

Para este caulim e este sistema de alveamento três das quatro variáveis demonstraram serem significativas e por essa razão foram realizados os ensaios descritos a seguir:

##### a1) Variável pH

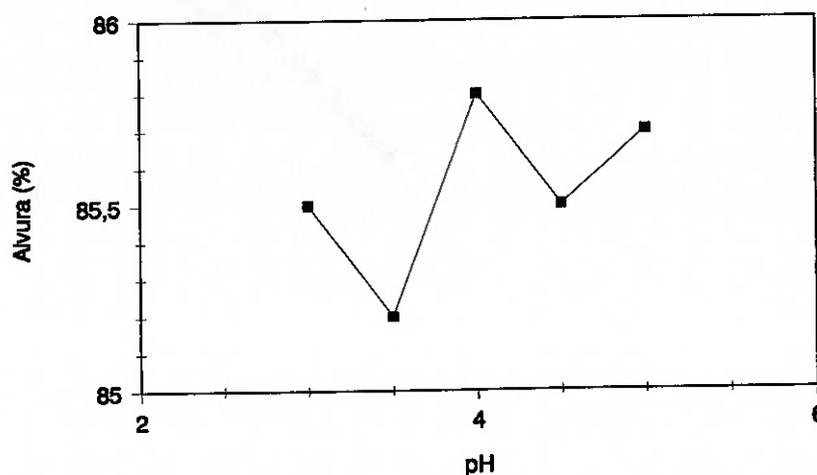


Figura 5.18 Efeito do pH sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 3 kg/t de ditionito, 3,5 kg/t de sulfato de alumínio e 15 min de alveamento.

Constatou-se uma tendência a aumento de alvura até o pH = 4,0, quando tudo indica que a alvura começa a diminuir.

a2) Variável concentração de sulfato de alumínio

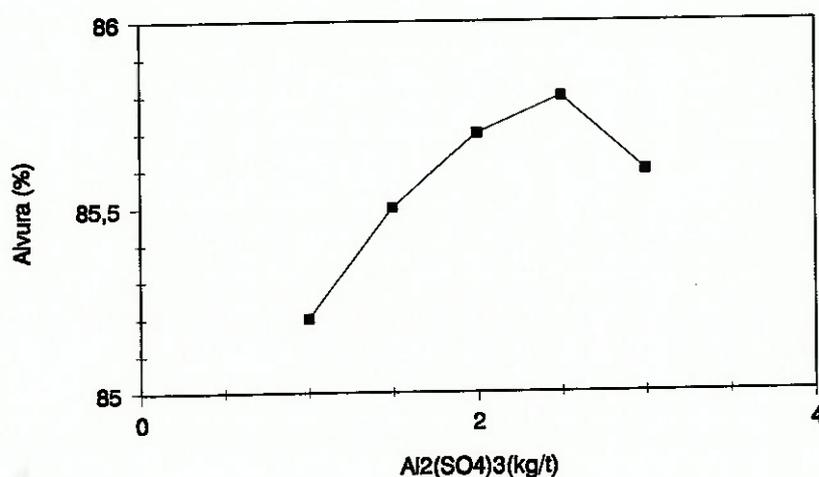


Figura 5.19 Efeito da concentração de sulfato de alumínio sobre o alvejamento do caulim do Rio Capim para pH= 4,0 , 3,5 kg/t de ditionito e 15 min de reação.

O melhor resultado foi obtido com 2,5 kg/t de adição de sulfato de alumínio, onde se verifica um máximo na alvura.

a3) Variável ditionito de sódio ( concentração)

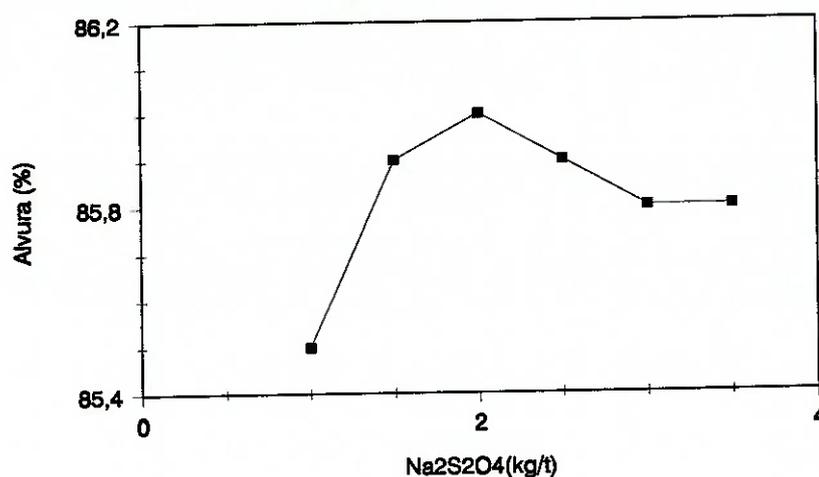


Figura 5.20 Efeito da concentração de ditionito sobre a alvura do caulim do Rio Capim para pH=4,0, 2,5 kg/t de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e 15 min de reação

Verifica-se um aumento na alvura até 2,0 kg ditionito/t de caulim, seguida de uma reversão na tendência a partir desse valor.

## b) Sistema $\text{SO}_2$ gasoso e alumínio em pó

### b1) Variável massa de alumínio em pó adicionada à polpa

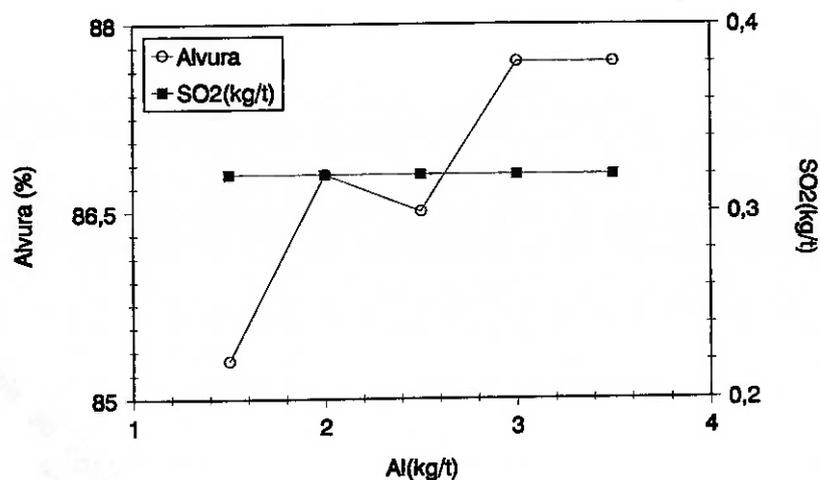


Figura 5.21 Efeito da adição do Al em pó sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15% de sólidos, 15 min de reação e 5 s de adição do gás.

Nessas condições e para esse material já se conseguiu vários resultados que permitem qualificar este caulim como matéria prima para cobertura de papel no quesito alvura, podendo-se considerar 3 kg Al/ t de caulim a concentração ideal.

b2) Interação massa de alumínio com tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$

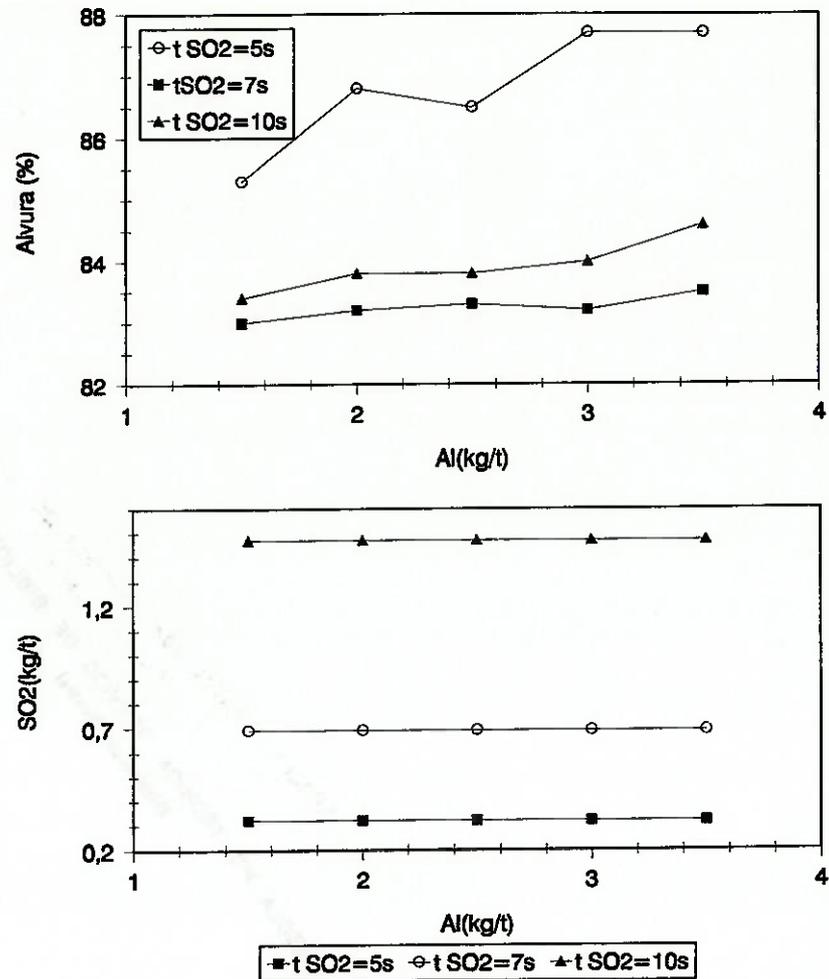


Figura 5.22 Efeito simultâneo da adição de Al e tempo de aplicação do gás sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 15 min de reação e 15% de sólidos na polpa.

O tempo de aplicação de 5 s é o ideal , não só pelos resultados superiores de alvura , com um máximo em 3 kg de Al / t de caulim, como por apresentar mais evidentemente uma relação direta de variação entre alvura e adição do metal. A título de informação adicional deve ser dito que, alguns ensaios efetuados com 2,5 s de adição do gás, produziram resultados de alvura insatisfatórios não mostrados na curva acima.

b3) Interação % de sólidos e tempo de aplicação do SO<sub>2</sub>

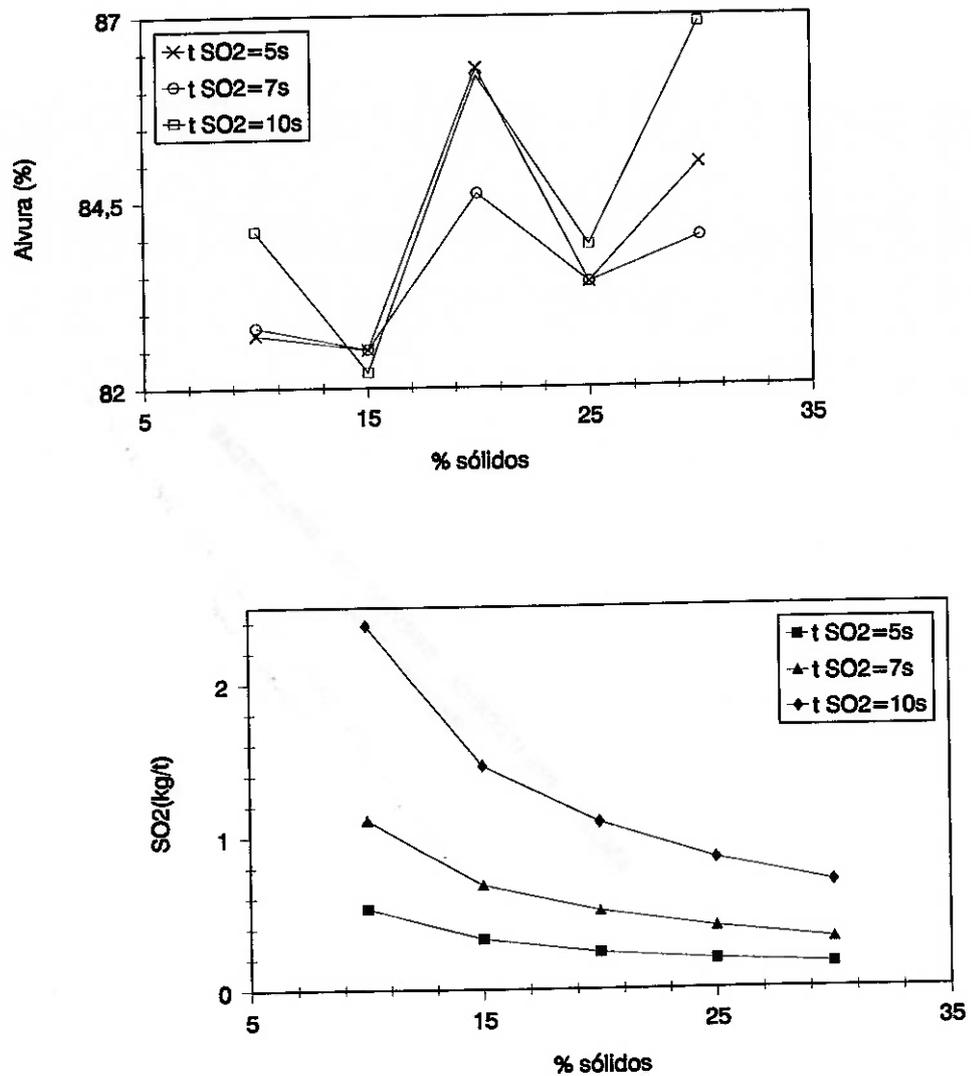


Figura 5.23- Efeito da porcentagem de sólidos e do tempo de adição do SO<sub>2</sub> sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min de reação e 3 kg/t de Al adicionados.

A alvura cresce com o aumento da porcentagem de sólidos e o tempo de aplicação do gás, sendo mais acentuado a partir dos 25% de sólidos, para 10 s de aplicação do gás.

c) Sistema  $\text{SO}_2$  gasoso e zinco em pó

c1) Variável massa de zinco

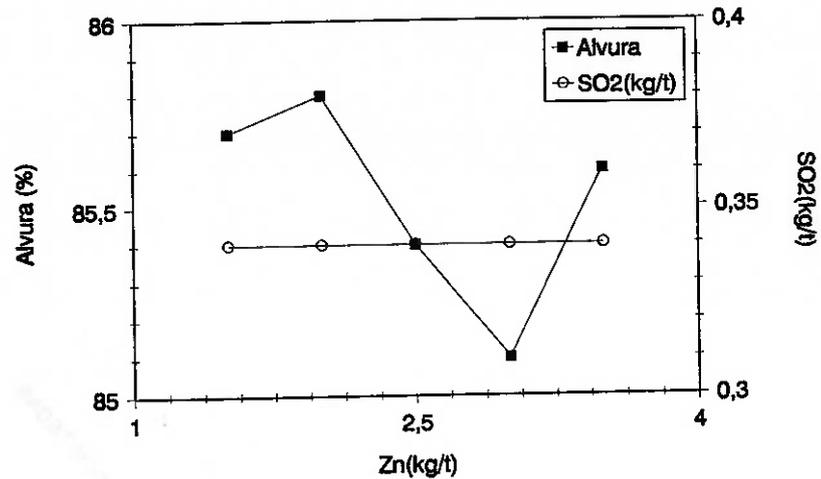


Figura 5.24 Efeito da adição de zinco em pó sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 15 min de reação, 15% de sólidos na polpa e 5 s de adição do gás.

Os melhores resultados surgiram dos menores níveis de adição do metal.

c2) Variável % de sólidos na polpa

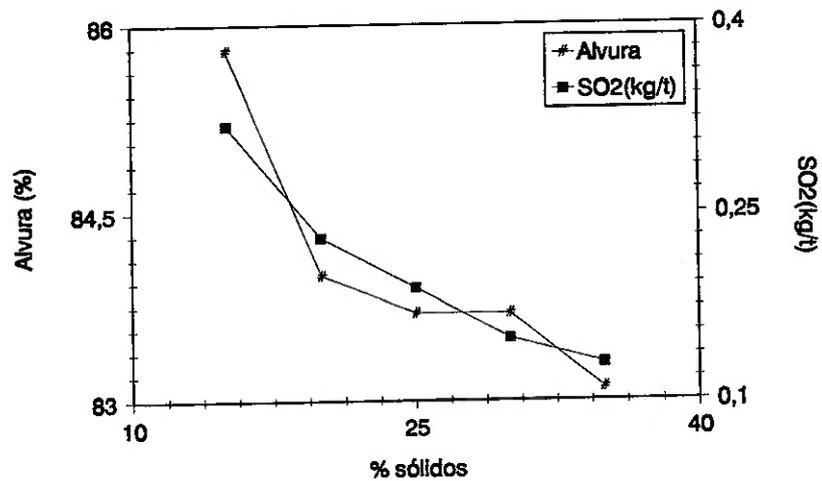


Figura 5.25 Efeito da porcentagem de sólidos da polpa sobre o alveamento de caulim do Rio Capim para 2 kg/t de Zn, 15 min de reação e 5 s de adição do gás.

O melhor resultado de alvura apareceu no menor nível de percentagem de sólidos na polpa (12%).

c3) Interação tempo de alvejamento com percentagem de sólidos na polpa

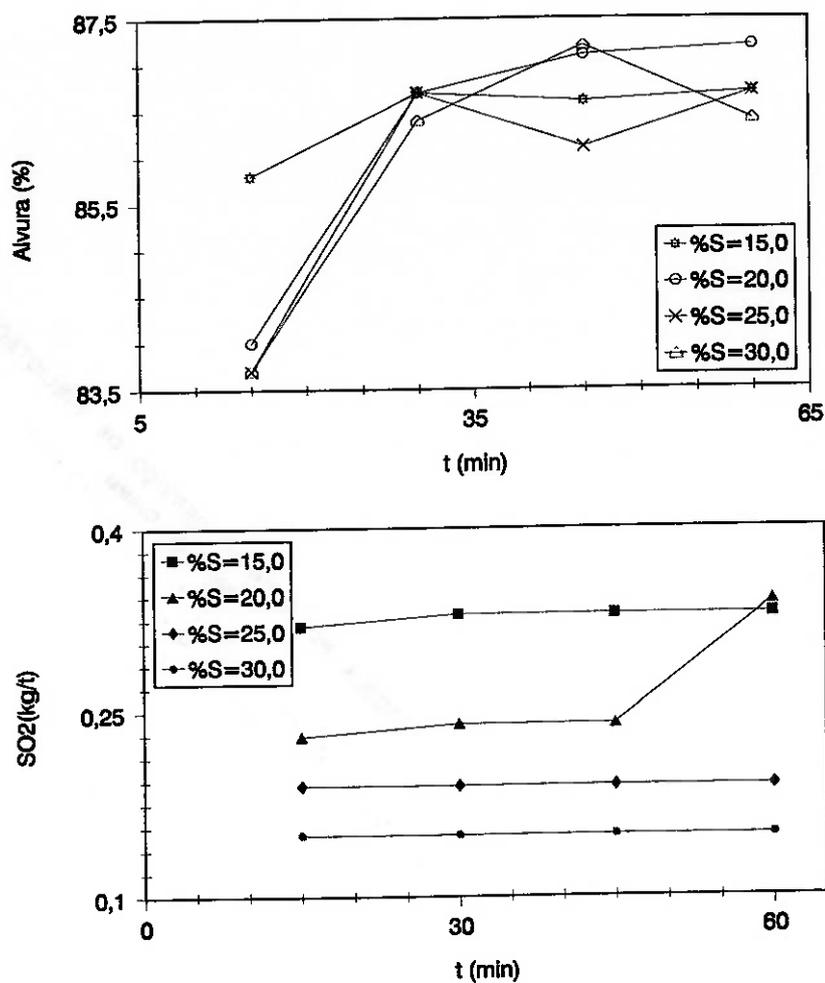


Figura 5.26 Efeito do tempo de alvejamento e percentagem de sólidos na polpa sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 2 kg/t de Al e 5 s de gás.

Observa-se nítida variação no comportamento apenas até 25 min de tempo de alvejamento, quando o valor ideal de percentagem de sólidos é 15%.

c4) Variável tempo de aplicação do dióxido de enxofre

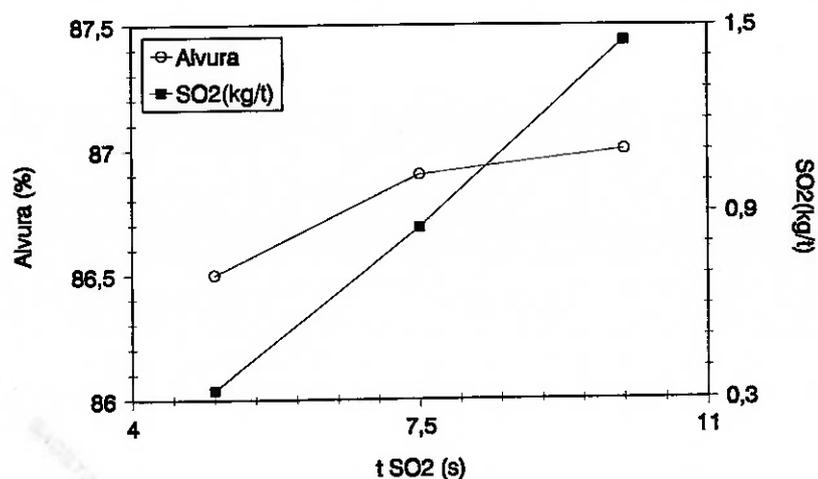


Figura 5.27 Efeito do tempo de aplicação do  $\text{SO}_2$  sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min de tempo de reação, 2 kg/t de Zn e 15% de sólidos na polpa.

Os resultados, neste caso, evidenciaram uma tendência de elevação na alvura com aumento na adição de gás. Como, porém a elevação na alvura é muito pequena após 7,5 s de adição do gás, talvez seja este o tempo ideal.

c5) Interação da % de sólidos com o tempo de adição do  $\text{SO}_2$

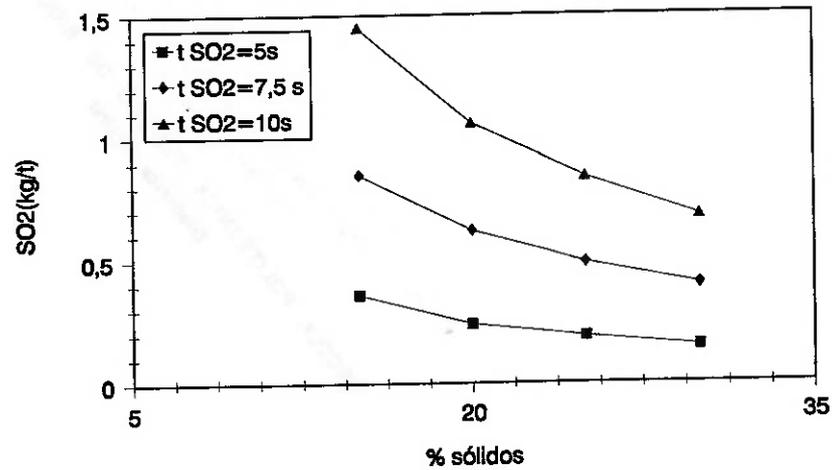
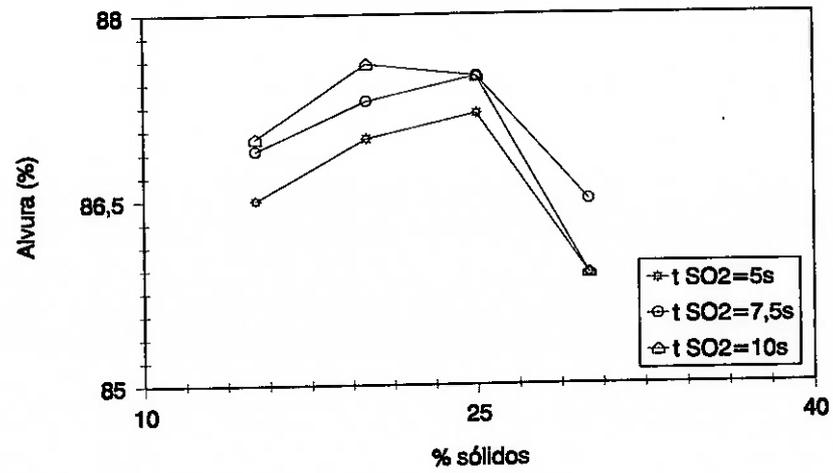


Figura 5.28 Efeito da interação percentagem de sólidos e tempo de adição do gás sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min de reação e 2 kg/t de adição de Al.

Resultados excelentes de alvura para os três tempos de aplicação do gás até 25% de sólidos, com vantagem para 10 s. Após 25% de sólidos, as alvuras dos produtos caem para todos os tempos de aplicação do gás.

### 5.2.7. Estudo comparativo dos melhores resultados para o caulim de Morro do Felipe

Selecionando os melhores resultados de alvura nos produtos alvejados para os três sistemas de alveamento e para o caulim de Morro do Felipe chega-se à tabela seguinte:

Sistema de alvj.	Planj. Fatorial	Planj. convenc.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	82,3	81,1
$\text{SO}_2 + \text{Al}$	84,5	82,8
$\text{SO}_2 + \text{Zn}$	83,9	84,4

A alvura do material, antes do alveamento, é sempre bom lembrar que era, em média, de 79,9. Analisando os valores acima percebe-se que os melhores resultados de alvura foram obtidos com o uso de  $\text{SO}_2$  com Zn ou Al.

No entanto, se for levado em consideração que nenhum dos resultados acima excedeu ou sequer igualou a alvura de 86,0 (ISO), padrão mínimo para qualificar um caulim beneficiado para possível aplicação para cobertura de papel no que diz respeito à alvura, fica evidente que algo mais teria de ser tentado com este caulim para poder qualificá-lo para tal uso.

A solução natural, utilizada inclusive nas indústrias é uma separação magnética a úmido de alto gradiente, antes da operação de alveamento, já que é o ferro sob forma de óxidos ou contido na estrutura da caulinita ou dos óxidos de titânio normalmente presente em caulins, que prejudica a alvura dos produtos.

A separação magnética, a úmido, foi efetuada em equipamento BOXMAG RAPID com campo de 14000 Gauss e tela de lã de aço, com a fração granulométrica - 44,0  $\mu\text{m}$ .

5.2.8.- Resultados dos ensaios de alvejamento com a fração não magnética ( a 14.000 G) do caulim do Morro do Felipe para as melhores condições dos ensaios anteriores

### 1) Sistema ditionito de sódio + sulfato de alumínio

Foram dois ensaios, o primeiro em condições de alvejamento tiradas do planejamento convencional e o segundo em condições ótimas do planejamento fatorial. É bom lembrar que ,com a separação magnética, a alimentação do alvejamento já passava de 79,9 para 84,6 .

Ensaio	Alvura P.C.	Alvura P.F.	Alvura ñ -mag.
A	81,1	-	84,6
B	-	82,3	85,5

- A) ensaio proveniente do planejamento convencional (P.C.): pH= 4,5 / 1,0 kg/t de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  / 1 kg/t de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e 15 min de alvejamento.
- B) ensaio proveniente do planejamento fatorial (P.F.) : pH=3,0 / 3,5 kg/t de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  / 3 kg/t de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e 60 min de alvejamento.

Da tabela acima se verifica que o ensaio A não elevou a alvura da alimentação, ao passo que o ensaio B apresentou uma melhora que o colocou muito próximo da condição desejada, sugerindo que, para ser aproveitado com tal finalidade e para esse sistema de alvejamento, este caulim seja misturado com outros de melhores características de alvura.

### 2) Sistema $\text{SO}_2$ e alumínio metálico em pó

Foram mais dois ensaios , novamente com os dois melhores resultados de alvura obtidos dos ensaios feitos segundo os dois métodos de planejamento.

Ensaio	Alv. P.C.	Alv P.F.	Alv. ñ-mag
A	82,8	-	87,2
B	-	84,5	85,1

- A) ensaio do P.C.: 20% sólidos/ 3,5 kg/t de Al / 25 min de reação e 5 s de aplicação do SO<sub>2</sub>
- B) ensaio do P.F.: 20% sólidos/ 1,5 kg/t de Al / 60 min de reação e 10 s de SO<sub>2</sub>

No primeiro ensaio já se observa a nítida diferença que fez a separação magnética prévia ao alveamento, o produto já atende aos quesitos de alvura para o fim em vista. No segundo caso, houve um provável desbalanceamento entre as quantidades de gás ( excesso) e Al (falta), com que não se formou ditonito suficiente.

### 3) Sistema SO<sub>2</sub> e zinco metálico em pó

Aqui foram testadas três condições, duas das quais provenientes do planejamento convencional e uma do planejamento fatorial

Ensaio	Alv P.C.	Alv P.F.	Alv ñ-mag
A	84,4	-	86,1
B	84,4	-	87,0
C	-	83,9	87,5

- A) oriundo do P.C.: 5 s de SO<sub>2</sub>/ 1,5 kg/t de Zn / 40 min de reação e 15% de sólidos na polpa

- B) oriundo do P.C. : 10 .s de  $\text{SO}_2$ / 3,5 kg/t de Zn / 15 min de reação e 10% de sólidos na polpa.
- C) oriundo do P.F. : 5 s de  $\text{SO}_2$ / 3,5 kg/t de Zn / 15 min de reação e 20% de sólidos.

Nesta série pode-se compreender a preferência de muitas indústrias por alvejar com Zn e não com Al. Todos os resultados qualificam o caulim como matéria-prima para cobertura de papel e a reação é extremamente rápida e muito dependente da quantidade de Zn adicionada. O tempo maior de reação parece ser irrelevante e incrementos no tempo de aplicação do gás e na % de sólidos parecem favorecer o processo.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1. - Caracterização Mineralógica

#### Morro do Felipe

O minério de caulim do Morro do Felipe apresentou como assembléia mineralógica: caulinita, dickita, quartzo, anatásio, hematita, zircão e ilmenita.

O desareamento em 44  $\mu\text{m}$  apresentou rendimento de 78,45% na fração - 44  $\mu\text{m}$ . Este valor poderá se elevar com a otimização do processo de dispersão, uma vez que grande parte da caulinita retida na fração acima de 44  $\mu\text{m}$ , encontra-se na forma de aglomerado ou pacotes de caulim.

Os difratogramas de raios-X da fração - 44  $\mu\text{m}$ , não magnética, indicam que a separação magnética em campo de 14 kGs não foi suficiente para remover os óxidos de ferro e titânio da amostra, a níveis que não interfiram na alvura do caulim.

O alvejamento com ditionito de sódio, mesmo combinado com a separação magnética, não elevou a alvura do caulim aos níveis requeridos pelo mercado (88%).

A presença de ferro na estrutura da caulinita, constatada através de ressonância paramagnética eletrônica, no caulim do Morro do Felipe, talvez possa explicar porque não foi possível, mesmo combinando separação magnética e lixiviação com ditionito de sódio, obter um produto com alvura mais elevada (> 85%).

#### Rio Capim

O minério de caulim do Rio Capim apresentou a seguinte assembléia mineralógica: caulinita, dickita, quartzo, rutilo, anatásio, mica branca, hematita, magnetita, ilmenita, zircão e turmalina. Grande parte das impurezas mineralógicas

como quartzo, mica, magnetita, turmalina, rutilo, anatásio e ilmenita, podem ser eliminadas através da etapa de desareamento (peneiramento a 44  $\mu\text{m}$ ). A fração retida em 44  $\mu\text{m}$  representa cerca de 22% da alimentação.

A análise termodiferencial e termogravimétrica do caulim do Rio Capim mostrou que a 450°C inicia-se a reação de desidroxilação, que é completada a 600°C, temperatura essa que é revelada pela posição do pico endotérmico no termograma. Com a reação de desidroxilação da caulinita ocorre uma perda de cerca de 14% em peso do caulim.

Uma pequena inflexão no espectro de infravermelho na região de adsorção de 930 $\text{cm}^{-1}$  e a ausência do pico endotérmico antes da nucleação da mulita, indicam que a caulinita é cristalograficamente desordenada. Parte da mudança no grau de cristalinidade da caulinita pode ser causada pela substituição do Al pelo Fe.

A separação magnética com intensidade de campo de 14 kGs mostrou-se eficiente na remoção de grande parte dos minerais de ferro e titânio, proporcionando um aumento considerável na alvura do caulim, de 83,3 para 87,5%.

A lixiviação com ditionito de sódio da fração não magnética elevou a alvura do caulim de 87,5 para 89,5%.

## **6.2. - Estudo de Alveamento do Caulim do Morro do Felipe**

Dos três sistemas de redutor (ditionito de sódio + sulfato de alumínio;  $\text{SO}_2$  + Al metálico e  $\text{SO}_2$  + Zn metálico) estudados para o alveamento do caulim do Morro do Felipe, foi possível obter as seguintes conclusões:

- a) A separação magnética seguida de alveamento com o sistema ditionito de sódio + sulfato de alumínio, elevou a alvura do caulim de apenas 79,9

para 85,5 e portanto abaixo dos níveis requeridos para cobertura de papel (88%). Esses resultados confirmaram os estudos de caracterização mineralógica que identificaram Fe na estrutura da caulinita, como um obstáculo a ser vencido pelo processo de alveamento.

- b) A separação magnética seguida de alveamento, tanto com o sistema  $\text{SO}_2 + \text{Al}$  metálico quanto  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  metálico, elevou a alvura do caulim do Morro do Felipe de 79,9 para cerca de 87,5% e portanto muito próximo dos valores requeridos para cobertura de papel.
- c) Como já era de se esperar, no caso dos redutores formados no próprio reator de alveamento, a partir da reação de  $\text{SO}_2 + \text{Al}$  ou  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$ , a ação desses se mostrou mais eficaz do que para o ditonito de sódio.
- d) O tempo de reação para o alveamento quando se usa  $\text{Zn} + \text{SO}_2$  é extremamente rápido e talvez isso possa explicar porque o Zn apresentou um resultado superior ao Al e ao ditonito de sódio.
- e) Observou-se também que ótimos resultados de alvura são obtidos com cerca de metade do consumo de  $\text{SO}_2$  (0,15 a 0,25 kg/t de caulim) quando se usa o Zn em relação ao consumo de cerca de 0,32 kg/t de caulim quanto se usa o Al. Mesmo assim o alveamento com alumínio permite obter um produto 2,8% de alvura abaixo dos valores atingidos pelo Zn.
- f) Dos três sistemas de redutores estudados, o  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$  se mostrou o mais eficaz, embora deva ficar evidente os problemas ambientais que poderão causar o Zn, por ser um metal com características propensa à bioacumulação.

### 6.3. - Estudo de Alveamento do Caulim do Rio Capim

Dos três sistemas de redutores estudados (ditionito de sódio + sulfato de alumínio;  $\text{SO}_2$  + Al metálico e  $\text{SO}_2$  + Zn metálico) no alveamento do caulim do Rio Capim, foi possível concluir:

- a) É possível, partindo-se de uma alvura de 83,3 (fração - 44  $\mu\text{m}$ ), a obtenção de um produto com alvura superior a 86%, sem a utilização de separação magnética, utilizando qualquer um dos três redutores estudados.
- b) Uma maior facilidade no alveamento para qualquer um dos três redutores empregados talvez possa ser atribuída ao fato de que no desareamento, segundo constatou a caracterização mineralógica, a maioria das impurezas prejudiciais à alvura (mica, magnetita, rutilo, anatásio e ilmenita) são descartadas.
- c) Os dois sistemas de redutores  $\text{SO}_2$  + Al e  $\text{SO}_2$  + Zn apresentaram o mesmo desempenho para o caulim do Rio Capim. Partindo-se de uma alvura de 83,3% obtiveram produtos com alvura de 87,6%.
- d) Nos sistemas  $\text{SO}_2$  + Zn e  $\text{SO}_2$  + Al ficou evidenciado a influência da porcentagem de sólido e adição do  $\text{SO}_2$  sobre a alvura do produto, observando que os melhores resultados são obtidos com polpas até 25% de sólidos.

### Referências Bibliográficas

1. WATSON, I. Kaolin review. Industrial Minerals, n. 176, p. 17-39, May 1982.
2. LOUGHBROUGH, R. Kaolin producers move up market. Industrial Minerals, n. 313, p. 51-69, Oct 1993.
3. DAVID, A., CLARK, A. Review of kaolin markets in the U.S.A. Industrial Minerals, n. 176, p. 27-77, May 1982.
4. SILVA, S.P. Caulim, Sumário Mineral, Brasília, v.11, p. 32-33, 1991.
5. PRASADA, M.S., REID, K.J., MURRAY, H.H. Kaolin: processing, properties and application. Applied Clay Science, Amsterdam, V. 6, p. 87-119, Elsevier, 1991.
6. DAVID, A.C. - Mineral market in the next decade. Industrial Minerals, n. 278, p. 59-63, Nov. 1990.
7. McVEY, H., HARBEN, P. Industrial minerals in paper: chase for technical superiority. Industrial Minerals, n. 267, p. 41-47, Dec. 1989.
8. MURRAY, H.H. World Kaolins: diverse quality needs permit different resources types. In: Industrial Mineral International Congress, 1988, Boston, Anais, p. 127-130.
9. BRISTOW, C.M. World kaolins: genesis, exploitation and application. Industrial Minerals, p. 45-87, July 1987.
10. SANTOS, P.S., SANTOS, H.L.S. Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil, Cerâmica, v. 15, n. 57/58, p. 21-44, Jan/jun. 1959.
11. BRISTOW, C.M. Kaolin paper underpins current demand. Industrial Minerals, p. 62-67, 1987.
12. TRAWINSKI, H., EISENLOHR, V. Beneficiamento de caulim, 1ª parte, Cerâmica, v. 26, n. 122, p. 25-33, fev. 1980.
13. MURRAY, H.H. Clays. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed., Weinheim: VCH, Verlagsgesellschaft, 1986, v. A7 109-136.
14. SÜSS, H.V. Bleaching. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1986. p.191/199.
15. STOCH, L. et al. Physico-chemical methods of purification of kaolins and their mineral composition and origin. In: XII International Mineral Processing Congress, Warszawa, 1979. Beneficiation of Clay Raw Material: Round Table Seminar, Warszawa: Polish Scientific, June 1979, p. 215-237.

16. SINGH, P.K., GANGOPADHYAY, P.K., SHARMA, V.P. Beneficiation of China clay by chemical decolorization and their industrial utilization, Research and Industry, V. 36, p. 88-91, June. 1991.
17. SEOANE, R.F. Branqueamento de argila ou caolim com hidrosulfito de alumínio ou hidrosulfito de zinco. Int. CI4C 01B 33/26. PI 8702120. 9 abr. 1987.
18. LUZ, A.B., NETO, A.M. Visitas técnicas às usinas de beneficiamento de caulim de Bicas e Mar de Espanha-Mg, RI-19/93. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993.
19. DANA, J.D., HURLBUT, C.S. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1970, v.2, p.507.
20. GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, 1958. p. 29 (Geological Sciences Series).
21. DAMASCENO, E.C. Minerais Industriais não metálicos. [s.n.t.]. cap. 7 (notas de aula).
22. CORREIA, W.L.P., SANTOS, P.S. - Estudo sobre caulins de São Paulo como matéria prima cerâmica, Cerâmica, v.24, n. 101, p. 169-214, maio/1976.
23. MURRAY, H.H. Diagnostic test for evaluation of kaolin physical properties. Acta mineralogica petrographica, v. 24, p. 67-77, 1980.
24. JEPSON, W. B. Kaolin: their properties and uses. Philosophical Transaction, Royal Society of London, Serie A, v. 311, p. 411-432, 1984.
25. FERRON, J.J. et al. Bleaching of kaolins of Galicia (NW Spain), A study of the factors affecting the brightness of industrial fractions, Silicates Industriels, v. 11/12, p.329-334, 1990.
26. YARAR, B. Floculation, Denver: Colorado School of Mines. Department of Metallurgical Engineering, 1991. p.1-40.
27. SENNET, P., YOUNG, R.H. 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. 116-37.
28. LETTERMAN, R.D., VANDERBROOK. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) - Significance of sulfate ion and pH, Water Research, v. 17, p. 195-204, 1983.
29. HEALEY, T.W. Principles of dispersion and aggregation mineral of fines. In: Beneficiation of Mineral Fines, Report of a Workshop Held at Sterling Forest, August 27-29, 1978. New York: Somasundaran, Chap. 12, p. 161-178.

30. LIMA, R.M.F., LUZ, A.B. Caracterização tecnológica de caulim para a indústria de papel. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991. 21p. (Série Tecnologia Mineral; 48).
31. GALAZZO, J. L. et al. Viscosity improvement of an Argentine kaolin by ionic treatment. Applied Clay Science, v.1, p. 367-373, 1986.
32. GINN, M.W., DUBLIN, D.D. Reducing slurry viscosity of kaolinitic clays US 4.477.422.16.16. Oct. 1984.
33. McVEY, H., HARBEN, P. Industrial mineral in paper: a chase for technical superiority. Industrial Minerals, p. 42-47, Dec 1989.
34. RUSSEL, A. Mineral in fibre glass. Current malaise in a growth industry. Industrial Minerals, p. 28-40, Nov. 1991.
35. O'DRISCOLL, M. Minerals in european plastics, Industrial Minerals, p. 39-49, Aug. 1993.
36. LOUGHBROUGH, R. European paint, Industrial Minerals, p. 39-49, Aug. 1993.
37. BARBOSA, F.L.M. Brazil, Mining Annual Review, 1992.
38. O'DRISCOLL, M.J. An overview of selected minerals and their markets. In: CIMINELLI, R.R. (ed.), Industrial Minerals'92, Brazilian Symposium on Industrial Minerals, 1, São Lourenço, Sept. 13-16, 1992. Proceedings Belo Horizonte. ABTM, 1992. p.1-14
39. CAHEN, R., DANEALT, C. Carbonato de cálcio como pigmento em tintas de revestimento de papel. In: Congresso Anual de Celulose e Papel da ABCTP, 23, São Paulo, 1990, p. 567-585.
40. VELHO, J.A.G.L., GOMES, C.S.F. Matérias primas alternativas do caulim para carga e cobertura de papel. O papel, Jul., 1992, p. 33-44.
41. VALERY Jr, W., CHAVES, A.P. Processo de beneficiamento para obtenção de uma carga mineral nobre a partir do fosfogesso, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, São Paulo: EPUSP, 1992 (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/013), 1992.
42. YOON, R., SHI, J. Processing of kaolin clay. In: P. Somasundaram, Advances in Mineral Processing, Proceedings of the Arbitr Symposium, ed. AIME, New York, AIME, 1966.
43. HOSKING, J.A. The Australian China Clays wet Processing Plant at Tallawang, New South Wales. Journal of the Australian Ceramic Society, v. 22, No. 2 , p. 71-76, 1986.

44. DAVIS, E.G., COLLINS, E.W., FELD, I.L. Large scale continuous attrition grinding of coarse kaolin. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1973 ( US Bureau of Mines, Report of Investigation 7771), 1973.
45. PEÑA, J.M.G. et al. Effect of the delamination of kaolin on its properties, Intereram n. 6, p.24-26, 1988.
46. IBAÑEZ, J. et al. 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.
47. WINTERS, A.J., SELVAGGI, J.A. Large-scale superconducting separator for kaolin processing, Chemical Engineering Progress, p. 36-40, Jan. 1990.
48. LOFTHOUSE, C.H. The Beneficiation of kaolin using a commercial high intensity magnetic separator. IEE Transation on Magnetics, vol. MAG-17, No. 6, p. 3302-3304, Nov. 1981.
49. SOBRINHO, J.F.G.; OLIVEIRA, R.N., LEAL Filho, L. S. Purificação de caulim de Registro (SP) por separação magnética. Mineração Metalurgia. n. 485, p. 13-17, (1987).
50. MAURYA, C.B., DIXIT, S.G. Effect of pH on the high-gradient magnetic separation of kaolin clays. International Journal of Mineral Processing, v. 28, p. 199-207, 1990.
51. YAN, L.G. et al. A laboratory superconducting high gradient magnetic separator. IEE Transations on Magnetics, v. 25, No. 2, p. 1873-1876, Mar. 1989.
52. KAISER, Z. et al. Magnetic 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.
53. 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.
54. BILIMORIA, B.M., MAY, A.A.; Anglo-American clays corporation. Beneficiamento de argilas por flotação com espuma. Int. CI<sup>3</sup> BO3D 1/02, PI 8307515 - WO84/01114; 13.09.82; 8.09.83; 14.08.84.
55. RYBINSKI, W.V., TESMANN, H., DOBIAS, B.; Henkel Kommanditgesellschaft auf aktien. Int. CI<sup>4</sup>BO3D 1/02, US. 4744892. May 17, 1988.
56. CHIA, Y.H., SOMASUNDARAN, P. 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.

57. WANG, Y.C., SOMASUNDARAN. A study of carrier flotation of clay. In: SOMASUNDARAN, P., (ed). Fine particles processing, New York: AIME, 1980. 57.
58. GROUNDS, A. Fine-particle treatment by ultraflotation. Mine & Quarry Engineering, p. 128-133, Mar. 1964.
59. Ultraflotation gets first comercial try. C & EN, v. 16, p. 52-54, 1961.
60. CAMPILO, G. et al. Estudio de la aplicacion industrial de caolines de Galicia. BOI. SOC. ESP. CERAM. VIDR., v. 26, n. 2, p. 109-116, 1987.
61. VOGEL, A.I. Reações dos Anions, In: Química Analítica Qualitativa, São Paulo: p. 414-416, 1981. Cap. 4.
62. SEOANE, R.F. Industrias Minas Ltda (BR/MG). Alveamento do caulim com alumínio, Int. CI<sup>4</sup>, CO1B 33/26, PI 8702121, 09.04.87.
63. GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. Solutions. Minerals and Equilibria, San Francisco: Freeman Cooper, 1965. Chap. 7. p. 221.
64. MARQUES, M., RODRIGUES, C. Caulim - A Expansão da CADAM, Brasil Mineral, n. 20, p. 35-38, 1994.
65. ALMEIDA, M.A. "Caulim Amazon'88: O novo padrão de caulim de cobertura". In: IV Encontro Nacional do Talco; II Simpósio de Cargas Mineraias, 20 a 23 set. 1988, Ponta Grossa. Anais. p. 37-60.
66. GROUDEV, S.N. et al. Biological removal of iron from quartz sands, kaolins and clay. In: Congress International de Mineralurgie. 15, Cannes, 1985, Proceedings v. 1, p. 378-387.
67. BONNEY et al. Removal of iron from kaolin and quartz: dissolution with organic acids. In: Hydrometallurgy'94 - Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, p. 313-323.
68. BERTOLINO, L.C.; ROSSI, A.M. Ressonância Paramagnética Eletrônica Aplicada ao Estudo de Ferro em Caulinita, XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, junho, 1994, Resumos p. 290.

## ANEXO 1

## MÉTODO KLABIN PARA DETERMINAR ABRASIVIDADE DO CAULIM

1. Pesar 15 g secas de amostra de caulim.
2. Num bécher de 100 ml pesar 45 g de verniz "Rexpar Fenolico puro Sherwin Williams".
3. Adicionar o caulim passado ao verniz, agitar até obter mistura completa homogênea.
4. Pesar o disco de cobre do testador com aproximação de 1/10 mg.
5. Pipetar 1,5 ml da mistura de caulim e verniz e colocar no testador.
6. Ligar o testador por 3 min cronometrados.
7. Retirar o disco, lavar com benzeno, limpar cuidadosamente com pincel de cerdas duras até remover todo resíduo, limpar com uma gaze. Pesar o disco com aproximação de 1/10 de mg, anotar a diferença de peso do disco.
8. Limpar cuidadosamente as chapas de fixação do filtro do testador trocar o filtro colocando-o sempre bem esticado e sem dobras.
9. Repetir o teste (itens 4 à 8) num total de 5 vezes para cada amostra de caulim.
10. Somar as diferenças de peso do disco de cobre correspondentes aos 5 (cinco) testes efetuados. Dividir este resultado por 50 e reportar em mg.

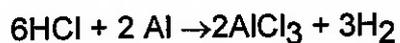
Obs.: Todo disco de cobre novo, antes de ser utilizado pela primeira vez, deve ser "TESTADO" com uma amostra de caulim bastante abrasiva a fim de verificar se há um desgaste uniforme em toda a superfície do disco. Se o desgaste não for uniforme o aparelho deve ser novamente ligado até obter uma superfície totalmente polida no disco.

Cada disco de cobre deve ser utilizado até perder no máximo 2,5 mg de peso desde quando o novo até o último teste efetuado.

Periodicamente o aparelho deve ser calibrado com o dinamômetro para dar 2,0 l.b. de peso na superfície inferior do disco de cobre.

## ANEXO 2

## CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO CLORÍDRICO



(219) (54)

$\mu$  - Al (adiciona = 0,4 g)

$$\mu = \frac{\text{Al(g)} \times 219}{54} = \frac{0,4 \times 219}{54} = 1,62 \text{ g de HCl}$$

Como o HCl está a 37% em peso, teremos:

$$\frac{1,62}{0,37} = 4,38 \text{ g de HCl a 37\%}$$

$$V = \frac{4,38}{1,19} = 3,68 + \text{excesso de 10\%}$$

$$V = 3,68 \times 1,1 = 4,05 \text{ ml}$$

## ANEXO 3

1) Cálculo do consumo de  $\text{SO}_2$  nos ensaios de alveijamento com Al e Zn :

A leitura do manômetro foi fixada em 120 NI/h e a pressão de saída do gás do cilindro em 20 psi. Obviamente, as condições em que o gás é injetado na polpa não são essas, havendo a necessidade de que sejam feitas correções.

Começa-se corrigindo a leitura da vazão:

$120,0 \times \sqrt{p_1/p_2}$ , sendo  $p_1$  a pressão atmosférica, de saída do gás na extremidade da mangueira, igual a 1 atm ou 14,7 psi e  $p_2$  a saída do gás na válvula reguladora de pressão, que é de  $20 + 14,7 = 34,7$  psi. A vazão corrigida fica sendo então de 78,1 l/h ou 0,0217 l/s. É claro que o volume efetivamente utilizado depende do tempo de aplicação do gás, que, sendo dado em segundos deve ser multiplicado pelo valor acima.

Para saber o número de moles do gás, que varia de acordo com a temperatura ambiente, deve-se usar a fórmula clássica:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , onde  $p$  é a pressão de saída do gás, que é de 1 atm;  $V$  é calculado como descrito acima; a  $R$  é dado o valor de 0,08025 atm l / mol K e a temperatura deve ser expressa em graus Kelvin. Chega-se ao valor de  $n$  e segue-se com os cálculos.

Tem-se de levar em conta no cálculo de definição da massa de gás, que a definição de molaridade diz que um mol de  $\text{SO}_2$  equivale a 64 g e uma solução 1M equivale a 1000 ml. Porém não se tem 1000 ml de solução e sim o volume corrigido como acima e, ainda por cima não se tem necessariamente um mol mas sim  $n$  moles. Finalmente se chega a uma massa de gás que teria sido utilizada para alvejar uma quantidade definida de caulim, que deve ser corrigida para kg de  $\text{SO}_2$  por tonelada de caulim para se poder comparar com os resultados industriais.

Seja um exemplo de 95 g de caulim tratados por 5 segundos com gás a uma temperatura medida de 296 K.

$$\text{Temos que } 120 \times \sqrt{14,7/34,7} = 120 \times 0,65 = 78,1 \text{ l/h}$$

$$78,1 \text{ l/h} / 3600 \times 5 = 0,11 \text{ litros}$$

$$n = 1,0 \times 0,11 / 0,08025 \times 296 = 0,005 \text{ moles;}$$

$$\text{Mas, } 1 \text{ mol} \rightarrow 64 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$\text{e tem-se } \quad y \rightarrow 110 \text{ ml}$$

Isso dá  $y = 7,04 \text{ g}$  , porém não se tem um mol , mas 0,005 moles; então vem  $7,04 \times 0,005 = 0,035 \text{ g}$  que teriam sido gastos com o alveamento de 95,0 g de caulim.

$$\text{tem-se, então: } 0,035 \text{ g de SO}_2 - 95,0 \text{ g de caulim}$$

$$z \quad - \quad 1000000 \text{ g de caulim ( 1,0 t)}$$

o que dá  $z = 370,53 \text{ g SO}_2$  por tonelada de caulim , ou 0,37 kg/ t de caulim.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. - Produção mundial de caulim (x 10<sup>3</sup> t curta)
- Tabela 3.2. - Reservas mundiais de caulim
- Tabela 3.3. - Reservas brasileiras de caulim
- Tabela 3.4. - Produção brasileira, por empresa, nos últimos dois anos
- Tabela 3.5. - Estimativa do consumo mundial de caulim (10<sup>3</sup> t)
- Tabela 3.6. - Usos domésticos e exportação de caulim nos Estados Unidos
- Tabela 3.7. - Perfil do consumo brasileiro de caulim beneficiado, no ano de 1991.
- Tabela 3.8. - Implantação de novos projetos para produção de caulim
- Tabela 4.1. - Programa de ensaios com caulins do Rio Capim e Morro do Felipe - Fase I - ditionito de sódio + sulfato de alumínio
- Tabela 4.2. - Programa de ensaios com caulins do Rio Capim e Morro do Felipe - Fase II - SO<sub>2</sub> + Al
- Tabela 4.3. - Programa de ensaios com caulins do Rio Capim e Morro do Felipe - Fase III SO<sub>2</sub> + Zn
- Tabela 5.1. - Análise granulométrica por peneiramento a úmido dos caulins do Morro do Felipe e Rio Capim
- Tabela 5.2. - Análise microgranulométrica das frações abaixo de 325 malhas dos caulins de Rio Capim e Morro do Felipe
- Tabela 5.3. - Índice de alvura dos subprodutos do beneficiamento de caulim
- Tabela 5.4. - Resultados das análises por difração de raios-X do caulim do Morro do Felipe
- Tabela 5.5. - Resultados das análises por difração de raios-X do caulim do Rio Capim
- Tabela 5.6.- Análises químicas do caulim do Morro do Felipe e do Rio Capim (% em peso)
- Tabela 5.7. - Análise química das amostras R.O.M. compostas a partir das frações - 44 μm + 44μm (% em peso)
- Tabela 5.8. - Composição mineralógica normativa das amostras ROM calculada a partir dos resultados da análise química (% em peso)

- Tabela 5.9.- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Rio Capim com ditionito de sódio.
- Tabela 5.10- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Morro do Felipe usando ditionito de sódio
- Tabela 5.11- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Rio Capim usando dióxido de enxofre e alumínio em pó.
- Tabela 5.12- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Morro do Felipe usando dióxido de enxofre e alumínio em pó.
- Tabela 5.13- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Rio Capim usando dióxido de enxofre e zinco metálico em pó
- Tabela 5.14- Resultados dos ensaios de alveamento do caulim do Morro do Felipe usando dióxido de enxofre e zinco metálico em pó

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. - Principais depósitos de caulim do Brasil
- Figura 3.2. - Distribuição geográfica dos principais depósitos mundiais de caulim
- Figura 3.3. - Tipos de escoamento viscoso
- Figura 3.4. - Produção brasileira de caulim
- Figura 3.5. - Perfil de consumo doméstico de caulim nos Estados Unidos
- Figura 3.6. - Perfil do consumo brasileiro de caulim no ano de 1991
- Figura 3.7. - Caulim vendido ou usado nos EUA pelos produtores domésticos para usos específicos
- Figura 3.8. - Fluxograma simplificado do beneficiamento a seco
- Figura 3.9. - Fluxograma geral simplificado de beneficiamento a úmido de caulim
- Figura 3.10. - Ilustração do processo de delaminação
- Figura 3.11. - Relações de estabilidade dos óxidos de ferro e sulfetos à 25° C e 1 atmosfera de pressão total, a uma atividade de enxofre dissolvido de  $10^{-1}$ . As bandas entre íons e sólidos estão numa atividade de  $10^{-0}$  de espécies de ferro dissolvido.
- Figura 3.12. - Representação esquemática das principais operações de beneficiamento de caulim utilizadas pelas empresas das regiões de Bicas e Mar de Espanha-MG.
- Figura 3.13. - Fluxograma de beneficiamento de caulim - CADAM, adaptado.
- Figura 4.1. - Fluxograma de preparação e caracterização mineralógica do Caulim de Rio Capim e Morro do Felipe.
- Figura 4.2. - Fluxograma utilizado nos estudos de beneficiamento do caulim do Morro do Felipe e Rio Capim.
- Figura 4.3. - Esquema de alveamento com ditonito de sódio.
- Figura 4.4. - Esquema de alveamento com  $\text{SO}_2 + \text{Al}$  ou  $\text{SO}_2 + \text{Zn}$
- Figura 5.1. - Espectros de infravermelho da amostra MF-01.
- Figura 5.2. - Espectros de infravermelho da fração - 44  $\mu\text{m}$  do caulim do Rio Capim (RC-01)

- Figura 5.3. - Análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA)
- Figura 5.4. - Dispersão do caulim do Morro do Felipe expresso por rendimento em 325 Malhas versus tempo de agitação
- Figura 5.5. - Dispersão do Caulim do Rio Capim expresso por rendimento em 325 Malhas versus tempo de agitação
- Figura 5.6. - Efeito da variação do pH sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ kg/t}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 1 \text{ kg/t}$  e 15 min. de reação
- Figura 5.7. - Efeito do tempo de reação sobre a alvura do Caulim de Morro do Felipe para  $\text{Al} = 1,5 \text{ kg/t}$ ; % sólidos = 10% e 5 s de vazão do gás.
- Figura 5.8. - Efeito da porcentagem de sólidos sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para 25 min de reação; 5 s de vazão do  $\text{SO}_2$  e 1,5 kg/t de Al
- Figura 5.9 - Efeito da interação da massa de Al com a porcentagem de sólidos na alvura do caulim de Morro do Felipe para 25 min. de Reação 5 s de  $\text{SO}_2$
- Figura 5.10- Efeito do Tempo de Aplicação do Dióxido de Enxofre sobre a Alvura para 25,0 min. de reação; 1,5 kg/t de Al e 30% de sólidos
- Figura 5.11- Efeito da Interação % de sólidos e do tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe para 25 min de reação 1,5 kg/t de Al
- Figura 5.12- Efeito da variável tempo de reação sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe com 1,5 kg/t de Zn, 10% de sólidos e 5 s do gás
- Figura 5.13- Efeito da interação do tempo de reação com a % de sólidos sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe nas condições: Zn 1,5 kg/t e 5 s de  $\text{SO}_2$
- Figura 5.14 - Efeito da interação de Zn com a porcentagem de sólidos sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe para 15 min de reação e 5 s de aplicação do gás
- Figura 5.15- Efeito da variável tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim de Morro do Felipe para 1,5 min de reação, 10% de sólidos e 1,5 kg/t de Zn
- Figura 5.16- Efeito da interação da massa de Zn com o tempo da aplicação do gás sobre a alvura para o caulim de Morro do Felipe para 10% de sólidos e 15 s de reação

- Figura 5.17- Efeito da interação da % de sólidos com o tempo de aplicação do gás sobre a alvura do caulim do Morro do Felipe para 15 min de reação e 1,5 kg/t de Zn
- Figura 5.18- Efeito do pH sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 3 kg/t de ditionito, 3,5 kg/t de sulfato de alumínio e 15 min. de alvejamento
- Figura 5.19- Efeito da concentração de sulfato de alumínio sobre o alvejamento do caulim do Rio Capim para pH = 4,0, 3,5 kg/t de ditionito e 15 min. de reação
- Figura 5.20- Efeito da concentração de ditionito sobre a alvura do caulim do Rio Capim para pH = 4,0 , 2,5 kg/t de  $Al_2(SO_4)_3$  e 15 min de reação
- Figura 5.21- Efeito da adição do Al em pó sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15% de sólidos, 15 min de reação e 5 s de adição do gás
- Figura 5.22- Efeito simultâneo da adição de Al e tempo de aplicação do gás sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 15 min. de reação e 15% de sólidos na polpa
- Figura 5.23- Efeito da % de sólidos e do tempo de adição do  $SO_2$  sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min de reação e 3 kg/t de Al adicionados
- Figura 5.24 Efeito da adição de zinco em pó sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 15 min de reação, 15% de sólidos na polpa e 5 s de adição do Gás.
- Figura 5.25 Efeito da % de sólidos da polpa sobre o alveijamento de caulim do Rio Capim para 2 kg/t de Zn, 15 min de reação e 5 s de adição do gás
- Figura 5.26- Efeito do tempo de alvejamento e porcentagem de sólidos na polpa sobre a alvura de caulim do Rio Capim para 2 kg/t de Al e 5 s de gás
- Figura 5.27- Efeito do tempo de aplicação do  $SO_2$  sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min. de tempo de reação, 2 kg/t de Zn e 15% de sólidos na polpa.
- Figura 5.28- Efeito da Interação porcentagem de sólidos e tempo de adição do gás sobre a alvura do caulim do Rio Capim para 15 min de reação e 2 kg/t de adição de Al