

# CAPÍTULO 12

## Argila – Caulim

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Antonio Rodrigues de Campos<sup>2</sup>  
Eduardo Augusto de Carvalho<sup>3</sup>  
Luiz Carlos Bertolino<sup>4</sup>  
Rosa Bernstein Scorzelli<sup>5</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (Grim, 1958).

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (Industrial Minerals, 2001).

Os EUA são o maior produtor/vendedor mundial de caulim (19%), seguido pelo Brasil com produção (beneficiada) de 7% e Reino Unido com 6%. Em 2007, a produção mundial de caulim manteve-se, praticamente, a mesma de 2006, em torno de 37 milhões de toneladas (Virta, 2008).

Devido à elevada qualidade do caulim brasileiro, observou-se expressivo aumento da capacidade instalada no País, passando de 200 mil t/a em 1979, para aproximadamente 2,5 milhões t/a, em 2006 (Mártires e Silva, 2008). Segundo esses mesmos autores, a produção anual de caulim beneficiado entre 2004 e 2007 tem crescido a taxas abaixo de 2%, variando de 2,38 para 2,5 milhões de toneladas.

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Engº Metalurgista/UFOP, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Engº Metalurgista/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Engº da NUCLEP/MCT.

<sup>4</sup>Geólogo/UERJ, D.Sc. em Geologia/UFRJ, Professor da UERJ.

<sup>5</sup>Física/Docteur d'État ès Sciences, Université Paris VI, Pesquisadora Titular do CBPF/MCT.

A maior parte dessa produção está concentrada em três empresas: Imerys Rio Capim - IRCC, Caulim da Amazônia - CADAM e Pará Pigmentos - PPSA. O caulim brasileiro é consumido, principalmente, pela indústria de papel revestido, sendo cerca de 98% da produção destinada à exportação (Mártires e Silva 2008). Ainda segundo estes mesmos autores, a Bélgica, EUA, Japão, Holanda e Finlândia são os principais importadores de caulim. A Europa, devido ao grande número de fábricas de papel ali instaladas, permanece como a maior consumidora de caulim do Brasil, representando cerca de 45% da exportação.

A indústria de papel apresenta-se, hoje, como a maior consumidora de caulim. Na fabricação de papéis comuns e/ou papéis revestidos, principalmente aqueles do tipo lightweight coated (LWC), o caulim pode apresentar as funções de carga (filler) ou revestimento (coating). Durante um certo período, o caulim se apresentou como o mineral mais utilizado por essa indústria. Entretanto, a necessidade de redução dos custos de produção, aliada à possibilidade de produzir um papel de melhor qualidade, cuja cor não degradasse com o tempo, fez com que muitas indústrias de papel passassem a utilizar um processo de produção por rota alcalina ou básica, em vez da tradicional por rota ácida. Um papel produzido em meio ácido apresenta rápida deterioração após 50 anos, o que é evidenciado pelo amarelamento e fragilidade de documentos antigos, enquanto aquele produzido por meio alcalino pode resistir por mais de um século, sem sofrer qualquer alteração. A adoção da rota alcalina fez com que o carbonato de cálcio pudesse ser utilizado, tanto como carga quanto como cobertura, na fabricação do papel (Carvalho e Almeida, 1997).

As grandes empresas de caulim oferecem uma gama bastante diversificada de produtos para diferentes tipos de mercado (Roskill, 2004). Em contrapartida, as pequenas empresas são capazes de especializar-se em pequenos nichos de mercados, como cerâmicas, borracha e catalisadores que, por seu consumo relativamente baixo, não se mostram atraentes para as grandes.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

O caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica

de 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54% de  $\text{SiO}_2$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição.

Além da caulinita, podem ocorrer, no mesmo depósito, outros minerais como haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$ , haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$  ou metahaloisita, diquita e nacrita, que apresentam composição química muito similar, porém com diferenças estruturais importantes. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita, com sistemas diferentes de cristalização. A haloisita pode estar associada à caulinita, sendo possível a sua identificação apenas através do uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Normalmente, a caulinita apresenta partículas hexagonais, enquanto a haloisita aparece com hábito tubular (Souza Santos, 1975). A haloisita apresenta uma camada adicional de moléculas d'água, desidratando-se facilmente. Este mineral, ao ser aquecido a 100 °C, perde a camada adicional de molécula d'água e volta à forma normal caulinita/haloisita (Bristow, 1987a). Para certas aplicações cerâmicas, a presença da haloisita é benéfica; no entanto, em outras, como no revestimento de papel, é extremamente prejudicial à viscosidade do caulim.

A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade.

Caulins diferentes podem apresentar alvuras iguais, mas brancuras totalmente diferentes. Tanto a alvura quanto a brancura podem ser determinadas em espectrofotômetros, seja utilizando padrões do tipo TAPPI/GE ou ISO (Figura 1). O mercado norte-americano utiliza, como padrão, os valores de alvura determinados em °GE, enquanto o mercado europeu, o asiático e o australiano utilizam os valores determinados na escala ISO. Na indústria de papel, a faixa de alvura do caulim aceitável é entre 80 e 93%, ISO.

O diâmetro das partículas e a sua forma de distribuição são fatores importantes no controle das muitas propriedades físicas do caulim. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial é de 2  $\mu\text{m}$ . A determinação dessa propriedade é realizada em equipamento chamado SEDIGRAPH e na falta deste, a pipeta de Andreasen.

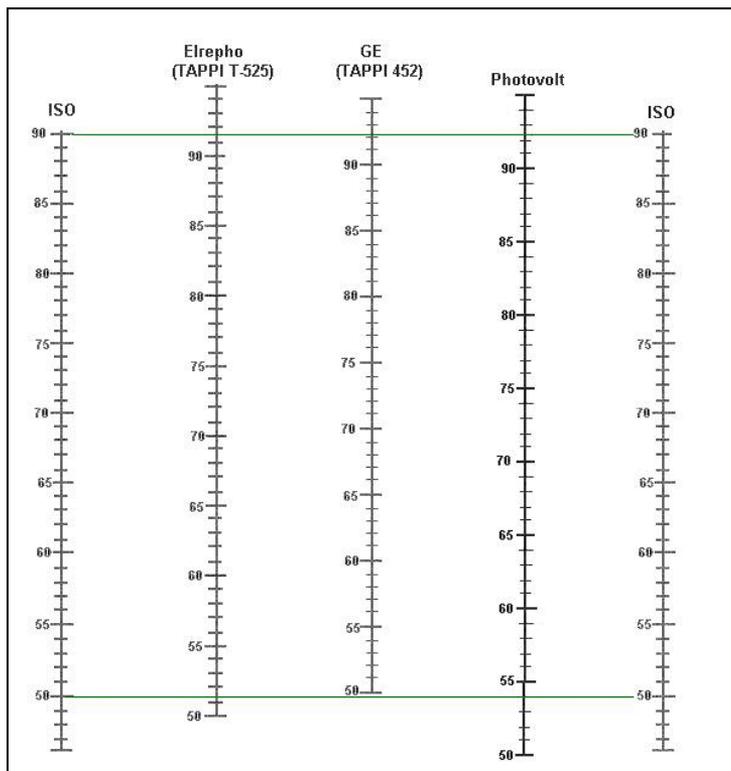


Figura 1 – Correlação entre as diferentes escalas de alvuras (ISO: International Standard Organisation; GE: General Eletric).

## Geologia

No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimento de papel (coating). Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná.

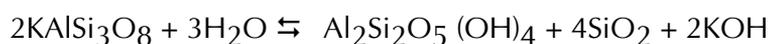
### (i) Caulim Primário

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*, devido principalmente, à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanações vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis. Segundo a sua origem, os

caulins primários são classificados por Bristow (1987b) em: intemperizados, hidrotermais e solfataras.

Os caulins do tipo intemperizado ocorrem em região de clima tropical (quente e úmido), onde as condições físico-químicas são propícias para a alteração dos feldspatos e de outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas. O processo de caulinização de uma rocha ocorre devido à hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis, conforme a reação a seguir.

Feldspato Potássico + Água  $\rightleftharpoons$  Caulinita + Sílica + Hidróxido de Potássio



Os depósitos localizados na Criméa (Ucrânia), na Galícia (Espanha) e nos municípios de Mogi das Cruzes (SP) e Equador (RN), no Brasil, são exemplos de depósito primário intemperizado.

Os caulins do tipo hidrotermal são formados pela alteração da rocha a partir da circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Neste caso é necessário que a rocha apresente porosidade e permeabilidade adequadas. Os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns na formação de depósitos hidrotermais de caulins primários. As principais ocorrências deste tipo de depósito estão localizadas em Saint Austell e Cornwall, na Inglaterra, Maungaparerua (Nova Zelândia), Suzhou e Shangai (China), entre outros (Murray e Keller, 1993).

Os caulins primários do tipo solfatara são formados pela alteração de rochas a partir da ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores d'água, ricos em enxofre. Este tipo de depósito ocorre nas imediações de Roma, Itália. Devido à presença do enxofre, normalmente na forma nativa, é comum a formação de caulinita em grande quantidade. Nas rochas vulcânicas, o quartzo ocorre em granulometria fina, comparável à da caulinita, sendo bastante difícil a sua remoção por uma simples classificação granulométrica, tornando o produto rico em quartzo e, portanto, abrasivo. O caulim "solfataras" pode ser usado na fabricação de cimento branco, onde a presença da sílica e de sulfato, mesmo em altos teores, não afeta as características do produto final.

## (ii) Caulim Secundário

Os caulins secundários são formados pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltáicos. As diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica (Souza Santos, 1975). Normalmente, os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas apresenta uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original (Bristow, 1987a). Uma das principais características dos caulins secundários é a granulometria mais fina dos argilominerais. Depósitos secundários são comuns na Geórgia (EUA); Rio Jari-AP e Rio Capim-PA (norte do Brasil); oeste da Alemanha; e Guadalajara (Espanha).

Bristow (1987a) classifica os caulins secundários em três tipos: sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas. O caulim sedimentar que tem como uma de suas características a elevada percentagem de caulinita (acima de 60%), normalmente, após o beneficiamento, resulta em um produto com especificações adequadas à indústria de papel. As areias caulínicas contêm menos de 20% de caulinita. A areia rejeitada no processo de beneficiamento é, em geral, destinada à construção civil.

As argilas plásticas (ball clays) são constituídas principalmente de caulinita, com a(s) presença(s) de ilita e material carbonoso. São usadas, principalmente, na indústria cerâmica. Costa e colaboradores (1997), ao estudarem argilas do Piauí e da Paraíba, chamaram a atenção para a falta de jazidas, no Brasil, de argilas plásticas com propriedades adequadas para a produção de cerâmica branca. As argilas de São Simão, no Estado de São Paulo e de Oeiras, no Estado do Piauí, atendem a esses requisitos. As argilas refratárias apresentam uma composição química similar às argilas plásticas, no entanto ocorrem associadas à gibbsita e à 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 óxido de cálcio. As argilas silicosas (flint clays) são constituídas 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. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### Lavra

Na maioria das minas de caulim do mundo, utiliza-se o método de extração do minério por lavra a céu aberto. Sabe-se que os custos de produção e as condições de mecânica de rocha desfavoráveis, na maioria das minas de caulim, tornam o método de lavra subterrânea proibitivo, por razões econômicas (Murray, 1986 e Prasad et al., 1991).

Nas minas de caulim de Devon e Cornwall, na Inglaterra, utiliza-se o método de lavra a céu aberto, com desmonte hidráulico, durante o qual já ocorre uma pré-concentração, minimizando assim o manuseio excessivo de material estéril. O caulim resultante do desmonte, na forma de suspensão, é coletado por gravidade em uma cava e desta bombeado para a usina de beneficiamento (Trawinski, 1980; Prasad et al., 1991). Segundo estes mesmos autores, os caulins da Geórgia, nos EUA, são desmontados com escavadeiras, desagregados em agitadores móveis (blungers) de grande capacidade e, a seguir, na forma de suspensão, bombeados para a unidade de pré-beneficiamento, na própria mina, onde o caulim é desareado em classificadores de arraste ou ciclones.

Na mina Morro do Felipe, no Estado do Amapá, pertencente à CADAM, o método de lavra é a céu aberto. Faz-se o desmonte e o transporte do caulim até a unidade de pré-beneficiamento, na própria mina, com o auxílio de trator de esteira e moto-scaper (Luz e Chaves, 2000). Somente é encaminhado à unidade de beneficiamento o caulim que apresentar um teor abaixo de 10% de areia (resíduos com tamanho superior a 44  $\mu\text{m}$ ) e alvura superior a 78°GE (Monte et al., 2001). Na Mineração Horii, em Mogi das Cruzes-SP, a lavra do caulim é feita por meio de desmonte hidráulico, sendo a polpa resultante bombeada (bomba de cascalho) para lavadores rotativos, tipo DEA, onde é feito o desareamento por sedimentação. O rejeito, representando cerca de 85% da alimentação, é constituído principalmente de quartzo e é utilizado como agregado na construção civil (Luz e Costa, 1994).

A maioria dos caulins extraídos dos pegmatitos da região do Seridó, nos Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, utiliza o método de lavra subterrânea, embora seja conduzido de forma rudimentar.

## Processamento

Normalmente, os caulins ocorrem associados a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado, sendo necessário submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, para adequá-lo ao uso industrial (Yoon e Shi, 1986; Prasad et al., 1991). Os processos de beneficiamento empregados dependem do uso a que se destina. Existem basicamente dois processos de beneficiamento do caulim, o via seca e o via úmida.

O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado (britador) abaixo de 2,54 cm (1"), sendo em seguida conduzido para secagem em secadores rotativos. Após seco, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado, por tamanho, através de um processo denominado flotação com ar (air flotation), onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente, havendo assim a separação de partículas por tamanho. No entanto, dificilmente se encontram caulins, no estado natural, com esses pré-requisitos, predominando, assim, o beneficiamento realizado a úmido.

O beneficiamento a úmido (Figura 2) envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alvejamento químico, filtragem e secagem (Luz et al., 1995b; Monte et al., 2001).

Na dispersão, o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis (blungers), através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliacrilatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). A concentração de sólidos a ser utilizada depende das operações subseqüentes, podendo variar de 20 a 50%. Convém lembrar que quanto mais baixa for a concentração, menor será a quantidade de dispersantes requerida; no entanto, maior será o tempo de secagem, reduzindo assim a produção. Em seguida, a polpa de caulim é conduzida para a etapa de desareamento, visando a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm (60 malhas). Para tal, são utilizados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio que, na

sua maior parte, apresentam granulometria superior a 0,25 mm e/ou densidade maior que a do caulim.

As indústrias consumidoras exigem que o caulim fornecido apresente poucas variações em sua distribuição granulométrica. Por isso, é comum realizar a etapa de separação por tamanho das partículas utilizando o princípio de sedimentação, seja ela utilizando a ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas).

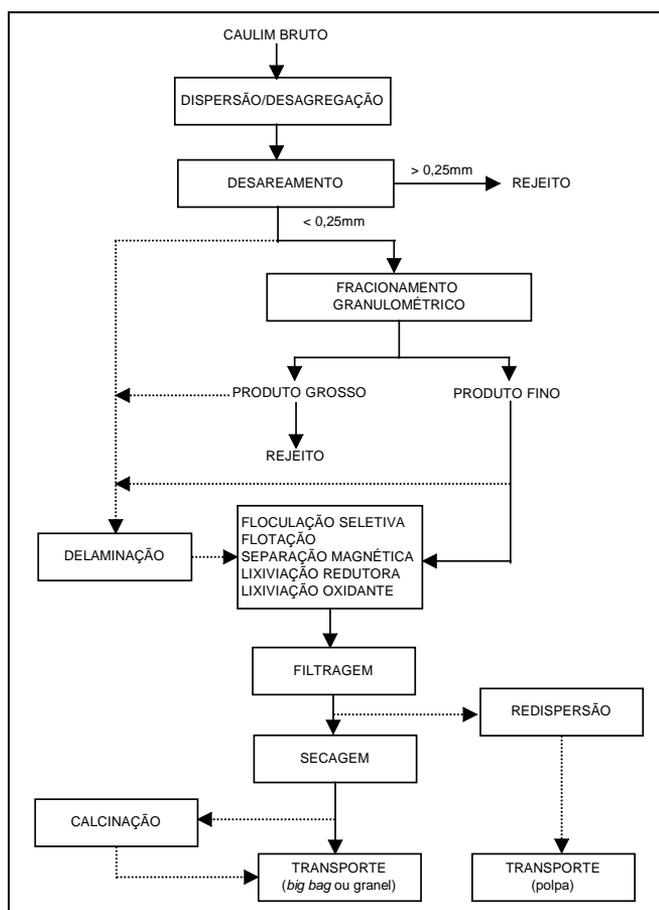


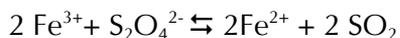
Figura 2 – Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.

O caulim, em muito de seus usos, apresenta como principal característica a sua elevada alvura. Para tal, faz-se necessária a remoção das impurezas prejudiciais à cor branca do caulim. A remoção de impurezas como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita é feita mediante a utilização de equipamentos de separação magnética, capazes de gerar campos magnéticos de até 50 kGauss.

Em muitos casos, após a separação magnética, o caulim ainda não apresenta alvura compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através de floculação seletiva (Luz e Middea, 2004a e 2004b) e/ou alvejamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) da fração não magnética.

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

Na lixiviação redutora são utilizados agentes redutores enérgicos, capazes de provocar a redução do ferro presente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos, para uma valência +2 (ferroso), onde o ferro é solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtração. Para que a reação seja mais eficiente, a polpa de caulim tem o seu pH diminuído para a faixa de 3,0 a 4,5, aumentando a faixa de estabilidade do ferro (II). O controle do pH é realizado pela adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e de sulfato de alumínio. Este, apesar de ser utilizado principalmente para flocular a polpa, também deverá ser considerado como controlador do pH, uma vez que provoca diminuição de seu valor. O ditionito de sódio é o agente redutor mais utilizado no beneficiamento de caulim (Carvalho, 1996). A reação entre o ditionito de sódio e o ferro trivalente pode ser expressa como:



Para remover as impurezas solubilizadas durante o alvejamento químico, a polpa é bombeada para filtros prensa ou filtros de tambor, onde é retirada grande parte da água presente no caulim e, por conseqüência, o ferro reduzido ou a matéria orgânica destruída. Vale lembrar que essa etapa deverá ser

realizada, mesmo que o caulim seja fornecido ao consumidor, na forma de polpa. Caso contrário, ao se elevar o pH do caulim, o ferro reduzido se oxida e volta a se precipitar na forma de hidróxido férrico, prejudicando a alvura do caulim.

Quando o caulim é fornecido para a indústria na forma de polpa, torna-se necessária a adição de biocidas, para retardar o crescimento de bactérias durante o transporte, o que pode vir a prejudicar a qualidade do produto (Finch, 2002).

Após a filtragem, a umidade do caulim é reduzida para valores entre 30 e 55%, dependendo do equipamento utilizado e também de como será realizado o processo de secagem. Se o processo de secagem for realizado em secadores rotativos ou de esteiras, é comum a utilização de filtros prensa, produzindo “tortas” de caulim com umidade entre 30 e 40%. Na CADAM, o caulim que passa pela linha de filtros-prensa é aquecido a 280°C, em secadores de esteira, gerando um produto com umidade final de 6% (Monte et al., 2001). Caso o processo de secagem seja feito em secadores do tipo spray dryer, a filtragem é conduzida em filtros do tipo tambor. A “torta” proveniente dos filtros de tambor, com cerca de 35% de umidade, é redispersa utilizando reagentes químicos necessários para a dispersão e ajuste de pH da polpa. Esta é encaminhada para o spray dryer, onde é atomizada em pequenas partículas dentro de uma câmara de secagem por onde passa um fluxo de ar quente, a 300°C, reduzindo a umidade do caulim para 3 a 6%.

### Processos Especiais

A delaminação consiste no deslocamento de partículas lamelares de caulinita, que se apresentam na forma de micro-sanduíches (booklets), por atrição entre estes e as esferas de um material mais duro. Para tal, utiliza-se um moinho onde é desenvolvida uma intensa agitação dos agregados de caulim (booklets) com esferas de quartzo ou zircônia com granulometria apropriada (1,19 a 0,59 mm) (Carvalho, 1996). A delaminação é capaz de transformar os agregados de caulim em várias placas de pequena espessura e de grande diâmetro, com um elevado fator de forma (aspect ratio), além de melhorar a capacidade de cobertura e de reforçador, sendo essas condições ideais para o revestimento de papéis de baixa gramatura, como os papéis LWC.

Através da delaminação é possível, também, melhorar a alvura do produto. Impurezas que antes se encontravam inclusas no interior das placas,

passam a ficar expostas aos agentes químicos utilizados para “branquear” o caulim. No entanto, o caulim delaminado não apresenta boas propriedades reológicas, sendo necessário a sua mistura com caulins mais finos (maior quantidade de partículas menores que 2  $\mu\text{m}$ ) e de melhores condições reológicas para que, quando utilizado na produção de papel, o revestimento seja de boa qualidade.

A flotação é aplicada ao caulim quando a quantidade de quartzo ou rutilo/anatásio se mostra elevada e em granulometria muito fina. O quartzo provoca um aumento da abrasividade do caulim, tendo como conseqüência a redução do tempo de vida útil do equipamento utilizado para revestir o papel. Prasad et al. (1991) estudaram a remoção do quartzo fino e livre, presente em um caulim americano, utilizando flotação catiônica direta, em meio com valor de pH 2,5.

A presença de dióxido de titânio (rutilo/anatásio) mostra-se extremamente prejudicial à alvura do produto, uma vez que, no caulim, os cátions de ferro são capazes de substituir o titânio na estrutura do óxido de titânio, tornando a sua cor amarronzada. O rutilo/anatásio se apresenta, no caulim, normalmente na forma de partículas menores do que 2  $\mu\text{m}$  e em pequenas quantidades, tornando difícil a remoção desse, por flotação direta. Dessa forma é comum a utilização de flotação carreadora com partículas mais grossas de calcita, como mineral auxiliar. No processo da English China Clay (ECC), o caulim é condicionado a 15-20% de sólidos, com ácido oléico e sais de cálcio, em condições alcalinas. A remoção do titânio é realizada em células de flotação sub-aeradas. Em uma das empresas da Engelhard, também se utiliza a flotação carreadora, onde se usa o ácido oléico como coletor, condicionado na presença de ativadores de cálcio, em meio ácido. A inovação desse processo se dá em função da flotação ocorrer na mesma concentração de sólidos da polpa de caulim disperso (25%), não sendo necessária a diluição da polpa. Outros fatores inovadores são o uso de agitadores de alta intensidade, capazes de elevar a temperatura da polpa a 90°C, facilitando, assim, a solubilidade do ácido oléico, e o uso de equipamentos do tipo coluna (flotação em coluna) para remover as impurezas. Após o condicionamento dos reagentes, é necessário utilizar um defloculante na polpa de caulim, antes que a mesma seja encaminhada para célula de flotação em coluna (Mathur, 2002).

A calcinação visa obter produtos com características especiais através de um tratamento térmico no caulim, a temperaturas que variam entre 650 e 1050°C. Podem ser obtidos dois tipos de produtos, dependendo da temperatura

de tratamento. Quando a calcinação se dá em temperaturas entre 650 e 700°C (caulim parcialmente calcinado), há a remoção quase que total de grupos de hidroxilas estruturais e água na forma de vapor, produzindo um caulim com uma melhor resistência e opacidade (Carvalho, 1996). Após a calcinação, a densidade específica do caulim reduz de 2,64 para 2,50, enquanto há aumento da porosidade, da alvura, da opacidade e da absorção de óleo (Ciullo, 2004). A alta viscosidade do produto gerado limita a sua utilização em 30% do total da tinta de revestimento de papel. A adição desse tipo de caulim aumenta a alvura e a opacidade do papel. Observa-se ainda uma melhor absorção da tinta e conseqüentemente uma melhor impressão final do papel.

O caulim de calcinação completa é obtido quando o tratamento térmico ocorre entre 1000 e 1050°C. Nessa temperatura, a caulinita é transformada em uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina. Essa transformação provoca aumentos no índice de refração (1,56 para 1,62), na opacidade, na dureza (Mohs 2 para Mohs 6 a 8) e principalmente na alvura do produto, podendo esta chegar a valores entre 93 e 96 °GE. No entanto, a abrasividade desse tipo de produto tende a crescer. Os caulins calcinados são utilizados como extensores para o dióxido de titânio, na tinta de revestimento do papel e como carga na formulação de tintas e plásticos (Carvalho, 1996).

Os caulins estruturados são obtidos através da reação do caulim com álcalis, como, por exemplo, silicatos alcalinos, em condições de temperatura e pressão elevadas. O produto resultante dessa reação é constituído, essencialmente, de placas de caulim com uma superfície de um produto amorfo. A reação e a subsequente aglomeração podem conduzir à formação de produtos com elevados, mas controlados, índices de porosidade, absorção de óleo, alvura e opacidade. Para melhorar as propriedades ópticas do caulim estrutural, partículas de óxidos, como sílica e dióxido de titânio, podem ser adicionadas eletrostaticamente à sua superfície (Ciullo, 2004).

#### 4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

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

- (i) único mineral industrial quimicamente inerte em um intervalo grande de pH;
- (ii) branco ou quase branco;

- (iii) capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações como carga;
- (iv) dispersão fácil;
- (v) compatibilidade com, praticamente, todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química;
- (vi) baixa condutividade térmica e elétrica;
- (vii) maciez e pouca abrasividade e
- (viii) competitividade em preços com os materiais alternativos.

Em decorrência dessas características, o caulim é uma importante matéria-prima para as seguintes indústrias: i) papel, ii) cerâmica branca, iii) fibra de vidro, iv) plástico; v) tintas, vi) borracha, vii) catalisadores para craqueamento de petróleo, viii) concreto de alto desempenho e ix) refratários. Outras aplicações podem ainda ser citadas: cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos etc.

As duas principais aplicações do caulim são na indústria de papel (carga e cobertura) e na produção de cerâmicas de alta qualidade (IMA, 2004). A Tabela 1 apresenta o tipo de caulim ideal, quando se deseja uma determinada propriedade.

Tabela 1 – Uso típico dos caulins por propriedade de interesse.

Propriedades	Standard Grosso	Standard Fino	Delaminado	Calcinado	Estrutural
Controle de achatamento/Lustro	X				X
Controle de brilho				X	
Brilho		X			
Extensor de TiO <sub>2</sub>		X		X	
Alvura				X	X
Opacidade			X	X	X
Resistência da tinta			X	X	X
Retenção da tinta			X		
Lavabilidade	X	X	X		
Resistência à abrasão				X	X
Resistência a manchas			X		
Resistência à intempérie	X	X	X	X	
Fixador de filme			X		

Fonte: Ciullo, 2004. (Obs: estes tipos de caulim estão definidos na Tabela 3).

## Papel

Propriedades como cor branca, opacidade, área superficial grande e baixa abrasividade fazem com que o caulim seja uma das matérias primas mais consumida pela indústria de papel. Segundo Haarla (2002), as propriedades mais importantes para uso de um pigmento pela indústria de papel são: propriedades físicas (cobertura, absorção de tinta etc.), tamanho de partículas, distribuição granulométrica das partículas, fator forma, umidade, dureza, abrasividade, teor de impurezas, percentual de resíduos maiores que 44 µm, propriedades ópticas (alvura, opacidade, amarelidez).

Na produção do papel, o caulim pode ser utilizado tanto como carga, na produção de papéis comuns, quanto nas tintas utilizadas para revestir os papéis (coating), como ilustrado na Figura 3.

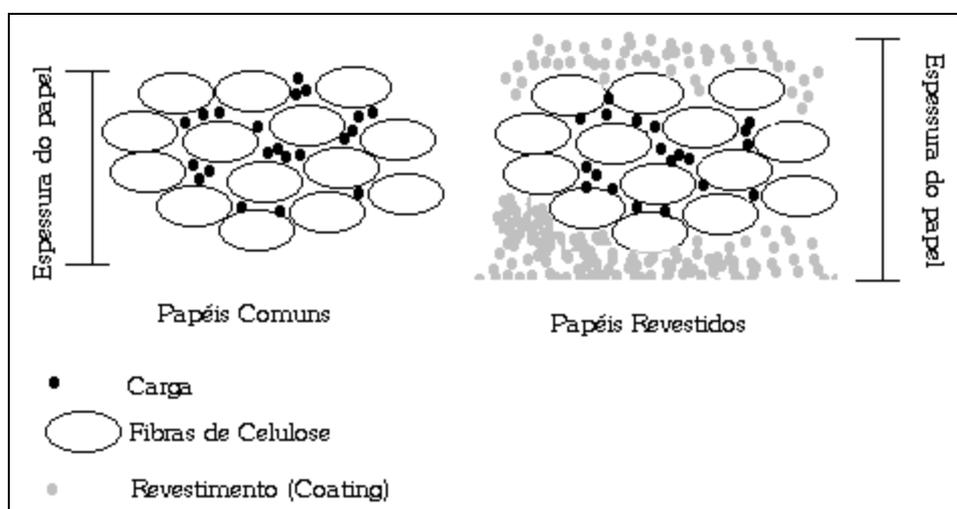


Figura 3 – Principais usos do caulim em papel (adaptado de Ionides, 2000).

Como carga, o caulim é utilizado para a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão do papel, bem como impermeabilidade e receptividade à tinta (Loughbrough, 1993a). A Tabela 2 apresenta a quantidade de carga utilizada por diferentes tipos de papéis (Hanson, 1996). A quantidade de carga a ser adicionada à massa fibrosa é limitada. A partir de um certo nível, a resistência do papel diminui, devido à interferência dos minerais com as

ligações das fibras. Tal fato também pode existir quando ocorre a presença de partículas com tamanhos excessivamente pequenos (Kendal, 1995).

Quando se torna necessário produzir um papel com uma superfície menos absorvente e rugosa, e também mais branca, brilhante, opaca e com maior receptividade à tinta, aplica-se uma tinta constituída de caulim, água e ligantes. O tamanho e a forma das partículas individuais da caulinita são capazes de conferir brilho e melhor qualidade de impressão, para diversos tipos de papel, como por exemplo aqueles utilizados em revistas, pôsteres, caixas para embalagem de equipamentos. O caulim utilizado para esse fim (cobertura ou revestimento de papéis) apresenta características distintas daquele utilizado como carga. Um parâmetro muito importante, para esse fim, é a viscosidade (medida a 70% de sólidos). Devido às máquinas de revestimento de papel operarem em velocidades de rotação superiores a 1000 m/min, é fundamental que a tinta flua com facilidade pelo papel, evitando rasgos e revestimentos com alturas desiguais e, por causa disso, a viscosidade da polpa do caulim deve ser baixa (inferior a 1000 mPa.s, a 70% de sólidos).

Tabela 2 – Quantidade de carga utilizada em diferentes tipos de papel.

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

Fonte: Hanson (1996).

Os caulins utilizados pela indústria de papel, na tinta de revestimento, são classificados como Premium, Standard, Especiais (calcinados, delaminados, alto brilho), conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades de diferentes tipos de caulim usados em tinta de revestimento na indústria de papel.

Propriedades	Tipos de caulim			
	Standard/ Premium	Delaminado	Calcinado	Air floated
Índice de refração	1,56	1,56	1,62	1,56
Densidade	2,58	2,58	2,50-2,63	2,58
Dureza Mohs	2	2	3-7	2
Alvura (°GE)	80-92	86-92	84-97	65-75
Tamanho médio (µm)	0,2-4,8	0,4-1,0	0,8-2,9	0,3-1,8
Absorção de óleo (g/100g)	30-45	40-45	50-95	30-40
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	6-20	6-20	8-16	15-24

Fonte: Ciullo (2004).

A busca da indústria de papel por tintas de revestimento capazes de melhor cobrir as fibras de celulose, com espessuras cada vez mais finas, fez com que as empresas de caulim passassem a produzir pigmentos otimizados para determinado produtor, desenvolvendo uma nova categoria, denominada internacionalmente de “engineered”.

Devido a essa busca por novos produtos, a indústria de papel já pensa em alterar a sua tradicional classificação de papéis (Tipos #1, #2, #3, #4, #5 e LWC). Os três maiores produtores mundiais de caulim oferecem, no mínimo, 20 variedades diferentes de caulim, com uso e propriedades específicas.

#### Cerâmica branca

Além de conferir uma certa cor branca à massa cerâmica, o caulim é um suporte fundamental de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a 1000 °C, o caulim se converte para mulita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), formando uma fase vítrea que, devido à sua estrutura, atua como esqueleto para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação pirolástica durante o processo de queima. Segundo Tanno e Motta (2000), o caulim é utilizado na produção de

louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimento (pisos e azulejos) e porcelana elétrica.

Quando se necessita de uma peça branca, isenta de porosidade, muitos fabricantes de porcelana utilizam somente o caulim, como a parte de argila necessária para a composição da peça. No entanto, o caulim apresenta uma pequena plasticidade (propriedade fundamental na moldagem e acabamento das peças) quando comparada com outras argilas. Portanto, quando se trabalha com a produção de peças onde é necessário um certo índice de plasticidade da argila, para auxiliar na moldagem, torna-se indispensável a adição de outras argilas plásticas (ball clays), do tipo São Simão. Devido à ocorrência, relativamente rara, de ball clays verdadeiras, outros tipos de argilas plásticas caulínicas, de cor não muito branca após a queima, vêm sendo utilizadas na fabricação de muitos produtos de cerâmica branca, em vários países.

Como as partículas de caulinita são maiores do que as das argilas plásticas, com as quais são misturadas, elas aceleram o processo de moldagem da massa cerâmica, uma vez que são mais permeáveis à passagem de água.

A alta refratariedade do caulim permite o seu uso em grande parte de peças refratárias. O revestimento de fornos, por exemplo, é feito, normalmente, com uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica.

Na produção de louças de mesa, é necessário que o caulim apresente baixo teor de ferro e titânio, de forma a conferir cor branca à peça, após a queima. O uso de caulim nessas peças aumenta a resistência, além de melhorar a plasticidade, na etapa de moldagem.

Na fabricação de louças sanitárias, o uso do caulim melhora as propriedades reológicas da massa cerâmica, permitindo a extrusão da peça, facilitando a sua secagem. As peças extrudadas são relativamente pesadas. Em virtude desse peso, o caulim é utilizado na formulação da massa cerâmica, de modo a manter a forma das peças extrudadas, antes da secagem nos fornos.

Os caulins utilizados para a produção de azulejos devem apresentar granulometria entre 20 e 40% menores que 2  $\mu\text{m}$ . Caulins mais finos prejudicam a resistência mecânica do produto final. A Tabela 4 apresenta as propriedades de um caulim para ser utilizado na fabricação de azulejos.

Tabela 4 – Propriedades dos caulins utilizados na fabricação de azulejos.

Propriedades	Valor
Água de amassamento (%)	45-55
Retração linear a 110°C (%)	3-6
Retração total a 110°C e 1260 °C (%)	8-15
Absorção de água a 1260°C (%)	20-30
Índice I (*)	300-600
Granulometria (% < 2µm)	20-40

Fonte: Souza e Santos (1992).

(\*) Índice I = [(% retração de secagem, a 110°C) . (% água de amassamento)] + 400 (retração total a 1260 °C / absorção de água a 1260°C)

Na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados, a adição de caulim deve-se, principalmente, à sua capacidade de manter a estabilidade da suspensão aquosa das partículas (barbotina) de frita, aplicada sobre o biscoito cerâmico, a fim de obter uma camada consolidada de esmalte que forma o vidro durante a queima (Belda et al., 1998). Devido ao tamanho das partículas, o caulim aumenta a coesão entre as partículas de frita na camada de esmalte e também a adesão dessa com a camada intermediária de engobe, que é de fundamental importância quando são realizadas aplicações serigráficas sobre a camada de esmalte. No entanto, o uso do caulim provoca uma ligeira redução no grau de brancura do vidro.

Quanto maior for o percentual de caulim no esmalte, menor será a sedimentação, devido ao formato lamelar, favorecendo a sua suspensão por mais tempo. Sendo o caulim um elemento endurecedor, pois possui um ponto de fusão alto, quanto maior for a quantidade adicionada no esmalte, maior será a temperatura necessária para que este reaja totalmente com os outros componentes e proporcione um bom brilho. Não é viável aumentar a quantidade de caulim (acima de 9%), pois uma maior temperatura de queima irá aumentar o custo. No entanto, se o percentual de caulim for inferior a 5%, haverá dificuldade de aplicação do esmalte, já que sua sedimentação será muito rápida. Por isso, o percentual de caulim mais apropriado no esmalte, segundo estudos em laboratório, é de 7%, não havendo assim dificuldade na aplicação e proporcionando um bom brilho a uma temperatura de queima relativamente baixa (970°C).

O grês porcelanato é uma massa homogênea e compacta, que tem origem na mistura do quartzo, do caulim, da argila e do feldspato, cuja massa atomizada, prensada, seca e cozida a altíssima temperatura (1.250°C), dá vida a um material de excepcionais características técnicas (Eliane, 2004). Na fabricação de pisos e revestimentos, para efeitos de decoração, é desejável que a massa seja a mais branca possível, evitando a interferência de cor da massa com os pigmentos, alcançando o efeito estético desejado e mantendo as características técnicas. Nesse tipo de produto, o caulim confere plasticidade, sendo fundamental, do ponto de vista de composição, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto (Rodriguez et al., 2004). Quanto maior for a refratariedade e menor for a retração linear, melhor será o caulim para a utilização no grês porcelanato. A Tabela 5 apresenta as propriedades cerâmicas de dois caulins utilizados na produção de grês porcelanato.

### (iii) Fibra de Vidro

O consumo de caulim, na produção de fibra de vidro, vem apresentando forte crescimento nos últimos 15 anos, em virtude, principalmente, das restrições ao uso de asbestos (Murray, 2000). O caulim tem a função de fornecer sílica e alumina necessárias na formulação de fibra de vidro. O seu uso depende, principalmente, de sua composição química, sendo necessário apresentar baixos teores de ferro e de titânio. O caulim é utilizado em fibras de vidro que necessitam de uma certa rigidez. Na fabricação da fibra de vidro, 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. Na temperatura de 927°C, a desidroxilação completa-se, e a fibra de vidro funde e reage com o caulim para formar um vidro de maior ponto de fusão. A liberação seqüencial da água, bem como a fusão fibra de vidro/caulim, faz com que o produto mantenha a sua forma, fazendo dessa combinação um dos materiais básicos resistentes ao fogo (Prasad et al., 1991).

Tabela 5 – Propriedades cerâmicas dos caulins dos depósitos Balsa Nova e Paraná (PR) utilizados na produção de grês porcelanato.

Propriedades	Caulim Balsa Nova	Caulim Paraná
Massa Específica Real (g/cm <sup>3</sup> )	2,64	2,66
Módulo de Ruptura à Flexão a 110°C (MPa)	0,87	0,66
Módulo de Ruptura à Flexão a 1150°C (MPa)	19,59	10,00
Módulo de Ruptura à Flexão a 1200°C (MPa)	28,85	13,21
Módulo de Ruptura à Flexão a 1250°C (MPa)	25,62	15,58
Absorção de Água a 1150°C (%)	17,15	16,40
Absorção de Água a 1200°C (%)	14,09	14,39
Absorção de Água a 1250°C (%)	12,74	12,96
Retração Linear a 110°C (%)	0,06	0,05
Retração Linear a 1150°C (%)	3,00	1,59
Retração Linear a 1200°C (%)	4,39	2,54
Retração Linear a 1250°C (%)	4,68	3,90
Porosidade Aparente a 1150°C (%)	31,21	29,47
Porosidade Aparente a 1200°C (%)	26,17	26,26
Porosidade Aparente a 1250°C (%)	24,07	24,40
Granulometria (% < 2 µm)	12,00	14,00

Fonte: Rodriguez et al. (2004).

As fibras de vidro se dividem em: fibra de vidro para isolamento (lã de vidro); fibra de vidro óptico e fibra de vidro para reforço. Esta é também conhecida como fibra de vidro para têxtil, fibra de vidro de filamento contínuo ou fibra de vidro para isolamento elétrico. Segundo Russel (1991), o caulim é usado somente na manufatura de fibra de vidro de filamento contínuo, onde participa numa composição entre 26 e 28% da carga.

### Plástico

Existem mais de 500 tipos de plástico para as mais 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) alcançam 90% do consumo das cargas

minerais. O caulim é usado, principalmente, em nylon, poliolefinas, poliuretano, PVC, polietileno insaturado e poliéster termoplástico (Odriscoll,1993).

A função do caulim na manufatura do plástico é prover um acabamento liso, ocultar as fibras, reduzir a contração e a fratura durante a composição e moldagem do polímero, proteger contra a corrosão química, fornecer estabilidade dimensional e o fissuramento durante a cura. O caulim também é usado como modificador reológico e como carga funcional, sendo capaz de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do polímero. O caulim é normalmente incorporado na forma hidratada ou calcinado, e a principal aplicação ocorre no uso como carga no recobrimento de cabos de PVC (Loughbrough, 1993a), de modo a melhorar as propriedades elétricas.

O uso do caulim calcinado na fabricação de filmes (cobertura) para estufas (plasticultura) pode reduzir e até mesmo bloquear a absorção dos raios infravermelhos durante o dia e também reduzir a perda de calor durante a noite (Reto, 2003). Após um tratamento químico, por exemplo, com estearato de cálcio, os caulins calcinados se apresentam como um dos principais aditivos (melhoria da integração das fibras, aumentando assim a resistência) na produção de peças de automóveis, barcos, brinquedos infantis, tanques resistentes à corrosão e outros, que utilizam termoplásticos (Omya, 2004).

Os caulins convencionais são utilizados na produção de resinas de poliéster insaturadas, de forma a reduzir a contração e melhorar a qualidade da superfície. Ocasionalmente, os caulins mais finos são misturados ao GCC (carbonato de cálcio natural moído) para ajustar as propriedades reológicas do PVC e de alguns selantes (Omya, 2004).

### Tintas

Caulins do tipo Standard e Premium são utilizados em tintas visando melhoria das seguintes propriedades: estabilidade da suspensão, viscosidade da tinta, nivelamento ou acabamento, maciez e resistência da tinta após secagem, além da resistência às intempéries. Para tintas de uso exterior, onde se necessita de uma maior proteção e maior durabilidade, é recomendado o uso de caulins delaminados.

Devido à maior dureza, os caulins calcinados, que proporcionam melhor opacidade e uma maior integridade de película, são indicados para tintas que necessitam de maior resistência à lavabilidade (Ciullo, 2004), como por exemplo, tintas à base de água e tintas para estradas (Loughbrough, 1993b).

Devido aos sítios ativos existentes em sua estrutura, os caulins calcinados são capazes de fornecer às tintas de alto PVC<sup>1</sup> (pigment volume concentration) melhor interface superfície/ar e alta opacidade a seco. Para tintas com PVC abaixo do crítico, como as tintas de semi e alto brilho, caulins Standard ou Premium finos, com tamanho médio similar ao TiO<sub>2</sub> (0,2-0,4 µm), são capazes de gerar uma dispersão ótima das partículas de TiO<sub>2</sub>, prevenindo uma aglomeração futura, além de melhorar a exposição máxima à luz (Ashek, 2003). O uso de caulins ultrafinos com tamanho médio de 0,2 µm permite a substituição de 8 a 12% de TiO<sub>2</sub> em tintas de alto brilho. A estrutura lamelar, com microporos, desse tipo de caulim, melhora a estabilidade da dispersão do TiO<sub>2</sub>, aumentando a capacidade de espalhamento da luz visível (o que não acontece com argilas calcinadas tradicionais), otimizando, assim, a opacidade do papel. Embora esses caulins calcinados apresentem alta absorção de óleo, característica indesejada, porque o pigmento acaba retirando o aglomerante do sistema, eles são mais eficientes, já que a absorção de óleo é, a grosso modo, inversamente proporcional ao PVC crítico. Ou seja, os pigmentos estruturados podem ser incorporados em quantidades menores que os caulins comuns, mantendo-se o nível de propriedades desejadas. Segundo Skelhorn (2003), esses valores de PVC críticos situam-se próximos a 23%, no caso dos pigmentos estruturados, e entre 40 e 45%, no caso dos caulins calcinados tradicionais. A Tabela 6 apresenta os usos possíveis de caulim em diferentes tipos de tintas.

## Borracha

O caulim é a principal carga não negra utilizada na fabricação da borracha, representando uma participação de mais de 50%. Destas, cerca de 80% são do tipo Air-float, sendo também utilizados caulins calcinados, delaminados e os do tipo Standard/Premium. Quando adicionado à borracha, o caulim é capaz de provocar um aumento da resistência mecânica, da resistência à abrasão e da rigidez. As principais características do caulim utilizado na borracha são referentes ao tamanho e à forma das partículas; à área superficial da partícula e à atividade da superfície da partícula (compatibilidade e adesão

---

<sup>1</sup> PVC – Índice que mede a concentração volumétrica de pigmentos na tinta. Quanto menor for o índice, mais baixo será o volume de pigmentos e maior o brilho da tinta.

com a matriz). O tamanho médio das partículas de caulim não deve exceder a distância interna das camadas poliméricas, pois podem diminuir a resistência da borracha à flexão ou alongamento. Dessa forma, o tamanho médio do caulim deve, no mínimo, apresentar-se entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , quando pode ser usado como diluente. Se o tamanho médio estiver entre 0,1 e 1,0  $\mu\text{m}$ , o caulim já passa a apresentar propriedades de reforço mecânico. No entanto, os ideais são aqueles com tamanho médio entre 0,01 e 0,1  $\mu\text{m}$ . Em relação à forma da partícula, quanto mais lamelar (maior razão de aspecto), maior será a contribuição para resistência da borracha.

Tabela 6 – Uso do caulim em diferentes tipos de tintas.

Tipo do Caulim	Tipo da Tinta
Standard/Premium	Tintas Látex interior e alquídica Tintas de látex exterior e alquídica Tintas eletroforéticas (E-coat) Primer para madeiras
Delaminado	Primer anti-manchas Tintas interiores de parede Tintas exteriores para casa Esmaltes
Calcinado	Primer e tintas látex para interior Tintas alquídicas para interior Tintas acrílicas para exterior
Estrutural	Tintas interiores
Tratado superficialmente	Tintas marinhas Esmalte sintético de secagem em estufa Esmalte poliuretano (2 componentes)

Quanto maior for a área superficial da partícula de caulim (valores típicos entre 20 e 25  $\text{m}^2/\text{g}$ ), melhor será o alinhamento com a cadeia de borracha durante a mistura e processamento. O tratamento superficial de partículas de caulinita, com agentes silano, principalmente aquelas de caulim calcinado, aumenta a resistência térmica das borrachas, permitindo atingir o universo dos elastômeros termoplásticos e também das borrachas isolantes utilizadas em linhas de alta tensão (R.T. Vanderbilt Company, 2004). O caulim é normalmente usado em borrachas claras, utilizadas na confecção de brinquedos e carpetes (Prasad et al., 1991).

## Catalisadores para Craqueamento de Petróleo

O caulim é usado como suporte de catalisadores para craqueamento de petróleo. Normalmente, o caulim apresenta uma atividade catalítica muito pobre. Sua função no catalisador FCC, no entanto, é conferir propriedades físicas (resistência ao atrito, densidade) ao produto, principalmente devido à transformação da caulinita para metacaulinita, durante o processo (Scherzer, 1990). O caulim normalmente utilizado no catalisador de craqueamento deve apresentar alto teor de caulinita e um tamanho médio de partículas bastante pequeno, com elevado percentual (mais que 92%) de partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Quanto mais fino for o caulim, maior será a resistência ao atrito do catalisador. Deve apresentar também um baixo teor de impurezas, como, por exemplo, o ferro, já que este afeta negativamente as propriedades catalíticas, e o quartzo, que pode provocar problemas para o meio ambiente (silicose). A morfologia do caulim é outro fator importante, já que o empilhamento das placas de caulinita é extremamente indesejável. As partículas finas (menores que 2  $\mu\text{m}$ ) combinadas com uma baixa viscosidade melhoram a resistência ao atrito do catalisador (Almeida, 2004).

## Concreto de Alto Desempenho

O concreto de alto desempenho (CAD) surgiu no início da década de 60 e, devido às suas características de alta resistência e durabilidade, está gradualmente substituindo o concreto de resistência normal, principalmente, em estruturas expostas a ambientes agressivos.

Um dos fatores que contribui para a alta resistência e a durabilidade do CAD são o uso de aditivos minerais como materiais cimentícios suplementares, como por exemplo, a metacaulinita. As partículas ultrafinas de metacaulinita atuam de forma a preencher os espaços vazios existentes entre as de maior tamanho, gerando um aumento na densidade de empacotamento do concreto, reduzindo a quantidade de água necessária para o processamento e proporcionando uma melhor fluidez do concreto. A metacaulinita é obtida a partir da calcinação do caulim entre 560 e 980°C, ocorrendo a perda dos grupos-OH de sua estrutura cristalina, formando um produto amorfo. A partir de 980°C, já ocorre o início de formação de mulita, fracamente cristalizada.

Da mesma forma que a sílica ativa, em sistemas à base de cimento Portland, a metacaulinita acelera o processo de hidratação do cimento Portland, já que é constituída por partículas extremamente finas que atuam como pontos

de nucleação para formação do hidróxido de cálcio, como também reagem rapidamente com este produto de hidratação. Na metacaulinita, independente do teor de incorporação, a reação pozolânica alcança o seu máximo no período máximo entre 7 e 14 dias, enquanto que na sílica ativa, dependendo do percentual, os efeitos da sua reação pozolânica podem ser significativos por períodos posteriores (Barata e Dal Molin, 2002).

A Tabela 7 apresenta uma comparação entre algumas propriedades de uma metacaulinita brasileira, uma americana e uma microssílica existente no Brasil, com propriedades pozolânicas de alta reatividade destinada à produção de CAD, e os requisitos necessários estabelecidos pela norma americana ASTM 618. Na avaliação das propriedades pozolânicas, a norma brasileira NBR 12653 estabelece que o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) deve ser superior a 75%.

Tabela 7 – Comparação de uma metacaulinita brasileira com uma americana, já em comercialização, e também com uma microssílica ativa, em comercialização no Brasil, e os requisitos da norma ASTM 618.

Propriedades	Brasileira	Americana	Microssílica	ASTM 618
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	> 93%	> 95%	> 96%	> 70%
$\text{SiO}_2$	50,4%	52,0%	96,0%	-
Tamanho médio	1,6 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$	0,16 $\mu\text{m}$	-
Partículas > 45 $\mu\text{m}$	0,5%	-	-	< 34%
Área Superficial Específica	14,2 $\text{m}^2/\text{kg}$	16,5 $\text{m}^2/\text{kg}$	16,2 $\text{m}^2/\text{kg}$	-
Densidade aparente	2,57 $\text{kg}/\text{dm}^3$	-	2,22 $\text{kg}/\text{dm}^3$	-

### Refratários Sílico-Aluminosos

Material refratário ou produto refratário são todos aqueles materiais naturais ou manufaturados, em geral não metálicos, que podem suportar, sem se deformar ou fundir, a temperaturas elevadas em condições específicas de emprego (Abraco, 2004).

Os refratários sílico-aluminosos são fabricados a partir de argilas refratárias, constituídas essencialmente de caulinita, com cone pirométrico equivalente (ECP) entre 15 (1435°C) e 33 (1740°C), apresentando (após a calcinação) entre 10 e 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O caulim utilizado pode ser do tipo residual ou sedimentar, devendo também apresentar baixos teores de impurezas

(Fe, álcalis, Ca, Mg e outros fundentes da sílica) e resistência mecânica compatível com o uso, durante a moldagem e após a queima (Moreira, 1994).

Os refratários sílico-aluminosos são utilizados no revestimento de fornos, caldeiras, dutos e chaminés, dada a excelente compatibilidade das características mecânicas, químicas e térmicas destes materiais com as solicitações de serviço normalmente encontradas nesses equipamentos.

## 5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os principais minerais alternativos ao caulim são carbonato de cálcio, talco e gesso. A seguir, é apresentada a utilização destes concorrentes do caulim, em função de suas aplicações.

Carbonato de Cálcio - Na década de 1980, o caulim era responsável por 87% do mercado mundial dos pigmentos utilizados na fabricação de papel, com um consumo anual de 9 milhões t. O carbonato de cálcio moído (GCC) e o carbonato de cálcio precipitado (PCC) eram responsáveis por apenas 13%, com um consumo de 1,4 milhões t. Vinte anos depois, ou seja, no ano de 2000, o carbonato de cálcio (GCC + PCC) cresceu sua participação de mercado para cerca de 52%, com um consumo de 14 milhões t, enquanto o caulim teve sua participação reduzida para 44%, com um consumo aproximado de 12 milhões t (Haarla, 2002).

Segundo Wilson (2004), o GCC pode ser utilizado na fabricação de adesivos, alimentos, tintas, papel (carga e revestimento), remédios, plásticos, poliolefina e borracha. Na fabricação de papel, o GCC (com alvura superior a 94% ISO e granulometria de 90% < 2µm) é capaz de fornecer elevada alvura, capacidade de cobertura e boa fluidez para tintas utilizadas no pré-revestimento, além de um brilho aceitável em revestimentos de alta qualidade. Quando utilizado como carga, o GCC (com alvura entre 90 e 95% ISO e granulometria entre 5 e 75% < 2 µm) proporciona uma elevada alvura, além de melhorar a resistência da folha e facilitar a drenagem e secagem do papel.

Talco - A maior parte da produção de talco é empregada nas indústrias de cerâmica, inseticidas, tintas, borrachas, papel, têxtil, cosméticos, isolantes térmicos, moldes de fundições, polidores de cereais, polidores de calçados, etc. Muitas dessas indústrias requerem um produto finamente moído que, às vezes, podem incluir o refugo do corte dos blocos de talco ou de blocos de esteatito. De modo geral, é muito importante a granulometria, o grau de pureza e a cor do

produto. As especificações das propriedades físico-químicas necessárias variam com a destinação industrial do talco (Mineropar, 2004).

Na indústria de cerâmica branca, a quantidade de talco utilizada em revestimentos, azulejos, cerâmica artesanal pode variar de 7 a 15%. O talco lamelar de alta qualidade é usado como carga e como pigmento. O fibroso ou asbestino é empregado como agente de suspensão em diversos tipos de tinta, entre os quais tinta à prova de fogo. Na fabricação de tintas, o talco é utilizado naquelas para usos externos em superfícies expostas à abrasão e em tintas de baixa visibilidade. A indústria de papel consome grande quantidade de talco, utilizado como carga (filler) quando incorporada à massa e como pigmento alvejante. Serpentina e talco (silicatos hidratados de Mg), pirofilita (silicato hidratado de Al), wolastonita (silicato de Ca), cordierita (silicato de Mg e Al) e olivina (silicato de Mg e Fe) são usados subordinadamente nos refratários básicos, algumas vezes como fornecedores de  $\text{SiO}_2$  para a matriz cimentadora ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ ) do  $\text{MgO}$ , outra para estabilizar o  $\text{CaO}$  (que é reativo, mesmo após tratamento a altas temperaturas) ou para outros usos especiais (Mineropar, 2004).

Gesso - É obtido a partir da calcinação da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), convertendo-a para sulfato hemidratado de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). A indústria de construção civil é a maior consumidora de gesso, sendo utilizado no revestimento de paredes, placas, blocos, painéis etc., onde pode substituir materiais como cal, cimento, aço, alvenaria e madeira. É também muito utilizado na confecção de moldes para a indústria cerâmica, metalúrgica e de plásticos; em moldes artísticos, ortopédicos e dentários; como agente desidratante; como aglomerante do giz e na briquetagem do carvão. Devido a sua resistência ao fogo é empregado na confecção de portas “corta fogo” na vedação de lâmpadas, engrenagens e áreas na mineração de carvão onde há perigo de explosão de gases. Isolantes para cobertura de tubulações e caldeiras são confeccionados com uma mistura de gesso e amianto, enquanto isolantes acústicos são produzidos com a adição de material poroso ao gesso.

A gipsita também é matéria prima para a composição do cimento portland, na proporção de 2 a 5%, como agente retardador de pegas. A gipsita é usada como fundente, fertilizante, como corretivo de solos alcalinos e também nos deficientes em enxofre e como carga na fabricação de papel e tecidos. Cerca de 75% da produção mundial é calcinada, a uma temperatura entre 120 e 165 °C, para produção de gesso hemidratado, que forma com água uma mistura de extrema plasticidade, usada em moldagem, fundição, cerâmica e pasta de

dentes, além de servir de material de construção como estuque, cimento de Keene, telhas e blocos decorativos.

## 6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Sendo o íon ferro o principal contaminante do caulim, a presença desse elemento acarreta diminuição do seu índice de alvura. O ferro no caulim pode ser encontrado sob duas formas distintas: como impureza substitucional, na estrutura da caulinita, ou externamente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos. Nos minerais do grupo da caulinita, o  $\text{Fe}^{3+}$  comumente substitui o  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos. Essa impureza estrutural não é removível, nos procedimentos de alvejamento, usados no processamento do caulim. Por outro lado, os óxidos de Fe que ocorrem na forma de grãos individuais ou capeando os aluminossilicatos, podem ser removidos por ataque com agente redutor (ditionito de sódio) e separação magnética em alto campo (Murad e Wagner; Scorzelli et al, 2008).

A determinação precisa dos sítios de ocupação do ferro através de técnicas físicas espectroscópicas, tais como ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia Mössbauer, pode indicar o método a ser usado na etapa de alvejamento e condicionar a otimização, com base econômica, da planta industrial.

### Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica utilizada para estudar sistemas paramagnéticos, como átomos e moléculas com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas incompletas, defeitos em sólidos, radicais livres e elétrons de condução em metais e semicondutores (Muller e Calas, 1989). Através dela, pode-se determinar estruturas locais em sólidos, caracterizar o ambiente químico de moléculas e íons paramagnéticos e obter informações sobre estados de valência, ligação química de moléculas e metais em estruturas cristalinas. A técnica é bastante sensível, podendo detectar até  $10^{11}$  -  $10^{12}$  centros paramagnéticos, ou sejam, concentrações abaixo de 1 ppb (Hall, 1980; Meads e Malden, 1975).

O fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica baseia-se na indução de transições entre subníveis de spin eletrônico por microondas de frequência  $\nu$ , quando o material estudado é submetido a um campo magnético externo. Estas transições entre estados de spin eletrônicos desdobrados pela ação de um campo magnético são denominadas de transições Zeeman.

O espectrômetro de RPE é constituído, basicamente por quatro unidades: um eletroímã que produz o campo magnético, uma fonte de microondas que gera o sinal, a cavidade ressonante que contém a amostra e uma unidade que detecta, amplifica, modula e registra o sinal de RPE.

#### Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Caulinita

A ressonância paramagnética eletrônica é usada em áreas da física, química, biologia, nas ciências dos materiais, e tem sido aplicada na determinação da distribuição do ferro em caulim.

A caulinita apresenta uma grande diversidade de defeitos na estrutura cristalina (Hall, 1980). Parte deles representa defeitos criados no processo de cristalização da caulinita e outros induzidos pela radiação ionizante ambiental. Entre os primeiros, pode-se destacar os produzidos pela substituição do íon  $Al^{3+}$  pelo  $Fe^{3+}$  em caulinitas naturais. Estes defeitos são paramagnéticos e podem ser detectados e estudados por ressonância paramagnética eletrônica.

Os defeitos na rede cristalina da caulinita criados pela radiação ionizantes natural foram estudados através da técnica de RPE com amostras de caulinitas irradiadas com raios gama produzidos por irradiadores industriais (Muller et al, 1995). Os defeitos induzidos por radiação são utilizados como marcadores das condições de formação e evolução de caulins.

As espécies paramagnéticas identificadas são geralmente associadas ao  $Fe^{3+}$  em diferentes ambientes químicos dentro da estrutura da caulinita e em na forma de óxidos e hidróxidos na superfície dos cristais ou entre as lamelas da caulinita (Scorzelli et al, 2008). As linhas de RPE são observadas em duas regiões: em torno de  $g = 4.0$  e em  $g = 2$ , como mostram a Figura 4.

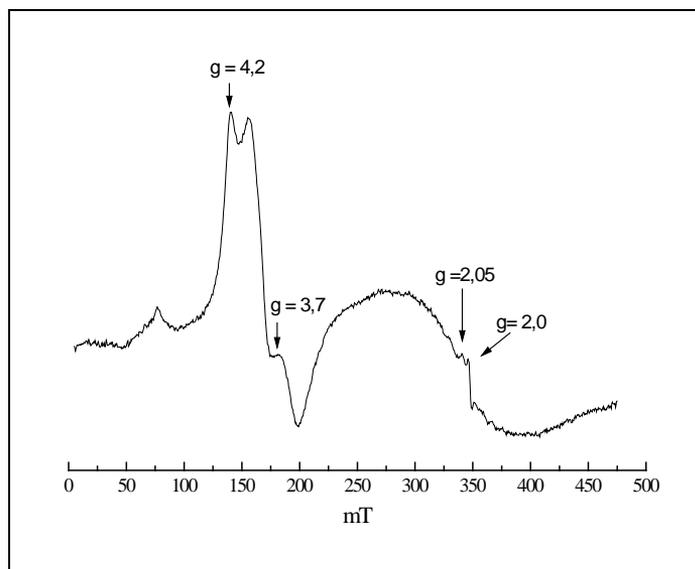


Figura 4 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da caulinita.

As linhas da primeira região são características de espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  que substituem o  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura da caulinita em diferentes sítios. Elas correspondem geralmente a uma espécie isotrópica ( $g = 4,2$ , espécie I) e uma espécie com simetria ortorrômbica ( $g = 4,9$ ,  $g = 3,7$  e  $g = 3,5$ , espécie II), características de sítios onde o metal é submetido a campos cristalinos com diferentes simetrias.

Na região de  $g = 2$ , observam-se sinais estreitos devidos a centros paramagnéticos criados por irradiação (centros B) e defeitos pontuais produzidos durante o processo de cristalização da caulinita. Os centros B ( $g = 2,049$ ,  $g_2 = 2,0031$ ) são provavelmente radicais peróxidos ( $\text{O}^{2-}$ ) formados na camada central (O, OH) da caulinita.

Ressonâncias ( $g = 2,0$  e  $g = 2,4$ ) com largura de linha variando de 400 Gauss a 3000 Gauss estão geralmente presentes no espectro de RPE da caulinita. As linhas mais largas ( $\Delta H = 200 - 300$  mT) são atribuídas a ressonâncias do metal em fases mineralógicas onde ocorrem interações magnéticas de forte intensidade entre íons de ferro. Essas interações que podem ser de origem ferromagnética ou ferrimagnética são as responsáveis pelo grande alargamento

do espectro de RPE em torno de  $g = 2,0$ . Várias estruturas têm sido atribuídas a essas espécies de  $Fe^{3+}$ , tais como, óxidos (hematita e magnetita) e hidróxidos (goethita), existentes na superfície da caulinita. Linhas mais estreitas que as anteriormente citadas ( $\Delta H = 20 - 50$  mT) são associadas a interações entre  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  e  $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ , características de fase superparamagnéticas. Essas ressonâncias poderiam ser originadas de pequenas partículas de óxidos do metal localizados entre as lamelas da caulinita.

### Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica espectroscópica nuclear, fundamentada em medidas de energia, em que o isótopo  $^{57}Fe$  é a principal sonda, considerando as propriedades nucleares favoráveis e a abundância isotópica natural. Baseia-se no efeito Mössbauer, que é a emissão, sem recuo, e absorção de raios- $\gamma$  por um núcleo atômico específico em sólidos. Os raios- $\gamma$  constituem uma sonda de níveis nucleares de energia (Gibb, 1980).

A espectroscopia Mössbauer proporciona um meio de medir interações entre o núcleo e os elétrons circundantes, comumente chamadas de interações hiperfinas, que dão origem ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético (Bancroft, 1973).

O deslocamento isomérico ( $\delta$ ), é sensível a qualquer fator que afete o número e/ou a distribuição dos elétrons da camada de valência, sendo uma sonda do estado de oxidação, coordenação e covalência (Figura 5(a)). O desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), é sensível a detalhes da coordenação do átomo, particularmente seu desvio da regularidade (Figura 5 (b)). O desdobramento magnético ( $B_{hf}$ ), permite acessar as propriedades magnéticas das fases mineralógicas presentes na amostra (Figura 5 (c)).

O arranjo experimental de um espectrômetro Mössbauer é relativamente simples; a fonte radioativa de raios- $\gamma$  é fixada a um mecanismo de vibração (drive) que dá o deslocamento Doppler à energia do raio- $\gamma$  emitida. O raio- $\gamma$  modulado é absorvido com a energia apropriada, pela amostra, passando então através de um detector. Os sinais resultantes são acumulados (em função da velocidade da fonte) num analisador de multicanal (MCA), resultando então num espectro, que é posteriormente tratado para ser ajustado através de programas específicos.

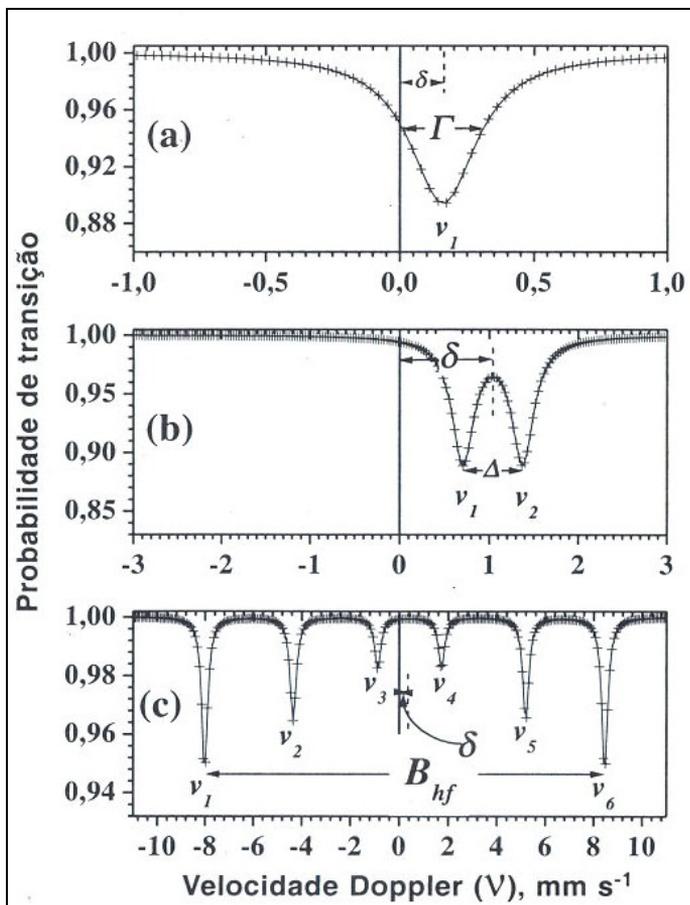


Figura 5 – Espectros Mössbauer mostrando as interações hiperfinas: a) deslocamento isomérico ( $\delta$ ).  $\Gamma$  é a largura a meia altura da linha (Lorentziana) experimental de ressonância. b) deslocamento quadrupolar ( $\Delta$ ) e c) interação magnética ( $B_{hf}$ ). Adaptado de J. D. Fabris & J. M. D. Coey, Tópicos em Ciência do Solo V.2, 62 (2002).

Com base nessas interações, é possível distinguir propriedades químicas e físicas do ferro na estrutura de minerais, como por exemplo, estado de oxidação do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ); configuração eletrônica do Fe (alto ou baixo spin); simetria de coordenação do átomo de Fe (tetrahedral ou octahedral); distorção de sítios da simetria tetrahedral ou octahedral e estrutura magnética entre outras.

A espectroscopia Mössbauer tem sido muito utilizada em aplicações mineralógicas e geoquímicas. Apesar de alguns espectros de minerais de estanho e tungstênio terem sido obtidos, a grande maioria dos espectros reportados na literatura tem sido de minerais de ferro, principalmente devido à ampla e variada ocorrência do ferro na crosta terrestre.

Uma das aplicações importantes dessa espectroscopia tem sido no estudo do Caulim. A espectroscopia Mössbauer permite complementar os resultados obtidos através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE), fornecendo informações sobre o estado de oxidação do Fe, sobre a posição do Fe na estrutura do caulim, se estrutural ou intersticial. Através dos espectros Mössbauer e suas interações hiperfinas, é possível acompanhar o comportamento do Fe durante o processo de beneficiamento, permitindo assim qualificar e quantificar a presença dessa impureza no produto final.

Na Figura 6, podemos ver um exemplo de espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente de várias amostras de caulim, de diferentes origens, antes (A) e depois do processo de beneficiamento (B). Podemos observar que todos os espectros antes do beneficiamento, apresentam componentes magnéticas (sextetos), enquanto após o beneficiamento os espectros são compostos apenas de doubletos quadrupolares. Os espectros mostram que além dos doubletos de  $\text{Fe}^{3+}$ , observados em todas as amostras, foi também detectado em algumas amostras, doubletos de  $\text{Fe}^{2+}$ . Pode-se observar que depois do beneficiamento os óxidos magnéticos foram removidos. Portanto a aplicação dessa espectroscopia ao estudo do caulim, fornece valiosas informações sobre a natureza das impurezas e sobre a eficiência dos processos de beneficiamento.

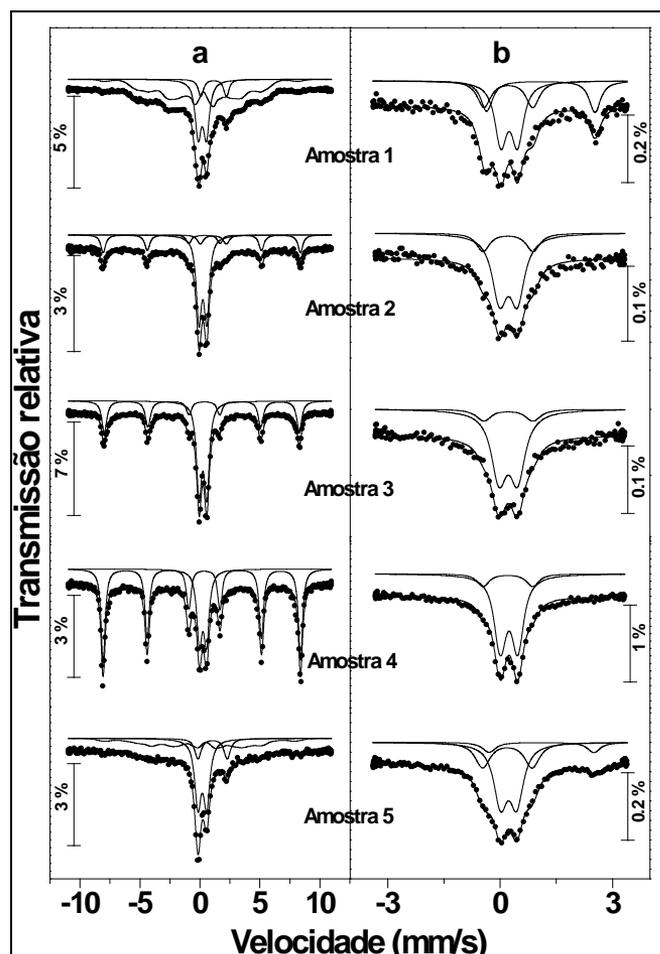


Figura 6 – Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de amostras de caulim (A) antes e (B) depois do processo de beneficiamento. Amostra 1, Mogi das Cruzes, SP; Amostra 2 e 3, Rio Capim, PA; Amostra 4, Rio Jarí, AP e Amostra 5, Seridó, RN.

## AGRADECIMENTOS

Ao Eng<sup>o</sup> Marlon Brando, CENPES/PETROBRÁS, e ao Eng<sup>o</sup> Cláudio Modesto, CERÂMICA ELIANE, pelas contribuições prestadas na elaboração deste capítulo. Ao CNPq, através do Projeto PROSUL, pelo apoio financeiro ao projeto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRACO. (2004). In: [www.abraco.org.br/corros19.htm](http://www.abraco.org.br/corros19.htm).
- ALMEIDA, M. B. (2004). Informações pessoais.
- ASHEK, L. (2003). New generation kaolin-based pigment extenders. In: [www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_\\_Features\\_\\_Item/0,1846,93741,00.html](http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,1846,93741,00.html).
- BANCROFT, G. M. (1973). Mössbauer Spectroscopy: An Introduction from Inorganic Chemists and Geochemists. McGraw-Hill Book Company (UK).
- BARATA, M. S. e DALMOLIN, D.C.C. (2002). Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. In: [www.antac.org.br/pdf/revista/artigos/Doc1616.pdf](http://www.antac.org.br/pdf/revista/artigos/Doc1616.pdf)
- BELDA, A.; MARCO, J.; GIMENO, R.; ESCARDINO, A. SANCHÉZ, E.; AMORÓS, J. L. e BOU, E. (1998). Influência da porcentagem de caulim contida na camada de esmalte, sobre seu comportamento durante a queima. In: Cerâmica Industrial, nº 3, p. 14-22.
- BRISTOW, C. M. (1987a). Kaolin paper underpins current demand. Industrial Minerals, July, p. 62-67.
- BRISTOW, C. M. (1987b). World Kaolins: genesis, exploitation and application. Industrial Minerals, July, p. 45-87.
- CARVALHO, E. A. (1996). Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93p.
- CARVALHO, E. A. e ALMEIDA, S. L. M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos. CETEM, nº 41.
- CIULLO, P. A. (2004). Kaolin clay: functional optical additives. In: [www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_\\_Features\\_\\_Item/0,1846,105008,00.html](http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,1846,105008,00.html)

- COSTA, C. F. M., NEVES, G. A., LIMA SANTANA, L. N. e SOBRAL CARTAXO, F. (1997). Caracterização e propriedades de argilas para uso em cerâmica branca dos estados da Paraíba e do Piauí. In: 41 Congresso Brasileiro de Cerâmica, vol. 2, p. 713-716.
- ELIANE. (2004). In: [www.eliane.com.br/imprensa/comercial/\\_eliane.htm](http://www.eliane.com.br/imprensa/comercial/_eliane.htm)
- FINCH, E. (2002). Transforming kaolin ore into high-performance products. *Industrial Minerals*, March, p. 64-67.
- GIBB, T. C. (1980). *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall.
- GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, (Geological Science Series), p. 29.
- HAARLA, E. (2002). Trends in papermaking. Pigments demand outstrips paper. *Industrial Minerals*, nº 414, p. 44-53.
- HALL, P. L. (1980). The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals. I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, vol. 15, p. 321-335.
- HANSON, A. (1996). European GCC. A fine, fine filler. *Industrial Minerals*, jun, p. 49-57.
- IMA. (2004). In: < [www.ima-eu.org](http://www.ima-eu.org) >
- INDUSTRIAL MINERALS, July, 2001, p. 21.
- KENDAL, T. (1995). Kaolin, competition intensifying. Raw materials for pigments, fillers & extenders. *Industrial Minerals*, p. 79-85.
- LOUGHBROUGH, R. (1993a). Kaolin producers move up market. *Industrial Minerals*, nº 313, October, p. 51-69.
- LOUGHBROUGH, R. (1993b). European paint. *Industrial Minerals*, August, p. 39-49.
- LUZ, A. B. ; COSTA, L. N. S. e CHAVES, A. P. (1995b). Aspectos de alguns redutores usados no alvejamento de caulins. In: XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 1995, vol. 1, p. 163-179.

- LUZ, A. B. e CHAVES, A. P. (2000). Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel, 72p., Série Rochas e Minerais Industriais nº 1, CETEM/MCT.
- LUZ, A. B. e COSTA, L. S. N. (1994). Relatório de viagem às minerações de caulim Hori e English China Clay, RV 0018/94, CETEM.
- LUZ, A. B. e MIDDEA, A. (2004a). Purificação de kaolin por floculação seletiva. In: Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, 15-18 de junho.
- LUZ, A. B. e MIDDEA, A. (2004b). Purification of kaolin by selective flocculation. In: 5th UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing-Particle Size Enlargement in Mineral Processing, Hamilton Ontario, Canada, August, p. 22-25.
- MARTIRES, R. A. C, SILVA, R. F. (2008). Caulim. Sumário Mineral/DNPM, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- MARTIRES, R. A. C. (2001). Caulim. Sumário Mineral, p. 42-43.
- MATHUR, S. (2002). Kaolin Flotation. Journal of Colloid and Interface Science. nº 256. p. 153-158.
- MEADS, R.E. and MALDEN, P.J. (1975). Electron spin resonance in natural kaolinites containing  $Fe^{3+}$  and other transition metal ions. Clay Minerals. vol. 10, p. 313-345
- MINDBRANCH. (2004). In: <[www.mindbranch.com/page/catalog/product/2e6a73703f636f64653d523234312d3733343426706172746e65723d30.html](http://www.mindbranch.com/page/catalog/product/2e6a73703f636f64653d523234312d3733343426706172746e65723d30.html)>
- MINEROPAR. (2004). In: [www.pr.gov.br/mineropar/htm/rocha/talco.html](http://www.pr.gov.br/mineropar/htm/rocha/talco.html)
- MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O.e CABO. S. S. (2001). Caulim CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores: João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, 398p, CETEM/MCT, p. 9-23.
- MOREIRA, M. D. (1994). Aplicações dos Minerais e Rochas Industriais. Sociedade Brasileira de Geologia. p. 37-45.

- MULLER, J. P. and CALAS, G. (1989). Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). *Economic Geology.*, vol. 84, p. 694-707.
- MULLER, J. P.; MANCEAU, A; CALAS, G.; ALLARD, T.; ILDEFONSE, P. and HAZEMANN, J. L. (1995). Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formatio conditions of low temperature systems. *American Journal of Science*, vol. 295, p. 1115-1155.
- MURAD, E. and WAGNER, U. (1991). Mössbauer spectra of kaolinite, halloysite and the firing products of kaolinite: New results and a reappraisal of published work. *N. Jahrb. Miner. Abh.*, vol. 162, p. 281-309.
- MURRAY, H, H, (1986). Clays. In: *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5ª ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, vol. A7, p. 109-136.
- MURRAY, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, nº 17, p. 207-221.
- MURRAY, H.H. e KELLER (1993) W. Kaolins, kaolins, and kaolins. In *Kaolin Genesis and Utilization*, H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, Editors, The Clay Minerals Society: Boulder, p. 1-24.
- ODRISCOLL, M. (1993). Minerals in european plastics. *Industrial Minerals*, August, p. 39-49.
- OMYA AG. (2004). Mineral Additives for the plastic industry. In: < [www.omya.com](http://www.omya.com) >
- PRASAD, M. S.; REID, K. J. e MURRAY, H. H. (1991). Kaolin: processing, properties and application. *Applied Clay Science*, Amsterdam, vol. 6, Elsevier, p. 87-119.
- R. T. VANDERBILT COMPANY, INC. (2004). Mineral fiilers for rubber. Kaolin Clay. In: <[www.rtvanderbilt.com/ClayInRubber.pdf](http://www.rtvanderbilt.com/ClayInRubber.pdf)>
- RETO, M. A. S. (2003). Aditivo afina o grão e ganha mais espaço nas formulações. *Revista Plástico Moderno*, nº 348.

- RODRIGUEZ, A. M.; S PIANARO, S.A.; BERG, E. A. T. e SANTOS, A. H. (2004). Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. *Cerâmica Industrial*, nº 9, p. 34-38.
- ROSKILL, 2004. In: [www.roskill.com](http://www.roskill.com).
- RUSSEL, A. (1991). Mineral in fibre glass. Current malaise in a growth industry. *Industrial Minerals*, November, p. 28-40.
- SCHERZER, J. (1990). Octane-enhancing zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects. *Chemical Industrial Series*. vol. 42, p. 256-293.
- SCORZELLI, R. B.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; DUTTINE M.; SILVA F. A. N. G. and. MUNAYCO P. (2008). Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clays Minerals* vol. 43(1).
- SHELKORN, D. (2003) In: [www.quimica.com.br/revista/qd421/ice2003\\_3.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd421/ice2003_3.htm)
- SOUSA SANTOS, P. (1975). Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. 1ª ed. vol.1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 340 p.
- SOUSA SANTOS, P. (1992). Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. 2ª ed. vol.1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo. 1975, 340 p.
- TANNO, L. C. e MOTTA, J. F. M. (2000). Panorama Setorial – Minerais Industriais. In: *Cerâmica Industrial*, nº 5, p. 37-40.
- TRAWINSKI. H. e EISENLOHR, V (1980). Beneficiamento de Caulim, 1ª parte, *Cerâmica*, vol. 26, nº.122, Fevereiro, p. 25-33.
- VIRTA, R. L. (2008). Clay. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Sammaries, January 2008.
- WILSON, I. (2004). GCC in Asia Pacific. *Industrial Minerals*, nº 437, p. 40-45.
- YOON, R e SHI, J. (1986). Processing of kaolin clay. *Advance in Mineral Processing*, Proceedings of the Arbiter Symposium, ed. AIME, New York.