

Rochas & Minerais Industriais



Usos e Especificações

Editores: A. B. da Luz • F. F. Lins

Rochas & Minerais
Industriais



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico



CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Ministério da Ciência
e Tecnologia



UM PAÍS DE TODOS
GOVERNO FEDERAL

ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

USOS E ESPECIFICAÇÕES

Adão Benvindo da Luz

Engº de Minas (UFPE),

Mestre e Doutor em

Engenharia Mineral, USP.

Fernando Antonio Freitas Lins

Engº Metalúrgico/PUC-Rio, Mestre e

Doutor em Ciências em Engenharia

Metalúrgica e de Materiais/COPPE-

UFRJ.

CETEM-MCT

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rio de Janeiro

2005

Copyright © 2005 CETEM/MCT

Todos os direitos reservados.
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação de copyright (Lei 5.988)

Colaboradores

Diagramação e Editoração Eletrônica
Valéria Cristina de Souza
Vera Lúcia do Espírito Santo Souza

Capa
Vera Lúcia do Espírito Santo Souza

Rochas & Minerais Industriais/Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antonio Freitas Lins.
Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

867p.: il.

1. Rochas Industriais. 2. Minerais Industriais. 3. Uso e Especificações.
4. Não Metálicos.
I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Luz, Adão Benvindo da, ed.

ISBN 85-7227-204-6

CDD 622.7

APRESENTAÇÃO

Este livro sobre as Rochas e Minerais Industriais, editado por Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins, dois eminentes pesquisadores do CETEM, contribuirá, sem dúvida, para preencher uma lacuna na literatura técnica nacional e na valorização dos recursos minerais brasileiros.

Além de apresentar dois capítulos introdutórios ao tema, são analisadas 31 substâncias minerais de importância para diversos fins. Para cada substância, inicialmente ressalta-se sua importância econômica, seguindo-se uma abordagem sobre a mineralogia e geologia, lavra e processamento, e finalmente usos e especificações.

Este livro será de grande utilidade para profissionais, estudantes e empresários do setor produtivo e consumidor de rochas e minerais industriais, e tenho certeza, se constituirá numa referência na literatura sobre o aproveitamento dos recursos minerais.

Estão de parabéns os editores, autores dos capítulos e o Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, que assim cumpre uma das atribuições de sua missão em prol do desenvolvimento mineral brasileiro, e todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração desta obra.

Rio de Janeiro, novembro de 2005

Avílio Antônio Franco
Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa-MCT

PREFÁCIO

Este livro se originou da percepção dos editores da lacuna existente na literatura técnica nacional sobre as rochas e minerais industriais, em descompasso com sua crescente importância no Brasil.

Várias gerações de profissionais (inclusive as dos editores) do setor mineral foram marcadas em sua formação pela cultura dos minerais metálicos e das grandes empresas. Diferentemente, na classe dos não metálicos, ou das rochas e minerais industriais, predomina a produção por pequenas e médias empresas, assim como por arranjos produtivos locais (APLs).

Há outra característica dessa classe, para um grande número de substâncias minerais, que a diferencia da classe dos metálicos: não há muita troca de informações nem se publica muito sobre os usos e as especificações, e cada empresa tende a considerar as características de seu produto como um segredo industrial. Outra diferença marcante é a possibilidade de agregar valor ao produto mineral, conferindo-lhe propriedades para usos específicos. Assim, enquanto cobre é cobre e ouro é ouro, negociados por preços cotados internacionalmente, um produto de feldspato ou caulim, entre muitos outros, pode apresentar diferença de várias vezes no preço. A tecnologia, para esses casos, é um insumo fundamental.

Este livro oferece ao leitor dois capítulos introdutórios e um perfil de 31 substâncias minerais. As substâncias foram escolhidas tanto pela importância, como pela disponibilidade dos especialistas internos e externos ao CETEM, que graciosamente colaboraram na elaboração dos capítulos. Algumas das substâncias (nefelina sienita e zeolita) não são produzidas ainda no Brasil, mas apresentam depósitos promissores. Por outro lado, não foram incluídos, nesta primeira edição, os importantes segmentos dos agregados para construção civil (areia e brita) e o de rochas ornamentais, porque, ao conhecimento dos editores, suas associações empresariais (ANEPAC e ABIROCHAS) estavam trabalhando na elaboração de livro ou manual específico.

O projeto que ajudou a viabilizar as atividades, que resultaram na edição deste livro, foi apoiado, após submetido a um edital, pelo Fundo Setorial Mineral, através do CNPq. Registramos nossos agradecimentos a ambos, bem como aos autores dos diversos capítulos.

Rio de Janeiro, novembro de 2005

Editores: Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins

SUMÁRIO

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DA PRODUÇÃO E CONSUMO DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL	011
<i>Fernando A. Freitas Lins</i>	

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO	031
<i>Renato R. Ciminelli</i>	

PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO	073
<i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	

04. AMIANTO	085
<i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, Renato Ivo Pamplona, William Bretas Linares, Adão Benvindo da Luz e Ivan Falcão Pontes</i>	

05. AREIA INDUSTRIAL	107
<i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	

06. AGROMINERAIS/ENXOFRE	127
<i>Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja e Fernando A. Freitas Lins</i>	

07. AGROMINERAIS/FOSFATO	141
<i>Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento</i>	

08. AGROMINERAIS/POTÁSSIO	173
<i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro</i>	

09. ARGILA/ATAPULGITA E SEPIOLITA	201
<i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	

10. ARGILA/BENTONITA	217
<i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	

11. ARGILA/CAULIM	231
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho e Luiz Carlos Bertolino</i>	

12. BARITA	263
<i>Adão Benvido da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
13. BAUXITA	279
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
14. BERILO	305
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
15. CALCÁRIO E DOLOMITO	327
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
16. CROMITA	351
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
17. DIAMANTE	375
<i>Mário Jorge Costa e Adão Benvido da Luz</i>	
18. DIATOMITA	399
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvido da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
19. FELDSPATO	413
<i>Adão Benvido da Luz e José Mario Coelho</i>	
20. FLUORITA	431
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
21. GIPSITA	449
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvido da Luz</i>	
22. GRAFITA	471
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Paulo Renato Perdigão Paiva e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
23. MAGNESITA	489
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
24. MANGANÊS	515
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
25. MICA	531
<i>Patrícia Maria Tenório Cavalcante, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e João Alves Sampaio</i>	
26. NEFELINA SIENITO	545
<i>João Alves Sampaio e Silvia Cristina Alves França</i>	

27. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	559
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvido da Luz e Alberto Buoso</i>	
28. RMIS: ARGILAS PARA CERÂMICA VERMELHA	583
<i>Márcis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
29. TALCO	607
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
30. TERRAS RARAS	629
<i>Simon Rosental</i>	
31. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	655
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Mônica Calixto de Andrade</i>	
32. VERMICULITA	677
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
33. ZEOLITAS NATURAIS	699
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende e Marisa Bezerra de Mello Monte</i>	

GLOSSÁRIO

1. Panorama da Produção e Consumo de Rochas e Minerais Industriais no Brasil

Fernando A. Freitas Lins¹

1. INTRODUÇÃO

Qualquer atividade agrícola ou industrial, no campo da metalurgia, da indústria química, da construção civil ou do cultivo da terra, utiliza os minerais ou seus derivados. Os fertilizantes, os metais e suas ligas, o cimento, a cerâmica, o vidro, são todos produzidos a partir de matérias-primas minerais. É cada vez maior a influência dos minerais sobre a vida e o desenvolvimento de um país. Com o aumento das populações, cada dia se necessita de maior quantidade de minerais para atender às crescentes necessidades.

Em nível mundial, a aceleração da produção de matérias-primas minerais foi extraordinária nas últimas décadas. Com efeito, estimou-se (Wellmer e Becker-Plate, 2001) que, ao longo da história da humanidade, até o final do Século XX, o consumo acumulado dos “velhos” metais (Au, Sn, Cu e Fe) alcançou menos de 50% por volta da 2ª Grande Guerra. (Como curiosidade, para o ouro a produção acumulada foi estimada em 130 mil t.)

O abastecimento de matérias-primas é, sem dúvida, um desafio que preocupa os governos, particularmente os dos países em desenvolvimento, nos quais o crescimento demográfico será superior. Este abastecimento exige conhecimento dos próprios recursos minerais; estratégias para sua exploração e exploração; e mecanismos para que o valor agregado de sua extração não seja apropriado pelos países ricos, que geralmente são os que dispõem de capital e tecnologia; mas, ao contrário, pelos países produtores, aumentando assim a qualidade de vida e os níveis de emprego de seus habitantes, e com o desafio de fazê-lo minimizando os impactos ambientais (Calvo, 2001).

O impacto no planeta ocorre tanto pela ação da própria natureza como pelas atividades humanas. Wellmer e Becker-Plate (2001) quantificaram a movimentação total de material sólido, resultando em 72 bilhões de m³/ano, segundo discriminado a seguir:

¹Eng. Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

- Geogênico (37 bilhões de m³/ano): (a) erosão do solo pela água ~ 20; (b) geração de crosta oceânica ~ 10 e (c) formação de montanhas ~ 7.
- Antropogênico (35 bilhões de m³/ano): (a) mineração ~ 17,8 incluindo os produtos minerais e os rejeitos de lavra e processamento e (b) massa movimentada em obras de engenharia estrutural e civil ~ 17,2.

Verifica-se que cerca da metade do material sólido movimentado no planeta é de origem antropogênica. Desta parcela, a mineração e a construção civil compartilham, quase igualmente, a responsabilidade pelo impacto na Terra*.

O impacto ambiental da exploração dos minerais metálicos e energéticos tende a ser mais grave que o provocado pela produção de rochas e minerais industriais (RMIs, como nos referiremos aqui com frequência). Drenagem ácida e contaminação com metais pesados são mais regularmente verificadas na extração de minerais metálicos e carvões, via de regra requerendo tratamentos especiais preventivos ou corretivos.

As minerações de RMIs normalmente não geram aqueles problemas, mas, como às vezes se encontram em áreas mais habitadas ou próximas a cidades, enfrentam o desafio de evitar danos paisagísticos, de disposição adequada dos estéreis da lavra e dos rejeitos do processamento, e não raro disputam espaço físico com a comunidade em seu entorno.

A produção mundial de minerais, incluindo os energéticos (carvão, petróleo etc.), segundo estimativa para o ano 2000, foi de 32 bilhões de toneladas (Wellmer e Becker-Plate, 2002). Desse total, cerca de 60% são de minerais (dos quais 2/3 de agregados para a construção civil) e 40% de energéticos.

Os minerais metálicos fundamentaram o desenvolvimento industrial do Século XIX, que se prolongou pelo século seguinte. Os recursos energéticos foram os grandes protagonistas do Século XX, e ainda o são neste novo século. De acordo com Kuzvart, citado por Calvo (2001), “as rochas e minerais industriais (RMIs) serão as matérias-primas típicas da segunda revolução industrial, as matérias-primas do terceiro milênio”, por serem imprescindíveis na fabricação de produtos demandados pela sociedade pós-industrial (plástico, fibra óptica, componentes eletrônicos etc.).

* Seria importante um estudo de consolidação dos dados sobre a geração de estéreis nas operações de lavra e de rejeitos nas usinas de processamento de minérios no Brasil. Essas informações serão úteis para o acompanhamento do impacto físico da atividade de mineração em nosso território, inclusive com uma pré-qualificação do potencial de contaminação, por um lado, e de reaproveitamento dos minerais dos rejeitos, por outro.

Sem embargo, prevalecerá a importância das RMIs nos usos tradicionais, como construção civil, entre outros, que demandarão grandes volumes de matérias-primas para atender a demanda reprimida de conforto material e de infra-estrutura de populações ainda crescentes. No Brasil, com a predominância de pequenas e médias empresas e Arranjos Produtivos Locais-APLs na produção de rochas e minerais industriais, a atividade mineral pode ser uma opção importante para geração de emprego e renda.

Diversos autores sugerem a conveniência de usar a produção de RMIs como uma medida aceitável do amadurecimento industrial de um país (Calvo, 2001). Assim, quanto mais tarde ocorre o momento em que a produção nacional de RMIs supera, em valor, a produção de minerais metálicos, mais recente é a industrialização deste país. Países como a Inglaterra (primeiramente) e os EUA já ultrapassaram esse momento há décadas. O Brasil parece confirmar esse padrão. Com efeito, com os últimos dados oficiais, de 2000, as RMIs (ou não-metálicos) responderam por 15% do valor da produção mineral, os metálicos por 20%, a diferença cabendo quase toda aos energéticos (DNPM, 2001a). Tendo em vista a elevação recente da cotação internacional dos metais e energéticos, a participação das RMIs deve ser menor atualmente.

As RMIs, com reservas abundantes e produção em diversos países, em geral não sofrem grandes oscilações de preços. Os fatores que mais influenciam na variação dos preços são (Calvo, 2001): aumento do PIB do país produtor, o descobrimento de novas aplicações, o aparecimento no mercado de substitutos ou similares, as políticas governamentais de construção e obras públicas, o desenvolvimento de novas tecnologias e as variações do preço de energia.

Neste capítulo serão apresentados, em seqüência, a classificação dos minerais, com ênfase nas rochas e minerais industriais; um panorama de longo período (1975-2004) da produção e consumo de algumas substâncias minerais em nosso país; a evolução do consumo *per capita* de alguns materiais; e a relevância econômica da mineração e das RMIs, estimando-se o valor do negócio mineral brasileiro.

2. CLASSIFICAÇÃO DOS MINERAIS

A questão de classificação dos minerais é controversa. Na indústria mineral, os minérios ou minerais são normalmente classificados em três grandes classes: metálicos, não-metálicos e energéticos (Luz e Lins, 2004). Os minerais metálicos, de imediato entendimento, são aqueles dos quais os metais são extraídos para suas

inúmeras aplicações. Os energéticos também não geram dúvida por sua denominação, pois deles derivam as diversas modalidades de energia.

A terminologia “não-metálicos”, todavia, traz um problema em si: é antes uma negação, ou seja, é a denominação pelo que não é. Uma tendência mais recente é subdividir a classe dos minerais que não compõe a classe dos metálicos nem a dos energéticos em outras classes, conferindo mais clareza quando se faz referência a seus membros constituintes. Com essa perspectiva, apresenta-se, a seguir, a classificação que a nosso ver embasa o escopo deste livro, que abordará as Rochas e Minerais Industriais (RMIs). Nesta classe, diferentemente das classes dos metálicos e dos energéticos, os minerais se aplicam diretamente, tais como se encontram ou após algum tratamento, ou se prestam como matéria-prima para a fabricação de uma grande variedade de produtos. Em síntese, a classificação contempla as classes: metálicos, RMIs, energéticos, gemas e águas. A lista é complementada com algumas categorias de aplicações minerais sugeridas (Cabral *et al.*, 2005).

Minerais Metálicos

- Ferrosos (têm uso intensivo na siderurgia e formam ligas importantes com o ferro): além do próprio ferro, manganês, cromo, níquel, cobalto, molibdênio, nióbio, vanádio, wolfrâmio;
- Não-ferrosos: básicos (cobre, zinco, chumbo e estanho) e leves (alumínio, magnésio, titânio e berílio);
- Preciosos: ouro, prata, platina, ósmio, irídio, paládio, rutênio e ródio;
- Raros: escândio, índio, germânio, gálio etc.

Rochas e Minerais Industriais (RMIs)

- Estruturais ou para construção civil: agregados (brita e areia), minerais para cimento (calcário, areia, argila e gipsita), rochas e pedras ornamentais (granito, gnaisse, quartzito, mármore, ardósia etc.), argilas para cerâmica vermelha, artefatos de uso na construção civil (amianto, gipsita, vermiculita etc.);
- Indústria química: enxofre, barita, bauxita, fluorita, cromita, pirita etc.;
- Cerâmicos: argilas, caulins, feldspatos, sílica, talco etc.;
- Refratários: magnesita, bauxita, cromita, grafita etc.;
- Isolantes: amianto, vermiculita, mica etc.;
- Fundentes: fluorita, calcário, criolita etc.;

- Abrasivos: diamante, granada, quartzito, coríndon etc.;
- Minerais de carga: talco, gipsita, barita, caulim, calcita etc.;
- Pigmentos: barita, ocre, minerais de titânio;
- Agrominerais (minerais e rochas para a agricultura): fosfato, calcário, sais de potássio, enxofre, feldspato, flogopita, gipsita, zeólita etc.;
- Minerais “ambientais” (também denominados de minerais “verdes”): bentonita, atapulgita, zeólitas, vermiculita etc., utilizados (na forma natural ou modificados) no tratamento de efluentes, na adsorção de metais pesados e espécies orgânicas, ou como dessulfurantes de gases (calcário).

Gemas

- Pedras preciosas: diamante, esmeralda, safira, turmalina, opala, topázio, águas marinhas, ametista, etc. (Segundo especialistas, a terminologia “semi-preciosas” não deve ser mais usada.)

Águas

- Minerais e Subterrâneas.

Minerais Energéticos

- Radioativos: urânio e tório;
- Combustíveis fósseis: petróleo, turfa, linhito, carvão e antracito, que embora não sejam minerais no sentido estrito (não são cristalinos e nem de composição inorgânica) são estudados pela geologia e extraídos por métodos de mineração.

As RMIs podem adicionalmente ser agrupadas conforme sejam estritamente ou rochas ou minerais (Calvo, 2001). Assim, podem ser subdivididas em rochas industriais (agalmatolito, bauxita, calcário, dolomito, quartzito etc.) e minerais industriais (apatita, barita, magnesita, talco etc.)

Uma outra apresentação tem se estabelecido em vários países atuantes no setor de minerais industriais, e no País tem sido disseminada pelo especialista Renato Ciminelli. Essa classificação divide os minerais industriais segundo a função que apresentam em suas aplicações. O tema será tratado em profundidade no próximo capítulo, e apresenta-se a seguir apenas a síntese da classificação:

- **Minerais físicos** (mantêm a identidade física original): estruturais, cargas e extensores, auxiliares de processos, fundição etc.

- **Minerais químicos** (perdem a identidade original): insumos para a indústria química, insumos para fertilizantes, auxiliares de processos químicos, insumos para cerâmica, fluxo e metalurgia etc.

Vale ressaltar a dificuldade de uma classificação rígida para os minerais, pois muitos se enquadram perfeitamente em duas ou mais das subclasses, quaisquer que sejam as classificações adotadas. Exemplos: a bauxita e a cromita servem, respectivamente, à extração dos metais Al e Cr, como também são usadas para fabricação de compostos químicos; o diamante gema e o diamante industrial para uso abrasivo. A lista seria interminável.

3. PRODUÇÃO E CONSUMO DE RMIs NO BRASIL

Apresenta-se nesta seção a evolução histórica da produção brasileira e do consumo aparente de algumas RMIs selecionadas, para o período 1975-2004. O objetivo foi oferecer ao leitor um panorama da evolução, sem analisar as razões que determinaram os valores de produção ou de consumo. Também não analisaremos aquelas RMIs que são mais exportadas (rochas ornamentais, caulim, grafita, entre outras) ou, ao contrário, aquelas que apresentam produção insuficiente para atender o consumo interno e são importadas (fosfato, potássio, enxofre etc.). Os capítulos deste livro analisam 31 substâncias minerais. Publicações recentes também apresentam informações (Coelho *et al.*, 2005; DNPM, 2005a; DNPM, 2005b).

Houve alguma dificuldade para obter informações sobre determinadas RMIs. Por exemplo, a produção de argilas comuns para a produção de cerâmica vermelha não é acompanhada anualmente no Sumário Mineral; embora de baixo valor e de produção muito informal, são cerca de 82 Mt/ano (ABC, 2004), perdendo apenas, em quantidade, para os agregados de uso na construção civil (areia e brita) e minério de ferro. Outro caso, a areia de uso industrial, também não consta do Sumário; sua inclusão se justifica pelos vários usos que apresenta.

Nas Tabelas 1 e 2 houve um agrupamento pelo critério de associar a rocha ou o mineral à aplicação que responde pelo seu principal consumo em quantidade. As matérias-primas para construção civil constituem o grupo mineral que mais é extraído em volume. O setor de construção é de longe o setor industrial que mais consome RMIs em quantidade, principalmente pelos agregados, e em variedade, quando se considera os artefatos que se destinam ao complemento/acabamento das construções. Por exemplo, o amianto, usado principalmente (90%) na fabricação de fibrocimento (telhas e caixas d'água), de emprego final na construção de moradias e galpões.

O fosfato, matéria-prima para fertilizantes, é associado com a agricultura, assim como o enxofre, usado em sua maior parte para fabricação de fertilizantes. Há também os minerais de consumo distribuído em duas ou três aplicações, como o caulim, na manufatura de papel e cerâmica. Em outro extremo, diversos minerais são consumidos em tantas aplicações que nenhuma delas pode ser “representativa” de sua utilização. Os agregados de construção (areia e brita) apresentam os mesmos valores de produção e consumo, e não foram repetidos na Tabela 2.

Tabela 1: Evolução da produção de algumas RMIs no Brasil.

Materiais de Uso na Construção Civil	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Agregados – Areia	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	14,9	87,0	226	236	230	191	187
Agregados – Brita	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	85,6	105	156	163	156	130	129
Cimento	Mt	9,4	22,1	20,6	25,8	28,3	39,2	38,9	38,0	34,0	34,4
Crisotila	kt	73,9	170	165	205	210	209	173	195	231	252
Gipsita [bruta]	Mt	0,40	0,57	0,18	0,82	0,95	1,50	1,51	1,63	1,53	1,47
R. Ornamentais [bruta]	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	1,67	1,89	2,84	3,06	3,70	6,08	6,40
Vermiculita [benef.]	kt	0,80	10,0	9,00	5,71	3,39	24,1	21,5	22,6	26,1	25,1
Agrominerais	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Enxofre [S contido]	kt	25,0	131	229	276	265	323	385	384	395	396
Fosfato [concentrado]	Mt	0,41	2,79	4,21	3,12	3,89	4,73	4,81	5,08	5,58	6,07
Potássio [K ₂ O contido]	kt	0,0	0,0	1,51	113	374	352	319	337	416	403
Outras RMIs	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Bentonita [beneficiada]	kt	112	260	173	180	150	274	179	185	199	227
Caulim [beneficiado]	Mt	0,17	0,41	0,52	0,66	1,07	1,64	1,73	1,76	2,08	2,20
Diamante	kct	200	380	450	600	676	1000	700	500	400	300
Diatomita [calcinada]	kt	5,65	14,5	17,4	13,3	15,1	7,20	6,73	5,84	6,92	7,20
Feldspato [beneficiado]	kt	76,4	123	92,9	105	173	118	69,2	45,2	53,5	116
Fluorita	kt	57,4	55,4	73,0	70,5	89,4	42,9	43,7	47,9	56,3	57,8
Grafita [concentrado]	kt	5,26	16,4	27,2	28,9	28,0	71,2	60,7	60,9	70,7	76,3
Magnesita [calcinada]	kt	173	316	261	345	316	280	266	269	306	366
Mica (bruta)	kt	0,39	4,8	2,8	5,0	5,2	4,0	4,0	4,0	5,0	5,0
Talco/Pirofilita [bruto]	kt	155	365	558	470	626	474	398	348	369	401

Fontes: compilação e adaptação do autor a partir do Sumário Mineral (DNPM), Balanço Mineral Brasileiro (DNPM) e Anuário Mineral Brasileiro (DNPM).

Tabela 2: Evolução do consumo aparente de algumas RMIs no Brasil.

Materiais de Uso na Construção Civil	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Cimento	Mt	9,4	22,1	20,5	25,8	28,6	39,2	39,0	37,8	33,6	33,9
Crisotila	kt	103	195	145	170	182	182	152	119	109	121
Gipsita (bruta)	Mt	0,40	0,58	0,56	0,82	0,96	1,55	1,57	1,63	1,52	1,46
R. Ornametais[bruta]	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	1,90	1,27	3,15	2,02	2,50	4,51	4,61
Vermiculita [benef.]	kt	n.d.	9,61	8,81	13,3	16,8	15,9	14,3	11,2	22,1	24,0
Agrominerais	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Enxofre (S contido)	Mt	0,46	1,10	1,34	1,19	1,54	2,03	1,94	1,79	1,89	2,19
Fosfato [concentrado]	Mt	0,40	1,22	4,25	3,32	4,42	5,71	5,69	6,14	6,69	7,64
Potássio [K ₂ O contido]	Mt	0,55	1,29	1,07	1,20	1,76	2,97	2,76	2,96	3,55	4,49
Outras RMIs	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004
Bentonita	kt	124	273	186	211	208	357	252	185	197	226
Caulim [beneficiado]	kt	170	230	330	390	490	254	303	318	235	56,5
Diamante	kct	1770	3660	n.d.	45	n.d.	1340	825	780	328	n.d.
Diatomita [calcinada]	kt	24,5	39,6	32,5	15,3	26,1	26,5	18,4	18,4	21,4	24,0
Feldspato [beneficiado]	kt	76,4	119	92,9	98,1	160	116	67,1	44,1	54,4	116
Fluorita	kt	35,0	85,1	72,4	45,6	107	74,6	61,9	80,3	78,0	70,9
Grafita [concentrado]	kt	5,18	8,74	18,6	18,9	18,3	51,0	57,5	49,0	58,3	64,4
Magnesita [calcinada]	kt	134	227	176	163	175	208	260	242	278	276
Mica (bruta)	kt	n.d.	n.d.	2,0	2,9	3,1	3,1	2,9	3,3	4,6	5,7
Talco/Pirofilita [bruto]	kt	155	365	554	469	628	477	399	347	368	401

Fontes: compilação e adaptação do autor a partir do Sumário Mineral (DNPM), Balanço Mineral Brasileiro (DNPM) e Anuário Mineral Brasileiro (DNPM).

4. CONSUMO *PER CAPITA* DE MINERAIS

O consumo *per capita* de minerais e materiais é um indicador normalmente usado para avaliar o grau de desenvolvimento material de um país. Os países industrializados geralmente consomem algumas vezes mais que aqueles em desenvolvimento. Alguns destes, como a China, têm acelerado o consumo de minerais, a reboque de altos níveis de crescimento econômico por muitos anos. O “efeito China” na evolução da cotação internacional das *commodities* é noticiado freqüentemente. Esse país, com sete vezes a nossa população, e um PIB *per capita* ainda bem inferior, já nos ultrapassou no consumo *per capita* de aço, cimento, entre muitos outros minerais e materiais.

A título de ilustração, apresenta-se o consumo *per capita* anual de minerais e metais (m&m), carvão e petróleo no Brasil, na Alemanha (Wellmer e Becker-Plate, 2002) e nos EUA (The future begins, 2004):

- Brasil: 3,1 de m&m + 0,1 de carvão + 0,5 de petróleo = 3,7 t;
- Alemanha: 10,5 de m&m + 2,5 de carvão + 1,6 de petróleo = 14,6 t;
- EUA: 17,6 de m&m + 3,4 de carvão + 3,1 de petróleo = 24,1 t.

O consumo acumulado de um cidadão nascido hoje, ao longo de uma vida de 70 anos, mantidos os padrões de consumo respectivos, seria: no Brasil, 260 t; na Alemanha, 1020 t; e nos EUA, 1690 t. A cesta de minerais do brasileiro (140 t de agregados, 35 t de petróleo, 14 t de cimento, 8 t de aço etc.) terá, como visto, um volume entre 4 e 7 vezes menor que as de seus contemporâneos europeu e norte-americano.

O IBGE, desde 1992, atualiza uma lista de indicadores de desenvolvimento sustentável, agrupados em indicadores econômicos, sociais e ambientais. As informações podem ser acessadas no sítio dessa instituição. Um dos vários indicadores econômicos é o consumo *per capita* de um conjunto de 17 substâncias minerais metálicas, 16 não-metálicas e 3 energéticas.

As recomendações da comissão de Desenvolvimento Sustentável-CDS da ONU destacam a importância do indicador intensidade de uso, definido pela quantidade consumida de determinado material dividida pelo PIB (geralmente em kg/US\$ 100).

Quanto mais moderna uma economia, mais se espera que o setor de produção de matérias-primas, *per se*, tenha menor participação no PIB, com a agregação de valor via produtos mais elaborados. A involução da intensidade de uso de uma determinada *commodity* reflete esta mudança, mesmo com o consumo *per capita* crescendo. Trata-se da inflexão para uma economia onde o setor terciário (Serviços) prepondera sobre o setor secundário (Indústria).

Apresenta-se na Tabela 3 um exercício para o consumo aparente de alguns materiais no Brasil, entre 1970 e 2004. Para efeito de comparação, foram selecionados aqueles para os quais foram encontrados mais facilmente dados internacionais publicados. O cimento, representando a construção civil (habitação e infra-estrutura). O aço, material pesado clássico, desde o século XIX lastreando a infra-estrutura e a indústria pesada. O cobre, freqüentemente usado como uma medida do desenvolvimento industrial, utilizado em construções, produtos elétricos e máquinas e equipamentos. O alumínio, o metal leve cuja produção ascendeu ao longo do Século XX, é empregado como material estrutural em construção e transporte e também em embalagem, e tem substituído o aço em algumas aplicações.

Tabela 3: Evolução de consumo *per capita* de alguns materiais no Brasil.

Material	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2002	2004
Cimento									
Consumo (Mt)	9,40	17,4	22,4	20,5	26,0	28,5	39,2	37,8	33,9
kg/hab	101	162	184	153	177	179	229	214	187
Aço									
Consumo (Mt)	6,24	8,93	10,9	10,4	11,7	15,7	19,2	18,7	21,5
kg/hab	67	83	90	77	79,8	98,9	112	106	118
Cobre									
Consumo (kt)	85,3	160	215	110	207	268	328	255	325
kg/hab	0,92	1,5	1,8	0,82	1,4	1,7	1,9	1,4	1,8
Alumínio									
Consumo (kt)	97,7	240	350	329	317	503	604	701	789
kg/hab	1,1	2,2	3,0	2,5	2,2	3,2	3,5	4,0	4,3
POPULAÇÃO -10 ⁶	93,1	107,3	121,6	134,2	146,6	158,9	171,3	176,4	181,6

Fontes: BEN/MME (2005), Sumário Mineral (DNPM), Balanço Mineral Brasileiro (DNPM) e Menzie (2003).

Os dados da Tabela 3, com respeito ao consumo *per capita*, mostram diferentes padrões de evolução entre 1970 e 2004. O cimento e o aço tiveram seu consumo aumentado em quase duas vezes. O cobre, com oscilações mais bruscas, chega ao fim do período com um consumo também duas vezes superior ao do ano 1970. O alumínio é um destaque pelo crescimento, embora também com oscilações, aumentando em quatro vezes seu consumo *per capita*.

Uma análise mais atenta, no entanto, revela que, em 1980, o consumo aparente *per capita* dos quatro materiais alcançou níveis bem superiores aos de 1970, havendo uma involução nos anos seguintes, e uma recuperação a partir de 1995.

A seguir, faz-se uma comparação com a evolução do consumo *per capita* de outros países (Menzie, 2003; USGS, 2005).

O cimento variou nos EUA de 41 a 374 kg, entre 1910 e 2000, com tendência ainda de crescimento; o nível dos 300 kg foi alcançado nos anos 1960.

Outras nações industrializadas já estabilizaram o consumo, no período entre 1970 e 2000, como o Reino Unido (260 kg) e o Japão (550 kg), ou apresentam queda de consumo, caso da França, de 540 a 340 kg. A China iniciou os anos 1970 com consumo de 12 kg (quase dez vezes menos que o Brasil), nos igualando no início de 1990 e superando em duas vezes em 2000.

Nos EUA, o consumo de aço em 1910 era de 264 kg, alcançando um máximo no início dos anos 70 (420 kg), decrescendo para 350 kg em 1990. Após, voltou a crescer, superando, no final dos anos 90 e início desta década, o nível máximo atingido anteriormente. Interessante registrar que há quase cem anos atrás os EUA já apresentavam consumo *per capita* de aço bem superior ao Brasil de hoje.

O consumo de cobre nos EUA, entre 1970 e 2000, está estabilizado em 10-11 kg, com ligeira tendência de decréscimo. No Reino Unido houve uma queda acentuada no mesmo período, de 10 a 6 kg. A China quase multiplicou por dez seu consumo nas três décadas em análise, de 0,2 para 1,8 kg, igualando o consumo brasileiro.

O consumo de alumínio nos EUA era de apenas 0,2 kg no início do século passado, superando casa dos 20 kg nos anos 1970-1980, e atingindo 30 kg em 1995, mantendo tendência de crescimento. A França também apresenta crescimento, entre 9 e 15 kg, no período 1970-1995, assim como o Japão, entre 14 e 30 kg. Já o Reino Unido estabilizou seu consumo de alumínio entre 10 e 11 kg neste período. A China saiu de 0,2 kg, em 1970, para 2 kg, em 1995, multiplicando por dez seu consumo por habitante.

Cada país, com sua cultura própria e condicionantes climáticos, apresenta padrões de consumo diferenciados para cada *commodity*. Por exemplo, o Japão consome de cimento 550 kg por habitante, 50% a mais que os EUA, explicado pela preferência japonesa por estradas pavimentadas com concreto, enquanto os EUA privilegiam as asfaltadas e usam mais madeira na construção de moradias. Outro exemplo, o Brasil consome, *per capita*, quatro vezes mais cerâmica de revestimento que os EUA e o Japão.

Os países da OCDE teriam acordado uma meta de reduzir, nas quatro primeiras décadas deste século, por um fator de 10, a intensidade de uso de materiais (Materials, 1998). Equivaleria, para esses países, decrescer de 300 para apenas 30 kg/US\$ 100. Tecnologia para tal já estaria disponível. Nesse sentido, foi assinalado que o Japão utiliza, *per capita*, metade dos materiais e energia dos EUA, com um padrão de vida similar.

A intensidade de uso de alguns materiais nos EUA foi analisada (Materials, 1998). A do aço foi decrescente ao longo de todo o Século XX; portanto, o aço foi menos crítico para o crescimento da economia, mesmo com o consumo *per capita* crescendo. Já a intensidade de uso do alumínio aumentou quase 100 vezes até se estabilizar na década de 1970, enquanto o consumo *per capita* segue crescendo. A intensidade de uso do plástico, material moderno, sintético, da metade do século passado, continua em crescimento desde a década de 1940.

Seguindo-se padrão similar, espera-se que no Brasil ocorra, em seu processo de modernização, um crescimento da intensidade de uso daqueles materiais da Tabela 3, dentre outros, inclusive as RMIs, por muitos anos. Após a estabilização e o decréscimo da intensidade de uso, por longo tempo ainda deverá crescer o consumo *per capita*.

Nosso país já começou tarde seu desenvolvimento industrial. Deveria estar materializando sua economia mais rapidamente do que mostram os dados da Tabela 3. A restrição à intensificação do uso de materiais (a chamada “desmaterialização” da economia), neste estágio de desenvolvimento do Brasil, seria, obviamente, um absurdo, dados os níveis de conforto material e de infraestrutura ainda muito deficientes que persistem no País. Isso refletiria o empobrecimento de nossa população.

Em escala planetária, à luz dos princípios do desenvolvimento sustentável, a questão é mais complexa. O impacto ambiental previsto pela utilização de recursos minerais, para a elevação do nível de vida da maioria da população mundial, deve ser considerado em conjunto com as demais nações. Nas próximas décadas, haverá que se chegar a um ponto de equilíbrio, com os países industrializados consumindo menos quantitativamente dos recursos minerais (e melhor qualitativamente), deixando espaço para o avanço, necessário e desejável, do crescimento quantitativo no consumo pelos demais países. Os países pobres e emergentes deverão adotar tecnologias mais eficientes para aproveitamento dos recursos minerais, de reciclagem intensiva de materiais e de engenharia de design de produtos. Essas tecnologias provavelmente serão desenvolvidas pelos países industrializados.

5. O MINERAL BUSINESS BRASILEIRO E AS RMIs

A importância da mineração para a economia brasileira pode ser subestimada se for considerada apenas sua participação no PIB nacional, inferior a 1% (exclusive petróleo e gás natural).

Seu papel no cenário econômico, no entanto, eleva-se substancialmente com a agregação de frações de outros subsetores que fornecem insumos para a mineração (em sua atividade extrativa *strictu sensu* de produção na própria mina) e daqueles subsetores que dela dependem parcialmente, formando o elo da cadeia produtiva. Explicitamente, uma fração de cada atividade econômica formal (isto é, aquelas discriminadas no Novo Sistema de Contas Nacionais-NSCN do IBGE), no entorno da área de mineração: de onde vêm seus insumos (equipamentos, produtos químicos, serviços diversos etc.); e das atividades seqüenciais à mineração, consumidoras dos bens minerais primários; e as que dela dependem parcialmente na prestação de serviços (transporte, comercialização etc.). Nas três etapas, há que se considerar ainda os serviços financeiros e a tecnologia, entre outros.

Nessa linha de raciocínio, com a quantificação criteriosa dessas frações de outros subsetores, estaríamos conformando o *mineral business* brasileiro (ou mineiro-negócio ou negócio mineral), o que contribuiria para o fortalecimento da imagem da mineração na sociedade como um todo.

De nosso conhecimento, há pelo menos um trabalho relativamente recente analisando o tema em profundidade (Vale, 2001). Esse autor então já ressaltava a necessidade e a conveniência do setor mineral discriminar e divulgar o *minebusiness* (como denominou o negócio mineral) por meio de um trabalho detalhado, em cooperação com o IBGE.

Alguns setores e subsetores da economia têm sido hábeis na exposição de sua importância, contabilizando parcelas de outras atividades econômicas associadas, inclusive apropriando frações da própria mineração. Exemplificando, o *agribusiness* contabiliza a produção de matérias-primas para a fabricação de fertilizantes. O *construbusiness* considera a produção e a comercialização dos materiais (areia, brita, cimento, aço e cerâmica etc.) usados na construção, aumentando em 20% sua participação original no PIB, com mais 10% em bens de capital e mais 20% em serviços diversos.

Em estudo recente, Machado (2004) calculou a contribuição do subsetor industrial petróleo ao PIB, para o ano de 2001, contabilizando no negócio petróleo outras atividades além da extração de combustíveis propriamente dita, agregando refino de petróleo, produção e distribuição de gás, comércio a varejo e a atacado de combustível e comércio a varejo de GLP (mas excluindo a extração de carvão mineral e a indústria petroquímica). O negócio do petróleo atingiu 5,9% do PIB, com o preço internacional do barril ainda inferior a US\$ 30.

O Ministério do Turismo anunciou, em 2005, convênio com o IBGE para quantificar seu negócio. O Ministério da Cultura, posteriormente, seguiu a iniciativa.

Faremos a seguir um exercício de cálculo “expedito”, com o objetivo de se obter uma ordem de grandeza do *mineral business* brasileiro, de sua mineração “sólida” (exclusive petróleo e gás). A Tabela 4 mostra a evolução do PIB (US\$ de 2004) do subsetor industrial mineração, em uma retrospectiva de 34 anos, bem como seu percentual em relação ao PIB. A fonte de informações é o Balanço Energético Nacional-BEN (2005), base 2004, acessível no sítio do MME.

Tabela 4: Evolução dos produtos dos subsetores mineração, não-metálicos e metalurgia (bilhões de US\$ de 2004) e a participação (%) no PIB brasileiro.

SubSetores	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2004
Minação ¹	1,250	2,139	3,072	3,230	2,380	2,100	2,014	3,289
Não-Metálico ²	2,609	4,502	6,522	5,308	5,366	5,531	5,116	5,664
Metalurgia ³	5,564	8,841	13,28	11,73	11,96	13,22	13,44	18,50
<i>MIN+NM+MET</i>	9,423	15,48	22,87	20,27	19,71	20,85	20,57	27,45
PIB BRASIL	160,8	259,7	367,9	391,9	427,6	427,6	555,2	604,7
Minação (%)	0,77	0,82	0,84	0,82	0,56	0,49	0,36	0,54
Não-Metálico (%)	1,62	1,73	1,77	1,35	1,25	1,29	0,92	0,93
Metalurgia (%)	3,46	3,40	3,61	2,99	2,80	3,09	2,42	3,06
<i>MIN+NM+MET</i>	5,85	5,96	6,2	5,17	4,61	4,88	3,70	4,54
PIB <i>per capita</i> (US\$)	1.804	2.420	3.025	2.920	2.916	3.130	3.241	3.330

Fonte: Balanço Energético Nacional-BEN, MME, de 2005.

1.Extrativa Mineral: exclui extração de petróleo e carvão mineral.

2.Cimento + Cerâmica.

3.Ferro-gusa e aço + Não Ferrosos + Ferro-ligas.

Verifica-se na Tabela 4 que a participação da mineração, no período analisado, varia entre 0,4 e 0,8% do PIB. Sua participação começa a ganhar expressão quando se leva em conta o efeito da primeira transformação de seus produtos minerais, com a agregação dos subsetores industriais dos não-metálicos (cerâmica + cimento), providos essencialmente pelas RMIs, e da metalurgia (ferro-gusa/aço + ferro ligas + não ferrosos). A evolução desses subsetores com respeito ao PIB nacional é também apresentada na Tabela 4.

Percebe-se que a mineração e sua agregação com a primeira transformação (não-metálicos e metalurgia) apresentam uma participação histórica no PIB entre 4 e 6% no período analisado. Em 2004, resulta em aumento de participação no PIB de 0,54% , apenas a mineração, para 4,54% .

A essa agregação pode ser acrescida a primeira transformação de produtos minerais (essencialmente RMIs) que se dá na indústria química, na fabricação de produtos inorgânicos em geral, intermediários para fertilizantes e fertilizantes P e K; uma parcela que compõe um grupo com outras atividades econômicas (fabricação de resinas, tintas e vernizes etc.) agrupadas em Química, e responsável por 3,7% do PIB em 2003 (ABIQUIM, 2004). O autor estima que pelo menos 10-20% podem ser creditados às RMIs, ou seja , algo como 0,5% do total do PIB.

A partir dos 5,0% (4,5+0,5) já alcançados, como produto de primeira transformação, o *mineral business* pode ser expandido por uma estimativa sobre o impacto dos produtos minerais em outros subsetores do Setor Indústria (além da Química). Por exemplo, construção civil (8% do PIB), papel (1,2%) e outros, que empregam como matérias-primas minerais principalmente as RMIs. Agregando ao setor mineral pelo menos 10% da participação mencionada, tem-se mais 1% do PIB. Atinge-se portanto a participação de 6,0% do PIB.

Considerando também o que se destina à própria mineração, proveniente da fabricação de veículos, de máquinas e equipamentos e bens elétricos e eletrônicos, que somam cerca de 4% do PIB, e estimando-se em 10% desse valor a participação da mineração, o negócio mineral ganha mais 0,4% do PIB.

Com as premissas acima, mais um pequeno acréscimo da contribuição da extração de carvão, o *mineral business* brasileiro alcançou cerca de **6,5%** do PIB nacional em 2004, com as RMIs contribuindo com aproximadamente 40%.

O Sumário Mineral informa anualmente a participação conjunta da mineração, petróleo e gás natural no PIB. Em 2004, o percentual foi de 4,2% (DNPM, 2005b). Com a primeira transformação, a participação conjunta alcançou 10,5% do PIB. Este percentual aproxima-se razoavelmente da soma do negócio mineral estimado neste trabalho e o negócio do petróleo citado na literatura, considerando que foram empregadas metodologias distintas de cálculo.

Ressalta-se que não se levou em conta neste exercício ligeiro o grande setor Serviços (comércio, transportes, financeiro, governo etc.), que responde por cerca de 60% do PIB, ou seja, a fração de cada subsetor que depende exclusivamente da atividade mineral. Não se fez nenhuma estimativa neste sentido, mas mereceria um estudo criterioso. O estudo do *agribusiness* contabiliza suas participação nos

vários subsetores de Serviços, o que explica em grande parte o salto de 9-10% do PIB da agropecuária para o valor na casa dos 30%, freqüentemente veiculado na mídia.

A seguir, a título de ilustração, apresentam-se alguns exemplos de percentuais típicos de participação no PIB, segundo as contas nacionais do IBGE, e o resultado de agregação de partes de outros subsetores, formando seu respectivo negócio:

- agropecuário ~ 9% PIB >>> *agribusiness* ~ 25 a 35% PIB
- construção civil ~ 8% PIB >>> *construbusiness* ~ 12% PIB
- extração de P&GNP ~ 2-3% PIB >>> *petrobusiness* ~ 6% PIB
- extração de minerais ~ 0,5% PIB >>> *mineralbusiness* ~ 6,5% PIB

Voltando à Tabela 4, não é o objetivo deste capítulo analisar as inúmeras causas internas e externas que condicionaram a evolução na economia nacional e nos subsetores em tela no período 1970-2004. Cabem algumas verificações, todavia, observando-se a Tabela 5, cujos dados foram calculados a partir da Tabela 4.

Iniciando pela economia nacional, esta teve um crescimento real de 276% no período 1975-2004 (média anual de 8,2%). O PIB *per capita* cresceu apenas 85% (média de 2,5%). No entanto, verifica-se na Tabela 4 que o PIB *per capita* atingiu o patamar de US\$ 3.000 em 1980, podendo-se calcular o crescimento no período 1980-2004 em apenas 10% (média anual de 0,4%).

Tabela 5: Evolução do crescimento (%) dos subsetores industriais mineração, não-metálicos e metalurgia entre 1970 e 2004.

SubSetores	1970-1980	1980-1990	1990-2000	2000-2004	1970-2004
Mineração	145,8	(22,5)	(15,4)	63,3	163,1
Não-Metálico	145,0	(17,7)	(4,66)	10,7	117,1
Metalurgia	138,7	(9,94)	(12,4)	37,6	232,5
<i>MIN+NM+MET</i>	142,7	(13,8)	(4,36)	33,4	191,3
PIB BRASIL	128,8	16,2	29,8	8,92	276,1
PIB <i>per capita</i>	67,7	(3,60)	11,1	2,75	84,6

Fonte: calculado pelo autor a partir da Tabela 4.

A evolução lenta do consumo aparente dos materiais mostrada na Tabela 3, a partir de 1980, parece se relacionar com o baixíssimo crescimento do PIB *per capita* no período 1980-2004. As RMIs, em sua maioria destinadas ao mercado interno, devem também apresentar evolução de consumo aparente em dependência da evolução do PIB *per capita*.

Identifica-se na Tabela 5 também as diferenças entre as três décadas em perspectiva, estritamente do ponto de vista do crescimento econômico. A dos anos 70, incorporando parte do chamado “milagre econômico”, a denominada década “perdida” dos anos 80 e a de 90, apenas um pouco melhor que a anterior. A década em curso precisa apresentar uma aceleração do crescimento econômico nos próximos anos, para não reproduzir o modesto desempenho dos anos 90

Outro indicador merece menção, o índice de Gini, que mede a desigualdade na distribuição de renda. Manteve-se estacionário em 0,6 (variando entre 0,62 e 0,58) entre 1976 e 2002 (IPEA-Data, 2005). Certamente, uma melhor distribuição de renda contribui para aumentar a demanda por RMIs, especialmente aquelas de uso na construção de habitações.

O subsetor mineração teve um crescimento real de seu produto, no período 1970-2004, de 163%. O subsetor não-metálico cresceu 117% neste período, enquanto a metalurgia houve-se melhor, crescendo 233%. Vendo como um todo os subsetores mineração, não-metálicos e metalurgia, ou a mineração e a primeira transformação mineral, o crescimento de 191% esteve abaixo dos 276% da economia nacional, no período total de análise.

Por outro lado, cabe destacar o desempenho excelente da mineração no período mais recente, 2000-2004, no qual cresceu 63%, e da metalurgia, com 37%, bem superiores ao da economia como um todo, de apenas 8,9%, certamente influenciado pela alta nos últimos anos na cotação internacional de minérios e metais, concorrendo para o destaque nas exportações. O subsetor não-metálico, mais dependente do mercado interno, não se saiu bem (10,7%), acompanhando o baixo crescimento econômico do País.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

Ao fazer o levantamento de dados de produção e consumo, o autor encontrou dificuldades para ter acesso a informações mais antigas, da era do papel, em documentos já quase raros. Seria de interesse da comunidade mineral, fica a sugestão ao DNPM, que todas as substâncias tivessem sua evolução histórica de produção, consumo, preços etc., por mineral, disponíveis no sítio da

instituição. No sítio do USGS essa iniciativa foi implementada. Há registros desde o Século XIX.

Foi calculado de forma expedita neste trabalho o peso do *mineral business* brasileiro na economia nacional: 6,5% do PIB para o ano de 2004. O autor reconhece, no entanto, a necessidade de estudo detalhado, contando inclusive com a colaboração de especialistas do IBGE, de modo a se estabelecer uma metodologia criteriosa que possa ser aplicada sistematicamente. Acredita-se que tal informação ajude a melhorar a percepção e consolidar a relevância do setor mineral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM (2004). Anuário Brasileiro da Indústria Química Brasileira.
- ABC (2004). Anuário Brasileiro de Cerâmica
- BEN (2005). Balanço Energético Nacional – Cap.7. Energia e Socioeconomia. Ministério das Minas e Energia, www.mme.gov.br.
- CABRAL Jr, M. *et al.* (2005). Minerais Industriais – orientação para regularização e implantação de empreendimentos. São Paulo, IPT, 86p.
- CALVO, B. (2001). As rochas e os minerais industriais como elemento de desenvolvimento sustentável. Série Rochas e Minerais Industriais. n.3, CETEM, 37p.
- COELHO *et al.* (2005). A competitividade dos minerais industriais brasileiros. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal-RN, 23-27 novembro, 8p.
- DNPM (2001a). Anuário Mineral Brasileiro (último ano publicado, base 2000).
- DNPM (2001b). Balanço Mineral Brasileiro (última versão abrangendo o período 1988-2000 e as versões de períodos anteriores).
- DNPM (2005a), Informe Mineral, DIDEM. (www.dnpm.gov.br)

- DNPM(2005b). Sumário Mineral (também de anos anteriores). www.dnpm.gov.br.
- IPEA. (2005). www.ipea.gov.br.
- LUZ, A.B. e LINS F.F. (2004). Introdução ao tratamento de minérios. *In*: Tratamento de Minérios, 4ª Edição. A.B. Luz; J.A.Sampaio e S.L.M. Almeida (Editores). Rio de Janeiro, CETEM, cap.1, p.1-16.
- MACHADO, G. (2004). Estimativa da contribuição do setor petróleo ao produto interno bruto do Brasil: 1997-2001. *In*: X Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, Anais, p.1093-1105.
- MENZIE, D. *et al.* (2003). Some implications of changing patterns of mineral consumption. USGS, www.pubs.usgs.gov/of/2003/html.
- MATERIALS – a report of the interagency working group on industrial ecology, material and energy flows. (1998).www.oit.doe.gov/mattec/img.htm
- THE FUTURE begins with mining: A vision of the mining industry of the future (2004). Relatórios de análise e metas para a mineração norte-americana. (uma parceria entre o Departamento de Energia dos EUA a Associação de Empresas de Mineração) Há vários relatórios sobre mineração, processamento mineral, educação, etc. www.eere.energy.gov/industry/mining.
- USGS – United States Geological Service
- VALE, E. (2001). Avaliação da mineração na economia nacional: matriz insumo produto do setor mineral. CPRM, 93p.
- WELLMER, F.-W. e BECKER-PLATE, J.D. (2001). World natural resources policy (with focus on mineral resources). *In*: Our Fragile World: Challenges and Opportunities for Sustainable Development. M.K. Tolba, Editor, vol.1, Eolss Publishers Co. Ltd, Oxford, UK, pp. 183-207.
- WELLMER, F.-W. e BECKER-PLATEN, J.D. (2002). Sustainable development and the exploitation of mineral and energy resources: a review. International Journal of Earth Science, vol. 91, p.723-745.

2. Desempenho Funcional dos Minerais Industriais: desafios tecnológicos, ferramenta de marketing e estratégia de valorização

Renato R. Ciminelli¹

RESUMO

O novo paradigma para os negócios com Minerais Industriais no Brasil é o marketing da performance industrial. O desempenho funcional dos minerais industriais como tema é o eixo de condução deste capítulo, no qual são abordados os fundamentos, oportunidades, requisitos, estratégias e entraves que envolvem o aprimoramento de desempenhos funcionais dos minerais para segmentos e aplicações industriais diversas.

O autor destaca as várias habilidades, características e atributos técnico-industriais, mercadológicos e gerenciais, já consagrados nos países mais avançados, e que agora devem ser desenvolvidos pelas empresas brasileiras, como condição para o sucesso dos empreendimentos com minerais industriais.

O autor também analisa os fundamentos da funcionalidade e do desempenho funcional explorando a discussão de casos específicos: caulim de revestimento para papel, metacaulim pozolânico como reforço de cimentos Portland, cargas, extensores, aditivos, reforços – minerais funcionais em tintas e em plásticos.

A complexidade e diversidade de perfis de funcionalidade e desempenho industrial para cada um dos vários minerais industriais abre espaço para incontáveis oportunidades de implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos, direcionadas à valorização e ao fortalecimento de posições de mercado dentro do segmento de minerais industriais.

A implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos está condicionada à intimidade da empresa mineral com o mercado e à sua capacitação tecnológica, inclusive como pré-requisito para a negociação do valor do desempenho de cada produto a ser embutido no preço final.

O cenário de oportunidades do mercado brasileiro para os minerais industriais é analisado com ênfase para os espaços e nichos onde o desempenho funcional é fator determinante.

¹ Eng^o Químico/UFMG; M.Sc. Engenharia. Cerâmica /Penn. State University - EUA; MBA Gestão Estratégica, USP; Doutorando do Programa de Geologia e Recursos Naturais da UNICAMP; Coordenador do Programa Mineral da Secretaria de Estado de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior de Minas Gerais; Presidente do Conselho Diretor do Instituto Kairós; Especialista em Tecnologia e Gestão de Minerais Industriais e APL's de Base Mineral; Consultor de Marketing Industrial; Gestor de Projetos Empresariais e Inter-Institucionais.

1. INTRODUÇÃO

O desempenho funcional dos minerais industriais como tema é o eixo de condução deste capítulo. Ao longo de todo o texto são abordados os fundamentos, requisitos, estratégias, entraves e contextos que envolvem o aprimoramento de desempenhos funcionais de produtos minerais a serem destinados a segmentos e aplicações industriais diversos.

As várias sessões neste capítulo foram elaboradas com o propósito de se contextualizar as questões que cercam a fundamentação, modelagem e o desenvolvimento do desempenho funcional dos minerais industriais às peculiaridades deste segmento da mineração.

O autor neste texto consagra a abordagem que adota na concepção, condução e no desenvolvimento de seus estudos e projetos com minerais industriais - sempre individualizar cada mineral industrial como um sistema binário “espécie mineral/produto mineral – aplicação/segmento industrial”. Os vários outros capítulos deste livro devem ser explorados de acordo com esta abordagem e orientação como forma de se otimizar e maximizar resultados, integrando e polarizando o estudo e análise das fases de produção, controle e logística às estratégias de comercialização, marketing e às aplicações específicas de cada sistema mineral.

Estes conceitos e fundamentos de marketing explorados pelo autor para os minerais industriais são analisados em algumas de suas publicações mais recentes – Ciminelli (2002a, 2001, 1997, 1996).

Este texto se propõe a desenvolver um entendimento mais apurado sobre as peculiaridades que diferenciam os Minerais Industriais dos demais segmentos minerais metálicos, energéticos, gemas e minerais raros e preciosos. O autor reforça sua convicção de que gerir os negócios com Minerais Industriais, já a partir da pesquisa geológica, com uma visão integrada polarizada para o mercado, seja um pré-requisito para o sucesso dos empreendimentos.

Na abordagem proposta pelo autor ao se trabalhar com minerais industriais o foco deve ser sempre o sistema mineral industrial-mercado, consagrando sistemas como caulim refratário, talco cosmético, agalmatolito extensor em tintas, argila tixotrópica, alumina grau eletrônico, magnesita *feed grade*, cromita metalúrgica, gesso agrícola, entre inúmeros outros dentro de um universo muito amplo e diverso de sistemas. Como casos, as Figuras 1 e 2 exemplificam a dimensão e natureza de dois macro-sistemas: tintas-minerais e caulim-aplicações.

Os sistemas que compõem cada macro-sistema se relacionam quanto a propriedades, funções, processos, desempenhos, ambientes e práticas comerciais. Torna-se altamente recomendável, portanto, pela experiência do autor, que ao se trabalhar técnica e mercadologicamente um determinado sistema se expanda o entendimento para outros sistemas explorando similaridades e correlações.

A funcionalidade múltipla que o mineral industrial pode desenvolver é o principal diferencial do segmento dos não-metálicos. Além de suas inúmeras funções industriais, os produtos minerais podem atuar diferentemente de consumidor para consumidor, de país para país, de região para região, com perfis diferenciados de demanda e fornecimento, possibilidades de substituição, características variadas da gênese dos depósitos em cada produtor. Explorar esta diversidade é o caminho para a rentabilidade e o crescimento da participação no mercado.

O grande mérito da expressão Minerais Industriais é a cobrança da polarização da cultura e do gerenciamento da empresa mineral para o mercado. O sucesso dos negócios com os Minerais Industriais vai depender em grande parte do grau de intimidade dos produtores com o mercado, com os elos da cadeia produtiva e com as aplicações finais.

As empresas brasileiras de Minerais Industriais não estão adequadamente organizadas para seu principal desafio - a Polarização da Capacitação Tecnológica e Organizacional para o Mercado, pré-requisitos para o desenvolvimento de vantagens competitivas neste segmento mineral. Esta inadequação é evidenciada, analisando-se o perfil dos principais elementos organizacionais nas empresas de mineração brasileiras - suas características estruturais e culturais do ambiente do trabalho, a qualificação da força de trabalho e a presença de procedimentos e estratégias adequados para a absorção da base de conhecimentos acumulada.

Conhecer as peculiaridades dos Minerais Industriais, diferenciando-os dos metálicos que caracterizam a cultura mineral predominante no país, e contemplar as escalas mais adequadas e típicas para cada mineral não-metálico, são pré-requisitos para a viabilização e valorização ótima dos empreendimentos neste setor mineral. O foco no mercado deve ser assegurado em todas as fases da produção dos Minerais Industriais, já no início dos trabalhos geológicos em um novo depósito mineral.

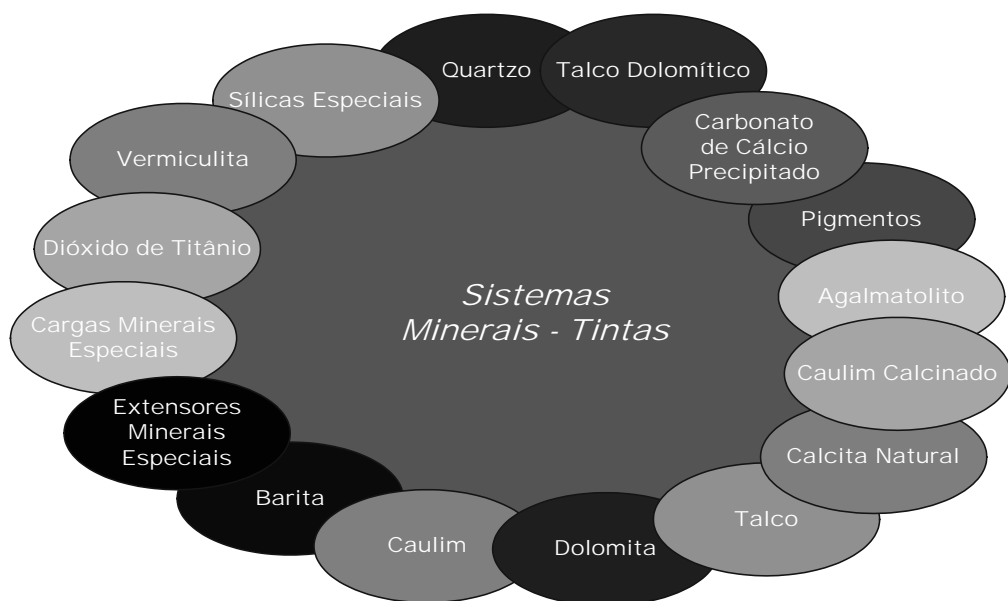


Figura 1: Dimensões e natureza do macro-sistema tintas–minerais.

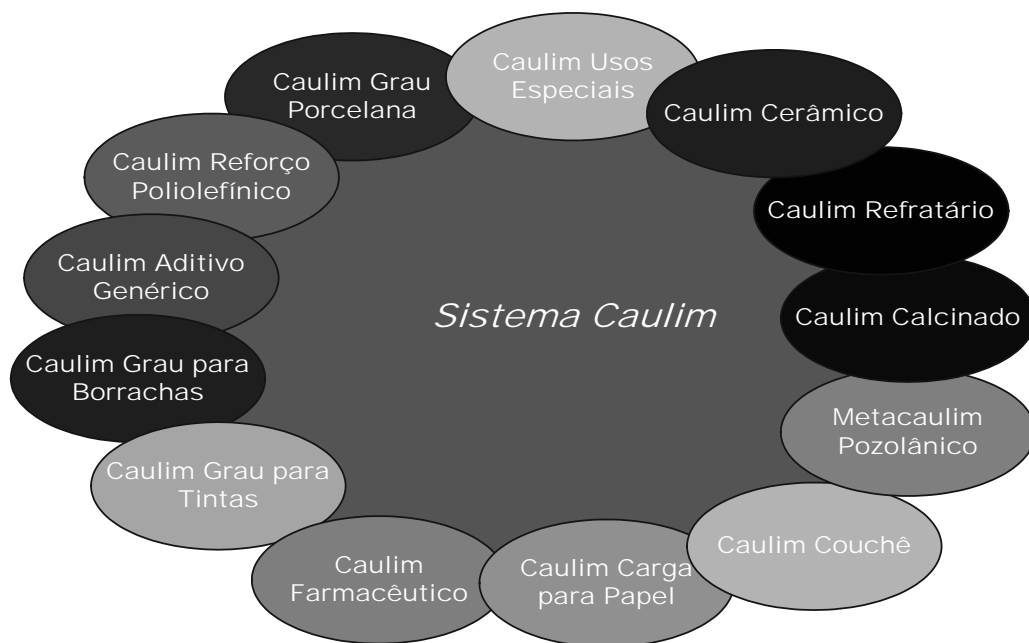


Figura 2: Dimensões e natureza do macro sistema caulim–aplicações industriais.

2. FUNCIONALIDADE E DESEMPENHO FUNCIONAL

A funcionalidade mineral deriva das propriedades primárias físicas, químicas, físico-químicas, morfológicas e superficiais dos cristais e partículas minerais puras. O desempenho funcional, por sua vez, pode ser compreendido como a quantificação da funcionalidade.

Outros capítulos deste livro analisam a funcionalidade específica de vários minerais. Os minerais industriais enchem uma grande cesta de funções, aplicações e segmentos industriais. Um único mineral pode desempenhar inúmeras funções em segmentos industriais diversos.

Os perfis e fundamentos do espectro de funcionalidade de cada mineral e os parâmetros que caracterizam as relações entre os minerais industriais e suas aplicações industriais são amplamente referenciados em uma bibliografia consolidada dedicada especificamente a este segmento mineral. Neste contexto, dignas de menção são as publicações de Harben (1999), Harben and Kuzvart (1996), Ciullo (1996) e Carr (1994).

A funcionalidade ancora a inserção dos minerais nas cadeias produtivas, e se articula com a logística como forma de segmentar e contextualizar os Minerais Industriais dentro da grande diversidade e amplitude de negócios que caracterizam e dimensionam este setor da mineração.

O desempenho funcional em uma determinada aplicação industrial deriva da funcionalidade intrínseca do mineral/cristal puro – de suas propriedades primárias, e das características secundárias do produto mineral: pureza e textura das partículas, e das tecnologias e condições de processamento.

As propriedades intrínsecas dos minerais, e aquelas derivadas ou modificadas pelos processamentos físicos e químicos finais, muitas vezes sofisticados, de alto conteúdo tecnológico, determinam as funções industriais viáveis, os desempenhos específicos e a competitividade de cada espécie e produto mineral nas aplicações industriais diversas frente a produtos e processos substitutos.

Atributos e parâmetros específicos de funcionalidade, como capacidade de adsorção, propriedades reológicas, resistência ao impacto, entre inúmeros outros, irão ser trabalhados na seqüência de processamentos até o desempenho final do produto mineral comercial em determinada aplicação. Uma avaliação segura do desempenho industrial do mineral só é possível a partir de testes laboratoriais que avaliem o comportamento do produto mineral no processo de aplicação e determinem seu impacto sobre as propriedades do material e parâmetros de processo onde é incorporado. Uma estimativa preliminar deste desempenho, porém, pode ser sempre estimada correlacionando-se características de produtos minerais semelhantes e desempenhos quantitativos conhecidos.

As características dos produtos minerais que mais impactam seu desempenho final, além da funcionalidade intrínseca, são a pureza mineralógica, o teor e a natureza de contaminantes, na estrutura cristalina ou adsorvidas na superfície das partículas, a morfologia e a distribuição dos tamanhos das partículas desenvolvidos após processamento físico final. Produtos minerais de desempenho mais avançado podem ter suas propriedades superficiais modificadas por aditivos orgânicos e inorgânicos; ou podem ser o resultado de combinações híbridas de vários minerais. Calcinação, sinterização e ativação térmica são processamentos também usuais.

Classificação pela Funcionalidade

Uma sistemática de classificação dos minerais industriais, muito utilizada, baseada em funcionalidade, separa os não-metálicos em dois grupos: Minerais Físicos e Minerais Químicos. As Tabelas 1 e 2 agrupam os principais minerais participantes destes dois grandes grupos de minerais industriais. Ciminelli (2002b) estudou o mercado para a produção brasileira de minerais cerâmicos e minerais funcionais que compõem estes dois grandes grupos.

Tabela 1: Grupo dos minerais físicos.

Mineral	Minerais Estruturais	Cargas e Extensores	Auxiliares de Processos	Fundição
Amianto	✕	✕	✕	
Atapulgita		✕	✕	
Baritas	✕	✕	✕	
Bentonita		✕	✕	✕
Carbonato de Cálcio		✕		
Cimento	✕			
Diatomita	✕	✕	✕	
Dolomita		✕		
Gipsita	✕	✕		
Caulim	✕	✕		✕
Agregados de baixo peso	✕			
Mica	✕	✕		
Nefelina Sienito		✕	✕	
Perlita	✕		✕	
Pedra Pomes	✕			
Areia e Cascalho	✕			
Sílica		✕		✕
Pedra Britada	✕			
Pedra	✕			
Talco		✕		
Vermiculita	✕			
Wollastonita		✕		

Tabela 2: Grupo dos minerais químicos.

Minerais	Insumos Indústria Química	Insumos Fertilizantes	Auxiliares Processos Químicos	Insumos Indústria Cerâmica	Fluxos Metalurgia
Argilas				✗	
Baritas		✗		✗	
Bauxita		✗		✗	
Boro		✗		✗	
Bromina		✗			
Cromita	✗			✗	
Dolomita		✗		✗	
Feldspato				✗	
<i>Fireclay</i>				✗	
Fluorita	✗			✗	✗
Gipsita		✗			✗
Ilmenita, Rutilo	✗				✗
Caulim	✗			✗	✗
Cal	✗	✗	✗	✗	✗
Calcário	✗	✗			✗
Sais de Lítio	✗			✗	✗
Magnesita	✗			✗	
Turfa		✗			
Fosfatos	✗	✗			
Potássio	✗	✗			
Sal	✗		✗		
Carbonato de Sódio	✗		✗	✗	
Sulfato de Sódio	✗		✗		
Enxofre	✗	✗			
Talco				✗	
Wollastonita		✗		✗	

O grupo dos minerais físicos mantém sua identidade física original ou no máximo interage quimicamente por adsorção ou absorção apenas na superfície das partículas e/ou dos cristais. Os minerais físicos funcionais, como o subsegmento mais sofisticado das cargas minerais e auxiliares de processo, são as especialidades deste grupo dos minerais físicos. Os minerais funcionais representam a categoria com maiores demandas de um perfil empresarial mais apurado em tecnologias de produto e marketing.

Um mineral do grupo dos minerais químicos, por sua vez, tem em comum a perda de sua identidade física original ao ser incorporado nos processos e materiais, atuando como precursor de novos compostos nas fases líquidas ou gasosas, ou de novas fases cristalinas e vítreas em soluções sólidas após tratamento térmico, como no caso das cerâmicas, ou ainda como dopante.

A Tabela 3 relaciona, como exemplo, as funções industriais e as espécies minerais funcionais conforme propriedades e atributos de funcionalidade.

Tabela 3: Propriedades minerais funcionais.

Propriedades funcionais	Morfologia das partículas e cristais	Propriedades físicas especiais	Atividade química superficial
Funções Industriais	Cargas em tintas Reforço em polímeros Opacidade e brancura em papel	Propriedades elétricas Poder de cobertura Transparência Riscabilidade em plásticos	Agente espessante Adsorvente Modificador de reologia
Minerais	Lamelares: talco, caulim e agalmatolito	Caulim calcinado Feldspato Wollastonita	Bentonita Talco

3. DESEMPENHO FUNCIONAL – UMA ESTRATÉGIA CONSAGRADA ENTRE PRODUTORES DE PAÍSES MAIS DESENVOLVIDOS

O novo paradigma para os negócios com minerais industriais é o marketing da performance industrial do produto mineral. O produtor mineral deve desenvolver uma capacitação tecnológica para negociar o valor e o preço do desempenho de seu produto em cada aplicação, fortalecendo, portanto, o comércio de serviços ou conhecimentos, frente ao comércio de *commodities* minerais.

Uma navegação investigativa em *sites* de busca, à procura de fornecedores de minerais industriais específicos, revela, pela análise do conteúdo de websites e de literaturas técnicas de empresas americanas, principalmente, que a divulgação junto ao mercado de informações amplas sobre o desempenho funcional específico de cada produto mineral industrial ou de linhas de produtos é uma prática que já está plenamente consolidada como estratégia de marketing.

Um artigo clássico publicado por Eckert (1985), consultor de uma grande empresa americana de consultoria especializada no marketing de minerais industriais e de especialidades e insumos químicos, analisou e classificou, para segmentos minerais diferentes, a importância de vários parâmetros sobre o sucesso dos negócios: 1) as características de sucesso dos negócios com minerais industriais; 2) as características de marketing de sucesso para minerais industriais; e 3) as habilidades de sucesso para empresas de minerais industriais. As Tabelas 4 a 6 consolidam o resultado desta análise.

Tabela 4: Características de sucesso dos negócios com minerais industriais.

Características	Minerais Químicos			Minerais Físicos		
	Ind. Química	Fertilizantes	Cerâmica	Extensores e Cargas	Estrutural	Auxílio Processo
Ciclicidade	●	●	●	○	●	⊕
Tamanho empresa	●	●	⊕	○	○	○
No. Consumidores	⊕	●	●	●	●	⊕
Produção	●	●	●	○	○	⊕
Suporte técnico	○	○	○	●	○	⊕
Intensidade de capital	●	●	○	⊕	○	⊕
P&D	○	○	○	⊕	○	○
Intensidade Marketing	○	⊕	○	●	○	⊕

● Alto / Grande ⊕ Moderado ○ Baixo / Pequeno

Uma análise atenta das Tabelas 4 a 6 mostra que, à medida em que se evolui para segmentos minerais, com destaque para fertilizantes e cargas/extensores, e para as especialidades em cada segmento, onde se constata as perspectivas mais favoráveis de valorização dos produtos minerais além das taxas convencionais de rentabilidade, pela agregação de atributos complementares àqueles típicos das *commodities*, amplia-se a ênfase em parâmetros mais ligados a marketing e tecnologia de produtos, à interface com o mercado, e aos valores do cliente e a demandas de serviços de atendimento. Estes novos parâmetros e atributos inovam a maneira de se gerir e desenvolver os negócios com minerais industriais, comparativamente a *commodities*, onde prevalece o domínio e a importância das tecnologias clássicas de lavra, processamento, concentração e logística, e o marketing de grandes contratos.

No Brasil as possibilidades de valorização dos minerais industriais são barradas pelo domínio de uma escola de formação dos profissionais da mineração ainda muito clássica, voltada para a grande mineração dos metálicos e as grandes *commodities* energéticas e não-metálicas.

O autor propõe que a gestão de negócios com minerais industriais seja desenvolvida com uma abordagem tecnológica e de marketing mais pautada nos parâmetros aplicáveis a fertilizantes e cargas minerais, seguindo as recomendações das Tabelas 4 a 6 como forma de se maximizar os resultados. Nos demais segmentos as especialidades de maior valorização seguirão sempre os parâmetros destes dois casos. Introduce-se neste contexto o conceito de *taylor made* onde as características dos produtos são desenvolvidas para máxima satisfação funcional e de serviços do cliente.

Tecnologias e Marketing de Produto e Aplicação como complemento às Tecnologias Clássicas da Mineração

A capacidade de valorização dos produtos pela funcionalidade e pelo desempenho, exigência típica para os minerais industriais, passa pelo domínio das tecnologias de produto, e pela aplicação de estratégias de diferenciação e segmentação desenvolvidas no marketing mineral. A capacitação tecnológica das empresas torna-se um atributo determinante da capacidade de agregação de valor e diferenciação de produtos – em algumas categorias, inclusive, como nas cargas minerais, a competitividade das empresas depende de certos perfis empresariais e características/habilidades de negócios específicos, introduzidos nas Tabelas 4 a 6, onde padrões de capacitação tecnológica de classe mundial tornam-se requisitos.

O domínio das tecnologias de produto e aplicação, e de estratégias de marketing mineral direcionadas para a maior valorização dos minerais industriais, passa por um grande desafio – transformar a cultura do profissional da mineração no Brasil ainda muito voltada para *commodities*. O Brasil, como produtor mundial de destaque de algumas das mais importantes *commodities* minerais metálicas e não-metálicas, como minério de ferro, calcário, caulim, entre outras, incontestavelmente domina as tecnologias clássicas de lavra, concentração, processamento mineral, e logística. Também a cultura dos profissionais brasileiros da mineração sempre esteve moldada para o domínio destas etapas.

A Figura 3 introduz os conceitos de agregado tecnológico ampliado, como a soma das tecnologias minerais clássicas, já dominadas, com as tecnologias de produto e aplicação; e do marketing estendido, que evolui do marketing clássico típico das *commodities* para o marketing dos sistemas mineral/aplicação.

O autor entende que o Brasil já domina as tecnologias de concentração e processamento mineral de amplo uso pelas *commodities* metálicas e não-metálicas, e que as oportunidades para a conquista de novos espaços de mercado estarão voltadas para a capacidade dos investidores brasileiros de otimizar o desempenho funcional de seus minerais industriais em segmentos industriais diversos e de satisfazer diferenciadamente a demanda. Os minerais físicos funcionais, por exemplo, é a categoria que melhor ilustra este novo espaço competitivo. Neste texto o autor estará focando sua discussão naquelas inovações e conhecimentos de base tecnológica que priorizam a otimização da funcionalidade do mineral em variadas aplicações industriais pelo processamento avançado do mineral, e pelo domínio e controle da interface com outros materiais onde é incorporado.

TECNOLOGIA DE PRODUTOS E APLICAÇÕES EXPANDE AS OPORTUNIDADE DE MERCADO DOS MINERAIS INDUSTRIAIS



Figura 3: Agregado tecnológico ampliado e marketing estendido.

O grande entendimento que se apresenta aqui é que, maximizados os parâmetros convencionais de competitividade atrelados à liderança de custos (consagrados na gestão de processos, de operações, de logística e controle ambiental para as *commodities*, sejam elas metálicas ou não-metálicas), no caso dos Minerais Industriais, pode-se ampliar a competitividade e o valor dos produtos pela segmentação e pela diferenciação de parâmetros técnicos, de desempenho e serviços.

A complexidade e diversidade de perfis de funcionalidade e desempenho industrial para cada um dos vários minerais industriais abre espaço para incontáveis oportunidades de implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e de exploração de nichos, direcionadas para a valorização e o fortalecimento de posições de mercado dentro do segmento de minerais industriais, fundamentadas por Porter (1990).

A implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos está condicionada à intimidade com o mercado e a capacitação tecnológica dos produtores minerais, inclusive como pré-requisito para a negociação do valor e preço do desempenho de cada produto.

A maturidade para o sucesso dos negócios com Minerais Industriais requer o entendimento de que a diferenciação vai demandar o domínio de tecnologias de produto e aplicação, em contraposição à ênfase nas tecnologias de produção e logística, que prevalece nos negócios com *commodities* minerais. A segmentação, por sua vez, vai demandar maior ênfase no marketing do sistema produto mineral/aplicação contra o marketing restrito à espécie mineral, que persiste nas *commodities*.

A segmentação mercadológica é uma estratégia de marketing muito recomendável aos Minerais Industriais como forma de explorar a diversidade que caracteriza este segmento mineral, tirando vantagem das particularidades dos sistemas mineral/produto/aplicação/cliente. Em tese, um mesmo produto mineral pode apresentar preços bastante diferentes em sistemas diferentes.

A segmentação mercadológica requer da indústria mineral uma estrutura técnica, administrativa e comercial polarizada para os segmentos alvos e compatível com o perfil da demanda. A segmentação mercadológica é uma estratégia muito nova e de difícil assimilação e execução para a maioria das mineradoras do País, cuja cultura ainda é muito extrativista e está mais dirigida para a comercialização de *commodities*. A segmentação mercadológica como estratégia de marketing não pode ser confundida com ações especulativas que tirem vantagem de condições atípicas e temporárias do mercado. A identificação do perfil da demanda e a elaboração e implementação desta estratégia de marketing demandam sensibilidade e competências técnica e mercadológica. O pequeno minerador, principalmente, deverá para isto reconhecer a importância de profissionais especializados em sua equipe.

4. ESTUDOS DE CASOS: CAULIM PARA REVESTIMENTO DE PAPEL E METACAULIM POZOLÂNICO

Uma pesquisa atenta da literatura técnico-científica e empresarial internacional levanta inúmeros exemplos que ilustram como o entendimento dos fundamentos da funcionalidade e da modificação, otimização e controle do desempenho funcional dos minerais industriais pode impactar novas aplicações, o maior valor dos produtos, a fidelidade do mercado, crescimento nas dimensões da demanda, e ampliação do potencial de substituição. Na Europa e nos Estados Unidos, na década de 70, já era uma prática consolidada investimentos de P&D no estudo de funcionalidade e desenvolvimentos de novos perfis de desempenho para os produtos de minerais industriais. O Brasil, até hoje, não conseguiu criar uma dinâmica importante de investimentos em tecnologias de produtos e aplicação para o segmento de minerais industriais. A constituição de redes de pesquisa seria a estratégia mais rápida para se alcançar os ritmos desejados de inovação.

Alguns exemplos de inovação em tecnologias de produto são dignos de menção especial por terem induzidos verdadeiras mudanças de paradigmas no perfil de aplicação de minerais industriais. Alguns destes casos são listados abaixo.

- Substituição de caulim por carbonato de cálcio precipitado de plantas satélites no carregamento de papel;
- Substituição de caulim por calcita natural micronizada no revestimento de papel;
- Aplicação de wollastonita para desenvolvimento de propriedades anti-risco em polipropileno para a indústria automobilística;
- Caulim calcinado como extensor de TiO_2 .

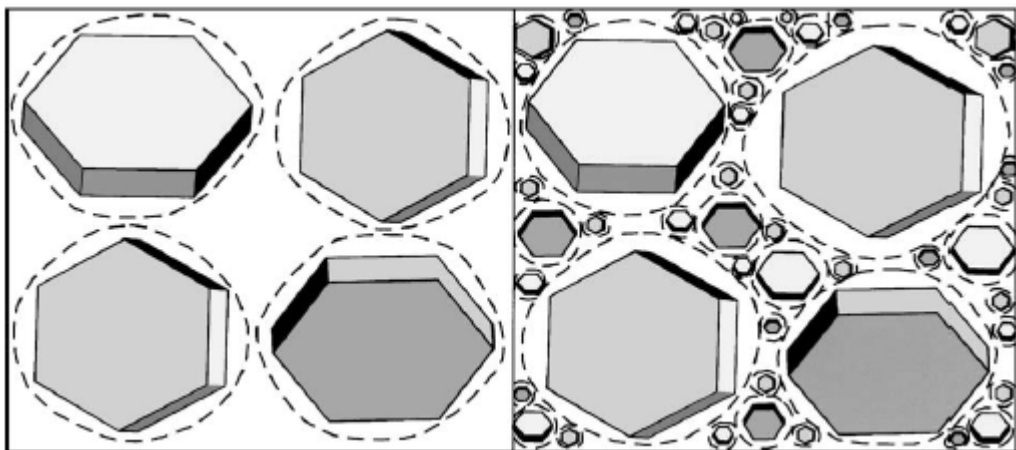
Casos de destaque para o Brasil são o desenvolvimento da aplicação do agalmatolito como carga universal para tintas como alternativo ao talco e o fornecimento de polpas multi-minerais para a indústria de tintas.

O autor considera, porém, que o caulim merece destaque nesta seção. Duas aplicações específicas são tratadas aqui, como alvos de atenção importante na Europa e Estados Unidos ao longo dos últimos 5-10 anos: o caulim de revestimento (ou *coating clay*) para papel; e o metacaulim (caulim calcinado) – uma pozolana para reforço mecânico e químico de cimentos e concretos portland.

4.1. Caulim para Revestimento de Papel

A aplicação de caulim de alta finura, correspondente aos produtos obtidos na região amazônica, predominantemente para exportação, pelas três empresas da região, Imerys e as duas do Grupo CVRD, como pigmento para a tinta de revestimento de papel, já é consolidada mundialmente. Nosso destaque refere-se à criação do *engineering clay* pelas concorrentes internacionais, principalmente nos EUA e Europa, como forma de impedir ou atrasar a penetração do caulim brasileiro fino e naturalmente delaminado e de elevada alvura, de alta competitividade frente aos fornecedores tradicionais. Um grande esforço de pesquisa tem sido despendido por esses países no desenvolvimento e na caracterização do desempenho destes caulins alternativos. A literatura está repleta de referências.

Murray e Kogel (2005) explicam os fundamentos para a modificação de textura e finura dos caulins tradicionais como forma de desenvolver um desempenho similar aos caulins brasileiros. Na Figura 4 é proposta a mudança na textura dos sistemas particulados visando uma menor viscosidade nas tintas de revestimento para papel formulada com caulim. Nas Tabelas 7 e 8 os mesmos autores ilustram como as propriedades dos recobrimentos podem variar conforme o tipo de caulim.



Alta Viscosidade

Baixa Viscosidade

Figura 4: Modificação de textura para engineered clay.

Tabela 7: Propriedades ópticas de caulins tradicionais e modificados.

Propriedade	Nº 1	Nº 2	Laminado
Alvura	81,8	80,5	82,3
Opacidade	81,8	81,4	82,2
Brilho	48,0	43,0	47,0
Brilho impressão	62,0	59,0	64,0

Tabela 8: Relação entre o volume de poro do recobrimento, opacidade e reologia do recobrimento.

Caulim	Volume total de poro %	Opacidade %	Viscosidade (APS) ¹
Nº 2	23	84,3	31
Laminado	25	85,4	43
Quimicamente estruturado	35	86,2	61
85% laminado e 15 % calcinado	15	86,2	71

¹ Reômetro Hi-Shear Hercules, 4400 rpm e “E” bob, 50% sólidos de recobrimento.

O grande entendimento que se apresenta aqui é que, maximizados os parâmetros convencionais de competitividade atrelados à liderança de custos (consagrados na gestão de processos, de operações, de logística e controle ambiental para as *commodities*, sejam elas metálicas ou não-metálicas), no caso dos minerais industriais pode-se ampliar a competitividade e o valor dos produtos pela segmentação e pela diferenciação de parâmetros técnicos, de desempenho e serviços.

A complexidade e diversidade de perfis de funcionalidade e desempenho industrial para cada um dos vários minerais industriais abre espaço para incontáveis oportunidades de implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e de exploração de nichos, direcionadas para a valorização e o fortalecimento de posições de mercado dentro do segmento de minerais industriais, fundamentadas por Porter (1990).

A implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos está condicionada à intimidade com o mercado e a capacitação tecnológica dos produtores minerais, inclusive como pré-requisito para a negociação do valor e preço do desempenho de cada produto.

A maturidade para o sucesso dos negócios com minerais industriais requer o entendimento de que a diferenciação vai demandar o domínio de tecnologias de produto e aplicação, contra a ênfase nas tecnologias de produção e logística, que prevalece nos negócios com *commodities* minerais. A segmentação por sua vez vai demandar maior ênfase no marketing do sistema produto mineral/aplicação contra o marketing restrito à espécie mineral, que persiste nas *commodities*.

A segmentação mercadológica é uma estratégia de marketing muito recomendável aos Minerais Industriais como forma de explorar a diversidade que caracteriza este segmento mineral, tirando vantagem das particularidades dos sistemas mineral/produto/aplicação/cliente. Em tese, um mesmo produto mineral pode ter preços bastante diferentes em sistemas diferentes.

A segmentação mercadológica requer da indústria mineral uma estrutura técnica, administrativa e comercial polarizada para os segmentos alvos e compatível com o perfil da demanda. A segmentação mercadológica é uma estratégia muito nova e de difícil assimilação e execução para a maioria das mineradoras do País, cuja cultura ainda é muito extrativista e está mais dirigida para a comercialização de *commodities*. A segmentação mercadológica, como estratégia de marketing, não pode ser confundida com ações especulativas que tirem vantagem de condições atípicas e temporárias do mercado. A identificação do perfil da demanda e a elaboração e implementação desta estratégia de marketing demandam sensibilidade, competência técnica e mercadológica. O pequeno minerador, principalmente, deverá para isto reconhecer a importância de profissionais especializados em sua equipe.

4.2. Metacaulim Pozolânico

O metacaulim é uma das *commodities* não-metálicas que estará apresentando ao longo das próximas duas décadas um ritmo muito intenso de crescimento no volume da produção mundial. O metacaulim, uma pozolana de alta reatividade e eficiência, pode ser aplicada como um aditivo modificador de desempenho mecânico e químico de concretos e outros produtos cimentícios, ou como substituto em proporções significativas do cimento Portland, numa visão de mais longo prazo. As dimensões no consumo mundial de metacaulim podem atingir, nas próximas décadas, centenas de milhões de toneladas anuais. No Brasil o potencial de demanda para metacaulim supera um milhão de toneladas. O Brasil é um candidato a dominar uma parcela significativa do mercado mundial por suas reservas de caulim na região amazônica.

O metacaulim não é um resíduo industrial, como acontece com praticamente todas as demais pozolanas reativas comerciais, e por esta razão é um produto com maior controle de reatividade, cor e impurezas, e, portanto, desempenho mais apurado. A alta finura de caulins secundários é muito valorizada no contexto de melhor desempenho. O metacaulim pode ser descrito como uma super-pozolana de alto desempenho com as seguintes propriedades e funções :

- Aditivo pozolânico multi-uso;
- Inibição da reação álcali-sílica;
- Eliminação dos efeitos deletérios da cal residual e reativa do cimento;
- Aumento da durabilidade ao ataque químico e de intempéries;
- Redução da permeabilidade e porosidade, e densificação do concreto e produtos de cimento;
- Aumento da resistência mecânica no curto e longo prazo. Na atualidade, o volume de aplicação de metacaulim no Brasil ainda é reduzido e segue o perfil predominante de aplicação abaixo:
- Inibição da reação álcali-agregado nos concretos para barragens – tipos de pozolanas homologadas : micro-sílica, a cinza Micromix e cimentos pozolânicos tipo CPIV. Metacaulim ainda não foi aprovado.
- Cimentos Pozolânicos, principalmente aqueles à base de cinzas no sul – metacaulim começa a ser utilizado emergentemente por cimenteiras.

A expectativa para o grande crescimento na demanda de metacaulim esperado para os próximos anos é justificada pelo grande volume de pesquisa científica e tecnológica, desenvolvida nos países mais desenvolvidos e grandes produtores de caulim, envolvendo as propriedades, funções e aplicações do metacaulim na construção civil.

Na Figura 5 (A-E) MacPolin *et al.* (2005) estudam a resistência ao ataque e ao ingresso de cloretos em concretos modificados com diferentes pozolanas: cimento Portland não-modificado (OPC), cinza pulverizada (PFA), escória siderúrgica moída (GGBS), metacaulim (MK) e micro-sílica (MS). Nos gráficos o teor de cloreto no cimento é analisado em várias profundidades do concreto, com curvas para diferentes semanas de exposição – de 12 a 48 semanas. O desempenho superior do metacaulim pode ser promovido com minérios de textura mais fina e pelo controle de reatividade.

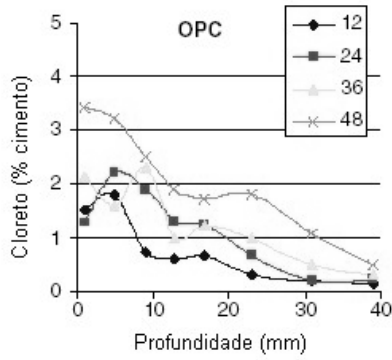


FIGURA A

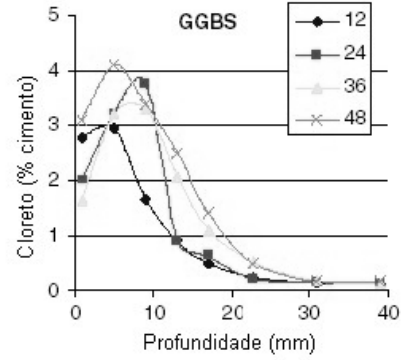


FIGURA B

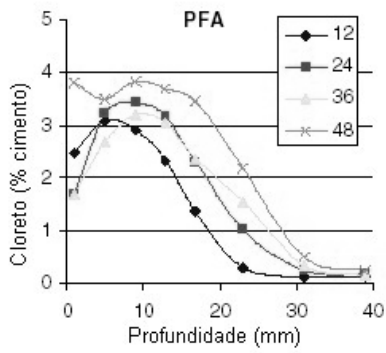


FIGURA C

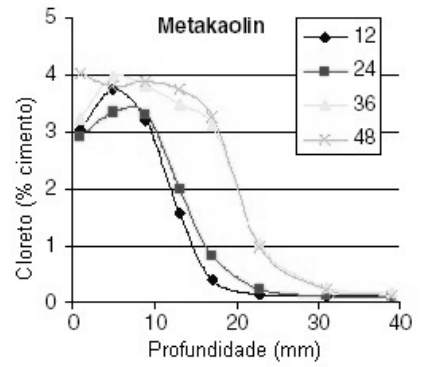


FIGURA D

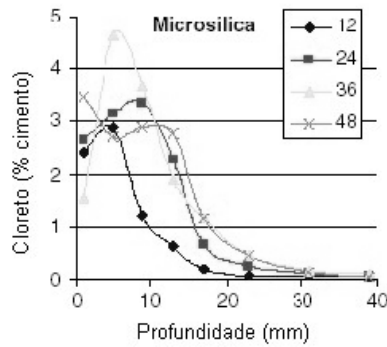


Figura 5: Perfil de penetração de cloretos em concretos modificados com pozo-lanas variadas, em diferentes tempos (semanas) de exposição.

5. OPORTUNIDADES E TENDÊNCIAS

O grande mérito da expressão **minerais industriais** é estratégico-mecadológico, na medida em que posiciona as empresas e gestores de negócios com minerais industriais polarizadas para os segmentos industriais de aplicação dos produtos minerais. A denominação **produto mineral**, inclusive, neste novo contexto, se fortalece frente à cultura tradicional da mineração de referência restrita à “espécie mineral”. Vários nichos de mercado pouco conhecidos ou ausentes da literatura podem existir para cada um dos sistemas minerais/segmentos citados. O sucesso dos negócios com os minerais industriais vai depender em grande parte do grau de intimidade dos produtores com o mercado.

Conhecer as peculiaridades desta categoria, diferenciando-as dos metálicos que caracterizam a cultura mineral predominante no País, e contemplar as escalas mais adequadas e típicas para cada mineral não-metálico, são pré-requisitos para a viabilização dos empreendimentos neste setor mineral. O foco no mercado deve ser assegurado em todas as fases da produção dos minerais industriais, já no início dos trabalhos geológicos em um novo depósito mineral. O fornecedor de minerais industriais conta com um recurso incomum para a valorização de seus negócios pela maior agregação de valor e a ampliação de sua competitividade pela diferenciação. Preços podem variar 1000% ou mais entre dois produtos derivados de um mesmo concentrado ou precursor mineral.

Maximizados os parâmetros convencionais de competitividade, no caso dos minerais industriais pode-se ampliar ainda mais a competitividade pela diferenciação dos produtos pela agregação de parâmetros técnicos, de desempenho e serviços. Na medida em que o marketing mineral transita do conceito primário de insumos ou matérias-primas para materiais, aditivos, auxiliares de processo, absorventes, nutrientes, serviços de aplicação ou desempenhos garantidos, ampliam-se as conquistas de valor e os ganhos de competitividade pela diferenciação.

Os minerais cerâmicos e os minerais físicos funcionais são as duas categorias com maior potencial de crescimento do País, nesta primeira década dos anos 2000. Estes dois grupos de minerais industriais foram foco de um estudo de mercado para minerais industriais desenvolvido por Ciminelli (2002b). As principais conclusões e recomendações táticas e estratégicas de fomento tecnológico para estas duas categorias são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Oportunidades e desafios de base tecnológica para os dois grupos de minerais estudados – cerâmicos e funcionais.

Minerais Cerâmicos	Minerais Físicos Funcionais
<p data-bbox="248 325 653 430">OPORTUNIDADES ANCORADAS NO AUMENTO DE COMPETITIVIDADE DA CERÂMICA BRASILEIRA</p> <p data-bbox="203 462 690 540">I. Aperfeiçoamentos e inovações nos processos, operações e sistemas de controle na preparação das matérias-primas minerais cerâmicas</p> <p data-bbox="203 544 714 839">O projeto Plataforma foi contratado pelo MCT, no final dos anos 90, para um diagnóstico dos problemas e atrasos de base tecnológica do setor cerâmico de revestimento. Foi ali identificada uma deficiência tecnológica generalizada permeando todos os agentes desta cadeia produtiva. Os resultados do projeto deram destaque ao grande atraso tecnológico no fornecimento de matérias-primas – o grande avanço da indústria cerâmica dos anos 90 não foi observado na preparação da massa cerâmica. Os avanços só ocorreram a partir da prensa</p> <p data-bbox="203 872 714 919">II. Construção de uma nova matriz mineral cerâmica para o Brasil</p> <p data-bbox="203 923 714 1271">Alguns técnicos entendem que para se alcançar um aumento expressivo da competitividade do setor cerâmico, que também alavanque um novo patamar de competitividade e liderança internacional, deve-se, além da otimização de processos e controles integrados, implementar uma reformulação drástica da composição das massas, evoluir para uma nova matriz mineral que otimize a relação custo/desempenho cerâmico. Com um conceito similar, outras empresas cerâmicas e fornecedoras de matérias-primas propõem a procura de novos minerais, materiais alternativos e resíduos que mudem o panorama do setor.</p>	<p data-bbox="731 325 1078 376">AMEAÇAS E OPORTUNIDADES ESPECÍFICAS</p> <p data-bbox="731 409 1188 458">TALCO: grande potencial em tintas decorativas, celulose e coating para papel</p> <p data-bbox="731 462 1188 512">CAULIM: grande potencial em tintas decorativas em substituição ao agalmatolito</p> <p data-bbox="731 515 1174 565">CAULIM CALCINADO: tudo a desenvolver - mercado novo</p> <p data-bbox="731 569 1201 618">BARITA: mercado muito vulnerável à importação de barita chinesa</p> <p data-bbox="731 622 1188 753">AGALMATOLITO: falta de literatura de referência, muito vulnerável a novos minerais em tintas decorativas, e grande oportunidade em plásticos, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentícios</p> <p data-bbox="731 757 1201 807">BENTONITA: muito vulnerável à importação de bentonita argentina e exaustão de reservas</p> <p data-bbox="731 811 1174 896">VERMICULITA: amplo mercado no Brasil para novas aplicações, oportunidades de exportação, grandes reservas em Catalão – GO</p> <p data-bbox="731 923 1211 972">FATORES QUE COMPROMETEM AVANÇOS E INOVAÇÕES</p> <ol data-bbox="731 1005 1211 1304" style="list-style-type: none"> 1. Produtores carentes de tecnologias e capacitação para desenvolvimento de novas aplicações 2. Cultura de <i>commodities</i> contrária a desenvolvimentos de mercado 3. Formação profissional deficitária 4. Tecnologias e laboratórios de desenvolvimento não disponíveis para: micronização, classificação ultrafina e tratamento superficial 5. Laboratórios de caracterização funcional pouco acessíveis 6. Mercado sem acesso à literatura
<p data-bbox="203 1456 532 1481">PROPOSTAS DE PROGRAMAS</p>	<p data-bbox="731 1309 1201 1576">Foram concebidos 4 programas a serem liderados por instituições de P&D que contemplem agregados de negócios, segmentos de grande volume e/ou arranjos e sistemas produtivos importantes, de modo a alavancar a produtividade. Os programas propostos estão voltados, prioritariamente, para a capacitação e modernização de produtores de 2º e 3º escalão, e devem contemplar as atividades fortes de extensão e a regionalização das atividades de P&D</p>

Tabela 9: Oportunidades e desafios de base tecnológica para os dois grupos de minerais estudados – cerâmicos e funcionais (continuação).

Minerais Cerâmicos	Minerais Físicos Funcionais
<p>Proposta I - Plataforma Minerais Cerâmicos</p> <p>Vetor A: Aperfeiçoamentos e Inovações nos processos, operações e sistemas de controle na preparação das matérias primas minerais cerâmicas</p> <p>Vetor B: Construção de uma nova matriz mineral cerâmica Dimensão: 10 milhões de toneladas de matérias-primas minerais</p> <p>Ação Alavancadora: Ativar Instituições-Âncora Fundo Verde Amarelo: Incluir matérias-primas cerâmicas</p>	<p>Proposta II - Minerais Físicos Funcionais: Novas Aplicações, Novos Produtos e Informação</p> <p>Vetor A: Desenvolver tecnologia e conhecimentos para novas aplicações funcionais em diversos segmentos industriais: papel, celulose, tintas, plásticos, borracha, cosméticos, fundição, isolantes, adsorventes, entre outros</p> <p>Vetor B: Aprimorar o desempenho dos minerais funcionais em aplicações diversas com a formatação de novos produtos (finuras, minérios selecionados, composição química, especificações com tolerâncias mais estreitas)</p> <p>Vetor C: Divulgação de tecnologias e conhecimento para produtores, consumidores e técnicos</p> <p>Ação Alavancadora: Montar Âncoras / Rede de Laboratórios; articular Consórcios para projetos</p>
<p>Proposta III - Ações integradas para o desenvolvimento de Distritos Mineiros, Clusters de pequenas empresas de mineração e Clusters de demanda regional</p> <p>Temas de P&D e Extensão: Projetos-pilotos, desenvolvimento de metodologias, transferência e implantação de tecnologias de gestão, núcleos avançados, Projetos Integrados, Alianças Tecnológicas, Projetos de Extensão Mineral, projetos de caracterização tecnológica, projetos de P&D</p> <p>Dimensão: Além de demandas específicas (bentonita, minerais de pegmatitos), inúmeros outros pólos de produção mineral (rochas de revestimento e minerais diversos, rejeitos) e Centros de Demanda (materiais de construção, infra-estrutura de pequenos municípios, regiões agrícolas)</p> <p>Ação Alavancadora: Ativar instituições âncora multidisciplinares</p>	<p>Proposta IV - Tecnologias de Lavra, Beneficiamento e Gestão para Pequenas Minerações</p> <p>Dimensão: As escalas de produção diagnosticadas neste estudo como típicas para o segmento dos Minerais Industriais ilustram o perfil deste setor - prevalecem pequenas operações que carecem de projetos condizentes com seu porte. O autor propõe uma nova escola que disponibilize também para as pequenas operações uma engenharia avançada e modelos de gestão e controle de alta competitividade, desenvolvidos e formatados para este porte que caracteriza a mineração brasileira de não-metálicos</p> <p>Ação Alavancadora: Selecionar, estruturar e apoiar núcleos âncora de P&D, ensino e extensão que se proponham a desenvolver este novo conceito focado nas pequenas empresas</p>

Ciminelli (2002c) analisa de forma sistemática os perfis de oportunidades e desafios para os minerais industriais no Brasil. As oportunidades de crescimento dos negócios com minerais industriais, analisadas nessa publicação, estão consolidadas nas Figuras 6 e 7 e no Quadro 1. Os contornos propostos na Figura 6 são discutidos nos parágrafos que se seguem.

Os minerais industriais constituem o novo nicho de oportunidades da mineração brasileira. O Brasil poderá reviver as altas taxas de crescimento, acima de 20% ao ano, que os países desenvolvidos experimentaram com minerais industriais nos anos 70 e 80. Várias iniciativas empresariais e governamentais já prenunciam uma arrancada no crescimento dos negócios com minerais industriais. Várias empresas, de porte pequeno a grande, estão se adequando competitivamente para novas fases de expansão de participação no mercado. Investidores estão descobrindo a diversidade de opções de investimento e a atratividade dos negócios com minerais industriais.

Aumento da Competitividade dos Pólos Regionais

Vários movimentos estruturais têm apontado para a consolidação desta nova conjuntura de oportunidades. Os órgãos de fomento e apoio governamental passam a priorizar os minerais industriais, contemplando os pequenos empreendimentos, uma inovação frente à visão clássica pela grande mineração. O desenvolvimento dos clusters ou Arranjos/Aglomerados Produtivos Locais (APL's) de pequenas empresas e o aumento da competitividade dos distritos mineiros com grande potencial de mercado serão os dois grandes focos de fomento. Antecipa-se que o fomento conseguirá identificar mecanismos para ampliar o conhecimento geológico nas áreas de lavra – um dos grandes limitadores para que a pequena empresa deslanche, e que estes distritos mineiros sejam mais valorizados pelos investidores. Adicionalmente é crescente a regionalização no fornecimento mineral. As matérias-primas tendem a viajar menos. Um dos casos mais notáveis é a indústria cerâmica que tem revisto sua matriz cerâmica de modo a trabalhar com fontes mais próximas de matéria-prima. O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes é o caso mais extremo, sentado sobre os depósitos da massa monomineral – o argilito de Corumbataí. A nova logística brasileira, com o aumento da competitividade dos sistemas ferroviários e portuários, consolida a atratividade de pólos regionais de alta competitividade.

Aumento da Competitividade de Pólos Regionais



Até R\$ 10 milhões de faturamento



GRANDEZA DAS OPORTUNIDADES PARA MINERAIS INDUSTRIAIS

Foco nos Pequenos Negócios

PROJETO MULTIMINERAIS: A SAÍDA PARA INVESTIMENTOS DE GRANDES GRUPOS

Mineração Extendida



Figura 6: Os novos contornos de Minerais Industriais no Brasil

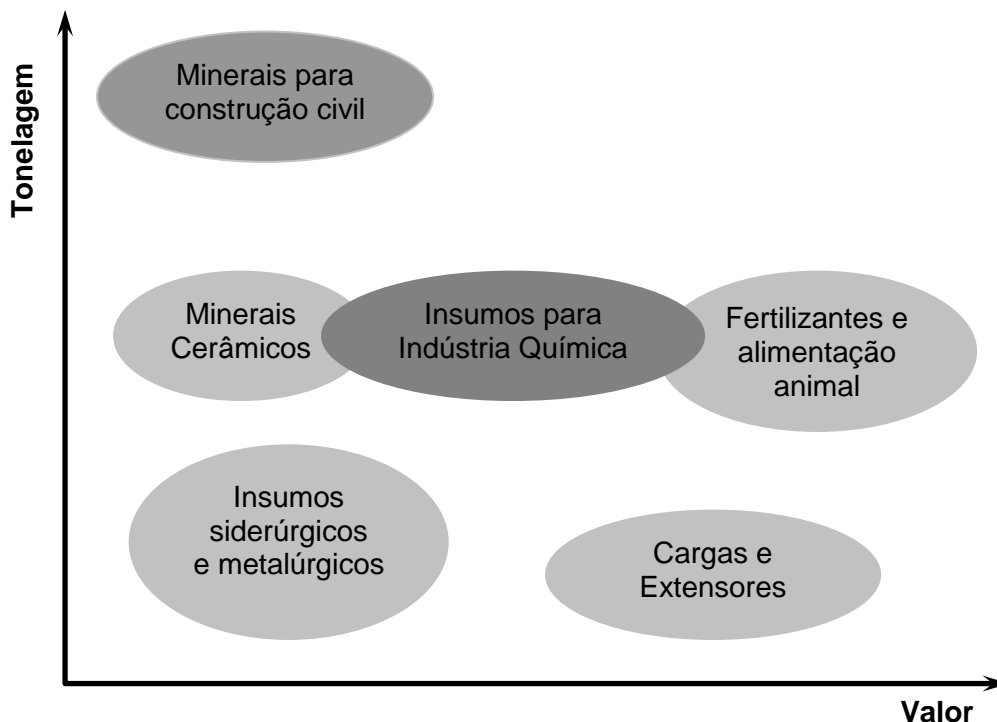


Figura 7: Os grandes espaços de mercado para os Minerais Industriais.

O foco na pequena mineração

Empresários da mineração e novos investidores descobrem que os negócios de pequeno e médio porte são a semente e a chave para o Quarto Ciclo da Mineração no País. Desenvolve-se uma nova engenharia para a pequena mineração, e um novo modelo de gestão da capacitação empresarial que adequa os desafios do mercado à sua escala e capacidade financeira, formando talentos multifuncionais técnico-gerenciais.

A mineração clássica é expandida para negócios de base mineral

Este novo conceito, ainda na vanguarda da estratégia empresarial, amplia os contornos da mineração em sua forma clássica, que tradicionalmente prioriza o operacional e os contratos de *commodities*, agregando novos produtos e serviços que a integra com mais aderência ao restante da cadeia produtiva. Explorar sua inserção nos cadeias produtivas agrega maior valor ao negócio mineral.

Quadro 1: Consolidação de oportunidades, desafios e tendências do mercado brasileiro.

Grandes alvos estratégicos	Oportunidades	Desafios	Tendências
Transformações no perfil da demanda de minerais industriais pelos grandes pólos industriais	Garantia de desempenho dos produtos minerais. Fornecimento satélite. Assistência técnica avançada.	Aporte de tecnologia	Ampliação do market-share de fornecedores mais qualificados e com maior intimidade com o mercado consumidor.
Crescente regionalização no fornecimento mineral	Revisão na logística de fornecimento de argilas e feldspato cerâmico. Revisão da matriz mineral cerâmica em novos pólos.	Recursos para investimento	Entrada de grandes grupos de investidores.
Pólos regionais e logísticos de base mineral	Pólos de materiais de construção. Novos pólos cerâmicos de pequeno e grande porte. Valorização de clusters. Pólos exportadores.	Recursos para investimento	Projetos liderados por incentivos oficiais.
Aquisições	Consolidação de pequenas empresas em empreendimentos multiminerais. Valorização de depósitos subproveitados. Aporte de tecnologia de produto e marketing em <i>joint ventures</i> .	Investimentos para ampliação das reservas visando à viabilização e à valorização de negociações	Entrada de grupos internacionais de médio porte.
Projetos de verticalização	Massa cerâmica. Fertilizantes, rações e novos materiais industriais. Compostos e formulações pré-dispersos.	Alianças de mercado	Oportunidades exploradas por novos investidores.
Inovações de produtos e serviços	Produtos com diferencial de desempenho. Processamento de partículas finas. Sistemas logísticos avançados. <i>Slurry</i> e plantas satélites.	Carência de tecnologia de produto	Crescimento da presença de grupos internacionais.
Minerais para exportação	Maiores potenciais: caulim, pedras ornamentais, gipsita, diatomita, vermiculita, grafita, mica.	Competitividade empresarial e logística	duplicação do volume de exportação nos próximos 5 anos. Aquisição de depósitos de classe mundial por grupos internacionais.
Substituição de importações	Minerais com maior potencial de substituição por produtos nacionais: bentonita, rocha fosfática, feldspato, gipsita, diatomita, talco, argilas cerâmicas, caulim calcinado.	Conhecimento geológico e tecnologia	50% de substituição nos próximos 5 anos.

6. FUNCIONALIDADE MINERAL NA INDÚSTRIA DE TINTAS

Inúmeros minerais ou pigmentos inorgânicos sintéticos são classificados como cargas minerais ou minerais funcionais para a indústria de tintas: talco, carbonato de cálcio, sílicas, mica, caulim, feldspato, alumina hidratada, entre outros. O conceito histórico de cargas minerais ou *fillers*, mais relacionado com a função de enchimento apenas, evoluiu nos países mais desenvolvidos para um conceito de funcionalidade ou performance mineral específica, na medida em que cada mineral interfere diferentemente na correção de defeitos e em diversas propriedades do filme: porosidade, resistência química e mecânica, lavabilidade e polimento, flexibilidade, brilho e lustre, reologia, poder de cobertura e cor.

Esta funcionalidade dos minerais é explicada por suas propriedades primárias e secundárias. As propriedades primárias são a textura dos cristais e partículas, a estrutura cristalina do núcleo, e da superfície das partículas ou cristais, e a pureza. A morfologia das partículas ou agregados pode diferir enormemente da dos cristais conforme a gênese do depósito mineral e as condições de síntese e cominuição. As propriedades secundárias mais importantes são a distribuição do tamanho das partículas, cor e brancura, composição, reatividade e abrasividade das impurezas minerais. A pureza também é função da gênese do depósito mineral, e pode ser alterada por uma lavra seletiva e por processos de síntese e tratamento dos minérios originais. O empirismo comum dá lugar ao desenvolvimento de fundamentos e princípios que correlacionem e associem as variáveis e propriedades das cargas minerais com as propriedades do filme.

Ciminelli (1989) aborda o tema minerais em tintas com detalhes.

Consultas à literatura técnica internacional e a fabricantes de tintas no Brasil e exterior revelam que existe uma grande variedade de minerais, naturais ou sintéticos, que podem ser utilizados como cargas ou minerais funcionais. Uma lista dos principais minerais aplicáveis em tintas, com suas respectivas fórmulas químicas, é mostrada na Tabela 9. Na Europa e nos Estados Unidos, onde o grau de inovação e diferenciação de produtos é bastante intenso, cada um destes minerais dá origem a dezenas ou centenas de produtos diferenciados quanto à marca, gênese do depósito mineral, características do processo de síntese, e quanto às propriedades primárias e secundárias. Tintas é o segmento industrial que absorve a maior variedade de pigmentos inertes. A tendência mundial é uma crescente sofisticação na produção e aplicação das cargas minerais, acompanhando o ritmo do desenvolvimento tecnológico e da diversificação de produtos na indústria de tintas. Algumas empresas chegam a ter mais de 150 tipos de cargas minerais em sua relação de compras. Se no Brasil alguns fabricantes e

equipes técnicas e de suprimentos insistem em tratar estes pigmentos minerais unicamente como ingredientes redutores de custo, tal como era observado em passado remoto nos países mais desenvolvidos, fortalece-se continuamente a valorização de suas propriedades funcionais.

Tabela 10: Relação das principais cargas minerais em tintas.

Mineral	Fórmula Química
Carbonato de Cálcio Natural e Precipitado	CaCO_3
Talco (substituto no Brasil: Agalmatolito)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Alumina Hidratada (Gibbsita)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Amianto (Crisolita)	$\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Diatomita	SiO_2
Feldspato e Nefelina-Sienito	$\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}(\text{Si}_{3-x}\text{Al})\text{O}_8$
Dolomita	$(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)$
Mica – Moscovita	$\text{KAl}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Silicato de Alumínio - Caulim	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Caulim Calcinado	
Sílicas – Amorfas, gel, cristalinas, Naturais e sintéticas	SiO_2
Silicatos Sintéticos	
Sulfato de Bário – Barita Natural e Sintética	BaSO_4
Wollastonita	CaSiO_3
Bentonita – Argilas Especiais	

A atualidade dos minerais para tintas no Brasil é o fornecimento em polpas multiminerais.

Mineral funcional é um conceito já consagrado no exterior para os minerais talco, argilas especiais, diatomita e alumina hidratada, entre outros. O talco, por exemplo, desenvolve e aperfeiçoa uma série de propriedades importantes na fabricação e aplicação das tintas, conforme listado abaixo, explicadas por suas mais importantes propriedades funcionais: lamelaridade, hidrofobicidade e inércia química. A performance da aplicação do talco em tintas logicamente irá depender do sucesso na escolha do pigmento apropriado.

- Resistência à água e umidade;
- Tixotropia e Pseudo-Plasticidade;
- Ação Anti-Sedimentante;
- Ação Fosqueante;
- *Sanding*;
- "Efeito Talco".

O “efeito talco” se refere a um conceito já consagrado entre técnicos americanos e franceses de que é sempre recomendável a aplicação do talco em todas as formulações, mesmo em dosagens mínimas (2%).

Dentro de uma visão mais ampla, todas as cargas minerais interferem, embora diferentemente, com as várias propriedades das tintas. Algumas das propriedades das tintas mais sensíveis ao carregamento são listadas a seguir:

- Resistência mecânica do filme;
- Resistência química e às intempéries;
- Porosidade;
- Permeabilidade;
- Lavabilidade;
- Poder de cobertura;
- Brilho;
- Lustre;
- Retenção, uniformidade e desenvolvimento de cor;
- *Dry-hiding*;
- *Enamel holdout*;
- Dispersão;
- Sedimentação;
- Reologia na produção, estocagem e aplicação.

Um único produto mineral não é normalmente capaz de conferir todas as propriedades requeridas por um determinado sistema de tintas. Uma mistura de cargas deve ser desenvolvida para se atingir um compromisso ótimo de propriedades. De modo geral, a formulação final é definida por um processo de "tentativa e erro". O processo de escolha dos tipos de cargas minerais e especificações a serem testadas vai depender da cultura, *know-how* e experiência acumulada da empresa e de sua equipe técnica e de suprimentos. Empresas mais conservadoras tendem a resistir muito a quaisquer modificações de suas formulações padrões, mesmo diante de grandes inovações nas características das cargas convencionais que seguramente trariam importantes benefícios de performance e consistência de qualidade. O fator custo do insumo pode ser valorizado exageradamente, e o empirismo predomina no processo de seleção e dosagem.

O empirismo é uma ferramenta utilizada por todos nós no dia-a-dia, mas que eventualmente falha nos momentos críticos de demanda de grandes inovações tecnológicas, diferenciações de produto e otimizações da relação custo/benefício da carga mineral. Uma revisão da literatura revela o quanto se avançou no conhecimento dos mecanismos físico-químicos e mecânicos, pelos quais os minerais afetam as características e performance das tintas. Hoje, já se pode antecipar, muito satisfatoriamente, o efeito específico de várias propriedades primárias e secundárias dos minerais.

7. FUNCIONALIDADE MINERAL NA INDÚSTRIA DE PLÁSTICOS

Na indústria de plásticos, as possibilidades de substituição já são muito mais restritas. O talco, por exemplo, apresenta nichos muito próprios em termoplásticos como carga reforçante. Outros minerais desenvolveram seus espaços próprios de aplicação com propriedades funcionais muito específicas e com possibilidades muito restritas de substituição. Ciminelli (1990) aborda o tema minerais em plásticos, com detalhes.

Os principais minerais empregados no carregamento e reforço de termoplásticos – os silicatos, carbonatos e óxidos – são apresentados a seguir. Os critérios para a seleção de minerais para os testes de performance são classificados em técnicos, comerciais ou estratégicos. Os critérios técnicos se referem principalmente às propriedades desejadas no compósito, ao tipo de polímero, à estrutura cristalina, textura das partículas, reatividade, pureza, cor e tratamento superficial do pigmento mineral. Outros parâmetros tecnológicos mais específicos podem ser incluídos. A relevância destas propriedades é exemplificada para alguns

minerais. Os critérios comerciais e estratégicos são introduzidos a seguir para discussão.

Os minerais ocupam hoje uma posição de destaque na formulação de compostos termoplásticos. As suas funções básicas evoluíram da simples substituição econômica e estratégica das resinas, intensificada com a crise do petróleo no começo dos anos 70, para funções mais específicas mineral/polímero de aprimoramento de propriedades no composto final. A década de 70 muda, nos países mais desenvolvidos, o conceito de carga mineral para reforço mineral ou mineral funcional.

O uso de cargas e reforços não apenas atinge valores elevados – superior a 12 milhões de toneladas como estimativa mundial para o ano 2002 – mas transforma o perfil da indústria. Na medida em que o setor amadureceu, e o custo de desenvolvimento e marketing de novos polímeros torna-se proibitivo, consolida-se o recurso de utilizar plásticos existentes e carregá-los ou reforçá-los de modo a alcançar demandas técnico-econômicas não atendidas, principalmente na área de resistência à temperatura, resistência mecânica, e resistência química e a ambientes agressivos. A utilização de minerais consolida-se a partir do maior conhecimento fundamental das variáveis que interferem nas propriedades de sistemas específicos mineral-polímero, com o desenvolvimento de critérios para a escolha ótima dos minerais, a adoção de especificações adequadas, o rígido controle de parâmetros minerais que assegurem a consistência de qualidade dos compósitos comerciais, e o aperfeiçoamento dos processos de mistura.

Naqueles países mantém-se um grande volume de pesquisa básica e tecnológica que visa a aplicação de novos minerais e o aperfeiçoamento dos compostos convencionais através de novas técnicas de moagem para o controle da textura das partículas e novas finuras sub-micron, através da modificação da química da superfície mineral, via calcinação e pré-tratamento químico superficial dos minerais, e aditivação da interface mineral-polímero.

A seguir, apresenta-se uma estimativa da participação atual (anos 2000) dos principais minerais, no consumo mundial de minerais em plásticos:

- Carbonato de Cálcio 64%
- Talco 7%
- Caulim 6%
- Wollastonita 4%
- Mica 2%
- Outros 17%

Os termoplásticos mais importantes consumidores de minerais são PVC (com destaque para carbonato de cálcio), polipropileno, polietileno e poliamida, com aplicações principalmente na indústria automobilística, eletrodomésticos, materiais para construção e elétricos.

A seguir, apresenta-se uma lista de inovações e avanços de destaque mais recentes (2005), praticados pelos produtores e consumidores americanos e europeus de minerais funcionais, envolvendo as características e aplicações de minerais em plásticos:

- Wollastonita Microacicular da Nyco
- Talco Ultramelar da Luzenac
- Talco Sub-micron da IMI Itália
- Nano-Talco da Nanova – USA
- Carbonatos Sub-micron da Omya
- Micro Caulim
- Processabilidade aprimorada dos minerais superfinos
- Avanços na silanização dos minerais caulim, mica e wollastonita
- Crescem os investimentos em pesquisas para os chamados nano-minerais aplicáveis em plásticos.

A tecnologia brasileira de formulação de termoplásticos com minerais ainda segue um modelo de cópia e/ou adaptação de formulações européias e americanas, sem uma maior preocupação quanto à adoção de critérios de escolha e controle da qualidade das matérias-primas minerais nacionais. O autor introduz, na seqüência, alguns conceitos relevantes para o aprimoramento da tecnologia nacional de termoplásticos carregados e reforçados.

Os principais minerais naturais ou sintéticos empregados no carregamento e reforço de termoplásticos estão listados na Tabela 10. O fator implementador da utilização de minerais em termoplásticos foi a redução de custos advinda da substituição parcial das resinas pelas cargas minerais, intensificada pelas crises nos preços do petróleo e derivados, durante a década de 70. A incorporação de todos os pós minerais também tem em comum, apesar de em intensidades variadas, dependentes da natureza e características do produto mineral, aumentos da rigidez, resistência ao *creep*, resistência à chama, condutividade térmica e redução do coeficiente de condução térmica. Alguns minerais já conferem, com exclusividade, aumentos da resistência à tensão e ao impacto, resistência à

temperatura, resistência química e a ambientes agressivos, ou o aprimoramento de outras propriedades mais especiais.

Tabela 11: Aplicações de minerais selecionados em termoplásticos.

Mineral	Resina Principal	Função
Alumina Hidratada	Poliéster	Anti-Chama
Calcita Natural	PVC	Carga
Caco ₃ Precipitado	PVC	Resistência Impacto
Caulim (Air Floated)	Poliéster	Tixotropia
Caulim Calcinado	PVC	Resistência Elétrica
Caulim (<i>Surface Treated</i>)	Nylon	Estabilidade Dimensional
Mica	Polipropileno	Resistência à Flexão
Quartzo Moído	Epoxy	Estabilidade Dimensional
Talco	Polipropileno	Rigidez
Wollastonita	Nylon	Reforço Mecânico

A aplicação de cargas minerais se desenvolveu, inicialmente, em bases mais empíricas. As indústrias norte-americana e européia, no entanto, logo descobriram que a partir de conhecimentos mais fundamentais e teóricos de mineralogia, dos mecanismos de ação física e mecânica das partículas minerais nos compósitos plásticos, e da natureza das interfaces químicas mineral/polímeros/aditivos, poderia se ampliar as aplicações dos minerais, uma vez otimizadas suas características, e criar novos espaços de mercado para aquelas resinas já existentes. As indústrias norte-americana e européia de termoplásticos carregados com minerais consolidam-se na década de 70. Critérios técnicos de formulação de minerais são introduzidos nas indústrias, laboratórios de caracterização mineral são montados, especificações e normas de controle de qualidade são estabelecidas. A consistência de qualidade dos compósitos comerciais é a grande conquista.

A Tabela 10, como exemplo, lista os principais polímeros e funções para alguns minerais selecionados. Logicamente, o número de polímeros e funções primárias ou secundárias para cada mineral pode ser muito mais amplo. O leitor interessado em sistemas específicos deve consultar a vasta literatura técnica e científica disponível a este respeito.

O talco, por exemplo, apesar da maior aplicação em polipropileno, tem evoluído rapidamente em polietileno de alta e baixa densidade, PVC, poliestireno e poliamidas. Além da rigidez, o talco é particularmente eficiente no aumento da temperatura de distorção pelo calor ou resistência ao creep. O reforço planar ou lamelar das partículas de talco alinhadas no compósito evita que a resistência à tensão seja sacrificada, como acontece com as demais cargas minerais não fibrosas. Outros reflexos importantes da presença do talco são o aumento da resistência à corrosão, umidade e calor, permeabilidade, dureza, estabilidade dimensional, isolamento elétrico, condutividade térmica e retardamento de chama. A transparência pode ser mantida e as propriedades elétricas são promovidas. A aderência a superfícies metálicas e tintas de impressão é aprimorada. O talco reduz o coeficiente de expansão térmica e a contração do molde, evita o empenamento durante a moldagem, e permite o uso associado de plástico e metal. O ciclo total de moldagem pode ser reduzido em até 30%, sem aumento no desgaste dos equipamentos.

A funcionalidade do “mineral puro” em termoplásticos é determinada fundamentalmente pelas propriedades primárias dos sistemas particulados dadas a seguir:

- textura (tamanho e morfologia) das partículas;
- estrutura cristalina do mineral.

A análise do efeito funcional da estrutura e composição cristalina deve distinguir a região núcleo (ou centro) da superfície do cristal.

A estrutura do núcleo ou matriz do mineral caracteriza a distribuição e força das ligações atômicas que determinarão fundamentalmente a dureza e condições de clivagem ou fratura do cristal, e outras propriedades físicas e químicas, condutividade térmica e elétrica, calor específico, coeficiente de expansão térmica, índice de refração, cor, constante dielétrica e propriedades mecânicas.

A estrutura ou química da superfície exposta durante clivagem ou fratura do cristal difere do núcleo ou matriz. As superfícies frescas podem ter cargas não balanceadas, estruturas cristalinas deformadas e amorfas, com alta energia livre e reatividade. A química da superfície dos cristais determina a compatibilidade química com os polímeros, aditivos de processamento, estabilizantes, plastificantes, agentes de acoplagem. Modificações da química da superfície mineral podem ser praticadas por uma série de razões que incluem uma melhor dispersão do mineral no meio orgânico, modificação da reologia da dispersão mineral, melhoramento das propriedades mecânicas do compósito plástico-

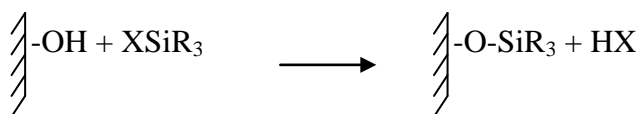
mineral e redução da degradação catalítica de polímeros e aditivos. Um conhecimento profundo da interface do mineral com a matriz polimérica antes, durante e após processamento é, portanto, muito recomendável. A seguir são analisados alguns exemplos esclarecedores a este respeito.

O comportamento químico da superfície das lamelas de talco é anisotrópico. As faces externas das folhas de sílica, que compõem a quase totalidade da área exposta do mineral quando moído, são apolares e oleofílicas, hidrofóbicas e aerofílicas, altamente inertes e não reativas. Nas extremidades das lamelas estão os sítios hidrofílicos polares criados pela ruptura das fortes ligações covalentes, transversais ao plano basal, durante moagem. A obtenção de uma dispersão ótima das partículas de talco durante sua mistura à matriz polimérica fundida vai depender de certas premissas básicas.

A primeira premissa pede que a superfície do talco seja molhada em toda a sua extensão pelo polímero. Isto se consegue escolhendo polímeros de baixa tensão superficial, ex. poliolefinas, tipicamente apolares como talco, ou utilizando aditivos de processamento, ou tenso-ativos que reduzem a tensão nas interfaces sólido-líquido e líquido-gás. A segunda premissa é assegurar condições mecânicas de agitação suficientes para a remoção do ar incluso e adsorvido para posterior molhamento.

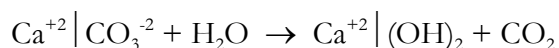
Caulim, sílicas e titânia têm superfícies altamente polares e hidrofílicas que não são facilmente molhadas por polímeros de polaridade baixa a moderada. A oleoficidade na superfícies destes minerais pode ser adquirida pela adsorção química de moléculas orgânicas, de preferência com estruturas similares ao meio orgânicos. A polaridade e a hidroficidade originais nestes minerais advêm predominantemente de grupos ácidos SiOH e Al-OH criados pela adsorção química de água (dessorvida apenas a altas temperaturas) nas superfícies fraturadas.

Os grupos ácidos representam sítios ácidos de Brönsted de alta atividade catalítica. O caulim ainda tem uma grande tendência de formar fortes aglomerados originados da anisotropia de cargas opostas nos planos basais e extremidades. As superfícies de caulim podem ser facilmente modificadas por organo-silanos (conforme equação abaixo), vários sais metálicos, polímeros polares e lubrificantes, para promoção das dispersões de caulim.



O pH naturalmente ácido do caulim causa reações indesejáveis com epoxy e vinil, a não ser que os sítios ácidos sejam neutralizados com tratamento superficial. Um polímero “básico” como poliéster pode ser adsorvido em uma carga superficialmente ácida; assim como um polímero ácido pode ser adsorvido em uma carga básica, evitando a necessidade de um polímero ou aditivo especial para a interface visando a dispersão e coesão.

O carbonato de cálcio já tem uma superfície básica, polar, hidrofílica e oleofóbica. O CO_2 é desorvido de superfícies cristalinas recém-clivadas à temperatura ambiente. Uma proporção considerável de íons CO_3^{-2} superficiais de calcita são removidos com a adsorção química da água atmosférica, segundo a equação



A fraca basicidade das superfícies da calcita não é normalmente negativa para seu uso como carga em plásticos, embora seja normalmente pré-tratada para obtenção de uma superfície hidrofóbica. A calcita, ao contrário dos silicatos, é susceptível ao ataque ácido. A sua basicidade e hidrofobicidade, no entanto, facilitam sua aplicação em PVC e a preparação de tipos oleofílicos pela fácil modificação da superfície pela adsorção química de ácidos graxos, cadeia longa do tipo ácido esteárico, ácidos alquil-sulfônicos e organo-titanatos.

O pré-tratamento superficial dos minerais é hoje um recurso consagrado, na Europa e nos Estados Unidos, para a ampliação das possibilidades de aplicação de minerais. No Brasil ainda é uma prática pouco explorada. O tipo de agente químico para o tratamento superficial vai depender da natureza da química da superfície mineral e das características da interface polímero-mineral em consideração.

O pigmento ou carga mineral moída é constituído de partículas cuja morfologia é uma das características primárias do mineral que, ao lado do grau de finura, determina a capacidade de empacotamento, a reologia e reforço mecânico do composto. A carga mineral típica tem baixo custo, boa cor, baixa dureza, e alta capacidade de empacotamento e boa reologia, os dois últimos sendo típicos de partículas com baixo valor de *aspect ratio*. O melhor exemplo aqui é a calcita natural com seus cristais romboédricos. Minerais para reforço mecânico devem ter, ao contrário, alto valor de *aspect ratio*, característicos nos cristais lamelares de talco, ou nos cristais fibrosos de amianto ou wollastonita. As partículas individuais do mineral moído podem ser constituídas de cristais isolados e/ou de agregados de cristais. A morfologia das partículas pode ser totalmente diferente da

morfologia dos cristais pré-selecionada para a formulação de um determinado composto termoplástico. O usuário de minerais deve estar atento para a relevância do fato de que a morfologia das partículas pode variar entre depósitos minerais de diferentes localidades ou em frentes e zonas diferentes de um mesmo depósito mineral. O mesmo pode ocorrer para os produtos sintéticos conforme as condições de processo.

A sílica se apresenta comercialmente em diversas estruturas mineralógicas naturais: quartzo macro e microcristalino, sílica amorfa, novaculita, terra diatomácea, sílica fundida; e sintética como sílica gel, sílica pirogênica e sílico-aluminato de sódio, cuja morfologia, tamanho de cristal, reatividade e química devem ser diferenciados. Os feldspatos e a nefelina-sienito (silicatos de alumínio) fazem parte do mesmo grupo da sílica, os tectossilicatos com tetraedros SiO_4 interligados tridimensionalmente, onde o alumínio substitui parcialmente ao silício, e o resultante desbalanceamento de carga no cristal é contrabalançado por íons potássio, sódio ou cálcio.

O carbonato de cálcio ou calcita natural é obtido comercialmente a partir de rochas ou minérios de naturezas diferentes: calcário, mármore calcítico ou *chalk* (*whiting*), uma rocha sedimentar de origem calcítico-orgânica. A calcita microcristalina tipo *chalk* com partículas lisas de forma tubular a arredondada, predominante na Europa, contrasta com as partículas irregulares e pontiagudas, cuja morfologia tende ao romboédrico, mais abrasivas, provenientes de calcário e mármore que predominam nos Estados Unidos. A morfologia das partículas também depende do processo de moagem. Assim, a moagem da calcita pelo processo a úmido pode produzir partículas mais finas, lisas, uniformes e menos abrasivas do que no processo de moagem a seco. A moagem da mica deve ser conduzida, em condições especiais, para a preservação do alto valor de *aspect ratio* desejado para as partículas. As partículas de caulim se diferenciam quanto à sua origem primária ou secundária, se calcinadas ou não, e quanto aos processos de moagem, classificação e delaminação. Distinções similares poderão sempre ser feitas para os outros minerais não considerados neste último parágrafo.

A textura das partículas minerais é descrita tanto pela sua morfologia, quanto pela distribuição do tamanho das partículas ou finura do pigmento. A “rugosidade” da superfície das partículas também pode ser aceita como outro parâmetro da textura. O tamanho das partículas dos pigmentos comerciais varia na faixa de 30 μm até um sub-micron. As partículas de pigmentos sintéticos ou precipitados podem ser mais finas e uniformes, na medida em que sua textura pode ser mais facilmente controlada durante o processo de síntese. O grau de finura dos minerais naturais fica condicionado à dureza do mineral, à textura da

rocha original e ao mecanismo mecânico dos equipamentos de moagem, micronização e classificação. A descrição completa da finura de um pigmento baseia-se na distribuição percentual de tamanhos em toda a faixa de finura.

Resíduo em peneira, área superficial, densidade aparente, finura Hegman, são parâmetros que podem ser adotados em especificações e no controle de qualidade e de processo de produtos conhecidos, mas não são válidos isoladamente para a descrição completa da finura. A distribuição granulométrica das partículas vai ter um efeito direto na facilidade de dispersão, na reologia das dispersões minerais, na abrasividade, na resistência à tensão e ao impacto, e na capacidade de adsorção e degradação de polímeros, estabilizantes e plastificantes.

Até agora, nesta sessão sobre minerais em termoplásticos, o autor tem se referido apenas ao mineral puro. A realidade é que os minerais sempre vão ocorrer na natureza em produções comerciais associados em proporções variadas a outros minerais. Sempre vão ocorrer impurezas, que mesmo em teores muito baixos, podem alterar significativamente as propriedades do mineral puro, e comprometer suas aplicações industriais. O teor e natureza das impurezas, tal como a textura das rochas, podem variar entre depósitos ou no mesmo depósito. As impurezas podem ocorrer ou na rede cristalina do próprio mineral em solução sólida, ou em outros componentes minerais. A presença de elementos estranhos na rede cristalina do mineral pode alterar a força e distribuição de suas ligações atômicas, alterando a dureza e fratura ou clivagem, e a natureza química da superfície mineral. Minerais muito reativos de ferro, manganês, cobre, níquel e vanádio, entre outros, podem comprometer a estabilidade dos polímeros, estabilizantes e demais aditivos de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CIMINELLI, R.R. (2002a). Minerais Industriais – A tecnologia como chave de sucesso no negócio. *Brasil Mineral*, n.202, abril de 2002, p. 50-57.
- CIMINELLI, R.R. (2002b). Estudo de Mercado dos Minerais Industriais. Relatório Setorial – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. www.cgee.org.br.
- CIMINELLI, R.R. (2002c). Recursos minerais industriais no Brasil – Uma visão mercadológica. In: *Geologia Tectônica*. Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Editores), CPRM, Editora UNB, p.503-539.
- CIMINELLI, R.R. (2001). Tecnologia, essência do aproveitamento racional e lucrativo dos minerais industriais. In: IX Congresso Brasileiro de Mineração, Proceedings... Belo Horizonte, 24-27 de abril de 2001, p. 55-60
- CIMINELLI, R.R. (1997). Minerais Industriais – A Geologia com o foco no mercado. In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, vol. IV, parte B, Ministério de Minas e Energia, DNPM, Brasília , p.1-5.
- CIMINELLI, R.R. (1996). Opportunities for the Brazilian industrial minerals. In: First International Symposium on Mining and Development, Proceedings... July 10-13, Campinas - SP , Brasil, p. 89-94.
- CIMINELLI, R.R. (1990). Produção e comercialização de cargas minerais para plásticos. In: Seminário da Comissão Técnica de Plásticos Carregados e Reforçados da ABPol, Proceedings....., São Paulo, junho 1990.
- CIMINELLI, R.R. (1989). Parâmetros para a seleção e formulação de cargas minerais na indústria de tintas. In: I Congresso Internacional de Tintas, Proceedings....., São Paulo
- Carr, D.D. (1994). *Industrial Minerals and Rocks*. Braun-Brunfield, Inc., Ann Arbor, USA, 1196p.
- Ciullo, P.A. (1996). *Industrial Minerals and their Uses- A Handbook and Formulary*. Noyes Publication, N.J., USA, 632p.

- Eckert, C.H. (1985). Extender and filler pigments versus other industrial minerals – What It takes to succeed. Pigment & Extenders, Industrial Minerals, supplement, May, p. 61-65.
- Harben, P. W. (1999). The Industrial Minerals Handbook. Industrial Minerals Information Ltd., Surrey, UK, 296p.
- Harben, P.W. e Kuzvart, M.(1996). Industrial Minerals : A Global Geology. Industrial Minerals Information Ltd., Surrey, UK, 462p.
- MacPolin, D.; Basheer, P.A.M.; Long, A.E.; Grattan, K.T.V. e Sun,T. (2005). Obtaining progressive choride profiles in cimentitious materials. construction and building materials (in press).
- Murray, H.H e Kogel, J.E. (2005). Engineered clay products for the paper industry. Applied Clay Science, v.29, p.199-206.
- Porter, M.E. (1990). Vantagem Competitiva. Editora Campus, Rio de Janeiro, RJ, 512p.

3. Agalmatolito

Adão Benvindo da Luz¹

Paulo Tomedi²

Rodrigo Martins³

1. INTRODUÇÃO

Agalmatolito é uma rocha metamórfica resultante da alteração hidrotermal da rocha-mãe (protólito) riolito. O agalmatolito é constituído principalmente por dois minerais, a pirofilita e a moscovita, bem como outros minerais acessórios (Luz *et al.*, 2001).

O agalmatolito ocorre na natureza de forma rara, sendo a China e Brasil dois de seus mais importantes produtores mundiais (Harben e Kuzvart, 1996). Apresenta pureza mineralógica elevada e, após beneficiamento apropriado, constitui-se em produto com vasta aplicação industrial.

O agalmatolito é utilizado principalmente como carga, sendo a indústria de tinta o principal mercado. Outros usos do agalmatolito são: cerâmica, refratários, plástico, papel, celulose, borracha, sabão etc. O agalmatolito é usado também em obras de arte plástica e na decoração de paredes de edifícios, principalmente em mosaicos. O mosaico que reveste a estátua do Cristo Redentor, na cidade do Rio de Janeiro, é constituído, em parte, pelo agalmatolito de Pará de Minas-MG e, em parte, pela esteatita de Herculano Pena (Jacques de Moraes *et al.*, 1938).

O agalmatolito, em suas aplicações, tem uso parecido com o talco e o caulim e por isso, algumas vezes, tem sido distribuído no mercado nacional com denominações errôneas, como talco esteatítico e talco caulinítico.

O talco e a pirofilita (mineral constituinte da rocha agalmatolito) têm propriedades e usos similares. A textura lamelar e o aspecto sedoso ao tato confundem esses minerais. Há uma tendência mundial a não separar os seus dados estatísticos. A produção de pirofilita, no Brasil, provém toda do Estado de Minas Gerais, em particular do município de Pará de Minas. As atividades de

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Geólogo, KYMERA MINERALS

³ Geólogo, LAMIL

mineração de agalmatolito iniciaram-se, nessa região, em 1958. Em 2002, incluindo o agalmatolito, a produção foi de 200 mil t, contra 120 mil t em 2001 (Campos, 2004), mostrando uma evolução de 67%. Em 2003, estima-se a produção de agalmatolito em 120 mil t, liderando a produção a LAMIL Lages Minérios Ltda.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O agalmatolito é constituído principalmente por dois flossilicatos de alumínio – pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e moscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em associação com minerais como: sericita (uma variedade de moscovita, finamente cristalizada), quartzo, cianita, andaluzita, diásporo e feldspato (Luz *et al.*, 2001) Como minerais acessórios é comum a presença de rutilo, zircão e turmalina. Dependendo de sua mineralogia, o agalmatolito pode apresentar cor branca, creme, cinza, esverdeada e roxa. O agalmatolito é inerte, apresenta densidade 2,7 a 3,0 e dureza entre 2,5 e 3,0 (Harben e Kuzart, 1996).

Nos municípios de Pará de Minas, Mateus Leme e Pitangui, todos no Estado de Minas Gerais, encontram-se as principais minas de agalmatolito do país. Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se as análises químicas de alguns minérios de agalmatolito dessas regiões.

Tabela 1: Análises químicas (%) de agalmatolito da LAMIL – Mina Velha e Braquiária-MG.

Óxidos	Al_2O_3	CaO	FeO	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
Máximo	38,74	0,25	1,18	11,93	0,36	0,01	0,46	0,17	74,06	1,16
Mínimo	20,61	0,00	0,09	0,43	0,00	0,01	0,00	0,01	44,03	0,02

Fonte: LAMIL – Lages Minérios Ltda

Tabela 2: Análises químicas (%) de agalmatolito da região de Mateus Leme e Pitangui-MG.

Óxidos	Al_2O_3	CaO	FeO	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
Máximo	47,16	2,30	2,75	12,70	0,70	0,40	0,78	0,25	69,26	6,78
Mínimo	19,50	0,00	0,02	0,20	0,00	0,01	0,00	0,01	43,12	0,02

Fonte: LAMIL – Lages Minérios Ltda

Nas jazidas, dependendo das impurezas, o agalmatolito pode ser classificado em diferentes tipos (Luz *et al.*, 2001) :

- agalmatolito de cor branca, constituído de pirofilita com traços de turmalina e óxido de manganês dentrítico;
- agalmatolito esverdeado e algumas vezes de cor amarela, com moscovita microcristalizada não orientada e menor proporção de pirofilita, diásporo, turmalina, rutilo, caulinita e quartzo;
- agalmatolito cinza escuro com alto teor de turmalina;
- agalmatolito de cor branca a cinza lamelar constituído essencialmente por moscovita

O agalmatolito pode atingir níveis de alvura de até 95% (tendo o MgO como referência), o que representa uma propriedade física importante, quando o seu uso se destina à indústria de tintas, como carga. Algumas substâncias minerais são prejudiciais à alvura do agalmatolito, tais como turmalina, rutilo/anatásio, óxidos de manganês e de ferro; e neste caso é desejável fazer o controle desses minerais, na frente de lavra (Luz *et al.*, 2001).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

O método de lavra mais comum é a céu aberto, podendo também ser subterrânea (Figura 1 A), desde que a qualidade do produto a ser obtido suporte os custos da lavra. Em ambos métodos de lavra são necessários bons conhecimentos geológicos da jazida, principalmente devido a variabilidade do agalmatolito.

Conhecendo-se a mineralogia da jazida e em função dos produtos que se deseja obter, os diferentes tipos de agalmatolito são lavrados e estocados em um pátio da usina. A partir deste, é feita a blendagem dos diferentes tipos de agalmatolito, em função do produto visado. Por exemplo, se o agalmatolito se destina à louça branca, é desejável usar um agalmatolito sericítico, para melhorar a resistência ao choque térmico, devido à sua baixa expansão térmica (Ciullo e Thompson, 1994).

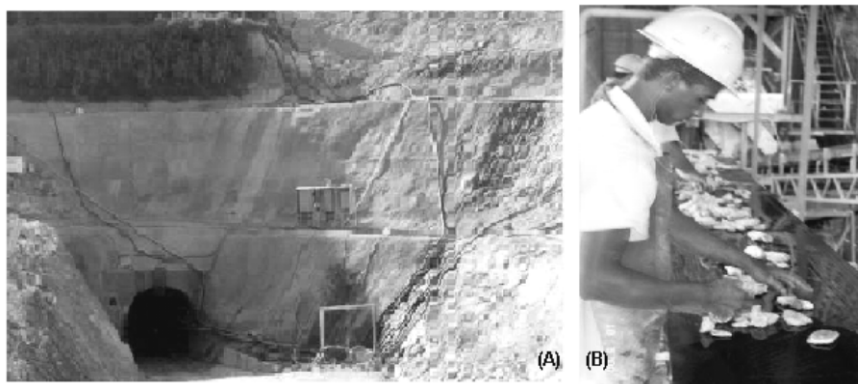


Figura 1: Entrada da mina subterrânea (A) e catação manual (B) da Mineração LAMIL em Pará de Minas – MG.

3.2. Processamento

O beneficiamento do agalmatolito consiste principalmente de britagem, moagem e classificação. Como o agalmatolito é uma mistura de minerais macios e duros (como, por exemplo, respectivamente, a pirofilita e o quartzo, durante o processo de moagem e classificação), a pirofilita, por ser mais mole, tende a se concentrar nas frações mais finas, a seguir separadas em classificador pneumático (Ciullo e Thompson, 1994).

A concentração a úmido é mais raro, embora a literatura registre a separação da pirofilita e andaluzita por meio denso, na Carolina do Norte. A pirofilita apresenta flotabilidade natural próxima à do talco, e flota usando apenas um espumante. No caso da pirofilita ocorrer associada a uma grande quantidade de quartzo, tem se usado a flotação como processo de separação (Harben e Kuzvart, 1996). No Brasil, o processo empregado para beneficiamento de agalmatolito consiste de (Luz *et al.*, 2001):

- lavagem;
- classificação;
- secagem;
- remoção de contaminantes coloridos (turmalina, óxidos de Fe, Mn, Ti) e abrasivos (quartzo) por catação manual (Figura 1 B);
- britagem, moagem e/ou micronização.

4. USOS E FUNÇÕES

O agalmatolito da variedade carga mineral, de alto álcalis e alta brancura, é usado como carga nas indústrias de: tintas, plástico, cerâmica de revestimento e de refratário, borracha, papel, adesivos, sabão e detergente em pó, cosméticos, etc. O consumo de agalmatolito como carga mineral no país é estimado em 80 mil t/ano (dados de 2001), sendo mais de 80% desta quantidade direcionada para o segmento de tintas (Ciminelli, 2001). Alguns produtos mais elaborados podem ser utilizados como extensores do dióxido de titânio, pigmento branco.

Tintas arquitetônicas é a grande aplicação do agalmatolito no Brasil. Na indústria de tinta, algumas propriedades são extremamente importantes: cor branca, alvura elevada, absorção de óleo e opacidade (poder de cobertura), já que os componentes da tinta devem ser interativos com os componentes de formulação. Outro fator essencial é a morfologia da partícula do agalmatolito, um filossilicato, que contribui com aspectos relacionados a tixotropia da tinta, sua estabilidade e facilidade de dispersão. Em estudo recente, Ciminelli (2001) relata a tendência do mercado de tintas, os grandes produtores de São Paulo, para o recebimento das cargas minerais de seus fornecedores em suspensão (*slurry*), transportadas em caminhão-tanque. Tal já aconteceu com o carbonato de cálcio precipitado. Com o carbonato natural e o agalmatolito, essa tendência também deve ocorrer.

Na indústria de refratários, as características mais importantes do agalmatolito são: baixo coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica elevada, boa resistência à corrosão pelos metais fundidos e escórias básicas (Ciullo e Thompson, 1994). O fato de possuir baixos teores em álcalis e uma relação apropriada entre SiO_2 e Al_2O_3 também é importante. O agalmatolito de baixo álcalis direcionado para a indústria de refratários tem mostrado uma tendência de queda vertiginosa de consumo, substituído por outras matérias primas (Ciminelli, 2001). As reservas dessa variedade são grandes, bem superiores àquelas da variedade carga mineral, e seu aproveitamento é verticalizado pelas empresas de refratários detentoras de jazidas (Ciminelli, 2001).

Na indústria de cerâmica de revestimento, é utilizado principalmente como fonte de alumina e álcalis para a formulação de engobes e fritas. O baixo teor de óxidos cromóforos (responsáveis pela cor) confere uma excelente cor de queima ao agalmatolito.

Na indústria de celulose, o agalmatolito tem a função de adsorver o *pitch* coloidal (resina resultante do processo de fabricação da celulose), evitando, desta forma, a geração de incrustações prejudiciais ao processo e evitando que esse contaminante prejudique as propriedades do papel, principalmente a alvura. Nessa aplicação, o agalmatolito tenta ganhar espaço do talco importado, de alta área superficial, da Luzenac (EUA), que ainda é utilizado pela maioria das grandes fábricas de celulose e papel do país.

Na indústria de borrachas, pode ser utilizado em conjunto ao negro de fumo ou sílicas precipitadas como agente de carga ou semi-reforçante, dependendo da granulometria. Possui uma boa incorporação à massa, provocando um menor consumo de energia e desgaste de equipamentos. Sua morfologia auxilia no fluxo do material e seu pH adequado colabora na vulcanização dos compostos.

Na indústria de plásticos, principalmente fios e cabos de PVC, auxilia nas propriedades de resistividade elétrica e mecânica. Colabora com sua alvura na formulação de plásticos brancos e coloridos. Pode ser utilizado como extensor do dióxido de titânio em proporções variáveis, atingindo até 35%.

Outros usos, como veículo em produtos agroveterinários, fármacos e cosméticos, podem ser apontados como alternativos.

5. ESPECIFICAÇÕES

Estão apresentadas, a seguir, especificações genéricas para alguns dos diferentes usos industriais de agalmatolito (Tabelas 3, 4, 5 e 6).

Vale ressaltar que a versatilidade de aplicações consiste na ocorrência, numa mesma jazida, de diversos “tipos” de agalmatolito que podem ser, de forma única ou combinados, utilizados para gerar os produtos necessários às várias aplicações.

Para alguns setores consumidores, a alvura é essencial; para outros, a análise química ou, mesmo, uma combinação desses fatores.

Tabela 3: Especificações de agalmatolito para a indústria de tintas.

Propriedades físicas típicas	Análise
Aspecto	pó fino
Cor	branca
Peso específico aparente (g/cm ³) solta	0,45 ± 0,05
Densidade absoluta (g/cm ³)	2,80 ± 0,20
Perda ao fogo a 900°C por 2 h (% máxima)	7,0
Absorção em óleo (g de óleo/100 g)	35 ± 5
Insolúveis em HCl, 23,8% (% mínima)	93
Superfície específica – BET(m ² /g)	5,3
Diâmetro médio (D ₅₀) (µm)	10
pH (suspensão 5%)	8,0 ± 1,0
Umidade (% máxima)	1,0

Análise química típica

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO ₂	47,6	MgO	< 0,10
Al ₂ O ₃	36,7	MnO	< 0,01
Fe ₂ O ₃	0,46	Na ₂ O	0,44
TiO ₂	0,63	K ₂ O	6,0
CaO	< 0,05	carbonatos	isento

Fonte: Luz *et al.* (2001)

Tabela 4: Especificações de agalmatolito usado na indústria cerâmica e coloríficos.

Propriedades físicas típicas	Ceramil TH	Ceramil TRH	Ceramil FVH
Aspecto	Pó fino	pó fino	pó fino
Peso específico aparente (g/cm ³)	2,80 ±0,20	2,80 ±0,20	2,80 ±0,20
Cor após queima	Branca	Branca	Branca
Umidade (% máxima)	1,0	1,0	1,0
Granulometria (<i>top-cut</i>) (µm)	75	45	25
Diâmetro médio (D ₅₀) (µm)	26	13	8
Retenção em 74 µm (% max.)	10,0	n/a	n/a
Retenção em 44 µm (% max.)	N/a	1,0	n/a
Retenção em malha 500 (% Max.)	N/a	n/a	2,0
Dilatação térmica (25–325°C(°C ⁻¹))	6,35x10 ⁻⁶	6,15x10 ⁻⁶	5,93x10 ⁻⁶
Perda ao fogo (% máxima).	7,0	7,0	7,0

n/a – Não analisado

Análise química típica			
Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO ₂	49,7	CaO	0,28
Al ₂ O ₃	38,3	MgO	0,43
Fe ₂ O ₃	0,38	Na ₂ O	0,28
TiO ₂	0,54	K ₂ O (2 faixas)	7±1 e 10±2

Fonte: Luz *et al.* (2001)

Tabela 5: Especificações de agalmatolito usado em formulações de *primer* massas rápidas e sintéticas para repintura automotiva.

Propriedades físicas	Análise
Aspecto	pó fino
Cor	branca
Diâmetro médio (D ₅₀) (µm)	7
Densidade absoluta (g/cm ³)	2,80 ± 0,20
Umidade (% máxima)	1,0
Absorção em óleo (g de óleo/100 g)	40 ± 3
Sais solúveis em HCl 10% p/p (% max.)	2,0

Fonte: Luz *et al.* (2001)

Tabela 6: Especificações de agalmatolito usado para adsorção de materiais resinosos (*pitch*) provenientes de polpação de celulose e/ou pasta mecânica.

Características	Análise Típica
Alvura ISO (mínimo)	86
Absorção de óleo (g/100 g)	38
Superfície específica BET (m ³ /g)	6,9
Abrasão Einlehner (mg)	26
Peso específico (g/cm ³)	2,80 ± 0,20
pH (suspensão 5%)	7,5 ± 1,5
Solúveis em ácido (como CaO) (%)	0,0
Umidade (% máxima)	1,0

Fonte: Luz *et al.* (2001)

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Como materiais alternativos ou substitutos do agalmatolito, dependendo da finalidade de uso, podem ser citados:

- carga mineral em tintas: talco, carbonato de cálcio (precipitado ou natural), caulins e dióxido de titânio em formulações diversas de tintas;
- cerâmicas: talco;
- refratários: talco
- celulose e papel: talco para o controle de *pitch*, sendo esta a aplicação de mais alto valor agregado para o talco, cujo fornecimento é provido por importação, uma vez que os produtores nacionais não apresentam tecnologia para disputar este mercado (Ciminelli, 2001);
- borracha: caulim, talco.

AGRADECIMENTOS

O CETEM agradece a LAMIL e a KYMERA MINERALS que cederam os seus técnicos, geólogos Paulo Tomedi e Rodrigo Martins, para elaborar este capítulo sobre agalmatolito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPOS, L. E. G. (2004). Sumário Mineral, DNPM.
- CIMINELLI, R. (2001). Estudo de Mercado de Minerais Industriais. Publicação CGEE/MCT (www.cgce.org.br).
- CIULLO, P. A. e THOMPSON, C. S. (1994). Pyrophyllite. In: Industrial Minerals and Rocks, p.815-826, 6th Edition, Donald D. Car, Senior Editor. SMME.
- De MORAES, JACQUES, L., LEIZ, V. e OROSCO, E. (1938). Estudo do Agalmatolito, Avulso n^o 32, 33p., Serviço de Fomento da Produção Mineral, DNPM.

- HARBEN, P.e KUZVART, M. (1996). Pyrofillite. In: Industrial Mineral – A global Geology, p.324-329, Industrial Minerals Information Ltd, Metal Buletin PLC, London.
- LUZ, A. B., ANDRADE, M. C. GASPAR, O. M., TOMEDI, P. e LARES, C. A. R. (2001) Agalmatolito-LAMIL. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, p.202-210, Editores: João A. Sampaio, Adão Benvindo da Luz, Fernando F. Lins, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 398p.
- REIS, E. *et al.* (2001). Levantamento da Situação e das Carências Tecnológicas dos Minerais Industriais Brasileiros. Publicação CGEE/MCT (www.cgee.org.br).

4. Amianto

Normando Claudino Moreira de Queiroga¹

Renato Ivo Pamplona²

William Bretas Linares³

Adão Benvindo da Luz⁴

Ivan Falcão Pontes⁵

1. INTRODUÇÃO

No fim do século XIX, quando houve a verdadeira corrida pela exploração do amianto, este chegou a ser considerado como o “ouro branco”, tamanha sua importância econômica adquirida. Com o advento da revolução industrial, o mercado necessitou de substâncias minerais com propriedades de isolamento térmica, resistentes aos atritos e às substâncias corrosivas, de forma a atender as exigências dos novos equipamentos que surgiam. Com a descoberta do uso do amianto, este passou a substituir materiais considerados perigosos, tipo “algodão silicatado”, utilizado como isolamento de caldeiras, na Marinha Britânica (Scliar, 1998).

Os habitantes da Finlândia, em épocas remotas, já usavam as fibras de amianto misturadas às argilas, na fabricação de vasos cerâmicos, tornando-os mais resistentes e duráveis ao fogo. No entanto, só em 1900, com a primeira patente européia depositada pelo austríaco Ludwig Hatschek, para fabricação do fibrocimento, abre-se um grande campo de aplicação do amianto. A concepção do fibrocimento é bastante simples e consiste na mistura de cimento e amianto (10%), para fabricação de telhas, tubos, divisórias etc. (Scliar, 1998).

Os produtos de amianto são comercializados de acordo com as propriedades e grupos a que pertencem. O comprimento da fibra de amianto é a principal característica utilizada para fazer a sua classificação. Quanto mais comprida a fibra, maior o seu valor comercial, sendo as fibras do tipo 1, as mais caras (Ferracioli, 2002).

¹ Geólogo da SAMA

² Geólogo Consultor

³ Eng. de Minas, Chefe de Processo, SAMA-Mineração de Amianto Ltda

⁴ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

⁵ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Tecnologista Senior do CETEM/MCT

O Estado de Goiás é o único produtor de amianto no Brasil, através da SAMA Mineração de Amianto Ltda, na mina Cana Brava, município de Minaçu, no norte do estado. O amianto produzido pela SAMA é do tipo crisotila, sendo a produção, no ano 2003, cerca de 230 mil t. Em 2003, as exportações alcançaram um total de 144 mil t: Tailândia (32%), Índia (17%), México (10%), Irã (9%), entre outros. O consumo interno foi cerca de 99 mil t (Ferracioli, 2004).

As propriedades do crisotila da mina Cana Brava (resistência mecânica, comprimento, flexibilidade e filtrabilidade) preenchem os requisitos técnicos do mercado industrial, especialmente do fibrocimento.

A produção da mina Cana Brava teve início em julho de 1967, numa pequena usina piloto ampliada que, após sucessivos projetos de expansão e de otimização do processo industrial, destaca-se, hoje, entre as maiores e melhores produtoras de amianto crisotila do mundo, em qualidade e tecnologia, com capacidade instalada de 270 mil t de crisotila por ano. É a terceira empresa maior produtora de amianto crisotila do mundo. Na escala de produção atual, cerca de 200 mil t de fibra/ano, a vida útil da mina Cana Brava é de aproximadamente 60 anos.

Segundo Harben e Kuzvart (1996), a produção de amianto no mundo se encontra em declínio. Por exemplo, o consumo aparente nos Estados Unidos caiu de 226 mil t em 1984 para 22 mil t em 1995. No entanto, observou-se que a produção mundial, em 2001, apresentou um crescimento de 1% em relação a 2000, correspondendo a 1,928 milhões de toneladas. A Rússia, em 2003, aparece como o principal produtor (36%), seguida da China (17%), Canadá e Casaquistão (12%), e do Brasil, em quinto lugar, com 11% da produção mundial (Ferracioli, 2004).

No Brasil, o consumo aparente nos últimos anos foi (em mil t): 170 em 1990, 183 em 1995, 182 em 2000, 152 em 2001, 119 em 2002 e 99 em 2003 (Ferracioli, 2002 e 2004). Percebe-se que o consumo apresenta uma tendência de queda nos últimos três anos, após uma década mais ou menos estável. A tendência mundial de queda no consumo, principalmente nos países desenvolvidos, em decorrência das campanhas de banimento por parte de grupos ecologistas, tem chegado ao Brasil. De fato, iniciativas de alguns estados e municípios apontam nessa direção. Segundo Ferracioli (2002), há uma confusão ao se considerar o amianto crisotila com o mesmo nível de periculosidade que os anfíbolos, estes apresentando risco à saúde humana, e com uso proibido no Brasil.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Amianto e asbesto são palavras de origem latina (*amianthus*) e grega que significam incorruptível (amianto) e incombustível (asbesto), revelando duas notáveis propriedades físicas dessas fibras naturais. Amianto e asbesto são nomes genéricos dados a uma grande variedade de minerais fibrosos encontrados em toda a crosta terrestre. Em função da sua estrutura cristalina e composição química se apresentam em diferentes tipos, cores e texturas. São divididos em dois grandes grupos de minerais: a serpentina e o anfibólio. O grupo da serpentina tem o crisotila como a única variedade fibrosa (amianto branco), e o grupo do anfibólio apresenta cinco variedades: crocidolita (amianto azul), amosita (amianto marrom), tremolita, antofilita e actinolita. As fibras do crisotila são curvas, flexíveis e macias, enquanto as do anfibólio são retas, duras, pontiagudas (crocidolita) e quebradiças (antofilita e tremolita). O crisotila é um silicato hidratado de magnésio, com fórmula química básica $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. As fibras do anfibólio são ricas em ferro e cálcio: $Na_2O.Fe_2O_3.FeOSiO_2$ (crocidolita), $FeO.MgO.SiO_2$ (amosita) e $CaO.MgO.SiO_2$ (tremolita). Na Tabela 1 é apresentado um resumo das características mineralógicas da fibra de crisotila.

Tabela 1: Características mineralógicas da fibra crisotila.

Ocorrência	Veios ou vênulas em rochas
Hábito	Fibroso, facilmente desfibrável
Tipos de fibras	<i>Cross e Slip</i>
Cor	Verde claro a escuro e verde amarelado
Brilho	Sedoso
Comprimento	0,1 a 30 mm
Textura	Macia, altamente flexível e desfibrável
Densidade	2,4 a 2,6
Dureza	4,0 (Mohs)
Estrutura cristalina	Fibrosa
Sistema cristalino	Monoclínico
Clivagem	010 perfeita
Propriedade óptica	Biaxial positiva e extinção paralela
Índice de refração	1,51 a 1,55
Crisotila	Clinocrisotila e ortocrisotila
Impurezas presentes	Ferro, níquel, cromo e cálcio

A Foto 1 mostra o crisotila, o único tipo de fibra encontrada na mina Cana Brava, tendo como rocha hospedeira o serpentinito. A mineralização do amianto crisotila da mina Cana Brava ocorre em veios compactos, numa rocha ultramáfica intrusiva em gnaisses do Escudo Pré-cambriano Brasileiro (Harben e Kuzvart, 1995).



Foto 1: Bloco de serpentinito da mina Cana Brava com veios de crisotila.

Estrutura da fibra de crisotila: a estrutura cristalina do crisotila é tubular devido ao enrolamento das camadas octaédricas $[Mg(OH)_2]$ e as tetraédricas $[(Si_2O_4)]$ que têm diferentes dimensões cristalográficas na composição da cela unitária estrutural: $a=5,4 \text{ \AA}$ e $b=9,3 \text{ \AA}$ (brucita) e $a=5,0 \text{ \AA}$ e $b=8,7 \text{ \AA}$ (sílica). Isso produz um desemparelhamento entre as camadas de magnésio e sílica. Essa tensão provoca um enrolamento das camadas, num fenômeno conhecido como serpentinização, dando origem a uma fibrila de geometria tubular. Portanto, as superfícies internas e externas do crisotila são compostas de camadas de $[Mg(OH)_2]$ e $[(Si_2O_4)]$, respectivamente. Da justaposição de 8 a 12 camadas, obtém-se uma fibrila, com diâmetro externo de 15 a 50 nm e 7 nm interno, aproximadamente. A estrutura tubular é geralmente oca podendo estar preenchida por material não cristalino (Zucchetti, 1994).

Composição mineralógica dos serpentinitos da mina Cana Brava: os serpentinitos de cor marrom são caracterizados pela presença freqüente de minerais remanescentes do protólito ultramáfico (olivina e piroxênio), circundados por minerais do grupo da serpentina (antigorita e/ou lizardita, secundados por crisotila) e, ainda, pelos opacos hematita e magnetita. O serpentinito de cor verde é caracterizado pela ausência dos minerais da rocha-mãe, sendo constituído predominantemente por

serpentininas, das quais o crisotila é o mais abundante. Os minerais opacos principais são a magnetita e a hematita. Além desses dois tipos de serpentinitos são encontradas rochas com características intermediárias. A Tabela 2 resume a composição química dos serpentinitos da mina Cana Brava.

Tabela 2: Análises químicas dos serpentinitos da mina Cana Brava.

Substância	Teor	Substância	Teor
SiO ₂	32,8 a 40,1%	H ₂ O ⁺	12,91 a 15%, 15
MgO	39,2 a 41,1%	H ₂ O ⁻	0,4 a 1,25%
Fe ₂ O ₃	3,2 a 8,5%	Cu	6 a 363 ppm
FeO	<0,01 a 0,56%	Co	66 a 150 ppm
Al ₂ O ₃	0,42 a 0,99%	Cl	<20 a 610 ppm
Cr ₂ O ₃	0,28 a 84%	Zn	18 a 25 ppm
NiO	0,22 a 0,35%	V	25 a 61 ppm
CaO	<0,11%	Zn	20 a 36 ppm
S	<0,08%	Pb	24 a 34 ppm
K ₂ O	<0,05%	Rb	7 a 11 ppm
P ₂ O ₅	<0,05%	Sr	<5 a 8 ppm
TiO ₂	<0,05%	MnO	<0,13 ppm
Na ₂ O	<0,04%		

Tipo, estrutura e textura na mina Cana Brava: a mineralização de crisotila preenche as fraturas e aberturas de um serpentinito originado de dunitos ou peridotitos, associados a metabasitos e metaultrabasitos do Maciço de Cana Brava, em forma de veios compactos de fibras. A distribuição espacial destes veios na rocha é predominantemente irregular, sem orientação (*stockwork structure*), seguida pela estrutura de cisalhamento (*shear structure*) associada a esforços tectônicos e, menos freqüentemente, a paralela (*ribbon structure*) associada à zona de contato basal. As fibras compactas de crisotila apresentam os mais variados ângulos em relação às paredes dos veios, de perpendicular a inclinada (*cross fiber*) e, menos freqüentemente, paralela (*slip fiber*). Fibras muito finas distribuídas na massa da rocha (*mass fiber*) podem ser observadas ao microscópio. As fibras *cross* mostram-se de forma contínua e/ou descontínua nos veios, ou seja, partidas em duas ou mais vezes, com ou sem preenchimento de magnetita (maciça ou granular) nas suas extremidades. A textura da fibra *cross* é de macia a sedosa, é flexível e resistente à tração, enquanto a *slip*, associada à estrutura de falha, é de sedosa a talcosa e

quebradiça. O comprimento real das fibras varia de milímetros a poucos centímetros, com média de 6 mm. O teor médio de fibra no minério é de 6,7% e sua distribuição granulométrica corresponde ao tipo comercial CB-4Z, característico para fabricação de produtos de fibrocimento.

3. LAVRA E BENEFICIAMENTO

3.1. Lavra

Na mineração do amianto, dependendo da geologia estrutural e das características do corpo mineralizado, empregam-se os métodos de lavra a céu aberto ou subterrânea. Nos anos de 1940 e 1950 predominou, no Canadá, a lavra subterrânea. Nesta, os métodos empregados são *shrinkage*, *sublevel stopping* e *block caving*. Esta tendência mudou e predomina, agora, o método de lavra a céu aberto, por uma série de vantagens, dentre essas se destacam: maior recuperação na lavra, controle de teor, custos de operação mais baixos e maior segurança (Virta e Mann, 1994). No entanto, quando o corpo mineralizado, em amianto, é tabular e mergulha com grande inclinação, torna-se necessário usar o método de lavra subterrânea. Este é o caso da África do Sul (Harben e Kuzvart, 1996) onde a maioria do crisotila é lavrada pelo método subterrâneo.

A lavra da mina Cana Brava é a céu aberto, em bancadas com altura de 13 a 15 m, bermas finais de 15 m de largura e com operação em duas cavas fechadas denominadas A e B (Foto 2). A movimentação atual é de aproximadamente de 7,5 milhões t de rocha por ano e a relação estéril/minério da reserva lavrável é de 2,2 : 1.

Atualmente, a cava A está com 130 m de profundidade e com as seguintes dimensões na superfície: 1.450 m no sentido norte-sul e 600 m no sentido leste-oeste; enquanto a cava B, com 140 m de profundidade e na superfície com 1.110 m no sentido norte-sul e 750 m no sentido leste-oeste.

Em 2002, foram lavradas 3,0 milhões de toneladas de minério e 4,5 milhões de toneladas de estéril. O estéril é depositado nas bancas com recobrimento vegetal concomitante com sua construção. E o minério, com blocos no máximo de 1,10 m de diâmetro, é transportado ao britador primário.

Dois caminhões aspergem continuamente água nas frentes de lavra e nos acessos das duas cavas visando evitar a emissão de poeiras pelo tráfego. Como resultado dessa operação, o índice de fibras no ar é inferior a 0,1 fibras/cm³ em todos os postos de trabalho.



Foto 2: Cavas A (à direita) e B (à esquerda), vista satélite – 2002.

3.2. Processamento

O beneficiamento do amianto (Virta e Mann, 1995) é realizado a seco e consta basicamente de:

- britagem;
- classificação em peneira;
- desfibramento;
- secagem;
- classificação pneumática.

Tem havido poucas mudanças no processo básico de beneficiamento do amianto. Os avanços na indústria da mineração de amianto têm ocorrido nos processos de estocagem, transporte e recebimento da fibra. Há um certo esforço na mineração do amianto para que as etapas do processo de beneficiamento ocorram num ambiente livre de poeira, de forma a minimizar os problemas de saúde ocupacional.

Em países onde a mão de obra é barata, é usual fazer catação manual, visando a remoção de blocos estéreis e recuperação de peças maiores de veios de amianto, visando a produção dos tipos crus de nº 1 e nº 2. O beneficiamento se inicia com a britagem do minério em britadores de mandíbulas. Na britagem primária, o minério é reduzido a uma granulometria em torno 0,2 m. A concentração é uma etapa importante no processamento do amianto, principalmente nos casos em que o corpo de minério se apresenta com baixo teor

em amianto. Normalmente, na etapa de impactação seletiva, em moinho de martelo, seguindo-se o peneiramento ocorre um descarte de massa (rejeito) de cerca de 40% nos circuitos de britagem primária e secundária. Em algumas situações, poderão ser usadas polias magnéticas para remoção de minerais magnéticos tipo magnetita.

Na segunda etapa do beneficiamento do amianto, tem-se a secagem do minério. É usual, nesta etapa do processamento, manter um estoque pulmão suficiente para a produção de um turno de trabalho, de forma a manter a regularidade de fluxo dos secadores. Para evitar danos mecânicos à fibra de amianto, nesta etapa dá-se preferência aos secadores de torre vertical e de leito fluidizado. Nos secadores, principalmente tipo rotativo, deve ser introduzido um circuito de passagem (peneiramento), antes da secagem, para o minério com granulometria acima de 38 mm, de forma a evitar que esse material funcione como meio moedor (*pebble milling*). O ar descarregado dos secadores arrasta um volume considerável de poeira. Desta forma, devem ser usados filtros de ar, para manter o ambiente limpo.

É desejável manter um pulmão de minério após a secagem, com uma umidade de 1%, no máximo, de forma a garantir a regularidade do fluxo, na etapa seguinte do processo.

A fibra de amianto é liberada da ganga e separada através de estágios sucessivos de britagem por impacto (Figura 1). A fibra liberada pela britagem é suspensa pela sucção do ar, deixando a maior parte da rocha para a próxima etapa de britagem por impacto ou eventualmente descarte como rejeito, no processo.

As frações mais finas são, normalmente, removidas por peneiramento antes da separação pneumática, para evitar a aspiração de grandes porções de finos da rocha com a fibra.

Os produtos desses primeiros estágios de separação já podem ser considerados como um pré-concentrado. Estes são, posteriormente, submetidos a uma série de operações de limpeza, visando a remoção de areia e pó. Peneiras, troméis, separadores pneumáticos e separadores pneumáticos modificados, tais como classificador, despoluidor, são usados após a etapa de limpeza, para separar as fibras em diferentes tipos.

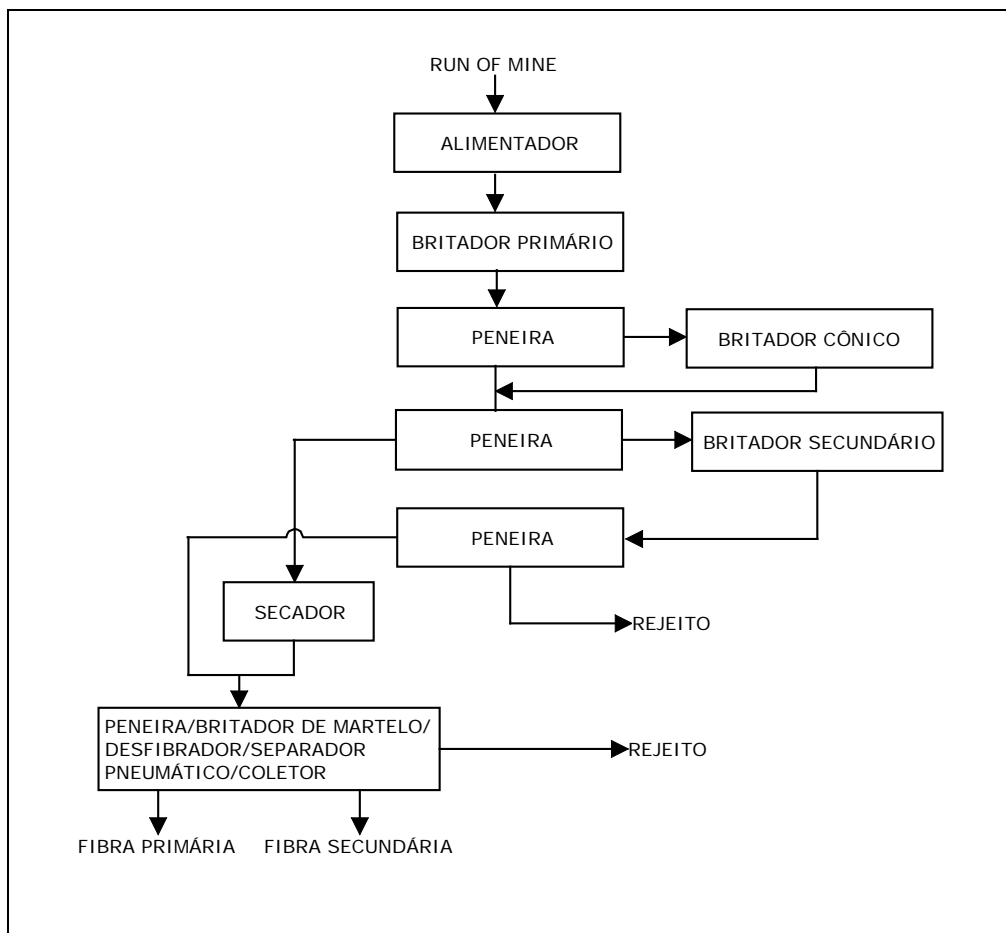


Figura 1: Diagrama simplificado (canadense) de beneficiamento de amianto obtendo-se dois produtos.

3.3. Beneficiamento da Usina da Mina Cana Brava

O beneficiamento de amianto crisotila é um processo mecânico, realizado a seco, por meio de sucessivos estágios de britagem, peneiramento, impactação e aspiração, seguidos de limpeza, desfibramento, classificação, homogeneização, ensacamento e paletização (Figura 2). A capacidade instalada é de 270 mil t/ano de fibra. O minério alimentado na usina apresenta teor de 6,7% de fibra e recuperação aproximada de 88% das fibras processadas. O processo é dividido didaticamente nas três fases descritas a seguir:

Fase 1 - Concentração e Secagem: Consiste em enriquecer e secar o minério para a etapa de tratamento e classificação das fibras. É dividida em cinco estágios:

(i) *Britagem primária:* O britador primário, tipo giratório e modelo Faço 5474, é alimentado por caminhões CAT 777. Os blocos de minério, de diâmetro médio inferior a 1,10 m, são fragmentados e reduzidos em frações inferiores a 250 mm. Os blocos de diâmetros maiores são quebrados pelo rompedor hidráulico instalado próximo a tremonha do britador primário. A granulometria do minério britado é ajustada pela seleção da abertura na saída do eixo giratório, que varia de 5 a 9 polegadas. A capacidade de britagem primária é de 1.300 t/h. As correias transportadoras que transferem o minério para a britagem secundária são enclausuradas, evitando a geração de poeira para o meio ambiente. O controle ocupacional e ambiental é realizado por sistema de aspersão de água no britador primário durante a operação de basculamento do minério proveniente da mina e nos pontos de descarga e de transferência entre correias transportadoras, bem como a captação de finos pelo sistema de filtros de mangas, com capacidade de filtrar 30.600 m³ de ar por hora.

(ii) *Britagem secundária:* Neste estágio, o minério britado é peneirado em peneira vibratória tipo Faço XII 8x16", onde:

- retido, fração maior que 19 mm, será novamente fragmentado no britador cônico Faço, modelo H-1560, reduzindo-o a uma granulometria inferior a 110 mm. Este produto é transportado por correia, também enclausurada, até a planta de concentração;
- passante, fração menor que 19 mm e normalmente úmida, é desviado por correia transportadora, enclausurada, para o silo de minério úmido, localizado na planta de secagem.

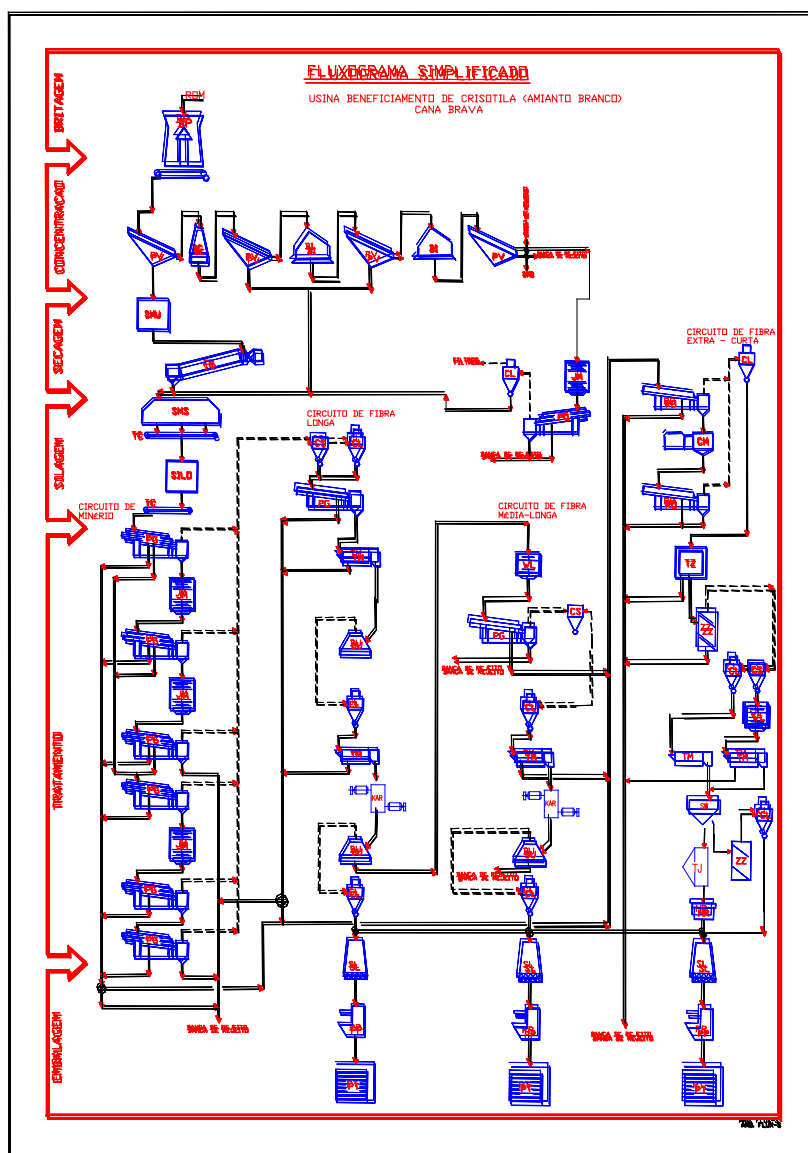


Figura 2: Usina de beneficiamento de crisotila da Mina Cana Brava.

A britagem secundária é composta de duas linhas paralelas, com capacidade total de 950 t/h. O controle ocupacional e ambiental é realizado com a captação de finos pelo sistema de filtros de mangas, com capacidade de filtrar 85.000 m³ de ar por hora durante o processo de britagem.

(iii) *Concentração:* A usina de concentração tem o objetivo de “enriquecer” mecanicamente o teor de fibra no minério proveniente da britagem secundária, descartando, no final, as frações grossas, inviáveis economicamente. É constituída por duas linhas paralelas, nas quais o minério passa por três estágios de peneiramento, intercalados por três estágios de impactações, dois em britadores Hazemag. O retido do terceiro peneiramento é novamente impactado em moinho tipo JM, seguido de peneiramento e aspiração da fibra liberada. As frações aspiradas e os passantes dos três estágios de peneiramento seguem por correia transportadora enclausurada ao silo de minério concentrado seco. O rejeito da concentração, descarte da fração grossa, é em média 20% do minério tratado nesta planta e contém aproximadamente 0,90% de fibra. As duas linhas paralelas da planta de concentração produzem em média 735 t/h de minério concentrado. Todos os equipamentos operam sob pressão negativa exercida por um sistema de filtros de mangas, com capacidade de filtrar 204.000 m³ de ar por hora.

(iv) *Secagem:* O objetivo deste estágio é reduzir a umidade das fibras, desviadas na britagem secundária, para valores inferiores a 3%, que é a umidade planejada para a seqüência do processo. A secagem é realizada em três fornos rotativos e um de leito fluidizado, com capacidade de secagem para 270 t/h e com um consumo médio de 1,00 litro de óleo 2A por tonelada de minério úmido. O minério seco é encaminhado, por correia transportadora, ao silo de minério concentrado seco misturado ao concentrado na planta de concentração. A exaustão dos secadores para controle ocupacional e ambiental é realizada por filtros de mangas, com capacidade de filtrar 204.000 m³ de ar por hora.

(v) *Silo de minério concentrado seco:* O silo de minério concentrado seco tem o objetivo de estocar, pelo menos três tipos de concentrado com comprimentos de fibras distintos, possibilitando a alimentação da usina com a mistura desejada. O silo de minério é enclausurado e está em depressão, mantida pelo sistema de filtros mangas, com capacidade de filtrar 170.000 m³ de ar por hora. A operação de estocagem é realizada por uma correia tipo *tripper*, que é controlada na sala centralizada de operações. De acordo com a programação de produção, esses tipos de minério são retomados por dezessete alimentadores vibratórios instalados na base do silo. A área “viva” deste silo tem a capacidade de armazenar 10.000 t de concentrado seco.

Fase 2 - Tratamento e Classificação de Fibras: Consiste na produção de fibra, com os parâmetros técnicos acordados com os clientes, a partir do minério concentrado seco, em sete estágios, aqui denominados de circuitos:

(i) *Circuito de minério:* É constituído por dez linhas de tratamento de minério com quatro estágios de peneiramento em peneiras giratórias Fournier (Foto 3) com coifas de aspiração, intercalados com três estágios de impactação em impactadores tipo JM/JW (Foto 4). O processo resulta em três produtos e rejeito:

concentrado de fibras, em caixa separadora acoplada em ciclones, com tamanhos diferentes em função do estágio aspirado (circuito de fibra longa);

- fração média (circuito de fibra média-longa);
- frações finas dos peneiramentos (circuito de fibra curta);
- fração final grossa (rejeito).



Foto 3: Peneiras giratórias Fournier.



Foto 4: Moinho de impacto JM.

(ii) *Circuito de fibra longa:* É constituído por cinco linhas de tratamento com peneiras giratórias Fournier com coifas de aspiração, seguidas por tromeis rotativos, intercalados com separadores pneumáticos Bauer, ciclones e abridores de fibra tipo *cage mill*, com objetivo de retirar areias e pedriscos das fibras coletadas nos ciclones do circuito de minério, desfibrar e, em seguida, classificá-las por comprimento.

(iii) *Circuito de fibra longa-média:* É constituído por seis linhas de tratamento com peneiras giratórias Fournier com coifas de aspiração, seguidas por tromeis rotativos, abridores de fibra tipo *cage mill*, separadores pneumáticos Bauer e ciclones. Trata as frações pesadas recuperadas dos separadores pneumáticos dos Bauers da usina, acrescidas das frações médias do circuito de minério, produzindo fibras classificadas como média-longa.

(iv) *Circuito de fibra média-curta*: É constituído por cinco linhas de tratamento com peneiras giratórias Fournier com coifas de aspiração, seguidas por tromeis rotativos, abridores de fibra tipo *cage mill*, separadores pneumáticos Bauer e ciclones. Trata as frações aspiradas no quarto estágio do circuito de minério, acrescidas das frações retidas nos ciclones acoplados nas caixas separadoras, produzindo fibras de comprimento médio-curto.

(v) *Circuito de fibra extra-curta*: É constituído por quatro linhas de tratamento compostas por equipamentos específicos: moinhos de martelo, peneiras giratórias com coifas de aspiração, tromeis e tamizadores, separadores pneumáticos tipos *zig-zag* e *wizzer*, ciclones e abridores de fibras tipo *hurricane* e *turbo jet*. O circuito tem por objetivo recuperar e produzir fibras curtas, menores de 1,0 mm, provenientes dos peneiramentos dos circuitos de minério e de fibras da planta de tratamento e classificação de fibras e, opcionalmente, finos retidos nos filtros de mangas da usina.

(vi) *Circuito de homogeneização*: É constituído por dez silos verticais que recebem e homogeneizam as fibras produzidas nas diversas linhas dos circuitos de fibras de acordo com a especificação dos tipos de fibra acordados com os clientes. Cada silo possui capacidade para 35 t. As fibras são retiradas por conjuntos de roscas-sem-fim instalados no fundo destes silos. Um sistema de recirculação por meio de elevadores de canecas e roscas transportadoras permite a homogeneização das fibras de cada silo antes do ensacamento. Durante o enchimento dos silos, amostradores automáticos coletam periodicamente incrementos de amostras que são encaminhadas, por dutos, diretamente ao laboratório industrial. A cada um terço de silo, uma amostra de aproximadamente 5 kg é coletada. Após a análise das três amostras, a fibra do silo é automaticamente classificada por sistema informatizado, comparando os resultados dos ensaios com as especificações dos produtos previamente cadastradas. Confirmado o resultado dos ensaios, o silo é liberado para ensacamento. Os ensaios realizados no laboratório industrial de controle de qualidade seguem os procedimentos definidos pela Associação dos Mineradores de Asbestos de Quebec (*Quebec Asbestos Mining Association - Q.A.M.A.*), Canadá. Estes ensaios são adotados internacionalmente como padrão para classificação e comercialização das fibras de crisotila.

(vii) *Circuito de transporte de rejeitos*: Consiste em um conjunto de correias, provenientes da concentração e da usina de beneficiamento, que transportam os rejeitos grosso e fino ao silo situado na banca de deposição. Esses rejeitos são transportados desse silo às frentes de avanço da banca de rejeito em caminhão CAT 777. Os rejeitos são umidificados para o transporte e nos locais de transferência de correias há aspiração por filtros de mangas portáteis.

Fase 3 - Embalagem do Produto: O ensacamento da fibra produzida e sua posterior paletização são realizados em dois circuitos:

(i) *Circuito de ensacamento:* É constituído por vinte e uma máquinas de ensacamento, tipo *pressure packer*, instaladas em três linhas, sendo a primeira com sete máquinas, a segunda com treze máquinas e a última com uma máquina exclusiva para o tipo CB-7TF. Este circuito ensaca automaticamente as fibras provenientes dos dez silos de homogeneização, após serem liberados pelo laboratório industrial de controle de qualidade. A fibra é ensacada em sacos de rafia de polipropileno, sanfonados e trançados, com filme externo de polipropileno e polietileno, acrescido de aditivo anti-UV. Atendendo solicitação de clientes, a fibra pode também ser acondicionada em sacos de papel Kraft. Cada bloco pesa 50 kg.

(ii) *Circuito de paletização:* É constituído por: duas máquinas paletizadoras, uma recobridora de capa plástica termo-retrátil e uma máquina de termo-contração, todas interligadas por transportadores de roletes. O sistema tem capacidade para paletizar 40 t de fibra por hora.

Considerações finais sobre o beneficiamento na Mina Cana Brava

Todo o processo produtivo da SAMA (Foto5), desde a lavra até a embalagem final da fibra de crisotila, é controlado em uma sala centralizada, onde o acompanhamento da produção e a operação de todos equipamentos são monitorados *on line*. Exceto no laboratório industrial, onde são realizados os ensaios de controle da qualidade da produção, em nenhuma fase do processo há contato do homem com a fibra. Todos equipamentos são enclausurados com pressão negativa, aspirando o ar para os sistemas de filtros mangas (Fotos 6 e 7) que asseguram a qualidade do ar no ambiente de trabalho e no entorno do empreendimento. Esta qualidade é assegurada pelo monitoramento *on line*, utilizando *microcharge* instalados nas saídas dos filtros de ar.



Foto 5: Área industrial: correias transportadoras e banca de deposição de estéril e rejeito.



Foto 6: Filtro de mangas da usina 3. Foto 7 - Filtro de mangas da secagem.

A Qualidade do Processo Industrial e a Qualidade do Meio Ambiente são certificadas e auditadas pelo OCC *Det Norske Veritas - DNV*, com base no cumprimento das Normas NBR ISO 9001/2000 e NBR ISO 14001/1996, respectivamente. Da mesma forma, a Qualidade do Ar Ocupacional e Ambiental é controlada e auditada pelo *Centro de Evaluacion, Medicion y Seguridad Ocupacional - CEMSO S.A.* com base na Norma do Uso Controlado do Amianto - UCA, segundo a Organização Internacional do Trabalho - OIT.

4. USOS E FUNÇÕES

Duas das mais importantes propriedades do crisotila são a alta resistência mecânica (comparável à do aço) e incombustibilidade, seguidas pela superfície específica (desfibramento) e pelo comportamento da camada superficial da fibra (química e eletrocinético), dentre muitas outras características importantes, tais como: alta flexibilidade e fiabilidade; baixa resistência a ácidos; baixa condutividade térmica, boa capacidade de isolamento elétrico e acústico; baixa permeabilidade magnética; propriedades superficiais que permitem absorção e adsorção um grande número de produtos e moléculas; alta resistência dielétrica; boa resistência aos ataques bacteriológicos; boa resistência ao calor e quebradiça a altas temperaturas (acima de 800°C o crisotila se decompõe no mineral forsterita, não fibroso). Possui carga elétrica positiva e grande afinidade ao cimento, resinas e ligantes plásticos, formando uma trama estrutural. As propriedades do crisotila estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas da fibra crisotila.

Grandezas	Valores	Unidade
Resistência à tração	3.040	MPa
Módulo de Elasticidade Young	1,65 x 10 ⁶	kg/cm ²
Peso Específico	2,4 a 2,6	g/cm ³
Calor Específico	0,266	Kcal/g/°C
Coefficiente de Fricção	0,8	
Decomposição Endotérmica	101 a 139	°C
Decomposição Endotérmica	663 a 680	°C
Decomposição Exotérmica	800 a 812	°C
Temperatura de Fusão	1.450 a 1.500	°C
PH em solução aquosa	9 a 10	
Carga Elétrica Superficial	Positiva	
Superfície Específica	3 a 90	m ² /g
Diâmetro da fibrila	100 a 250	Å
Volume de Resistividade	0,003 a 0,15	MΩcm
Solubilidade em água	Insolúvel	
Odor	Inodoro	

A fibra de crisotila de Cana Brava, além de apresentar todas as propriedades inerentes às demais fibras, se destaca pela elevada capacidade de filtração, característica importante na indústria de fibrocimento. Com essas propriedades, o amianto permite a fabricação de mais de três mil produtos, dentre os quais os de fibrocimento, fricção, têxtil, papel e papelão, filtros, revestimentos de pisos e isolantes térmicos. A participação das fibras no produto final varia de 1 a 100%. A fibra de amianto crisotila, devido às suas propriedades físicas e químicas, é empregada como reforço ou armação em diversos produtos que exigem alta resistência mecânica, isolamento térmico e capacidade filtrante, dentre outras, como apresentado a seguir na Tabela 4:

Tabela 4: Propriedades e produtos industriais.

Propriedades	Produtos Industriais
Resistências à tração, à intempérie e à bactéria; coeficiente de atrito; aderência e armação estrutural com cimento; higroscópico; estabilidade química; elasticidade; incombustível.	<i>Fibrocimento</i> : telhas onduladas, chapas de revestimento, painéis divisórios, tubos e caixas de água. A fibra é fixada a uma matriz de cimento, sendo assim encapsulada. O setor de fibrocimento responde por mais de 90% do consumo mundial das fibras de crisotila, sendo que sua participação no produto final é de 8 a 12%.
Resistências térmica, mecânica, aos agentes químicos, óleos e graxas; aderência às resinas fenólicas; estabilidade térmica às variações bruscas de pressão e temperatura; coeficiente de atrito elevado.	<i>Produtos de fricção</i> : pastilhas, lonas de freio e discos de embreagem para automóveis, caminhões, tratores, metrô, trens e guindastes. Participa na composição destes produtos com 25 a 70%. No Brasil, este setor responde por aproximadamente 3% do consumo de fibras de crisotila.
Resistências ao fogo, a abrasão, a corrosão e a tração; isolante térmico e elétrico; impermeável.	<i>Produtos têxteis</i> : fios para confecção de tecidos, cordas e feltros que, por sua vez, são utilizados na fabricação de gaxetas, lonas de freio, embreagens, filtros, mantas para isolamento térmico de caldeiras, motores, tubulações e equipamentos diversos nas indústrias química e petrolífera. São utilizados ainda na produção de roupas especiais (aventais e luvas) e biombos para proteção contra fogo.
Resistências química, térmica e a bactéria; adsorção química e radiativa; filtração e incombustível	<i>Filtros</i> : filtros especiais empregados nas indústrias farmacêuticas e de bebidas (vinho e cerveja), também na fabricação da soda cáustica. Também são utilizados na produção de diafrágmata para serem usados com líquidos, vapores e gases, em temperaturas de até 600° C e sob a ação de agentes químicos.
Resistências térmica, elétrica e química; incombustível.	<i>Papéis e papelões</i> : laminados de papel e papelão utilizados em fornos, caldeiras, estufas e tubulações de transporte marítimo para isolamento térmico e elétrico.
Resistências térmica e mecânica; resistentes à ação de agentes químico e biológico; incombustível.	<i>Produtos de vedação</i> : juntas de revestimento e vedação, guarnições diversas, além de mástiques e massas especiais, usadas nas indústrias automotivas e de extração de petróleo.
Resistências térmica e mecânica; incombustível.	<i>Isolantes térmicos</i> : placas e outros elementos de revestimentos para as indústrias aeronáutica e aeroespacial, empregados como elemento de isolamento térmico.
Resistências térmica, mecânica e química; estabilidade química; elasticidade e incombustível	<i>Plásticos e revestimentos</i> : placas ou mantas vinílicas, resinas moldadas e outras, adesivos, colas, tintas e impermeabilizantes.
Adsorção de moléculas em sua superfície; química estável mesmo em ambientes com pH distintos; parede externa de caráter básico, resistência à putrefação.	<i>Aplicações</i> : despoluição de águas, adsorvendo moléculas de detergente. Reaproveitamento de determinados reagentes em processos industriais, como enzimas. Separação de isômeros na síntese de medicamentos e identificação das substâncias presentes em compostos químicos.

5. ESPECIFICAÇÕES

A Associação dos Mineradores de Asbestos de Quebec (*Quebec Asbestos Mining Association - Q.A.M.A.*), Canadá, desenvolveu ensaios de laboratório para classificar comercialmente as fibras de amianto produzidas em suas minas, segundo sua utilização industrial. Estes ensaios são adotados internacionalmente como padrão para classificação e comercialização das fibras de crisotila.

Apresenta-se a seguir, resumidamente, a classificação por grupo de fibras produzidas pela SAMA e sua principal utilização industrial:

- *Grupo 3*: têxtil, tubos de fibrocimento de alta pressão.
- *Grupo 4*: fibrocimento, células eletrolíticas.
- *Grupo 5*: fibrocimento, fricção.
- *Grupo 6*: fibrocimento, fricção, papel, papelão e plástico.
- *Grupo 7*: tinta, piso, papel, papelão, plástico, mástiques, cola.

O laboratório industrial de controle de qualidade da SAMA Mineração de Amianto Ltda., adota, como padrão de qualidade, os testes de laboratório do *Chrysotile Asbestos Test Manual*, publicado em 1974, pela *Q.A.M.A.*, do Canadá. Dentre os ensaios executados pela SAMA, destacam-se:

- Granulometria por via seca: Quebec e Ro-tap;
- Granulometria por via úmida: Turner & Newall, Bauer Mc Nett e Lavagem 200 malhas;
- Grau de desfibramento: Volume Úmido, elutriador Turner & Newall;
- Resistência à flexão: unidade de resistência;
- Tempo de escoamento da água: filtração;
- Teor de material granular: % de grânulos menores de 3,36 mm;
- Teor de magnetita: % de magnetita;
- Teor de umidade: % de umidade.

A SAMA considera os ensaios de Turner & Newall (TN) e Volume Úmido como os mais representativos para classificar as fibras de crisotila por ela produzidas. Os principais tipos de fibra produzidos pela SAMA e os respectivos

resultados de ensaios referentes à produção de 2002 estão ilustrados a seguir, na Tabela 5.

Tabela 5: Tipos de fibra da SAMA e resultados típicos de ensaios.

Produto	TN* +1,2 m (%)	TN** - 0,074 mm (%)	Volume Úmido (ml)	Umidad e (%)	Material Granular - 3,36 mm (%)
CB-4K	37	32	979	2,60	0,83
CB-4T	31	37	869	2,53	0,65
CB-4X	26	42	841	2,35	0,62
CB-4Z	22	46	756	2,36	0,63
CB-5K	19	48	725	2,39	0,62
CB-5R	15	51	687	2,45	0,58
CB-6D	11	55	597	2,40	0,57
CB-5RF	15	51	738	2,20	0,15
CB-5RP	15	51	848	2,35	0,19
CB-6DF	0	58	585	1,94	0,19
CB-6DP	0	65	566	1,83	0,17
CB-7MF	0	66	406	1,86	0,19
CB-7MP	0	69	401	1,87	0,18
CB-7TF	-	-	-	2,39	0,00

(*) TN +1,2 mm: ensaio Turner & Newall, porcentagem acumulada de fibras retidas nas telas número 8 e 16;

(**) TN - 0,074 mm: Ensaio Turner & Newall,% de fibras passantes na tela de número 200.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

De acordo com Ferracioli (2002), o amianto tem enfrentado a concorrência de várias fibras substitutas, principalmente no setor de fibrocimento, sua maior utilização, e de fricção, porém os substitutos têm impactado o consumo de amianto mais por pressões ecológicas e de saúde ocupacional do que em função de custos de produção. Os principais concorrentes são: PVC, principalmente no segmento de tubos e caixas d'água, fibra de vidro e recentemente o PVA (álcool polivinílico), um tipo de plástico produzido a partir do acetato de vinila, que é empregado em fibrocimento.

Por outro lado, o mesmo autor cita novas potenciais aplicações para o amianto crisotila, quais sejam, o uso do amianto na produção de álcool por fermentação contínua, o que poderia reduzir os custos de produção de 20 a 50%, e o uso na despoluição de rios, ambas tecnologias desenvolvidas na UNICAMP.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIANTO - ABRA. (1997). O Amianto no Brasil. São Paulo: Ebart, 47 p.

ASSOCIATION DES MINES D'AMIANTE DU QUÉBEC. Publicação Institucional. Quebec, 16 p.

AFRICAN ASSOCIATED MINES. Publicação Institucional. Zimbábue, 9 p.

ELIKOFF, J.I. e LEE, D.H.K. (1978). Asbestos and Disease. New York: Academic Press, p.34-50.

FERRACIOLI, A. L. (2002). Balanço Mineral Brasileiro 2001, DNPM, p.1-11 (CD ROM).

FERRACIOLI, A. L (2004). Sumário Mineral, DNPM.

GIRODO, A.C. e PAIXÃO, J.E. (1974). Perfil Analítico do Amianto. Rio de Janeiro: DNPM, 1974. boletim nº 2, p. 2-5.

HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Asbestos. In: Industrial Minerals - A Global Geology, Industrial Mineral information Ltd. Metal Bulletin PLC, London, p23-32..

INSTITUTO DEL ASBESTO. El asbesto crisotilo puede salvar vidas! Canadá: Asbestos Institute, 16 p.

JSC URALASBEST. Publicação Institucional. Rússia, 47 p.

JSC ORENBURGASBEST. Publicação Institucional. Rússia, 15 p.

MANN, E.L. (1975). Asbestos. Industrial Mineral and Rock. 4ª Edição, p. 380-425.

- NAGAO, M. e FONTANA H. (1985). Beneficiamento de Amianto Crisotila. In: 1º Congresso Brasileiro de Mineração, Brasília.
- OLIVEIRA, M.C.B. (1996) Caracterização Tecnológica do Minério de Crisotila da Mina de Cana Brava. Tese de Doutorado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo - USP. São Paulo, 250 p.
- PAMPLONA, R.I., IANHEZ, A.C. e RIBEIRO, D.T. (1986). Aspectos Geológicos da Mina de Cana Brava e Fluxograma de Beneficiamento do Amianto Crisotila. Relatório Interno. SAMA, p. 25- 45.
- SAMA. Relatório de Pesquisa (1965). Minaçu: SAMA, Circulação Interna.
- _____. (1997). Atualização das Reservas e do Plano de Aproveitamento Econômico da Mina de Cana Brava. Divisão de Planejamento e Controle Industrial. Minaçu: SAMA, Circulação Interna.
- _____. (1997). Planejamento de lavra de Longo Prazo da SAMA. Divisão de Planejamento e Controle Industrial. Minaçu: SAMA, Circulação Interna, 9 v.
- _____. (2000) Plano de Bom Aproveitamento. Divisão de Planejamento e Controle Industrial. Minaçu: SAMA, Circulação Interna., 4 v.
- _____. Informativos diversos. Minaçu.
- SCLIAR, C. (1998). Amianto: Mineral Mágico ou Maldito? Ecologia Humana e Disputa Política- Econômica. Belo Horizonte: CDI, 152 p.
- VIRTA, R. L. e MANN, E. L. (1994). Asbestos. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Society for Mining, Metallurgical and Exploration, Inc, 1999, p.97-124.
- ZUCCHETTI, R.A.M. (1998). Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores: Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas. Instituto de Química – UNICAMP. Tese de Doutorado. Campinas, p.1

5. Areia Industrial

Adão Benvindo da Luz¹

Fernando Freitas Lins²

1. INTRODUÇÃO

Areia é um material com granulometria típica entre 0,5 e 0,1 mm resultante de desagregação natural ou cominuição de rochas, mais ou menos cimentadas. Os termos areia industrial, areia de quartzo, areia quartzosa ou mesmo areia de sílica (*silica sand*) são atribuídos geralmente a areias que apresentam alto teor de sílica, SiO₂, na forma de quartzo, e são materiais extremamente importantes em vários segmentos industriais: na fabricação de vidros e na indústria de fundição, seus principais usos; na indústria cerâmica, na fabricação de refratários e de cimento; na indústria química, fabricação de ácidos e de fertilizantes; no fraturamento hidráulico para recuperação secundária de petróleo e gás; como carga e extensores em tintas e plásticos etc.; e também em aplicações não industriais como horticultura e locais de lazer (Davis e Tapordei, 1985; Ferreira, 1997; BGS, 2004).

Quartzo, na forma de areia e arenito, é um dos minerais industriais mais comuns. É encontrado em todos os tipos de rocha, de todas as idades geológicas. Em qualquer parte do mundo, o quartzo é usado nas diferentes áreas que de certa forma estão ligadas ao nosso dia a dia, tais como o computador que usa o *chip*, a fibra óptica usada nas comunicações (Zdunczyc e Linckous, 1994); sem falar no vidro, o primeiro uso industrial da sílica, há mais de 4.000 anos (Davis e Tapordei, 1985), atualmente a principal utilização da areia de quartzo.

A sílica ocorre, na natureza, em duas formas: amorfa e cristalina. A amorfa é representada pela diatomita que consiste de uma matéria prima mineral de origem sedimentar, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que se fossilizaram ao longo de períodos geológicos, pela deposição da sílica sobre sua estrutura (França e Silvia, 2002). A sílica cristalina pode ser encontrada, relativamente pura, na forma de cristal de rocha, veio de quartzo, areia não consolidada e consolidada como arenito e quartzito. Pode ainda ser encontrada em outras formas, tais como: ágata, calcedônia, perlita, *tripoli*, sílex etc. (Hanson, 1995).

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Eng. Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

Devido às especificações, usos e preços, os produtores e consumidores de areia destinada ao uso como agregado na construção civil diferem bastante daqueles de areia industrial. As areias para construção são usadas por suas propriedades físicas, enquanto as areias industriais são valorizadas por suas propriedades físicas e químicas (BGS, 2004). Apresentando melhores preços (três a cinco vezes o da areia de construção), a areia industrial pode ser transportada a distâncias bem maiores. Por essas razões, os dois tipos são, de modo geral, abordados separadamente. Possivelmente, nenhum outro mineral tenha um uso tão diversificado quanto a areia de quartzo, devido à sua ocorrência comum em qualquer lugar da terra e também às suas propriedades, tais como dureza e resistência a altas temperaturas e a ações químicas.

Segundo o Anuário Mineral (DNPM, 2001), a produção de areia industrial beneficiada no Brasil, em 2000, foi 3,1 milhões t, com preço em torno US\$ 11/t. O Estado de São Paulo é de longe o maior produtor (81%), seguido por Santa Catarina (11%) e Minas Gerais (6%). O valor da produção naquele ano foi cerca de US\$ 34 milhões.

Estimativas mais recentes indicam a produção brasileira atual da ordem de 3,5 milhões t. A título de comparação, a produção dos EUA em 2003 alcançou 28 milhões t (USGS, 2004); da Inglaterra, 3,1 milhões t (BGS, 2004) .

Segundo Ferreira e Daitx (1997), havia no Estado de São Paulo 41 empresas produtoras de areia industrial. A maioria destas operando na região da Depressão Periférica Paulista e parte na Baixada Santista e região Sul-litorânea. As empresas mineradoras atuam, principalmente, nos municípios de Descalvado, Analândia, São Simão, São Pedro e Rio Claro, sendo responsáveis por cerca de 90% da areia industrial produzida no Estado de São Paulo.

As unidades da Mineração Jundu nos municípios de Descalvado e Analândia (SP) e Viamão (RS) produziram, em 2003, cerca de 2,4 milhões t, sendo a empresa o maior produtor de areia industrial do país, com produtos destinados, principalmente, aos mercados de fabricação de vidro, fundição, cerâmico e químico.

Existem, nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, dez empresas lavrando e beneficiando areia industrial, com destaque para Santa Catarina (municípios de Araquari, Jaguaruna e Imbituba) com cerca de 80% de toda areia industrial produzida na Região Sul do Brasil. A areia industrial produzida nesse Estado abastece, na sua maioria (75%), as indústrias de fundição, principalmente as localizadas em Joinville. As minerações de areia nos Estados do

Paraná (municípios de Campo Largo e Lapa) e do Rio Grande do Sul (município de Viamão) fornecem a maioria dos seus produtos para as indústrias cerâmicas e de vidro (Ferreira e Daitx, 2003).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

As areias industriais são constituídas essencialmente de quartzo, tendo como impurezas óxidos de ferro, minerais pesados e argilas. As areias industriais variam bastante, em termos de propriedades físicas e composição química. São matérias primas minerais de origem secundária e aquelas de melhor qualidade industrial foram produzidas a partir de sedimentos arenosos, arenitos e quartzitos que sofreram concentração através de vários ciclos de deposição e erosão.

As areias industriais encontram-se no domínio dos sedimentos e das rochas sedimentares. Este ambiente reúne as condições para formação de extensos depósitos de areia, tais como: grandes volumes de quartzo nos sedimentos e rochas, ampla rede de bacias e elevada competência das drenagens etc. Neste contexto, encontram-se as bacias sedimentares do interior do cristalino, as bacias costeiras e as bacias hidrográficas (Azevedo e Ruiz, 1990). Segundo esses autores, as areias industriais explotadas estão associadas a pacotes rochosos definidos como formação geológica, a coberturas sedimentares ou a depósitos litorâneos.

No Estado de São Paulo, as áreas produtoras de areia industrial estão distribuídas em três unidades geológicas: i) formações Pirambóia e Botucatu; ii) coberturas cenozóicas e iii) depósitos arenosos litorâneos. As formações Pirambóia e Botucatu caracterizam-se como sedimentos flúvio-eólicos e eólicos e são responsáveis pela maior atividade de produção de areia nesse Estado (Ferreira e Daitx, 1997). O horizonte superior da formação Pirambóia e inferior da formação Botucatu são constituídos por areias com alto teor de sílica, pouca argila, baixo teor de ferro e minerais pesados, distribuição granulométrica entre fina e média, distribuição granulométrica homogênea e elevado grau de arredondamento e esfericidade. Essas características naturais favorecem o aproveitamento dessas areias, após o beneficiamento, permitindo a obtenção de uma variedade de produtos com módulos de finura de 40-50 e 80-100, com uso nos diversos segmentos industriais. Segundo ainda aqueles mesmos autores, os horizontes dessas formações, que se encontram lixiviados (esbranquiçados), apresentam uma areia com baixo teor de ferro e, por isso, permite o seu uso na indústria vidreira e química. Os arenitos da formação Botucatu, não lixiviados, apresentam teor de ferro mais elevado e, em face disto, são usados na indústria de fundição.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

As areias de quartzo são lavradas por diferentes métodos, dependendo do tipo de depósito. No caso dos depósitos não consolidados e cobertos por uma pequena lâmina d'água, a lavra é conduzida com o auxílio de dragas flutuantes. A draga usa uma tubulação de sucção para escavar a areia que é bombeada através de uma tubulação para uma pilha, em terra, ou diretamente para uma unidade de processamento. Quando o depósito apresenta lentes duras de argila, a tubulação de sucção é equipada com uma cabeça cortadora, de forma a facilitar a escavação do material, nas frentes de lavra, abaixo da lâmina d'água. Neste caso, poderão também ser usadas retro-escavadeiras (*draglines*); no entanto, estas apresentam custos operacionais e de manutenção mais elevados, além de menos eficientes (Zdunczyk e Linkous, 1994). Em algumas minerações no Sul do Brasil, a lavra é feita a céu aberto, em bancadas, com a extração da areia por retro-escavadeiras, seguido do transporte, por caminhões basculante, para a usina de beneficiamento (Ferreira e Daitx, 2003).

No caso da areia ser resultante do processamento de um quartzito, a lavra é feita a céu aberto com o auxílio de trator de esteira ou explosivos para aquelas lentes mais compactas. Este é o caso do depósito de quartzito, atualmente em lavra, no município de Queluz-SP.

De acordo ainda com Ferreira e Daitx (2003), no caso de depósitos de areia não consolidados ou pouco consolidados, e que se encontram acima da lâmina d'água ou do lençol freático, a lavra é feita com o auxílio de escavadeira hidráulica e pá carregadeira. A areia lavrada é estocada em pilha e, a seguir, alimentada em unidade de processamento.

As areias industriais das regiões produtoras do Estado de São Paulo são lavradas de diferentes formas. Antes de iniciar a lavra, a vegetação é retirada com uma pequena camada de solo (0,2 – 1 m), usando pá carregadeira e a seguir esse material é disposto em local adequado, para futura utilização, quando da reabilitação da área minerada. Nos municípios de Descalvado e Analândia, as empresas fazem a lavra a céu aberto (Figura 1), em bancadas com altura de 10 m e taludes de 45°-80°, usando escavadeiras e escarificador para a extração da areia. Esta, quando proveniente das bancadas inferiores (Formação Botucatu e Pirambóia), onde está intensamente lixiviada, destina-se à produção de areias para as indústrias de vidro de boa qualidade, cerâmica e química. A areia explotada da

bancada superior (Cobertura Cenozóica), onde não ocorreu lixiviação, é destinada à produção de areias industriais para fundição. Da frente de lavra, as areias explotadas são transportadas para as unidades específicas de beneficiamento, onde são processadas, separadamente (Ferreira, 1997; Nava, 1997a).



Figura 1: Lavra de areia a céu aberto na Mineração Jundu em Descalvado-SP.

3.2. Processamento

O processamento é variável em complexidade, em dependência das especificações requeridas. O processamento típico consiste de: (i) lavagem e classificação; (ii) atrição e (iii) peneiramento (Ferreira e Daitx, 2003; BGS, 2004).

A lavagem e a classificação por hidrociclones, a deslamagem, visam a remoção da fração siltico-argilosa, prejudicial ao processo de produção de vidros especiais ou moldes de fundição por conter alumínio, ferro e álcalis. Essa fração argilosa representa 20% da areia processada e normalmente é descartada para as lagoas, gerando um impacto ambiental (Ferreira e Daitx, 2003).

Especificamente, na areia tal qual explotada da Mineração Jundu, o teor da fração argila é em média 6%. Esta argila, removida da areia durante o processo de produção de areia industrial, é disposta em lagoas de sedimentação que compõem o processo de tratamento e recirculação da água industrial. Estas lagoas após assoreamento total e adensamento da argila decantada, podem ser recobertas com

solo e revegetadas, ou, no futuro, possivelmente, lavradas para a recuperação da argila beneficiada, cujo potencial de uso já foi comprovado, mas ainda sem viabilidade econômica. A areia, tal qual extraída, também contém uma fração grossa, da ordem de 10%, que se constituirá em agregados para construção civil e areias para filtragens.

A atrição é feita para limpar a superfície das partículas. A separação por tamanho em peneiras remove as frações grosseiras e finas, para a obtenção de um material com a distribuição granulométrica desejada. É prática mundial a mistura de diferentes areias, de qualidades superior e inferior, para otimizar o aproveitamento das reservas (BGS, 2004).

Para a produção de areias especiais, um processamento mais elaborado pode ser necessário para remoção de impurezas (minerais pesados como zircão, ilmenita, magnetita, cromita, entre outros); ou da própria superfície dos grãos de quartzo. A purificação por flotação ou por métodos gravíticos pode então ser empregada. A flotação em meio ácido é usada em duas usinas na Inglaterra, para remover minerais pesados. A lixiviação a quente, com ácido sulfúrico, é também praticada em três instalações naquele país para limpar a cobertura ferrosa das partículas individuais (BGS, 2004).

Na Mineração Jundu (Figura 2), resumidamente, o beneficiamento da areia consta de: formação da polpa, desagregação em tromel, atrição, deslamagem em hidrociclones; peneiramento, desaguamento do produto em hidrociclones e secagem do produto final em leito fluidizado.

A Mineração Jundu também utiliza, como métodos de purificação complementares, a flotação, em Analândia-SP e a separação magnética, em Descalvado-SP. Estas operações visam reduzir o teor de ferro de parte da areia destinada à indústria de vidro. A utilização de um ou outro método é determinada na fase de projeto da usina de beneficiamento, em função das características físico-químicas do minério que será beneficiado.

Areias especiais são também recobertas com resinas aglomerantes, obtendo-se produtos de alto valor agregado. Esta areia resinada, cerca de 12 mil toneladas produzidas, alcança no Brasil preços 10 a 15 vezes maiores que aqueles praticados com as areias comuns de fundição. Para uso em alguns produtos cerâmicos, a areia de sílica é calcinada para converter o quartzo em cristobalita. Tanto a cristobalita como a areia de quartzo são finamente moídas para a obtenção de sílica *flour* de várias especificações (BGS, 2004).



Figura 2: Vista da bacia de rejeito e usina de beneficiamento de areia da Mineração Jundu, Descalvado-SP.

4. USOS E FUNÇÕES

As areias industriais recebem suas denominações em função de suas aplicações na indústria, determinadas pelas suas características e propriedades, tais como teor de sílica, pureza, composição química, teor de óxidos de ferro, álcalis, matéria orgânica, perda ao fogo, umidade, distribuição granulométrica, forma dos grãos e teor de argila (Azevedo e Ruiz, 1990). As principais especificações técnicas, químicas, para os diferentes usos industriais da areia referem-se aos teores de: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , MgO , CaO , TiO_2 e ZrO_2 . Quando se trata de usos específicos, os teores de Cr_2O_3 , Na_2O e K_2O devem também ser considerados (Ferreira e Daitx, 2000).

Nos EUA, a indústria de vidro responde por 38% do consumo de areia industrial, seguindo-se a fundição com 20%, fraturamento hidráulico e abrasivos com 5% cada e 32% em outros usos (USGS, 2004). No Brasil, cerca de 60-65% são destinados à fabricação de vidro (incluídos cerca de 5% em cerâmica); 30% em fundição e outros usos com 5% do consumo. Algumas das aplicações de areia industrial são apresentados a seguir.

Vidro

A função da areia é fornecer SiO_2 ao vidro. Os grãos angulares da areia favorecem o processo de produção do vidro, pois a fusão se inicia nas pontas e arestas dos grãos (Nava, 1997b). A areia para a indústria de vidro deve apresentar um teor elevado de quartzo, baixo teor de ferro e de material refratário. Como a areia é o principal insumo na manufatura do vidro, a localização da jazida de areia, na maioria dos casos, influencia na escolha do local da fábrica (Shreve e Brink Jr., 1977).

Há muitos tipos de vidros, com diferentes propriedades. A maioria dos vidros comerciais usados no nosso cotidiano é produzida com três ingredientes principais, areia, cal e barrilha, que respondem por 90% das matérias primas que alimenta os fornos de fabricação de vidro. O vidro normalmente contém 70-74% SiO_2 , sendo esta sílica provida principalmente pela areia industrial e, de modo crescente, por vidro reciclado. Os outros componentes, como CaO , MgO (na forma de dolomita) e Al_2O_3 (como minerais feldspáticos), são adicionados para conferir estabilidade e durabilidade ao vidro (Shreve e Brink Jr., 1977; BGS, 2004).

Os mais importantes produtos de vidro, em volume de produção, são os vidros planos, os vidros brancos de embalagem e os vidros coloridos de embalagem. Outras aplicações são na fabricação de bulbos de lâmpadas e tubos de luz fluorescente; telas de televisão e de computadores; fibra de vidro, entre muitas outras (BGS, 2004). No Brasil, a produção em 2003 alcançou 3,0 milhões t, assim distribuídas: embalagem, com 45%; vidros domésticos, 11%; vidros especiais, 9%; e vidros planos, 35% (ABIVIDRO, 2004).

Fundição

Na indústria de fundição, o metal ou liga é fundido em moldes nos quais a areia é usada como o principal material para sua confecção. A areia tem a função de resistir às solicitações térmicas, mecânicas e químicas a que estão submetidos os moldes, desde o vazamento do metal fundido até a solidificação das peças produzidas (Nava, 1997b). As propriedades físicas e químicas da areia são

importantes e dependem de vários fatores, tais como do tipo de metal e de produto a ser fundido e do tipo de aglomerante utilizado. No passado, eram utilizadas areias contendo argilas, estas em quantidade suficiente para conferir plasticidade e resistência ao molde, funcionando como ligante. Atualmente, a demanda é por areias sem argilas (lavadas), com alto teor de sílica. Devem também apresentar uma distribuição granulométrica estreita e grãos com alta esfericidade. O agente ligante, uma argila (geralmente bentonita) ou resina, é adicionado e misturado à areia para a fabricação do molde (BGS, 2004).

Cerâmica e refratário

Na indústria cerâmica, a areia de quartzo moída é um componente essencial na formulação da massa e do esmalte de vários tipos cerâmicos, tais como: louça de mesa, louça sanitária, cerâmica de piso e de revestimento, refratários, cerâmica elétrica, vidrados/fritas e cadinhos de porcelana. O elevado uso da sílica na indústria cerâmica é atribuído à sua alta dureza, alta temperatura de fusão, baixo custo e a capacidade de formar vidros. A areia de quartzo tem como função fornecer SiO_2 à massa cerâmica e, algumas vezes, é substituída pelo quartzito. Como carga, sua função é reduzir a plasticidade, a deformação e o tempo de secagem, e aumentando a porosidade e a resistência mecânica, durante a queima. (Ferreira e Daitx, 2000).

Tinta

Os formuladores de tinta selecionam as areias industriais para melhorar a aparência e durabilidade das tintas e coberturas industriais e arquiteturas. A areia de quartzo de alta pureza contribui para influenciar as propriedades de desempenho crítico, tais como alvura (*brightness*), consistência de cor, adsorção de óleo etc. Nas tintas denominadas arquiteturas, a areia de quartzo melhora a retenção, a durabilidade e a resistência à sujeira, ao mofo, à fissuração e ao intemperismo. Em coberturas marinhas e de manutenção, a durabilidade do quartzo confere excelente resistência à abrasão e à corrosão.

Borracha e Plástico

A areia de quartzo é utilizada na fabricação de sílica amorfa usada na fabricação de borracha. A brancura (*whiteness*), o baixo índice de absorção de óleo e a moabilidade para granulometrias específicas permitem que areia de quartzo seja usada como carga na indústria de plástico e borracha (Harben, 1995).

Filtração

Para esta finalidade, as areias são usadas no preparo de leitos (filtros) destinados à filtração e purificação de águas e efluentes industriais. A areia para filtração deve ser isenta de impurezas (argilas, pó, materiais micácios ou orgânicos). Não há restrições ao formato dos grãos, no entanto é desejável que não sejam alongados ou planos. Grãos angulares ou arredondados propiciam porosidade e permeabilidades adequadas aos leitos de filtração. A areia deve apresentar tamanho uniforme e estar distribuída em faixas granulométricas estreitas.

Faturamento hidráulico

A areia com alto teor de sílica é utilizada no fraturamento hidráulico de rochas reservatório de poços de petróleo e gás. Um fluido, com areia em suspensão, é bombeado sob alta pressão na formação produtora de petróleo, com a finalidade de aumentar e criar novos poros na rocha. A seguir, o fluido é extraído da formação; no entanto a areia permanece, atuando como mantenedor dos poros da rocha abertos – propante (Harben e Kuzvart; 1996). Esta operação de fraturamento hidráulico tem como função aumentar a recuperação secundária de exploração do petróleo.

5. ESPECIFICAÇÕES

Vidro e fibra de vidro

A sílica é o principal óxido usado na formulação do vidro. Os fabricantes estabelecem as especificações requeridas da areia de quartzo, para cada tipo de vidro. Algumas especificações são muito observadas e impõem limites de impurezas para a areia de quartzo. Por exemplo, o teor de óxido de ferro é bastante crítico na fabricação de um vidro branco ou cristal. O ferro está presente na maioria das matérias primas usadas na formulação do vidro e se requer um controle dessa impureza, de forma a obter uma cor consistente no produto final (Zdunczyk e Linkus, 1995). Segundo ainda esses autores, os minerais pesados, como ilmenita, cianita, leucóxênio e zirconita, são impurezas que trazem problemas na formulação do vidro, uma vez que, sendo minerais refratários, não fundem ou fundem parcialmente, resultando em partículas na massa vítrea.

Qualquer tipo de areia de quartzo para vidro deve conter, pelos menos, 98,5% SiO_2 (acima de 99% para vidro plano) com um máximo de Fe_2O_3 em torno de 0,08% para vidro plano, 0,1% para fibra de vidro e 0,3% para vasilhames de vidro colorido. Há outros constituintes, cujas proporções são também rigidamente controladas: Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , ZrO_2 e Cr_2O_3 . A presença de cobre, níquel e cobalto, mesmo em níveis de traços, pode produzir cores e defeitos no vidro, tornando-o inaceitável (Harben e Kuzvart, 1996).

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão apresentadas especificações típicas para diferentes tipos de vidro, onde as porcentagens apresentadas representam valores médios de diferentes empresas. Na Tabela 4, as especificações de areia para a manufatura de fibra de vidro.

Tabela 1: Composição química de areias de quartzo para vasilhame de vidro (%).

Compostos	EUA			França	R.Unido
	New Jersey	Oklahoma	Califórnia	Fontainebleau	Loch Aline
SiO_2	99,66	99,73	92,76	99,65	99,73
Fe_2O_3	0,025	0,02	0,127	0,02	0,013
Al_2O_3	0,143	0,09	3,779	0,06	0,057
TiO_2	0,027	0,012	0,034	Nd	Nd
Cão	0,007	<0,01	0,06	Nd	Nd
MgO	0,004	<0,01	0,017	Nd	Nd
K_2O	-	-	2,734	-	-
Na_2O	-	-	0,114	-	-
P.F.	0,13	0,14	0,373	0,13	0,04

Fonte: literatura das empresas, Harben e Kuzvart (1996)

Nd: não disponível

Tabela 2: Especificações de areia de quartzo para vidro plano.

Especificações Químicas	
SiO ₂	99,5% min.
Fe ₂ O ₃	0,04% max.
Al ₂ O ₃	0,30% max.
TiO ₂	0,10% max.
Cr ₂ O ₃	2,0 ppm max.
Co ₃ O ₄	2,0 ppm max.
MnO ₂	0,002 ppm max.
H ₂ O	0,05% max.
Especificações Físicas	
granulometria (mm/malhas)	acumulado retido (%)
1,18 / 14	0,0
0,850 / 20	0,01 max.
0,425 / 35	0,10 max.
0,106 / 150	92,0 min.
0,075 / 200	99,5 min.

Fonte: Zdunczyk e Linkous (1994)

Tabela 3: Especificações de areia de quartzo para vasos de cristal.

Especificações Químicas	
SiO ₂	98,5% min.
Fe ₂ O ₃	0,035% max.
Al ₂ O ₃	0,5% max.
CaO + MgO	0,2% max.
TiO ₂	0,03% max.
ZrO ₂	0,01% max.
H ₂ O	0,10% max.
Cr ₂ O ₃	0,001% max.
Especificações Físicas	
granulometria (mm/malhas)	acumulado retido (%)
0,850 / 20	0,0
0,600 / 30	4,0 máx.
0,425 / 35	25,0 máx.
0,106 / 150	95,0 min.

Fonte: Zdunczyk e Linkous (1994)

Tabela 4: Especificações de areia de quartzo para fibra de vidro.

Especificações Químicas	
SiO ₂	99,0% min.
Al ₂ O ₃	0,30% max.
Fe ₂ O ₃	0,50% max.
Na ₂ O	0,10% max.
K ₂ O	0,10% max.
LOI + H ₂ O	0,50% max.
Especificações Físicas	
granulometria (mm/malhas)	acumulado retido (%)
0,250/60	0,01 max.
0,075/200	0,6 max.
0,045/325	3,0 min.

Fonte: Zdunczyk e Linkous (1994)

Fundição

Em termos de tonelagem consumida, a areia de quartzo para a fundição, ou seja, para a confecção de moldes de fundição, significa um mercado expressivo. Essa deve conter acima de 98% de SiO₂ e restrição quanto aos teores de CaO e MgO. Quanto maior o teor de óxidos alcalinos terrosos, especialmente CaO, mais ligante sintético será necessário para a fabricação dos moldes de fundição. (Zdunczyk e Linkous, 1995).

Uma análise típica de uma areia produzida em Araquari-SC, destinada às fundições de Joinville-SC, destacando-se a Fundição Tupy, apresentou as características seguintes (Ferreira e Daitx, 2003): teor de SiO₂, 99,6%; de argila, 0,15%; módulo de finura, 55 AFS (American Foundry Society).

Uma areia de quartzo deve ser caracterizada para se avaliar se é adequada para confecção de molde de fundição. A caracterização envolve determinar a distribuição granulométrica, teor de partículas menores do que 0,020 mm, superfície específica real, permeabilidade base, demanda de ácido, análise química e expansão por choque térmico. A partir dessas medições, determinam-se os índices derivados: módulo de finura (AFS-American Foundry Society), superfície específica teórica, o coeficiente de angularidade e outros parâmetros também

importantes para caracterização de uma areia, tais como aspectos de superfície dos grãos obtidos ao microscópio eletrônico de varredura (Mariotto, 1981).

As principais propriedades requeridas de uma areia de quartzo para a fundição são: forma do grão, distribuição granulométrica, permeabilidade, ponto de sinterização e composição mineralógica. Na Tabela 5 encontram-se as especificações de uma areia para fundição, de acordo com normas da ABNT.

Tabela 5: Especificações de areia para fundição (ABNT – NBR 12672).

Características	Valor
Teor de umidade (%)	0,1 max.
Teor de SiO ₂ (%)	99,0 max.
Teor de argila total (%)	0,1 max.
Superfície específica teórica (cm ² /g)	95 – 107
Tamanho de grão médio (mm)	0,230 – 0,260
Coefficiente de angularidade	1,20 – 1,40
Módulo de finura	55 – 61
Valor da demanda de ácido (mL HCl 0,1 N/50g de areia a pH 2)	3,0 máx.
Permeabilidade-base (AFS)	110-140
Número específico teórico de grãos (dez unidades/g)	7,0 – 10,0
Diâmetro representativo (mm)	0,188 – 0,211
Grau de afastamento (%)	10,0 – 13,0

$$\text{Módulo de finura} = \frac{\sum \% \text{ peso retido}}{100}$$

Cerâmica e refratário

Segundo Ferreira e Daitx (2000), as características típicas de uma areia de quartzo para a indústria cerâmica são: granulometria entre 30 e 140 malhas (0,60 a 0,105 mm); 93,5 a 99,8% SiO₂; 0,035 a 0,70% Al₂O₃ e 0,02 a 0,08% Fe₂O₃. As Tabelas 6 e 7 mostram as especificações de areia para formulação de massa e de esmalte, respectivamente.

Tabela 6: Especificações típicas européias e americanas para corpos cerâmicos.

	Grau Sibelco Millisil M82	Sílica americana Grau 250 Ottowa, IL
SiO ₂	99,5%	99,8%
Fe ₂ O ₃	0,03%	0,017%
Al ₂ O ₃	0,2%	0,055%
TiO ₂	0,025%	0,015%
K ₂ O + Na ₂ O	0,15%	-
Cão + MgO	0,03%	<0,02%
Cr ₂ O ₃	3 ppm	-
P.F.	0,1%	0,1%
Densidade aparente (g/cm ³)	0,95	1,009
Densidade	2,65	--
Absorção de óleo (g/100g)	17	20
Tamanho médio (µm)	20	9,5

Fonte: SCR Sibelco AS, US Sílica Co., citado por Loughbrough (1993)

Tabela 7: Especificações típicas de sílica *flour* para esmalte (*enamel*) e esmalte vitrificado (*glaze*).

	Sibelco Millisil M300 (esmalte cerâmico-enamel)	Sílica americana Grau 75 Depósito de Mappleton (esmalte vitrificado)
SiO ₂	99,5%	99,6%
Fe ₂ O ₃	0,03%	0,035%
Al ₂ O ₃	0,2%	0,11%
TiO ₂	0,025%	0,023%
K ₂ O + Na ₂ O	0,15%	-
CaO + MgO	0,03%	0,016%
Cr ₂ O ₃	3 ppm	-
P.F.	0,1%	0,2%
Densidade aparente (g/cm ³)	0,85	0,897
Densidade (g/cm ³)	2,65	--
Absorção de óleo (g/100g)	19,5	23
Tamanho médio em (µm)	10	6,7
Peneira de controle (>40 µm)	3% max.	

Fonte: SCR Sibelco AS, US Sílica Co., citado por Loughbrough (1993)

Tinta, plástico e borracha

A sílica de quartzo finamente moída (1 – 10 μm) é usada na indústria de tinta, plástico e borracha. No estados de Illinois e Missouri, EUA, é explotada uma sílica denominada *tripoli* (Tabela 8), freqüentemente descrita como sílica amorfa, devido à sua semelhança com a diatomita. Na realidade, trata-se de uma sílica cristalina finamente moída (Hanson, 1995). Segundo esse autor, quando a sílica cristalina finamente moída (*tripoli*) é usada na indústria de plástico, além de lhe conferir propriedade dielétrica, tornando-o ideal para uso elétrico, ela confere ao plástico resistência à compressão e à flexão.

A sílica usada como carga ou extensor, na forma finamente moída (*flour*) ou *tripoli*, torna a tinta mais resistente a ataques químicos, devido à sua resistência. Por outro lado, a adição da sílica à formulação da tinta contribui para melhorar a retenção da tinta, durabilidade e fluidez (Kendal, 1991).

Tabela 8: Especificações químicas e físicas da *tripoli* usada nas indústrias de tinta, plástico e borracha.

Composto	%	Propriedade	Valor
SiO ₂	99,5 ± 0,5	Peso específico (g/cm ³)	2,65
Fe ₂ O ₃	0,025	Índice de refração	1,54 - 1,66
Al ₂ O ₃	0,009	Resistência específica (ohms)	25.700
TiO ₂	0,005	Alvura GE (%)	84 – 91
CaO	0,15	PH	7
		Ponto de fusão (°C)	1 722

Fonte: Hanson (1995)

Filtração

Diferentemente de outros usos, a granulometria de areia para filtração é mais grosseira, tipicamente entre 1,0 e 0,5 mm (BGS; 2004). São duas as especificações que uma areia para filtração deve atender: tamanho médio dos grãos e uniformidade (Zidunczyk e Linkous, 1984). O tamanho efetivo da areia é definido como a abertura na qual passa apenas 10%, em peso, de amostra representativa de uma areia. Define-se o coeficiente de uniformidade de uma areia

destinada à filtração como a relação entre o tamanho da abertura de peneira na qual passa 60% em peso de uma amostra representativa e o tamanho da abertura na qual passa 10% em peso dessa mesma amostra (tamanho efetivo). Na Tabela 9 encontram-se as especificações de uma areia para filtração.

Tabela 9: Granulometria típica e composição química de uma areia para filtração.

Tamanho (mm)	Coefficiente de uniformidade
0,4 a 0,5	1,60 max.
0,5 a 0,6	1,60 max.
0,6 a 0,7	1,60 max.
0,7 a 0,8	1,60 max.
0,8 a 1,0	1,65 max.
1,0 a 1,5	1,70
Composição Química (%)	
SiO ₂	99,39
Fe ₂ O ₃	0,24
Al ₂ O ₃	0,19
TiO ₂	0,12
CaO	0,01
MgO	0,004
P.F.	0,046

Solubilidade ácida (1:1 HCl: 0,08 a 0,11%; densidade 2,64 a 2,66

Fonte: Zidunczyk e Linkous(1984).

Abrasivos e jateamento

Os abrasivos, compostos de carbeto de silício (SiC) e óxidos de alumínio, são usados na produção de ferramentas abrasivas e de materiais refratários e isolantes. Na fabricação de SiC, a areia industrial entra como fonte de Si e suas principais características são: SiO₂ ≥ 99,5%; Al₂O₃ ≤ 0,10%; Fe₂O₃ ≤ 0,025% e distribuição granulométrica entre 0,053 mm e 0,42 mm.

A areia industrial, quando empregada como abrasivo, é usada na fabricação de saponáceas, no jateamento para limpeza de peças e equipamentos diversos e no polimento de vidros e rochas (Ferreira e Daitx, 2000).

Fraturamento hidráulico

Algumas especificações para a areia de quartzo ser usada no fraturamento hidráulico de formações contendo óleo ou gás são esfericidade, granulometria entre 20 e 40 malhas, livre de alguns materiais tais como feldspato, calcita, argilas etc. (Davis e Tepordei, 1985). Na Tabela 10, encontram-se as especificações de areia de quartzo usada no fraturamento de formações contendo petróleo, nos campos de Taquipe, município de São Sebastião do Passé-BA.

Tabela 10: Distribuição granulométrica de uma areia usada para fraturamento hidráulico nos campos de petróleo de Taquipe (BA).

Malha	% peso	% peso acumulado
14	11,99	11,99
20	82,91	94,90
28	4,75	99,65
-28	0,35	100,00

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Devido a problemas de silicose, resultantes do manuseio de material silicatado, o uso de sílica moída, para diferentes aplicações, vem sofrendo ameaças de substituição por outros materiais do tipo calcita moída, apesar da sílica apresentar algumas vantagens técnicas, quando comparadas com a calcita (Hanson, 1991).

No Brasil, começa a haver restrições legais ao uso de areia no jateamento para na limpeza. Um método alternativo foi proposto, qual seja, a utilização de dióxido de carbono (já empregado em extintores de incêndio), que não seria causador de poluição nem danoso à saúde do trabalhador. Em síntese, o gás líquido transformado em minúsculos cristais é direcionado em alta velocidade para a superfície a ser limpa.

O vidro colorido reciclado está sendo cogitado para, após adequação granulométrica, substituir a areia empregada em filtração.

Agradecimentos

À Mineração Jundu, pela permissão da visita técnica dos editores deste livro às suas instalações de beneficiamento de areia, em Descalvado-SP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIVIDRO (2004). Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. (www.abividro.org.br). (Acessada em agosto.)
- AZEVEDO, P. B. M.e RUIZ, M. S. (1990). Perfil 3 – Areia, Quartzo e Quartzito Industrial. In: Mercado Produtor Mineral do Estado de São Paulo, Pró-Minério, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, p.49-59.
- BGS (2004). British Geological Survey. Mineral Planning Factsheet. Silica Sand, 9 p. (www.mineralsUK.com).
- DAVIS, L. L.e TEPORDEI, V. V. (1985). Sand and gravel. In: Mineral Facts and Problems, 1995 Edition, Bureau of Mines, Preprint from Bulletin 675, 15p.
- DNPM (2001). Anuário Mineral Brasileiro.
- FERREIRA, G. C. (1997). Avaliação da evolução dos mercados produtores e consumidor de areia industrial no Estado de São Paulo, Geociências, UNESP, São. Paulo, vol.16, n. 2, p.433-466.
- FERREIRA, G. C. e DAITX, E. C. (1997). Áreas produtoras de areia industrial no Estado de S. Paulo, Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 50 (4), p.54-60, out.-dez.
- FERREIRA, G. C. e DAITX, E. C. (2000). Características e especificações da areia industrial. Geociências, UNESP, São Paulo, vol.19, n.2, p.235-242.
- FERREIRA, G. C. e DAITX, E. C. (2003) A Mineração produtora de areia industrial na Região Sul do Brasil, Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 56(1): p.59-65, jan.-mar.
- FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A. B. (2002). Beneficiamento de Diatomita da Bahia, Série Rochas e Minerais Industriais, n.7, 52p. CETEM/MCT.

- HANSON, A. (1995). Silica and Microspheres. In: Raw Materials for Pigments, Fillers and Extenders. Consumers Survey, Industrial Minerals, p.87-91.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Silica. In: Industrial Minerals – A global Geology, p.352-364, Industrial Minerals Information Ltd, Metal Bulletin, PLC, London.
- HARBEN, P. W. (1995). Silica and Quartz. In: The Industrial Mineral Handybook, 2nd Edition, p.156-161.
- KENDAL, T. (1995). European coatings – Any color as long as it's green. In: Raw Materials for Pigments, Fillers and Extenders. Consumers Survey, Industrial Minerals, p.35-38.
- LOUGHBROUGH, R. (1993). Silica sand – The essential ingredient. IM Glass Ceramics Survey, p.29-35.
- MARIOTTO, C. L. (1981). Caracterização de algumas areias silicosas para emprego em moldagem. In: XXXVI Congresso Anual da ABM, p.321-337, v. 4, Associação Brasileira de Metais, 5-10 de julho de 1981, Recife-PE.
- NAVA, N. (1997a). Depósitos de Areias Quartzozas de Descalvado, São Paulo. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, Vol. IV, Rochas e Minerais Industriais, parte C, Cap. 26, p.333-343.
- NAVA, N. (1997b). Geologia das Areias Industriais. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, Vol. IV, Rochas e Minerais Industriais, parte C, Cap.25, p.325-331.
- SHREVE, R. N. e BRINK Jr., J. A. (1977). Indústrias de Vidro. In: Indústria de Processos Químicos. Tradução de Horácio Macedo, Instituto de Química da UFRJ, Quarta Edição, Editora Guanabara, p.160-175.
- ZDUNCZYK, M. J. e LINKOUS, M. A. (1994). Industrial Sand and Sandstone. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Society for Mining, Metallurgical and Exploration Inc, Donald D. Car Editor, p.897-891.
- USGS (2004), Mineral Commodity Summaries. Industrial Sand.

6. Enxofre*

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (*in memoriam*)¹

Ronaldo Simões L. Azambuja²

Fernando A. Freitas Lins³

1. INTRODUÇÃO

O enxofre é um elemento de grande versatilidade, cuja gama de usos vem atravessando séculos. Os antigos egípcios (2000 a.C) já o utilizavam para branquear linho e como pigmento para pinturas. Os chineses (500 a.C) empregaram o enxofre como componente da pólvora; os gregos e, posteriormente, os romanos, além de utilizá-lo em cerimônias religiosas de purificação, em lamparinas e em tratamento de pele, ampliaram grandemente seu uso medicinal.

Sua primeira aparição na guerra deu-se pelos mouros, em 1305, no cerco de Ronda, na Espanha, através do emprego de canhões que utilizavam pólvora como propelente.

O enxofre elementar, até 1838, obtido de depósitos superficiais de origem vulcânica, tinha na Itália (Sicília) o seu maior produtor, daí gerando um monopólio. Como é comum acontecer, o monopólio fez subir os preços em demasia propiciando a utilização industrial de fontes alternativas (piritas), principalmente na Espanha e em Portugal, ainda na metade do Século XIX. Até

* Gildo Sá dedicou grande parte de sua experiência profissional às questões dos fertilizantes: na CPRM, como Diretor Técnico da Fosfertil, por alguns anos na década de 1980, e em suas teses de mestrado e doutorado, já no CETEM. Ao falecer, em 2003, como Diretor do CETEM, finalizava uma nota técnica sobre o enxofre, com ênfase em aspectos econômicos e na dependência brasileira deste importante insumo. Para homenageá-lo, os co-autores aproveitaram parte do texto, atualizando-o, e adicionaram novas informações para atender ao escopo do capítulo deste livro.

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Geólogo/UFRJ, M.Sc. Geologia/Imperial College, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng. Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

então, os principais usos do enxofre eram: a fabricação de pólvora, elaboração de branqueadores e manufatura de compostos medicinais.

No início do século passado, a utilização nos Estados Unidos do método Frasch possibilitou custos produtivos mais baixos e a conseqüente hegemonia americana na produção, a partir de 1913. Com o advento da química industrial moderna, ao longo do século, o enxofre passou a ter sua maior aplicação na produção do ácido sulfúrico, considerado por muitos como o “pão da indústria”, já que seu consumo *per capita* indicaria o nível de industrialização de um país.

O crescimento populacional, aliado às modernas técnicas agrícolas, transformou o ácido sulfúrico na matéria-prima intermediária principal para o produção de fertilizantes solúveis, principalmente fosfatados. Como se estivesse cumprindo um determinismo de usos, o enxofre, antes fundamental nas guerras, tornou-se poderoso aliado da paz contribuindo para matar, por meio dos fertilizantes, a fome de populações, ao invés de apenas dizimá-las pela pólvora.

(Se a fome ainda não desapareceu da face da Terra, ou de nosso País, não foi por insuficiência de alimentos, mas por questões políticas e econômicas mais complexas.)

Segundo dados amplamente conhecidos, pelo menos 85% do enxofre produzido mundialmente é usado como ácido sulfúrico, cujo emprego em fertilizantes é da ordem de 65%. Resulta que, do enxofre, pelo menos 55% destinam-se à indústria de fertilizantes, que elabora os diversos produtos que os agricultores utilizam para reposição dos nutrientes de solos esgotados ou para melhoria da qualidade de solos originalmente pobres, visando ao aumento da produtividade agrícola. Com respeito aos nutrientes, estes se classificam em:

- macronutrientes primários: N, P e K
- macronutrientes secundários: Ca, Mg e S
- micronutrientes: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Cl, Mo, Ni, Na e Si

Dentre as classificações existentes de matérias-primas ou produtos, apresenta-se a da ABQUIM:

- matérias-primas básicas: amônia, rocha fosfática e o enxofre;
- matérias-primas secundárias: ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico;

- fertilizantes básicos: substâncias químicas usadas pelos fabricantes finais ou misturadores da cadeia produtiva, consideradas suas “matérias-químicas” (fosfatados, nitrogenados e potássicos);
- fertilizantes misturados e fertilizantes complexos ou granulados NPK: misturas finais de fertilizantes básicos comercializados e aplicados no solo.

A larga aplicação do ácido sulfúrico resulta em mercado crescente para o enxofre, o que sempre incentivou sua recuperação de diversas fontes, além dos depósitos minerais convencionais, subterrâneos ou superficiais, ou das piritas já citadas, quais sejam: gases (naturais, de refinarias e de processos metalúrgicos), anidrita e gesso.

Saliente-se, também, que o incentivo à recuperação do enxofre contido em gases recebeu forte incremento das legislações ambientais internacionais, que penalizam com altas multas os emissores de enxofre em razão de futuras chuvas ácidas. Haja vista ser mais econômico às empresas o tratamento dos gases sulfurosos do que o pagamento das multas acarretadas pelo seu lançamento à atmosfera, e tendo em conta o aumento das fontes primárias de enxofre, é de supor que os seus preços internacionais tendam a se manter estáveis, ou mesmo em declínio.

Outros capítulos deste livro são dedicados especificamente ao fosfato e ao potássio, os quais, como o enxofre, oneram a balança de comércio exterior, pois o país importa grandes quantidades dessas matérias-primas. Com efeito, em 2003, a produção brasileira de P representou 40% do consumo aparente; de K, apenas 11%; e de S, cerca de 17% do consumo. Em valores, de bens primários e intermediários, importamos um total de US\$ 870 milhões (especificamente, US\$ 121 de P, US\$ 625 de K e US\$ 124 milhões de S).

Tem-se ainda a importação de nitrogênio, nas formas de amônia e sulfato de amônio, utilizados em 85% e 99%, respectivamente, na produção de fertilizantes. De amônia, o Brasil produz 1.158 mil t e importa 288 mil t (US\$ 60 milhões), sua produção representando 79% do consumo aparente. Com relação ao sulfato de amônio, produz 226 mil t, apenas 12% de seu consumo, tendo que importar 1.657 mil t, correspondentes a US\$ 122 milhões.

Acrescente-se ainda a importação de 590 mil t de produtos intermediários (MAP, DAP, NPK, PK, NP, etc.) correspondendo a US\$ 210 milhões.

Em síntese (e considerando que pelo menos metade do enxofre importado se dirige à agricultura), o valor aproximado de US\$ 1,2 bilhão/ano de importação nutre o solo brasileiro para atender o dinamismo de nossa agropecuária.

O calcário agrícola e a magnesita, e também a gipsita, fontes dos macronutrientes Ca e Mg e S, estão disponíveis em abundância no país, e são também abordados neste livro; ressalte-se que Ca e Mg servem também ao propósito de ajustar o pH do solo.

Como já mencionado, o Brasil é (e sempre foi) deficitário na produção de enxofre. As condições geológicas desfavoráveis refletem, de certa forma, o déficit deste insumo. Em 2003, o país importou 1,9 Mt de bens primários e compostos químicos (S contido), totalizando US\$ 124 milhões. A grande maioria foi de bens primários, sendo o enxofre elementar a granel o produto predominante com 1,7 Mt, correspondendo a US\$ 104 milhões. A distribuição percentual por países, na importação de bens primários de enxofre, mostra a importância do Canadá (68%), seguido pela Arábia Saudita (11%). No que respeita aos compostos químicos, a Alemanha (22%) e a Suécia (15%) foram os principais fornecedores.

O preço do enxofre, em valores constantes de 2000 (FOB/t) teve uma queda acentuada desde 1988, caindo, nos EUA, de US\$ 125 para US\$ 32 em 2000. Em 2004, esteve em US\$ 29 (valor corrente). No Brasil, no mesmo período, decaiu de US\$ 178 para US\$ 49; em 2003, acusava US\$ 69. A maior oferta de enxofre, como co-produto do aumento do consumo e refino de petróleo em todo o mundo, explica em parte a trajetória dos preços.

Na análise envolvendo a produção de enxofre no Brasil, a importação e a evolução do consumo aparente, temos que, no período 1988-2003, a produção de enxofre cresceu 23%, a importação cresceu 64% e o consumo aparente de enxofre teve um aumento de 55%.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O enxofre, como forma cristalina estável, ocorre sob as formas alfa e beta; ocorre ainda, ao menos, sob duas formas amorfas e duas formas líquidas. A forma amorfa mais conhecida, também chamada de plástica, é o enxofre gama, obtido pelo resfriamento rápido do enxofre cristalino. Uma das principais características

do enxofre, ainda não muito bem compreendida, é a sua ocorrência sob mais de uma forma alotrópica em cada estado físico, seja sólido, líquido ou gasoso.

O enxofre tem a letra S como símbolo químico (de “sulfur”), valências 2, 4 e 6, número atômico 16 e peso atômico igual a 32,064. Todas as formas de enxofre (alfa, beta e gama) têm fórmula S_8 , o que significa dizer que o peso molecular de quaisquer das formas alotrópicas desse elemento químico equivale a oito vezes o número atômico. Sua dureza Mohs varia de 1,5 a 2,5. As investigações por Raios-X sugerem que o enxofre sob forma cristalina é composto por anéis de oito átomos, sendo cada anel entrelaçado com outros anéis, dando um padrão normal do enxofre observado através de Raios-X; o enxofre amorfo parece possuir um estrutura helicoidal, com oito átomos por espiral. A Tabela 1, a seguir, mostra mais algumas propriedades do enxofre, sob as formas alfa, beta e gama:

Tabela 1: Propriedades e formas do enxofre.

Propriedade/Forma	Alfa	Beta	Gama
Cor	Amarela	Amarela pálida	Amarela pálida
Cristalização	Ortorrômbica	Monoclínica	Amorfa
Densidade relativa (20°C)	2,07	1,96	1,92
Ponto de fusão (°C)	112,8	118,75-119,3	120
Ponto de ebulição (°C)	444,6	444,6	444,6

No que tange à solubilidade, alfa é insolúvel em água, ligeiramente sóluvel em álcool, tolueno, benzeno, éter e amônia líquida e solúvel em bissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono. Beta é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em éter e álcool e solúvel em bissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e benzeno. Gama é insolúvel em água e bissulfeto de carbono.

2.2. Geologia

O enxofre, quando sob a forma nativa, encontra-se associado a domos salinos e erupções vulcânicas. Também é extraído de sulfetos metálicos e sulfatos, além de ser recuperado de gases naturais e/ou industriais. A retortagem de xistos betuminosos contendo enxofre é outra possível fonte de obtenção deste elemento.

No que toca aos domos salinos, explica-se a formação do enxofre da seguinte maneira: sedimentos ricos em fontes de hidrocarbonetos, recobrando bacias saliníferas, tendem a criar gradientes de pressão que, através de pontos de

fraqueza na própria camada sedimentar, podem forçar a ascensão, por plasticidade, dos evaporitos subjacentes; o topo da seqüência intrudida, normalmente contendo halita e anidrita, sofre uma dissolução seletiva, retirando a halita. Concomitantemente, poderá haver um fluxo descendente de hidrocarbonetos em direção ao domo e a introdução de bactérias anaeróbicas dentro do mesmo.

Tais bactérias “alimentam-se” de hidrocarbonetos e da anidrita, que restou insolúvel, produzindo calcário biogênico (CaCO_3) e gás sulfídrico (H_2S); este último, no caso dos sedimentos sobrejacentes serem impermeáveis, ficam capturados no domo. Movimentos diapíricos posteriores podem resultar na introdução de bactérias aeróbicas e água, oxidando o H_2S e produzindo enxofre elementar que preenche vazios e poros do calcário biogênico.

As características biológicas e físico-químicas que balizam a gênese descrita, apenas possível dentro de estreitos limites de viabilidade, explicam porque, por exemplo, menos que 1% dos domos de sal do Golfo do México apresentam reservas comerciais de enxofre, associadas aos mesmos, o qual é extraído em profundidade, por dissolução, através do processo Frasch.

Saliente-se, ainda, que nos domos mais importantes tem o *cap rock* calcário situado centenas de metros abaixo do nível do mar, em áreas com lâmina de água superior a uma centena de metros. Tal fato exige altos investimentos iniciais, servindo como exemplo o projeto de MAIN PASS, no próprio Golfo do México, que, estimado em US\$ 554 milhões, teve um custo real de implantação da ordem de US\$ 880 milhões.

O enxofre de origem vulcânica é proveniente da oxidação, próxima à superfície, das emanções de gases sulfídricos que acompanham as erupções. Sua pureza depende da quantidade de cinzas que esteja associada à sua deposição. Quanto existe sublimação do enxofre em camadas magmáticas, é obtido um produto de maior pureza. São conhecidos depósitos de enxofre em todas as regiões vulcânicas do mundo.

As reservas mundiais de enxofre são da ordem de cinco bilhões de toneladas, correspondentes ao enxofre associado ao gás natural, petróleo, sulfetos metálicos de cobre, chumbo, zinco, molibdênio e ferro, na forma de elemento nativo nos depósitos em rochas sedimentares deformadas e vizinhas a domos salinos, em depósitos vulcânicos (resultantes da sublimação de vapores sulfurosos de origem magmática) e arenitos betuminosos.

Cerca de 600 bilhões de toneladas estão quantificadas em carvão, folhelhos pirobetuminosos e xistos ricos em matéria orgânica, mas ainda são antieconômicos. Na forma de sulfatos (gipsita e anidrita) os recursos são ilimitados.

Curiosamente, a edição de 2005 do *Mineral Commodity Summaries* deixou de informar as reservas de enxofre por países. A alegação foi que os dados anteriormente publicados eram inadequados por não refletirem a realidade da indústria mundial do enxofre, uma vez que: i) as reservas de enxofre contidas nos combustíveis fósseis e sulfetos metálicos são grandes e ii) estas matérias-primas podem ser processadas em locais muito distantes de sua origem e a grande parte da produção de enxofre provém de seu processamento. Foi citado o exemplo do enxofre produzido nas refinarias norte-americanas a partir do petróleo importado da Arábia Saudita.

No Brasil, oficialmente, não há conhecimento de reservas de enxofre nativo. De 1972 em diante, com a entrada da Petrosix – Superintendência da Industrialização do Xisto, do Grupo PETROBRÁS, em São Mateus do Sul, Estado do Paraná, o país passou a ter 48 Mt em suas reservas de enxofre, provenientes dos folhelhos pirobetuminosos, pertencentes a Formação Iratí, que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Goiás.

Em 1978, as pesquisas da PETROMISA determinaram recursos de enxofre nativo estratiforme. O local é conhecido como Castanhal, no município de Siriri, Estado de Sergipe. Apesar de ter características geológicas favoráveis ao método Frasch, bom confinamento e boa permoporosidade aparente, recursos minerais de mais de 3,6 Mt, com teor médio de 7,1% , a extração é considerada inviável pelo fato de a distribuição ser muito irregular.

Além dessas reservas oficiais, temos as reservas provenientes do sulfeto de zinco (1,2 Mt) no município de Paracatu/MG, do sulfeto de cobre (35.610 t) no município de Jaguarari/BA, do ouro (748.021 t) no município de Nova Lima/MG e níquel, no município de Fortaleza de Minas/MG.

Outras fontes de recursos minerais para obtenção de enxofre devem ser mencionadas, embora estejam no momento desativadas ou em fase de pesquisa mineral. São elas: os rejeitos piritosos do carvão mineral, em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, das piritas de Ouro Preto-MG e o enxofre contido nas reservas de gipsita no nordeste do Brasil. Não se mostram, todavia, viáveis para um aproveitamento econômico.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Os sulfetos metálicos, através da ustulação, produzem anidrido sulfuroso. Este último é normalmente empregado na produção de ácido sulfúrico, de forma direta, ou reduzido a enxofre elementar. Os principais sulfetos metálicos que produzem enxofre e/ou ácido sulfúrico são: pirita e marcassita (FeS_2), e calcopirita (CuFeS_2).

Alguns sulfatos, principalmente anidrita (CaSO_4), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e barita (BaSO_4), têm sido reduzidos com carvão para produção de SO_2 . Daí, o processamento é idêntico àquele obtido com o anidrido sulfuroso proveniente dos sulfetos metálicos. Existe uma rota, denominada Processo MULLER-KUHNE, que utiliza anidrita e carvão para a obtenção simultânea de cimento e ácido sulfúrico. Atualmente, apenas a África do Sul tem uma unidade em operação, utilizando tal metodologia.

Dos gases naturais e/ou industriais contendo H_2S , também é extraído o enxofre. Países como Canadá e França têm nos gases naturais sulfurosos sua maior fonte de produção de enxofre. Quanto maior for o impacto financeiro das multas impostas pelo lançamento na atmosfera, mais atrativa se torna a recuperação do enxofre contido nas emissões gasosas.

No que diz respeito à recuperação do enxofre contido em xistos ou folhelhos betuminosos, através de retortagem, conquanto seja tecnicamente viável, esbarra no extraordinário volume de *run of mine* a movimentar, no caso de uma produção em larga escala, o que dificilmente poderá ser compatibilizado com normas ambientais, referentes a emissões de particulados durante a lavra, independente de uma discutível viabilidade econômica do processo.

Os processos de obtenção de enxofre dependem de sua origem e podem, resumidamente, ser assim classificados:

Refino de petróleo: com o emprego do processo Klauss faz-se a transformação do H_2S em enxofre elementar, com o auxílio de um catalisador aquecido em determinada temperatura. Processo similar é usado para a recuperação de enxofre de gás natural e de coquerias.

Metalurgia: a partir da ustulação de sulfetos de Cu, Zn, Ni, etc. e minérios sulfetados de ouro, sendo o ácido sulfúrico obtido da conversão do SO_2 . Processo similar é empregado para a obtenção de ácido sulfúrico a partir de pirita (FeS_2).

Frasch: o método consiste da fusão do enxofre em profundidade e seu transporte à superfície. Consta de quatro tubos concêntricos dispostos no poço da rocha. A tubulação externa de proteção; um tubo para entrada de água superaquecida (165°C) para a fusão do enxofre da rocha; um tubo para introdução de ar comprimido (40 bar) para forçar o enxofre liquefeito até a superfície, através da tubulação mais interna.

Mineração convencional (a céu aberto ou subterrânea): para minérios de alto e médio teor de enxofre, faz-se a ustulação para a geração de SO₂ e sua conversão para ácido sulfúrico (H₂SO₄). Com minérios de baixo teor, fusão e destilação do enxofre, obtendo-se o enxofre elementar.

Em nível mundial, o enxofre provém 87% da co-produção decorrente de outros produtos primários e 13% de processos diretos de produção de enxofre, com a seguinte distribuição aproximada:

- co-produto do refino de petróleo: 19%;
- co-produto da metalurgia de sulfetos: 18%;
- co-produto do gás natural: 13%;
- co-subproduto não diferenciado (petróleo, gás natural etc.): 28%;
- co-produto não especificado: 8%;
- processo Frasch: 4%;
- a partir de pirita: 8%;
- a partir da mineração de enxofre nativo: 1%.

Em quantidade, a produção mundial (S contido), em 2004, alcançou 63 Mt, com a distribuição seguinte:

- EUA: 10 Mt (15,9%);
- Canadá: 8,5 Mt (13,5%);
- Rússia : 6,8 Mt (10,8%);
- China: 6,1 Mt (10,2%);
- Japão: 3,5 Mt (5,6%);
- Arábia Saudita: 2,4 Mt (3,8%);
- Alemanha: 2,4 Mt (3,8%);
- Outros países: 23,3 Mt (37%);
- Produção Total: 63 Mt (100%).

A produção atual de enxofre no Brasil provém do folhelho pirobetuminoso, dos gases sulfurosos resultante do refino de petróleo e dos sulfetos de cobre, zinco, níquel e sulfetos auríferos, através de processo pirometalúrgico (ustulação).

Em 2003, a (co-) produção nacional de enxofre (S contido), de 395 mil t, manteve sua trajetória de crescimento, com acréscimo de 3% em relação ao ano anterior. Teve a participação de cerca de 28% da PETROBRÁS – a partir do folhelho pirobetuminoso (4,9%) e nas refinarias de petróleo (22,8%). Em ordem decrescente, as mineradoras/metalúrgicas Caraíba Metais, AngloGold Ashanti (ex-Mineração Morro Velho), Cia. Paraibuna de Metais, Cia. Mineira de Metais e Mineração Serra da Fortaleza contribuíram aproximadamente com 72%.

No mesmo ano, a produção de H_2SO_4 totalizou 6,05 Mt, originária principalmente da transformação do enxofre a granel importado (pelas empresas de fertilizantes) e de modo complementar, pela co-produção citada anteriormente.

(Vale registrar que entre 1979 e 1999 a Indústria Carbonífera Catarinense-ICC produzia cerca de 100 mil t/ano de enxofre contido em ácido sulfúrico. A matéria-prima era a pirita dos rejeitos de carvão. A ICC fechou em decorrência da abertura comercial do mercado brasileiro nos anos 90, o que tornou inviável manter a produção.)

Alguns dos novos projetos de produção de cobre e níquel no país merecem citação, pois serão “exportadores” ou importadores de enxofre. Da CVRD são cinco projetos de cobre e um de níquel, todos no Pará. O projeto Sossego, que entrou em operação em 2004, com capacidade de 140 mil t/ano de Cu, exporta o concentrado de sulfeto de cobre. O projeto Corpo-118 (45 mil t/ano Cu), que processará minério oxidado por lixiviação em pilha, chegando ao catodo de cobre para consumo interno, importará 90 mil t/ano de enxofre elementar, para sua transformação em ácido sulfúrico, a partir de 2007. O projeto Cristalino (250 mil t/ano de Cu) deverá exportar o concentrado sulfetado.

Os projetos Alemão e Salobo (150 e 200 mil t/ano de Cu, respectivamente) deverão ou exportar os concentrados ou produzir o metal no país, por lixiviação em tanque. Nesta alternativa, o ácido sulfúrico requerido para a lixiviação será obtido da geração de enxofre da etapa prévia de oxidação sob pressão do concentrado.

O projeto Níquel do Vermelho da CVRD, com um minério limonítico, prevê produzir 45 mil t/ano de Ni, a partir de 2008. O processo constará de concentração física para aumentar o teor de níquel de 1,1% para 1,7%, seguindo-se o processo HPAL (*high pressure acid leach*), obtendo-se em seqüência o níquel

eletrolítico. O projeto demandará a importação de 350 mil t de enxofre a granel para transformação em ácido e uso na lixiviação do minério.

Por outro lado, ocorrerá a expansão da produção de ouro da AngloGold Ashanti em 2008, implicando em dobrar a capacidade anual de co-produção de ácido sulfúrico de 130 mil t (43 mil t de S).

Em síntese, em decorrência apenas desses projetos, haverá um acréscimo de importação de 397 mil t de enxofre, a partir de 2008, quantidade equivalente à produção interna e a 23% do enxofre a granel importado em 2003.

4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

Da aplicação de enxofre, pelo menos de 55% do consumo mundial ocorre na indústria de fertilizantes; nos EUA, 60% e no Brasil, 65%. Em sua utilização na forma de ácido sulfúrico, o mundo responde por de 85% ou mais; nos EUA, 90%; e no Brasil, 78%. A grande parte do ácido sulfúrico é empregada na produção de fertilizantes (na solubilização de concentrados fosfáticos e na produção de sulfato de amônia, entre outros): no mundo, 65%; nos EUA, 67%; e no Brasil, 84%. Apesar desse percentual altamente significativo, o enxofre possui ainda uma variada e extensa gama de outras aplicações:

- ácidos industriais (não utilizados em fertilizantes);
- pigmentos e clarificantes;
- explosivos;
- produtos de petróleo;
- rayon;
- decapagem;
- fabricação de polpa de madeira;
- bissulfetos de carbono;
- inseticidas,
- fungicidas;
- agentes alvejantes;
- corantes;
- vulcanização da borracha;
- aditivo de asfalto;
- cimentos e concentrados de enxofre;
- tratamento dos vegetais e do solo;
- baterias de enxofre e metal alcalino;
- isolamentos com espuma de enxofre.

Em nível mundial o enxofre apresenta os seguintes usos por indústrias consumidoras, em ordem decrescente de aplicação:

- fertilizantes;
- processos químicos;
- pigmentos;
- indústria química;
- fabricação de papel;
- fabricação de aço;
- fibras celulósicas;
- fotografia;
- produção de bissulfeto de carbono;
- fungicidas, inseticidas, etc.

No Brasil, como já citado, o segmento de fertilizantes utiliza pelo menos 65% do consumo total de enxofre e a indústria química e outros setores, 35%. As informações quanto ao destino das vendas internas de ácido sulfúrico, em 2003, são: fertilizantes (83,7%), processo químico (6,7%), papel e celulose (2,1%), açúcar e álcool (1,1%), alimento (0,9%) e outros (5,5%).

Com relação às especificações dos principais produtos, o enxofre cru é o enxofre elementar com o mínimo de 99,5% S. Em geral é comercializado na forma de pelotas, briquetes ou tiras (*slats*) para evitar a geração de pó. A única impureza significativa é carbono, presente como hidrocarboneto disperso no próprio enxofre. O ácido sulfúrico comercial é negociado na base 100% (32,69% S), mas transportado com 66° Bé (93% H₂SO₄).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil não tem, no momento, condições geológicas conhecidas que sejam favoráveis ao atendimento da demanda, o que aumenta, a cada ano, a dependência externa. Analisando a situação prevista para médio e longo prazos, verificamos que para melhorar a oferta de enxofre no mercado nacional é preciso que:

- sejam melhorados os conhecimentos geológicos em escala regional e de detalhe em áreas com potencialidade para enxofre;
- os fertilizantes e o enxofre continuem a merecer dos órgãos públicos de fomento, ações efetivas de apoio ao aumento da produção e do valor agregado;

- sejam estudados mecanismos fiscais e para-fiscais que estimulem a produção, tornando-a viável e atrativa;
- sejam incentivados o aproveitamento e a recuperação de enxofre a partir de gases poluidores e de rejeitos de extração mineral de carvão e outros bens minerais.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ANUÁRIO Brasileiro de Química (2004). ABIQUIM.

HARBEN, P.W. (2002). The Industrial Minerals Handybook, 4th Edition, 412 p. Industrial Mineral Information, p.342-349.

MANUAL Econômico da Indústria Química. Matérias-Primas e Grupos Químicos (1999). Equipe técnica do CEPED, Governo da Bahia, vol.III, 327p., p. 63-70.

OBER, J.A. (2005). Sulfur. Mineral Commodity Summaries, USGS, p.162-163.

TEIXEIRA, P.C. (2004). Enxofre. Sumário Mineral, DNPM.

TEIXEIRA, P.C. (2001). Enxofre. Balanço Mineral Brasileiro, DNPM.

HILDEBRAND, W R. e SAMPAIO, J.A.(2001). Província Mineral de Carajás. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. J A. Sampaio, A.B Luz e F.F.Lins, editores., 398p., p.77-83.

7. Fosfato

Francisco E. Lapido Loureiro¹
Marisa Bezerra de Mello Monte²
Marisa Nascimento³

1. INTRODUÇÃO

O fósforo existe com certa abundância na natureza (é o décimo elemento mais comum): 1.050 ppm na crosta terrestre e teores médios de 8.690 ppm em carbonatitos, 650 ppm em granitos e 390 ppm em diabásios (Heinrich, 1966; Mason, 1971). Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Habitualmente, contêm mais de um tipo de fosfato, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita. Quando em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico. Estes minérios podem então ser utilizados diretamente, ou após beneficiamento, na manufatura de produtos comerciais. Sua principal aplicação é na agricultura, como fertilizante.

Da mina (rochas fosfatadas) até aos produtos industriais (ácido fosfórico e seus derivados) e aos campos de cultivo (fertilizantes), o fósforo segue vários caminhos em função da tipologia do minério, da distribuição geográfica das jazidas e centros de consumo, das substâncias fabricadas, das características do parque industrial e da recuperação de subprodutos com valor comercial a que se associa e redução/eliminação de agentes causadores de impactos ambientais, nomeadamente metais pesados e elementos radioativos (Fernandes, Rio e Franklin, 2004)

O ciclo de suprimento do fósforo, elemento indispensável à vida porque entra na composição do núcleo das células de todos os seres vivos, inicia-se nos fosfatos naturais (a apatita é o principal), passa para o solo por solubilização, continua-se ao ser absorvido pelas plantas, entra na vida animal pela alimentação dos herbívoros e onívoros, havendo forte decaimento no seu retorno normal ao solo. Se a vegetação, natural ou de cultura, for constantemente removida (plantio - colheitas), é necessário compensar a perda de fósforo e outros oligo-elementos

Geólogo/Universidade de Lisboa, Eng. Geólogo-ENSG/Univ. de Nancy, D.Sc./Universidade de Lisboa, Pesquisador Emérito do CETEM/MCT

²Eng^a. Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Eng^a. Química/UFF, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

pela aplicação de fertilizantes. O ritmo de produção necessário para suprir de alimentos uma população que aumenta explosivamente passou a exigir o seu crescente emprego na agricultura. Carência de fertilizantes fosfatados nos terrenos de cultura, traduz-se em atraso de crescimento e fraco desenvolvimento das plantas, isto é, rendimento e produção agrícolas reduzidos (Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003).

A prática de usar materiais fosfáticos como fertilizantes é tão antiga que não há registro de seu início. Excrementos de aves eram usados pelos cartagineses mais de 200 anos a.C. e os incas utilizavam guano muito antes da chegada dos espanhóis (Waggaman, 1969a).

O fósforo foi isolado pela primeira vez em 1669 pelo alquimista alemão Henning Brandt ao evaporar grandes quantidades de urina humana. Só cem anos mais tarde o químico sueco Gahn descobre sua presença nos ossos e dez anos depois no mineral piromorfita (fosfato de chumbo). Foi somente em 1840 que o químico alemão Justus von Liebig formulou a base científica de produção de ácido fosfórico. Em 1842, o fazendeiro inglês Bennet Lawes patenteou um processo de acidulação de nódulos fosfatados (coprólitos) e deu a este produto o nome de superfosfato, que se mantém até hoje (Waggaman, 1969a).

O fósforo, um dos três macronutrientes principais, juntamente com o nitrogênio e o potássio, é elemento fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo pelas plantas. “Desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética” (POTAFOS, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de alimentos e o agro-negócio, um dos mais fortes segmentos da sua economia: representa um terço da riqueza do país, 42% da receita de exportações e é responsável por 17,7 milhões de trabalhadores no campo (ANDEF, 2004). Por outro lado, como a maioria dos seus solos é pobre nos macronutrientes P, K e N, não possui depósitos econômicos de enxofre e a produção não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária, o País tornou-se o quarto maior importador de fertilizantes em escala mundial. A produção interna, de 9,1 Mt em 2003, representou apenas 40% das suas necessidades, o que obrigou a comprar, no mercado externo 14,7 Mt (ANDA, 2004).

O balanço de nutrientes no Brasil, em 2003, é apresentado, de forma sintética, na Tabela 1.

Tabela 1: Balanço de nutrientes no Brasil em 2003 (10³ t). Dados divulgados pela indústria de fertilizantes – ANDA.

ITENS	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	TOTAL
1-Estoque inicial	139	348	287	774
2-Produção	702	1.787	390	2.888
3-Importação	1.781	1.857	3.603	7.241
4-DISPONIBILIDADE (1+2+3)	2.622	4.001	4.280	10.903
5-Exportação	48	128	72	248
6-Entregas	2.223	3.414	3.812	9.449
7-Quebras/Ajustes	83	82	82	247
8-ESTOQUE FINAL (4-5-6-7)	268	377	314	959

Os fertilizantes promovem o aumento de produtividade agrícola, possibilitando proteger e preservar milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna e a flora (Puggina, citado por Isherwood, 2000; Lopes *et al.*, 2003). No Brasil, entre 1970 e 2001, a produção agrícola dos 16 principais produtos cresceu 3,4 vezes, enquanto a dos fertilizantes aumentou 4,4 vezes. O aumento de rendimento das culturas devido à aplicação de fertilizantes teve um reflexo muito positivo em termos de conservação ambiental. Naquele período a área cultivada cresceu apenas 1,5 vezes, passando de 36,4 para 56,2 Mha (FAO, 2004).

O mercado nacional de fertilizantes triplicou o seu volume entre 1991 e 2003 com uma taxa de crescimento anual de 8,6%, mas a produção interna satisfaz apenas uma parcela do consumo: fósforo, 52% ; nitrogênio 32% ; e potássio 10 %. Todos os indicadores mostram claramente que essa dependência continuará a aumentar fortemente se não forem implantados novos projetos, tanto mais que “em geral, o balanço de nutrientes na agricultura brasileira é insatisfatória. A quantidade de nutrientes removida é superior à aplicada” (FAO, 2004). O 1º Programa de Fertilizantes da FAO que decorreu num período de 25 anos, em milhares de propriedades agrícolas, em 40 países, mostrou que para o trigo, por exemplo, o aumento médio ponderado resultante de fertilização adequada foi de 60 % (FAO, 2002).

Em 2003, foram comercializadas no Brasil, 22,8 Mt de fertilizantes com crescimentos de 19,4 e de 33,3 % relativos a 2002 (19,1 Mt) e a 2001 (17,1 Mt), respectivamente (ANDA, 2004). Em escala mundial o País apresenta a segunda maior taxa de crescimento (YARA, 2004)

Em relação aos fosfatos, um dos bens minerais que movimentam maior volume de rochas/minério, apresenta-se na Tabela 2 uma síntese dos seus principais parâmetros.

Tabela 2 : Produção, importação e consumo de produtos fosfatados (10³t). Dados da indústria mínero-química, apresentados pelo DNPM.

Ano ⇒	2000	2001	2002	2003
Produção mundial	133.000	126.000	135.000	138.000
Produção brasileira:				
Concentrados de rocha fosfática	4.725	4.865	5.084	5.790
Ácido fosfórico	1.843	1.820	1.891	2.079
Produtos intermediários ^(a)	5.848	5.679	5.920	7.024
Importações brasileiras:				
Concentrados de rocha fosfática	980	1.004	1.058	1.104
Ácido fosfórico	270	335	387	392
Produtos intermediários ^(a)	2.327	2.737	2.774	3.633
Total de importações (10³ US\$)	573.794	693.156	558.132	630.652
Consumo aparente:				
Concentrados de rocha fosfática	5.705	5.688	6.141	6.894
Ácido fosfórico	2.109	2.153	2.274	2.462
Produtos intermediários ^(a)	7.935	8.119	8.446	10.067

(a) Produtos intermediários: MAP, DAP, SSP, TSP.

A produção brasileira de produtos intermediários, os de maior valor agregado, que representava 64,3% da demanda em 2000, passou, em 2003, a cobrir apenas 48% das necessidades do País. No mesmo período, o consumo aparente cresceu 27% enquanto que a produção interna aumentava 18% (Tabela 2).

Resulta do exposto que o Brasil consolida sua dependência de fosfato e derivados do exterior, contribuindo com um déficit aproximado de US\$ 600 milhões/ano. Verifica-se assim que o tímido desenvolvimento da indústria nacional de fertilizantes não acompanha o dinamismo da agropecuária.

A indústria dos fertilizantes fosfatados, que absorve mais de 90 % da produção de fósforo, “evoluiu consideravelmente nos anos 90 com a chegada dos

programas de ajuste estrutural a longo termo” (FAO / IFA, 2000). A produção de fertilizantes de base passou a deslocar-se progressivamente para as regiões com matéria-prima abundante e preços competitivos (IFA, 2002 e 2004).

Deve acentuar-se que “... uma usina de fertilizantes moderna é altamente eficiente e o seu impacto negativo no ambiente é insignificante. É após a saída dos fertilizantes da usina que começam as más práticas” (FAO / IFA, 2000).

No Brasil, segundo estimativas do IBGE, só em grãos, o País perde cerca de 13 % do que é produzido, devido à “lamentável condição da nossa infraestrutura, em especial das rodovias e ferrovias /.../. Os indicadores agropecuários registrados pelo IBGE, no período de 1996 a 2003, mostram que o Brasil perdeu 81,7 Mt de grãos, o que dá uma média de 13,6 Mt por ano” (Morais, 2005).

Em minucioso e extenso trabalho elaborado pela *Land and Water Development Division* da FAO e pela Agência Internacional de Energia Atômica (Zapata e Roy, 2004), chama-se a atenção para o fato de numerosos depósitos de rochas fosfáticas, localizadas nos trópicos e subtropicais, não terem sido aproveitadas até hoje. Uma das razões seria a das características destas rochas fosfatadas, embora satisfazendo uma aplicação direta, não apresentarem a qualidade necessária para produção de fertilizantes solúveis em água, seguindo o processamento convencional.

“O aporte de fertilizantes de alta solubilidade garante a quantidade necessária de nutrientes nos solos, mas não é garantia de que as plantas serão nutridas com quantidades suficientes para o seu bom desenvolvimento; /.../ o modelo de fertilização implantado no Brasil é baseado em produtos de alta solubilidade, como aqueles adotados em países de clima temperado; /.../ este modelo importado não atende às peculiaridades de nossos solos” (Chaves e Oba, 2004)

As rochas mais acessíveis e de melhor qualidade tendem a ser exploradas inicialmente. De acordo com as estatísticas da IFA, a média do conteúdo de P_2O_5 das 125 Mt de rocha fosfática exploradas em 1980 era de 32,7 %, enquanto as 141 Mt em 1996 foi de 29,5% (Isherwood, 2000).

A aplicação direta de rocha fosfática como fertilizante está sendo estudada em várias instituições de diversos países. Foram conseguidos progressos consideráveis nos anos 90 e os resultados estão disponíveis em várias publicações (Zapata e Roy, 2004). As de origem sedimentar são as mais adequadas para aplicação direta, porque são formadas por agregados microcristalinos de carbonatoapatitas, com uma área específica razoavelmente bem desenvolvida.

A opção pelo caminho dos organo-fosfatados poderá ser mais uma das soluções para o aproveitamento racional de minérios pobres e de rejeitos fosfatados (Oba e Pinto Chaves, 2000 e Oba, 2004).

Outro caminho que tem vindo a desenvolver-se é o da “agricultura de conservação”⁴ ou “agricultura sustentável” que já é praticada no mundo inteiro em mais de 57 milhões de hectares, 3 % das terras aráveis (FAO, 2003). Esta nova prática agrícola irá modificar também o perfil da atual indústria de fertilizantes

É neste contexto que a indústria dos fertilizantes no Brasil, nomeadamente a dos fosfatados, deve sinalizar objetivos e definir uma estratégia que lhe permita reduzir a forte e progressiva dependência externa

Apesar do Brasil ser grande importador de produtos fosfatados, também os exporta, embora em pequena escala, para países do Mercosul, principalmente para o Paraguai (469.000 t de formulações NPK). Em 2003, as exportações totalizaram, em milhares de toneladas, os seguintes valores: superfosfato simples (27,3), superfosfato triplo (2,3), DAP (1,8), formulações NPK (488,2).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O Webmineral <http://webmineral.com> , 2005) lista 370 minerais com teores de fósforo acima de 10 %. Apresenta simultaneamente suas fórmulas químicas, teor e peso molecular. Destes minerais, 96 apresentam teores de fósforo superiores aos da apatita (18,43 % de P). A grande maioria tem apenas significado científico e mineralógico. Só os da série da apatita constituem minerais de minério.

Para se ter uma idéia da complexidade dos minérios fosfatados, lembremos que: i) o radical PO_4 combina-se com mais de 30 elementos para formar minerais fosfatados; ii) nestes minerais pode haver um grande número e variedade de substituições entre íons similares; iii) praticamente todos os elementos, por vezes apenas em traços, são encontrados nos minerais fosfatados; iv) são muito comuns substituições P-As-P, com formação de soluções sólidas completas, entre alguns fosfatos e arsenatos; v) a temperaturas elevadas são também possíveis substituições entre fosfatos e silicatos. Assim, é quase impossível estabelecer uma única fórmula satisfatória para muitos dos minerais fosfatados.

⁴ Agricultura de Conservação – Surgiu como alternativa às práticas da agricultura convencional. Inclui, em geral, todo o processo que reduz, modifica ou elimina o trabalho de revolver o solo e evita a queima/remoção dos resíduos afim de manter a superfície do solo coberta durante todo o ano.

São as características mineralógicas, químicas e texturais dos minérios / concentrados fosfáticos que determinam: i) a melhor opção para seu beneficiamento e remoção de impurezas; ii) o melhor processo químico; iii) a vantagem de sua utilização como Rocha Fosfática de Aplicação Direta (DAPR – *Direct Application Phosphate Rock*) (Zapata e Roy, 2004).

2.1. Mineralogia

Embora o fósforo esteja presente em numerosos minerais, apenas os da série da apatita constituem minerais de minério. As variedades fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})]$, a hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e, mais raramente, a cloroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})]$ ocorrem nas rochas de origem ígnea, principalmente em carbonatitos. Já na maioria dos depósitos sedimentares predominam as variedades de carbonatoapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e carbonato-fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})]$ – francólita (McClellan e Kauenbergh, 1990; Zapata e Roy, 2004).

A apatita, de fórmula geral $\text{M}_{10}(\text{YO}_4)_6(\text{X}_2)^5$, juntamente com as suas variedades, forma, como vimos, importante grupo de minerais. O Ca^{2+} pode ser substituído, em parte, por íons positivos tais como: ETR (elementos de terras-raras), principalmente céricas nas apatitas ígneas, e cérico-ítricas nas de origem sedimentar marinha e, além dos elementos citados em ², por urânio e chumbo. O radical PO_4^{3-} pode também ser substituído, em parte, além dos ânions já referidos em ², por pequenas quantidades de UO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , ou SiO_4^{4-} .

A apatita é um mineral quase sempre presente nas rochas carbonatíticas. Em alguns carbonatitos, os minerais da série da apatita contêm a maior parte das TR, do F e do Sr. No carbonatito de Oka, no Québec, Canadá, a britholita $[(\text{Ca}, \text{Ce})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$, por exemplo, isomorfa da apatita, chega a conter 26,2%, em peso, de OTR (óxidos de TR). A belovita - $(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – um fosfato com TR, é apenas referida em rochas alcalinas silicatadas, não em carbonatitos.

A apatita, embora cristalize nas fases precoces dos carbonatitos, pode persistir como mineralização tardia sob a forma de fluorapatitas ou carbonato-fluorapatitas, ricas de TR e Sr. As apatitas dos carbonatitos mostram-se, com frequência, zonadas, habitualmente com enriquecimento de ETR e Na no anel periférico e de Sr e F no núcleo.

² $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, com substituições possíveis por Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} , ETR^{3+} (0,85 a 1,2 Å); $\text{Y} = \text{P}$, que pode ser substituído por CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} ; $\text{X} = \text{F}^-$, OH^- , Cl^- (Dutra & Formoso, 1995)

O intemperismo dos complexos carbonatíticos, além de concentrar a apatita, pode originar alumino-fosfatos, ricos de TR, sendo os mais comuns os do grupo da crandalita $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; goyazita $[\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; gorceixita $[\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; florencita $[\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6]$; plumbogumita $[\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5]$.

Devido ao componente fósforo, a principal aplicação da apatita é na fabricação de ácido fosfórico para fertilizantes que, tanto em escala mundial quanto nacional, consome cerca de 90% da sua produção; portanto apenas 10% se destinam a outras aplicações. Dos fertilizantes fosfatados, 90% são obtidos por via química, 2% por via térmica e 6% são aplicados sob a forma natural. Os restantes 2% são obtidos de forma específica para outras aplicações.

2.2. Geologia

Os materiais fosfáticos no Brasil ocorrem em seis ambientes geológicos distintos (CPRM, 1997; Souza, 2001, Araújo, 2003; Lápido-Loureiro e Nascimento, 2003).

- Magmáticos – Complexos alcalino-carbonatíticos mesozóicos em que os minérios de mais elevados teores se formaram por enriquecimento supergênico de carbonatitos apatíticos e/ ou piroxenitos apatíticos: Catalão-GO; Tapira-MG; Araxá.-MG; Jacupiranga-SP; Anitápolis-SC; Iperó-SP; Patrocínio-MG, Ouvidor-GO.
- Ortomagmáticos – Complexos alcalino-carbonatíticos, proterozóicos, metamorfizados, nos quais ocorreram também concentrações residuais: Angico dos Dias-BA e Maecuru-PA.
- Metassedimentares – Nas bacias intracratônicas de idade proterozóica: Patos de Minas-MG; Irecê-BA; Lagamar-MG e Itaitia-CE.
- Sedimentogênicos – Nas bacias marginais mesozóicas: Paulista/Igarassu-PE, Goiana-PE.
- Lateríticos – Materiais fosfatados aluminosos resultantes da lateritização de rochas sedimentares e metassedimentares, com teores elevados de fósforo: Tauira e Pirocáua-MA. Seus minerais apresentam baixa solubilidade para o fósforo contido.
- Orgânicos – Constituídos por excrementos de aves (guano): Ilha Rasa – PE. Sem interesse econômico pelas suas baixas reservas e localização.

As reservas e produção de fosfato no Brasil são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Jazimentos de rochas fosfáticas do Brasil.

Localização/Empresa	Reservas (10 ³ t) e teores de P ₂ O ₅			Concentrado	
	Minério	Teor (%)	Inferidas	C.P. ^a	P ₂ O ₅ (%)
Tapira (MG) - Mina Ativa / FOSFÉRTIL	920.000	8,36	380.000	1.600	35,5
Tapira (MG) - Mina Ativa / FOSFÉRTIL				88	33,5
Patos de Minas (MG) - Mina Ativa / FOSFÉRTIL	232.111	12,79	106.085	150	24,0
Catalão (GO) - Mina Ativa / ULTRAFÉRTIL	170.000	9,00	360.000	905	36,5
Catalão (GO) - Mina Ativa / ULTRAFÉRTIL				140	34,0
Araxá (MG) - Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES	103.055	14,88	186.726	530	35,0
Araxá (MG) - Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES				300	33,0
Cajati (SP) - Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES	88.979	5,50	-	560	36,0
Ouvidor (GO) - Mina Ativa / COPEBRÁS	29.700	14,16	-	1.208	38,0
Irecê (BA) - Mina Ativa / GALVANI	6.200	17,73	-	150	34,0
	3.963	14,72	-	-	-
Lagamar (MG) / Mina Ativa / TREVO-YARA	3.463	22,91	6.751	250	-
Angico dos Dias (BA) / Depósito	12.500	15,40	-	-	-
Anitápolis (SC) - Mina Desativada	256.460	6,20	-	-	-
Paulista / Igarassú (PE) / Mina Desativada	21.105	20,31	5.573	-	-
Patrocínio (MG) / Mina Desativada	133.860	11,30	-	-	-
Iperó (SP) / Mina Desativada	74.863	6,83	-	-	-
Trauíra / Pirocáua (MA) / Depósito	16.700	18,62	-	-	-
Alhandra / Conde (PB) / Depósito	9.693	12,81	-	-	-
Itataia (CE) / Depósito	9.478	5,25	-	-	-
Bonito (MS) / Depósito	3.834	5,95	-	-	-
Ilha Rasa (PE) / Depósito	607	10,21	-	-	-
Goiana (PE) / Depósito	424	9,14	-	-	-
Maccuru (PA) / Depósito	-	15,0	-	-	-

Fontes: Anuário Estatístico do Setor dos Fertilizantes, (ANDA, 2004) e Texto Explicativo do "Mapa síntese do setor de fertilizantes minerais (NPK) no Brasil", CPRM, 1997
a Capacidade de produção (10³ t/ano)

Os concentrados de minérios de apatita de origem ígnea, como os do Brasil, atingem teores de P₂O₅ superiores aos das rochas sedimentares. Por exemplo: Flórida/EUA (31,3%), Khouribga/Marrocos (32,9%), El Hassa/Jordânia (32,8%), Abu Tartur/Egito (30,0) e, no caso das rochas ígneas, de Phalaborwa/República da África do Sul, Palfos 80M (36,5%), Palfos 88S (40,2%), Palfos 88I (39,9%)

(Schorr e Lin, 1997 e “Phosphorus & Potassium” nº 169, 1990). No Brasil oscilam entre 33,5 % (Tapira) e 38,0 % (Catalão).

No Brasil, cerca de 95% da capacidade nominal de produção de concentrados apatíticos resulta de minérios associados a complexos alcalino-carbonatíticos cuja composição mineralógica é muito variável, até dentro da própria jazida.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

No Brasil, a lavra das jazidas de fosfatos, totalmente mecanizada, é realizada a céu aberto. Os equipamentos utilizados variam de empresa para empresa e de mina para mina.

Em Tapira (MG), a maior mina produtora de concentrados fosfáticos do Brasil, as bancadas têm 13 metros de altura. Já em Catalão I (GO), na área da Ultrafertil, com lavra executada em duas cavas, os bancos têm 5 a 10 metros de altura e as bermas são de 15 metros. Nas minas de Araxá (MG) e de Cajati/Jacupiranga (SP), ambas da empresa Bunge Fertilizantes, a altura das bancadas é de 10 metros na primeira e de 10-20 metros na segunda.

O desmonte é também variável. Com explosivos, em malha de detonação de 3x5 m na mina de Cajati(SP)/Bunge Fertilizantes, passa a ser executado predominantemente com retroscavadeiras, na mina da Ultrafertil em Catalão I, devido ao minério ser friável: apenas cerca de 4% do material lavrado exige desmonte por explosivos.

A relação estéril/minério e o teor de corte varia de mina para mina e até entre frentes de lavra. Na mina de Cajati, por exemplo, é de 1,4 e o teor de corte de 3% de P_2O_5 . Em Catalão I (Ultrafertil) a relação estéril/minério é de 0,8 a 1,0.

3.2. Processamento

Os processos de beneficiamento de minérios fosfáticos, no Brasil, compreendem, normalmente:

- Britagem (primária, secundária e até terciária, por vezes);
- Estocagem e homogeneização;
- Moagem primária e separação magnética de baixo campo;
- Moagem secundária e classificação;
- Deslamagem;
- Concentração por flotação e espessamento.

A produção de fertilizantes a partir de minérios fosfatados naturais é realizada em complexos industriais constituídos por unidades que podem agrupar-se numa mesma área ou atuarem separadamente (Figura 1).

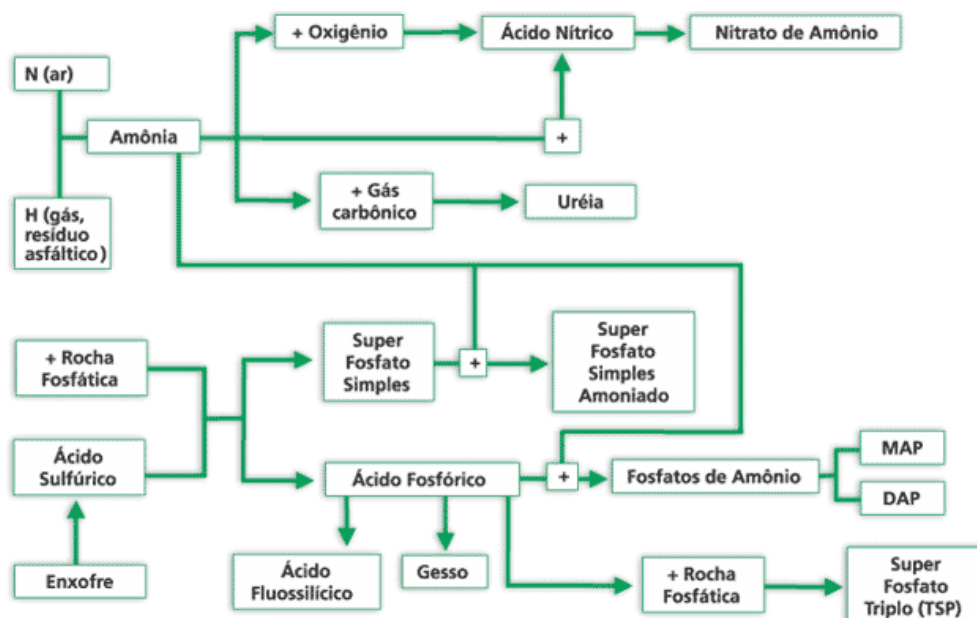


Figura 1: Esquema simplificado da produção de fertilizantes (Fonte: FOSFÉRTIL).

Na produção de ácido fosfórico a partir de concentrados apatíticos, são seguidos dois caminhos: hidrometalúrgico, utilizando-se predominantemente o ataque sulfúrico, e térmico, no qual o concentrado é reduzido a fósforo elementar e em seguida oxidado e hidratado para dar origem ao ácido fosfórico.

O processo hidrometalúrgico (*WPA – Wet Process Phosphoric Acid*) consiste em três estágios principais (Schorr e Lin, 1997)

- Ataque (*acidulation*) pelo ácido sulfúrico;
- Filtração para separar os sólidos, principalmente gesso, do licor (30% P_2O_5);
- Concentração, por evaporação, até obtenção do teor comercial (52-54% P_2O_5)

No complexo minero-químico Tapira-Uberaba da FOSFERTIL, cujo esquema simplificado se apresenta na Figura 1, podem distinguir-se as seguintes unidades produtoras: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosfato monoamônio (MAP), superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP), nitrato de amônio e urêia

O processo para obtenção de ácido fosfórico, a partir de concentrados apatíticos, pela rota sulfúrica, a única seguida no Brasil, pode ser dividido em três etapas - sub-unidades (Santos e Araújo, em edição): produção de ácido fosfórico diluído (27-30%), filtração/clarificação e concentração do ácido produzido (52%) (Figura 2).

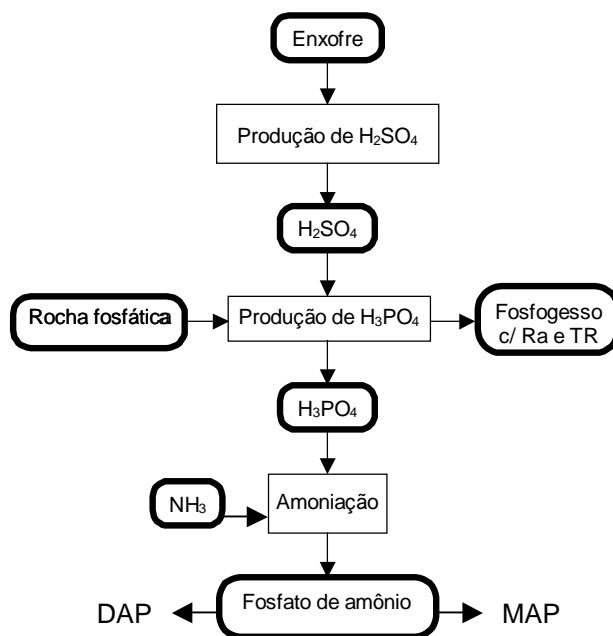
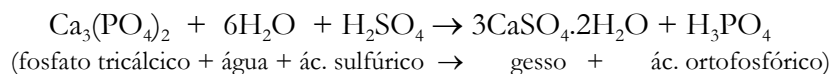


Figura 2: Esquema simplificado de produção de ácido fosfórico e fosfato de amônio.

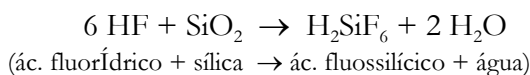
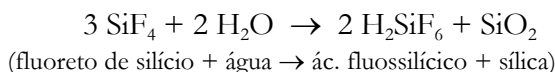
Segundo Santos e Araújo (ob. cit.), o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico ocorre em reator agitado (para homogeneização do meio reacional e aumento da velocidade de reação), onde é produzido ácido fosfórico 27 a 30% P_2O_5 e sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, como resíduo (cada tonelada de P_2O_5 contido no ácido fosfórico gera cerca de 5 t de fosfogesso).

O produto principal da reação entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico é o ácido orto-fosfórico, reação essa que pode ser representada pela seguinte equação:



Devido às impurezas existentes no concentrado fosfático, podem ocorrer outras reações secundárias no reator.

Na lavagem dos efluentes gasosos do reator e do evaporador que contêm fluoretos, ocorrem as seguintes reações :



Como as reações que ocorrem no reator são exotérmicas e liberam gases nocivos, como os fluoretos, um sistema de exaustão e lavagem é utilizado, de modo a controlar a temperatura do reator e evitar o lançamento de gases poluentes na atmosfera.

A suspensão (35 a 40% sólidos) proveniente do reator, composta de gesso e ácido fosfórico diluído, é bombeada para a etapa de filtração (filtro rotativo), onde é separado o ácido do gesso, que passa por um sistema de lavagem de dois estágios. Do ácido fosfórico filtrado nesta etapa, parte é utilizada como reciclo no reator e o restante segue para etapa de clarificação, sendo posteriormente concentrado. O gesso é raspado por um parafuso de rosca sem fim e em seguida bombeado para uma bacia de rejeito.

A clarificação consiste em promover a decantação de sólidos, que não foram separados na etapa de filtração ou que ainda estejam dissolvidos, possibilitando sua remoção. O ácido fosfórico clarificado (teor de 27 a 30% em P_2O_5) é então enviado para estocagem e em seguida para a etapa de concentração.

O ácido fosfórico diluído é aquecido em um trocador de calor de blocos de grafite, a 80 °C, antes de entrar no evaporador a vácuo, onde é separado o ácido concentrado, da água contendo resíduos de flúor. O vapor d'água passa por uma torre de absorção, onde compostos de flúor e sílica são transformados em ácido fluossilícico e retirados juntamente com outras impurezas, antes de serem condensados em um condensador barométrico.

O ácido fosfórico, depois de passar no evaporador, já então com concentração de 52% em P_2O_5 , e isento de impurezas, é enviado para estocagem, para em seguida ser utilizado na fabricação de fertilizantes MAP (fosfato monoamônio) e DAP (fosfato diamônio), bem como, após reação com a rocha fosfática, de TSP (superfosfato triplo).

3.3. Rotas Alternativa e Potenciais

A única rota hidrometalúrgica de produção de ácido fosfórico seguida no Brasil, é a sulfúrica. Nos últimos anos, porém, vêm sendo desenvolvidas pesquisas, em laboratório, para avaliação da viabilidade técnico-econômica dos processos que utilizam os ácidos clorídrico e nítrico, alternativas que apresentam a vantagem de melhor aproveitamento do minério e de rejeitos, recuperação de subprodutos e redução de impactos ambientais (Lapido-Loureiro, 1996; Lapido-Loureiro *et al.*, 1997; Pereira, 2003; Araújo *et al.*, 2004; Lapido-Loureiro, 2005).

Utilização direta de pó de rocha (“Remineralização” ou “Rochagem” – *Remineralisation / Rocks for Crops*), produção de fertilizantes organo-fosfatado e de termofosfatos potássicos também são caminhos que estão a ser pesquisados, de forma abrangente no primeiro caso.

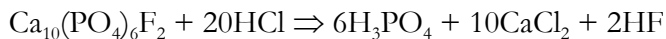
A “Agricultura Orgânica”, em pleno desenvolvimento, e com grande peso em países como a China, não é abordada neste capítulo por não recorrer, diretamente, a fertilizantes minerais, embora seja complemento indispensável numa agricultura intensiva que busque altas taxas de produtividade.

Rota Clorídrica

A idéia da utilização de ácido clorídrico na decomposição de minérios fosfatados data de meados do século XIX. Com efeito, já em 1865, Liebig, e posteriormente outros químicos, como Horsford, Koefoed, Newberry e Barrett, Glaser, Pike, Seyfried, Fox e Wittaker e Fox e Clark, sugeriram a aplicação do ácido clorídrico na decomposição de rochas fosfatadas (Waggamann, 1969a). Fathi Habashi também mostrou, em laboratório, a viabilidade técnico-econômica da utilização dos ácidos clorídrico e nítrico na produção de ácido fosfórico, o que

permitiria a recuperação de subprodutos, a produção de rejeitos de valor econômico e a redução de impactos ambientais (Habashi, 1994).

A rota clorídrica para produção industrial de ácido fosfórico pode ser esquematizada pelas reações:



No Brasil, com capacidade instalada sub-aproveitada e até com excedentes de produção de HCl, deveria ser estudado atentamente a possibilidade de seu aproveitamento na produção de ácido fosfórico.

Rota Nítrica

Um uso “potencialmente muito importante” do ácido nítrico seria, segundo Shreve e Brink (1977), a substituição do ácido sulfúrico pelo nítrico, na acidulação da rocha fosfática. O ataque nítrico é um processo complexo, executado em várias etapas, requerendo baixas temperaturas, da ordem de -5°C , para separação de sais. A empresa Norsk Hydro (YARA) utiliza-o para produzir fertilizantes fosfatados, na Noruega. Na indústria de fertilizantes na península de Kola, Rússia, também era utilizado. No Brasil nunca foi encarada a rota nítrica como alternativa na produção industrial de fertilizantes fosfatados.

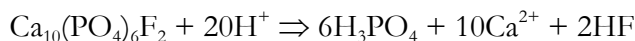
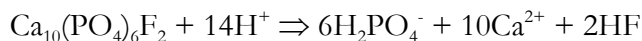
Lixiviação em pilhas ou tanques de minérios fosfatados

F. Habashi e T. Awadalla, da Universidade Laval no Québec - Canadá, na década de 80, estudaram a lixiviação de rochas fosfáticas (minério, não o concentrado) utilizando os ácidos clorídrico e nítrico diluídos. Seria uma metodologia aplicável à lixiviação em pilhas ou tanques (cubas), como eles próprios afirmam, o que pode revestir-se de grande interesse para minérios sem carbonatos, como, por exemplo, o de Angico dos Dias (BA).

Os estudos daqueles autores incidiram sobre amostras de minérios fosfáticos da Flórida (EUA), com 18,2% de P_2O_5 , compostas por 40% de apatita e 60% de ganga insolúvel, formada principalmente por argila e quartzo.

Constatarem haver uma concentração ácida ideal para se obter a recuperação máxima de P_2O_5 : 10% para HCl e 20% para HNO_3 . Os autores explicam-na, respectivamente, pela formação de: i) fosfato monocálcico no ataque

com ácido pouco concentrado e ii) ácido fosfórico quando se utiliza ácido fortemente concentrado:



Quando o fosfato monocálcico é o principal produto em solução, o ataque ácido inicial dissolve grande parte do P_2O_5 do minério, o que requer um certo tempo para digestão (8 - 12 horas). Depois a lixiviação passa a desenvolver-se de forma relativamente rápida (2 - 5 horas) porque o material se torna poroso. Com ácido concentrado, condição favorável à formação de fosfato dicálcico, o material fica compacto e a percolação demora alguns dias.

Em condições de baixa concentração dos ácidos, favoráveis à formação de fosfato monocálcico, a recuperação de P_2O_5 é superior 90%, e de apenas 50% quando se forma fosfato dicálcico.

Aqueles autores enumeram as seguintes vantagens para a lixiviação direta com ácidos clorídrico e nítrico diluídos : i) possibilidade de lixiviação direta do concentrado ou do minério moído na boca da mina; ii) controle/eliminação da radioatividade em rejeitos; iii) possibilidade de recuperação, como subprodutos, de elementos raros (ETR, por exemplo), de bom valor comercial; e iv) formação de fosfato monocálcico, de elevado grau de pureza, isento de elementos pesados tóxicos, que pode ser comercializado como aditivo para rações, na indústria pecuária.

Minérios fosfatados marginais: produção de fertilizantes organo-fosfatados

Utilizando como matéria-prima minérios fosfatados, pobres (minérios marginais) ou não, e matérias primas tais como turfa, bagaço e palha, poderão ser produzidos fertilizantes organo fosfatados (Oba , 2004). Segundo referem Oba e Chaves (2000), trata-se de um processo desenvolvido em laboratório, na França, pelos pesquisadores F. Sternicha e A. Bernard (patente nº 87-13177). O princípio deste novo processo baseia-se no tratamento de uma mistura de fosfato e matéria orgânica por óxidos de nitrogênio que se transformam em ácido nítrico em contato com a umidade da mistura. O ácido nítrico formado ataca a apatita e a matéria orgânica, formando ácidos húmicos que também atuam na dissolução da apatita “O produto final aporta para as culturas um fosfato parcialmente solúvel, matérias orgânicas pré-humidificadas e nitratos” (ob. cit.).

As etapas químicas determinantes do processo são: i) combustão da amônia com formação de óxidos nitrosos; ii) sua transformação em óxidos nítricos por oxidação; e iii) ataque dos fosfatos (ob. cit.). Partindo de minérios marginais e/ou de rejeitos fosfatados é possível, como afirmam aqueles autores, produzir-se um produto fosfatado de solubilização lenta, contendo, além do fósforo, nitrogênio sob a forma de nitratos e matérias orgânicas pré-humidificadas.

Pó de Rocha

A EMBRAPA, em colaboração com várias instituições, nomeadamente com o Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, desenvolve amplo programa de estudo para aplicação direta de rochas e/ou minerais como fontes dos macronutrientes K e P e, simultaneamente, associando-a à redução da acidez dos solos através do cálcio. O principal enfoque e os melhores resultados estão sendo obtidos em relação ao potássio.

Termofosfatos potássicos

No Brasil apenas se produzem termofosfatos, não termofosfatos potássicos. A utilização de rochas feldspáticas, enriquecidas em potássio, e calcários, muito abundantes na natureza, é um caminho, potencialmente promissor, para a produção de termofosfatos potássicos, como já foi demonstrado, em trabalhos realizados pelo IPT – IG/USP (Valarelli e Guardani, 1981; Valarelli *et al.*, 1993).

Uma empresa da área de fertilizantes realizou testes em escala piloto com a «Rocha Potássica» do Planalto de Poços de Caldas. Os resultados foram encorajantes pelos parâmetros de qualidade atingidos pelo termofosfato potássico gerado. Seria um caminho aberto para a produção de um fertilizante de solubilização lenta, adaptado às condições climáticas dominantes no Brasil, contendo os macronutrientes fósforo e potássio de que o Brasil é grande importador.

4. USOS E FUNÇÕES

A apatita, principal mineral de fósforo, é utilizada predominantemente na indústria dos fertilizantes. Como se trata de um mineral insolúvel, há necessidade de transformá-lo em produtos que possam liberar fósforo para as plantas. A principal aplicação da apatita é na fabricação do ácido fosfórico para fertilizantes, campo que absorve cerca de 90% do total produzido.

Ácido fosfórico, ou mais corretamente, **ácido ortofosfórico** (H_3PO_4), é um importante composto químico na indústria dos fertilizantes, intermediário entre os minérios fosfatados e os principais produtos utilizados na agricultura, tais como: fosfato de amônio, superfosfato triplo, nutrientes líquidos mistos, nutrientes sólidos mistos de alta pureza e vários tipos de fosfatos nítricos. As principais matérias-primas na produção de ácido fosfórico são o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico.

Ácido fosfórico é uma designação imprecisa, dado que são conhecidos 8 ácidos de fósforo dos quais 4 são fosfóricos, hipofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$), pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), metafosfórico (HPO_3) e ortofosfórico (H_3PO_4). Os outros 4, fosforosos, são: o hipofosforoso (H_3PO_2), o metafosforoso (HPO_2), o pirofosforoso ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$) e o fosforoso (H_3PO_3) (Waggaman, 1969b).

Produtores e distribuidores de fertilizantes sempre designam o ácido ortofosfórico, por fosfórico. Ainda para maior confusão, o termo ácido fosfórico é apresentado como sinônimo de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Nestas designações imprecisas há porém um consenso universal: a “unidade” P_2O_5 é o denominador comum para exprimir o teor/conteúdo de fósforo, tanto no ácido fosfórico, quanto nas rochas fosfáticas. O ácido ortofosfórico contém, habitualmente, 52-54% de P_2O_5 .

Para comercialização, o ácido fosfórico é produzido com várias concentrações, dependendo do processo de fabricação, impurezas e fim a que se destina (Harben, 2002):

Ácido fosfórico industrial ou *ácido fosfórico técnico* – Designação geral para o ácido fosfórico utilizado no fabrico de fosfato de sódio e outros fosfatos não utilizados na alimentação.

Ácido fosfórico de grau alimentar (“Feed grade acid”) – Ácido fosfórico de baixo teor de F, As e metais pesados. Utilizado na alimentação do gado e na avicultura.

Ácido fosfórico para alimentação (“Food grade acid”) – Ácido de alta pureza, obtido por via térmica, apenas com traços de As, Fé e metais pesados). Utilizado em produtos alimentares e farmacêuticos.

Ácido polifosfórico ou *superfosfórico* – Em sistemas purificados, a desidratação molecular dá origem à formação de cadeias de moléculas de polimorfos. É utilizado em aplicações que exijam alta pureza e elevados teores de fósforo.

Ácido fosfórico, via húmida, purificado – As impurezas são removidas por extração por solventes. Aplicações análogas às do anterior.

No campo da química, o ácido ortofosfórico é utilizado: i) na produção de fosfatos de sódio usados em detergentes, cerâmicas, tingimentos etc; ii) tratamento de águas pesadas (fosfato monocálcico); iii) como suplemento alimentar na pecuária (fosfato dicálcico sem flúor); iv) indústrias farmacêutica; v) acidificação de bebidas não alcoólicas; vi) refino de açúcar; vii) fermentos; viii) indústria bélica, no fabrico de bombas incendiárias e na produção de cortinas de fumaça; e ix) ésteres fosfóricos para plastificantes

Verifica-se assim que, além da indústria de fertilizantes, de longe a principal, o ácido fosfórico, quando de elevado grau de pureza, tem várias outras aplicações.

5. ESPECIFICAÇÕES

A Lei 86.955 de 18.02.82, que dispõe sobre a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes, define-os como “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas” (Decreto 86.955 publicado no DOU em 24.02.82).

Os **fertilizantes minerais** são constituídos por compostos inorgânicos e orgânicos sintéticos obtidos por processos industriais (ex.: uréia). Podem ser **simples** (com um único composto químico, mas com um ou mais nutrientes, macro e/ ou micro) ou **mistos** (resultam da mistura de dois ou mais fertilizantes simples). Os fertilizantes mistos subdividem-se em vários tipos, sendo os mais conhecidos as **misturas** (mistura física de dois ou mais fertilizantes simples que podem estar individualmente na forma granulada ou em pó) e os fertilizantes **complexos** ou granulados complexos (são preparados por processo químico contendo dois ou mais compostos químicos em cada unidade de grânulo) (Kulaif, 1997).

O fósforo é um dos 16 nutrientes considerados essenciais e/ ou necessários ao crescimento e à reprodução das plantas. Em função das quantidades necessárias e importância no processo de desenvolvimento das plantas, os nutrientes classificam-se em (Ferreira e Cruz eds., 1991; FAO/IFA, 2002; POTAFOS/NUTRI-FATOS, 2005; Resende, 2005):

- macronutrientes primários - N, P, K;
- macronutrientes secundários - Ca, Mg, S;

- micronutrientes ou oligoelementos - B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, Na, Si

A necessidade de fertilizantes nos solos exprime-se em kg/ha para os macronutrientes e em g/ha para os micronutrientes. Os fertilizantes fosfatados mais comuns podem ser classificados com base no número de nutrientes e na sua composição química:

a) Com um macronutriente primário (P)

- superfosfato simples (SSP);
- superfosfato triplo (TSP);
- termofosfato magnésiano;

b) Com dois macronutrientes primários (P, N)

- fosfato monoamônico (MAP);
- fosfato diamônico (DAP)

c) Formulações NPK

- binária
- baixa concentração
- alta concentração fosfatada
- alta concentração nitrogenada

Há dois tipos de empresas na indústria de fertilizantes: mineradoras/produzoras de matérias-primas e de produtos intermediários e misturadoras/vendedoras de fertilizantes. No Brasil são exemplos do primeiro tipo as empresas FOSFERTIL, BÜNGE/SERRANA, COPEBRAS (Anglo American) e GALVANI S.A. As empresas misturadoras/revendedoras são numerosas e têm a sua Associação, a AMA - Associação dos Misturadores de Adubos do Brasil. Essas empresas preparam e vendem grande número de produtos/misturas, muito diversificados.

As empresas produtoras atuam também como misturadoras e ainda no campo da química. Estruturam-se em complexos industriais principalmente nas regiões Centro-Sul, Sudeste e Sul do Brasil.

A indústria dos fertilizantes fosfatados recorre a matérias primas básicas (*rocha fosfática, enxofre e amônia anidra*) e produtos intermediários (*ácidos fosfórico, sulfúrico e nítrico*).

Matérias-primas básicas

Rocha fosfática: rochas ricas de minerais do grupo da apatita (não confundir, como acontece freqüentemente, com o termo *concentrado fosfático*, produto que resulta do beneficiamento da rocha fosfática). No Brasil, as rochas fosfáticas apresentam teores de P_2O_5 oscilando entre 5% (Jacupiranga - SP) e 22% (Paulista - PE). Depois de beneficiamento o concentrado fosfático atinge teores de P_2O_5 que variam entre 32% e 38%. O teor de fósforo é medido sob a forma de P_2O_5 (pentóxido de difósforo) contido, ou em BPL (“Bone Phosphate Lime”) que exprime o P em termos de fosfato tricálcico – $Ca_3(PO_4)_2$, isto é, 1% de $P_2O_5 = 2,185\%$ de BPL. Na Tabela 4 resumem-se as especificações para os concentrados de rocha fosfática (*phosphate rock*).

O produto comercial típico de fósforo é um *concentrado cálcio-fosfatado* com $\approx 36\%$ de P_2O_5 e 3 a 4 % de flúor, tendo como principais impurezas óxi- hidróxidos de ferro, argila, fosfatos de alumínio e sílica, geralmente sob a forma de grãos de quartzo. Elementos-traço comuns são os ETR (por vezes com teores significativos), Th-U, Sr, Ba, Mg, Zn e outros elementos raros, ainda mal definidos.

Enxofre: Não são conhecidos depósitos econômicos de enxofre natural (elementar) no Brasil, onde toda a produção provém de gás de refinarias de petróleo, de sulfetos de cobre (Caraíba Metais - BA) e de sulfetos de zinco (Paraíbuna Metais - MG), e de outros. Para complementar a demanda interna o País foi obrigado a importar US\$ 124 milhões em 2003.

Amônia anidra (NH_3): Obtem-se por reação entre o nitrogênio e o hidrogênio, a pressão e temperatura elevadas, na presença de catalisador. O nitrogênio provém do ar e o hidrogênio pode ter várias fontes, sendo as mais comuns o gás natural e os derivados do petróleo. A amônia, matéria-prima básica para fabricação de fertilizantes nitrogenados, é utilizada na produção de uréia, nitrato de amônio, fosfato monoamônio (MAP), fosfato de diamônio (DAP) e sulfato de amônio.

Tabela 4: Especificações para o concentrado de rocha fosfática.

Ítems	Valores	Considerações
P ₂ O ₅	Até 42%	
CaO : P ₂ O ₅	1,32 – 1,61	Deve ser o mais baixo possível para diminuir o consumo de H ₂ SO ₄ .
Fe e Al	Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃ < 3-4%. P ₂ O ₅ /R ₂ O ₃ ≈ 20 Desejável: 0,1-2% Fe ₂ O ₃ ou 0,2-3% Al ₂ O ₃ com 60-90% passando para o ácido.	Formam fosfatos complexos; influenciam a viscosidade do ácido; originam resíduos de pós-precipitação.
Mg	05-1,5% na apatita. Desejável P ₂ O ₅ /MgO ≈ 78% com 0,2-0,6% MgO.	Forma fosfatos coloidais complexos com Al e F que entopem os filtros.
F	F: 2-4%; P ₂ O ₅ /F: 6-11 nas apatitas; Si/F pode ser maior. F passando 25-75% para o ácido	Corrosivo. Pode modificar a formação de cristais. Possível co-produto.
SiO ₂	1-10%, 5-40% passando para o ácido	Em quantidades elevadas causa abrasão. Transforma o HF em ácido Fluossilícico, menos corrosivo. Forma complexos com Al, Na, Mg e Fé.
Si:F	Baixa razão dá origem a ácido com teor de F elevado	
Sr	0-3% SrO	Inibe a recristalização de gesso hemihidratado.
Cl	0-0,055% passa totalmente para o ácido	Acima de 0,03% provoca forte corrosão.
Carbonato	0,7-8%	Aumenta o consumo de H ₂ SO ₄ .
Matéria orgânica	0,1-1,5%. 15-705 passa para o ácido	Dificulta a filtração. Estabiliza a espuma durante o ataque ácido.
Elementos menores	Mn, Fe, Zn, Ti e Cu	Podem contribuir para a pós-precipitação de fosfatos insolúveis.
Elementos tóxicos	Cd, Hg, Cr, As, Pb, Se, U-Th, V Impõem teores baixos (< 0,8-255 ppm de Cd, por exemplo)	Podem ser micronutrientes potenciais. Passam para o ácido proporções significativas.
U	35-400 ppm U ₃ O ₈ . 75-80% passando para o ácido	Recuperável podendo constituir um subproduto.

Fonte: The Industrial Minerals HandyBook (Harben, 2002)

Produtos intermediários

Ácido fosfórico: É a matéria-prima utilizada na produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração. Aplica-se também em nutrição animal. Obtém-se por dois processos: via úmida e via térmica. Na via úmida faz-se reagir a rocha (ou o

concentrado) fosfática com um ácido (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), separando-se e concentrando-se posteriormente o ácido fosfórico. Utiliza-se a via térmica quando o objetivo é a obtenção de ácido fosfórico de grau alimentar. No ácido fosfórico obtém-se uma concentração de P_2O_5 da ordem de 52-54%.

Exemplo: FOSFÉRTIL/Complexo Industrial de Uberaba: P_2O_5 total (52% mín.)

Especificações padrão para o ácido fosfórico

- concentração em $P_2O_5 \Rightarrow 52,00\%$
- sólidos $\Rightarrow \leq 2,00\%$
- SO_4^{-2} (sulfato livre) $\Rightarrow \leq 1,85\%$
- densidade $\Rightarrow 1,7$ (35°C)

Ácido sulfúrico: É obtido, principalmente, pelo processo de absorção dupla, a partir da oxidação do enxofre, e por ustulação de piritas, obtendo-se um produto a 98,5%. Fator de consumo médio: 0,35t de S por tonelada de H_2SO_4 produzido.

Especificações para o ácido sulfúrico:

- Concentração: 98 a 99 % (em peso)
- Densidade: $> 1,84$ g/cm³ (30 °C)
- MgO: $\leq 1,10$ %

Ácido nítrico: É produzido comercialmente pelo processo de oxidação da amônia e absorção na água a pressão variável. No Brasil o *ácido clorídrico* não é utilizado na produção de ácido fosfórico embora sua indústria apresente forte capacidade ociosa e até produção de excedentes. É obtido, principalmente, como produto da fabricação da soda. Segundo o Anuário da Indústria Química Brasileira – ABIQUIM, de 2003, a capacidade instalada, produção e vendas em 2002 foram, respectivamente, 283.100 t, 131.632 t e 131.342 t, o que traduz forte capacidade ociosa (53,5%).

Principais produtos comerciais de fertilizantes fosfatados

Concentrado fosfático: Depois do beneficiamento a rocha fosfática atinge concentrações de P_2O_5 que variam entre 32% e 38%. Os valores de BPL oscilam, normalmente, entre 55 e 77% e a umidade, limitada a 3%, raramente excede 1,5% nos produtos comerciais. Na Tabela 5 apresentam-se as especificações e a composição do *concentrado* produzido em Tapira, a maior mina do Brasil.

Tabela 5: Especificações e composição do concentrado fosfático de Tapira, a principal mina do Brasil.

Composição (%) =>	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F
Especificações =>	≥ 34,7	≤ 52,5	≤ 1,60	≤ 0,4	≤ 1,1	
Tapira =>	35,0	50,8	1,2	0,2	0,8	1,3

Concentrado Fosfático Seco Microgranulado (“Rocha Fosfática Seca”): 90 a 95% <200#, é comercializado, para aplicação direta, com base nos teores de P₂O₅. Exemplo: FOSFERTIL => P₂O₅ (36,0% máx.); Fe₂O₃ (3,0% máx.); SiO₂ (2,8% máx.); umidade (0,5% máx.)

Rocha Fosfática sem Umidade: é comercializada tendo como base o teor de Ca₃(PO₄)₂ - fosfato tricálcico (BPL - “Bone Phosphate Lime”), sendo fatores de penalização teores de óxidos de Fe e Al (*Iron and Aluminium* - sigla internacional) que ultrapassem os limites estabelecidos. Os valores de BPL oscilam, normalmente, entre 55 e 77% e a umidade, limitada a 3%, raramente excede 1,5% nos produtos comerciais.

Rocha Fosfática com Umidade: é aplicada na produção de fertilizantes de aplicação direta. Exemplo: ULTRAFÉRTIL/Catalão => P₂O₅ (36,0 ± 0,5%); Fe₂O₃ (2,5 ± 0,5%); SiO₂ (1,8 ± 1,0%); +325 # (78 ± 12%); umidade (10 ± 5%).

Superfosfato Simples (SSP): é o principal ingrediente de fertilizantes mistos. Resulta da acidulação da rocha fosfática. A presença de Fe e Al na produção de superfosfato aumenta o consumo de ácido sulfúrico na acidulação, dando origem, além disso, a um produto de menor qualidade. Por outro lado, teores elevados de Fe são indesejáveis em fornos elétricos porque o ferro, combinando-se com o fósforo, origina o ferrofósforo, produto de difícil venda. Exemplos: Superfosfato Simples Farelado produzido no complexo industrial da FOSFÉRTI/ Uberaba => P₂O₅ CNA + água (18,0%), P₂O₅ sol. água (16,0%); Superfosfato Simples da SERRANA => P₂O₅ solúvel em CNA + água (18%), P₂O₅ sol. água (16,0%); Ca (18 a 20%), S (12%).

Superfosfato Simples Amoniado (SSPA): Aplicações: Fertilizante. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba e Mínero-Químico de Catalão => Nitrogênio Amoniacal (3,0%), P₂O₅ CNA + água (17,0%).

Superfosfato Simples (SSP) Farelado: Aplicações: Fertilizante. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba e Mínero-Químico de Catalão => P₂O₅ CNA + água (18,0%), P₂O₅ sol. água (16%).

Superfosfato Triplo (TSP) Granulado: Aplicações: Fertilizantes. Exemplo: FOSFÉRTIL/Uberaba => P₂O₅ CNA + água (46,0%), P₂O₅ sol. água (39,0%).

Superfosfato Triplo (TSP) Farelado Grosso: Aplicações: Fertilizantes. Exemplo: FOSFÉRTIL/Complexos Industrial de Uberaba => P₂O₅ CNA + água (44,5%), P₂O₅ sol. água (38,0%).

Fosfato Diamônico (DAP): É aplicado em fertilizantes, no tratamento de efluentes e em fermentação alcoólica. Exemplo: FOSFÉRTIL/Piaçaguera => N total (18,0%), P₂O₅ Scan + água (46,0%), P₂O₅ sol. água (38,0%).

Fosfato Monoamônico (MAP): Aplicações em fertilizantes, no tratamento de efluentes e em fermentação alcoólica. Exemplos: FOSFÉRTIL/Piaçaguera => N total (11,0%); P₂O₅ Scan + água (52,5%), P₂O₅ sol. água (43,0%). FOSFÉRTIL/Uberaba => N total (10,5%), P₂O₅ Scan + água (54,0%), P₂O₅ sol. água (49,0%), Granulometria – retida 4,0mm (0%), passante < 0,5mm (< 5,0%).

Na Tabela 6 indica-se capacidade de produção de produtos intermediários fosfatados, em t/ano. Na Tabela 7, apresentam-se, de forma sintética, as características mais comuns dos principais fertilizantes fosfatados.

Tabela 6: Capacidade de produção de produtos comerciais fosfatados das principais empresas (t/ano).

Produto / Empresa	Localização	P ₂ O ₅ (%)	Cap.de Produção
Superfosfato triplo (P6)			
Copebrás	Catalão (GO)	41,0	40.000
Copebrás	Cubatão (SP)	41,0	28.000
Fosfértil	Uberaba (MG)	44,5	435.000
Roulier	Rio Grande (RS)	42,0	50.000
Trevo	Rio Grande (RS)	42,0	78.000
Fosfato Monoamônio (MAP)			
Copebrás (Pó)	Catalão (GO)	48,0	113.000
Fosfértil (Pó)	Uberaba (MG)	54,0	150.000
Fosfértil (Granulado)	Uberaba (MG)	54,0	460.000
Ultrafértil (Granulado)	Piaçaguera (SP)	52,5	253.000
Fosfato Diamônio (DAP)			
Ultrafértil	Piaçaguera (SP)	46,0	8.000
Termofosfato			
Mitsui do Brasil	Poços de Caldas (MG)	18,0	160.000

Fonte: ANDA (2004), COPEBRAS (2005), FOSFÉRTIL (2005).

Tabela 7: Síntese com a descrição e especificações dos principais fertilizantes fosfatados (valores médios).

Produto	Descrição	Concentr. Comum	Fatores Técnicos	Principais Usos
Superfosfato Simples – SSP (a) $\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	Fertilizante de baixa concentração. Contém dois importantes macronutrientes secundários, Ca e S	20% P_2O_5 total 18% CNA + Água 16% Solúvel em água	0,374 t H_2SO_4 0,575 t de rocha com 36% de P_2O_5	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Superfosfato triplo – TSP (b) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Produto solúvel na água. Resulta da reação entre o ác. fosfórico e o concentrado fosfático	46% P_2O_5 total 42% P_2O_5 solúvel CNA + Água	0,346 t H_3PO_4 (100%) 0,393 t rocha 36% P_2O_5	Empregado para aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Mono-amônico – MAP $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Produto solúvel em água. Resulta da reação entre ác. fosfórico e amônia. Pode ser obtido em pó e granulado, quando a razão molar é igual a 1	10-11% N e 54% P_2O_5 total 10-11% N e 52% P_2O_5 Solúvel CNA + água 10-11% N e 48% P_2O_5 solúvel água	0,136 t amônia 0,540 t H_3PO_4 (100%)	Fertilizante de aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Diamônico – DAP $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$	Solúvel em água. Resulta da reação entre ác. fosfórico e amônia. Forma-se uma lama com razão molar 1,5 que com uma quantidade adicional de amônia, passa a 2M	18% N e 46% P_2O_5 total e Solúvel CNA + Água. 18% N e 40% P_2O_5 solúvel em Água	0,232 t amônia 0,468 t H_3PO_4 (100%) 040 t H_2SO_4	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Natural, Parcialmente Acidulado	É obtido por ataque da rocha fosfática, com baixa concentração de P_2O_5 , pelo H_2SO_4	20% P_2O_5 Total 9% P_2O_5 e Solúvel CNA + Água 5% P_2O_5 Solúvel na Água	0,220t H_2SO_4 0,780t Fosfato Natural	Fertilizante de aplicação direta no solo

(a) *Superfosfato Simples* – Foi o primeiro fertilizante obtido industrialmente (século XIX)

(b) *Superfosfato triplo* - Resulta do ataque do concentrado por ácido fosfórico. A produção de superfosfato triplo vem aumentando desde o início do século, principalmente em usinas implantadas na boca das minas. A sua composição, com 41 a 48% de P_2O_5 disponível, quase todo solúvel na água, tem sido fator decisivo e a principal razão desta grande procura e valorização.

Formulações NPK

Formulações ou misturas NP e NPK resultam da reunião de 2 ou mais nutrientes, em proporções tais que atendam às necessidades nutricionais das culturas (Tabela 8). Dependem de variáveis como solo, tipo de cultivar, clima e morfologia.

Tabela. 8: Exemplos de formulações NPK.

Anda	Yara
2 – 20 – 20	15 – 15 – 15
4 – 14 – 8	20 – 10 – 10
4 – 20 – 20	13 – 13 – 21
5 – 25 – 15	12 – 12 – 17 – 2 (MgO)
5 – 25 – 25	22 – 14 – 00
12 – 6 – 12	20 – 20 – 00
14 – 7 – 28	
20 – 5 – 20	

Fontes: ANDA (2004); YARA (2004).

Na Tabela 9 apresentam-se alguns exemplos de teores de P em formulações NPK.

Tabela 9: Teores de P em alguns fertilizantes.

Misturas / Fertilizantes	P ₂ O ₅ (%)
Fertilizantes NPK	5 – 24
Fertilizantes NP	6 – 34
Fertilizantes PK	5 – 30
DAP	42 – 48
MAP	52

Fonte: YARA (2004).

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Não existe substituto para o nutriente fósforo em seu uso como fertilizante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM (2003 - 2002): Anuário da Indústria Química Brasileira.

ANDA (2004 – 2003 – 2002- 2001): Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes, Associação Nacional para a Difusão de Adubos 2003, São Paulo, 1987-2004.

ANDEF (2004): Associação Nacional de Defesa Vegetal, [www.undef.com.br].

ARAÚJO, R.V.de *et al.*, (2004): Lixiviação clorídrica de concentrado fosfático: estudo de caso. XX ENTEMME, vol. I, p. 533-540.

ARAÚJO, R.V. de (2003): Fosfatos: Uma abordagem sobre minérios e produção / consumo no Brasil – Projeto Rotas Alternativas p.243-251. In: NIELSON H. e SARUDIANSKY, R., eds. (2003): Fertilizantes y Enmiendas de Origen Vegetal, Ed. Panorama Mineiro.

BÜNGE (2005): [www.bungefertilizantes.com.br].

CHAVES, A.P. e OBA, C.A.I. (2004): Críticas ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade [www.cetem.gov.br / Publicações / Série Estudos e Documentos nº 63, 25 p.

COPEBRAS (2005): www.copebras.com.br

CPRM (1997): Nota Explicativa do Mapa Síntese do Setor de Fertilizantes Minerais (NPK) no Brasil, CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.

DNPM (2004 – 2003 – 2002 – 2001): Sumário Mineral, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.

HEINRICH, E.Wm. (1966): The Geology of Carbonatites, 607p., Rand M^c. Nally & Company.

- FAO (2003): *Économie de l'agriculture de conservation*, 67 p. [www.fao.org], acesso em 28/03/05.
- FAO (2004): *Fertilizer use by crop in Brasil*, 52 p. [www.fao.org], acesso em 21/03/05.
- FAO / IFA (2000): *Stratégies em matière d'engrais*, 110 p. [www.fao.org], acesso em 22/03/05.
- FAO / IFA (2002): *Los fertilizantes y su uso*, 4^a ed., 77 p. [www.fao.org], acesso em 22/03/05.
- FERNANDES, H.M., RIO, M.A.P. e FRANKLIN, M.R. (2004): *Impactos radiológicos da indústria dos fosfatos* [www.cetem.gov.Br] / Publicações / Série Estudos e Documentos n^o 56, 46 p.
- FERREIRA, M.E. e CRUZ, M.C.P. eds. (1991): *Micronutrientes na agricultura, POTAFOS/CNPq*, 734 p.
- FOSFERTIL (2004): [www.fosfertil.com.br], acesso em 09/11/04.
- HABASHI, F. (1994): *Phosphate fertilizer industry. Processing technology, Industrial Minerals*, p.66-9, março 1994.
- HABASHI, F. e AWADALLA, F.T. (1988): *In situ and dump leaching of phosphate rock*, *Ind.& Eng. Chem. Res.*, 27, 11, p. 2165-9, 1988.
- HARBEN, P. W. (2002). *The Industrial Minerals Handybook*, 4th Edition, 412 p. *Industrial Mineral Information*, p. 252-262.
- IFA (2004): [www.fertilizer.org/ifa].
- IFA (2002): *Summary Report – Global Agricultural Situation and Fertilizer Demand in 200/01 and 2001/02*, 11p.
- ISHERWOOD, K. E. (2000): *O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente*, IFA / UNEP/ANDA, 60 p. [www.fertilizer.org], acesso em 08/03/05
- KULAIF, Y (1997): *A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil*, CETEM, Série Estudos e Documentos.

- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (2005): Fertilizantes e sustentabilidade: o fósforo na agricultura brasileira, Série Estudos e Documentos, CETEM (em edição).
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. e NASCIMENTO (2003): M, Fertilizantes e Sustentabilidade na Agricultura: Uma Abordagem Mínero-Química-Metalúrgica, CETEM, [www.cetem.gov.br] / Publicações / Série Estudos e Documentos nº 53.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (1996): A indústria de fosfatos no Brasil: rumos alternativos para aproveitamento de subprodutos e redução de impactos ambientais. Tema, CETEM.
- LOPES, A. Scheid; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A.P. da (2003): Vocação da Terra, ANDA, 23 p.
- MORAES, A. Ermírio de (2005): Brasil futuro celeiro do mundo, Jornal do Brasil, 03/04/05.
- MASON, B.H (1971): Princípios de Geoquímica, Editora da USP / Ed. Polígono.
- Mc CLELLAN, G.H. e KAUWENBERG, S.J. (1990): Mineralogy of sedimentary apatites . *Phosphorite research and development*, Geol. Special Publ., 52, p. 23-31.
- MINERAL GALLERY (2004): [[http://mineral.galleries.com/minerals /phosphatapatite](http://mineral.galleries.com/minerals/phosphatapatite)], acesso em 16/11/04.
- OBA, C.A.I. (2004): Fabrica o de um fertilizante organo-fosfatado, [www.cetem.gov.br] / Publica es / Série Estudos e Documentos n  62, 2004.
- OBA, C.A.I. e CHAVES, A.P. (2000): Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para produ o de fertilizantes organo-fosfatados, Bol. Técnico EP/USP/Depto. Eng. Minas, 21 p.
- PEREIRA, F. (2003): Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphat s avec réduction des nuisances environnementales et r cup ration des terres rares. Tese de doutorado, Universidade Jean Monnet / Escola de Minas de Saint-Étienne – França, 228 p.
- PHOSPHORUS e POTASSIUM (1990): n  169, p.28-36.

- POTAFOS (2005): [www.ppi.ppic.org], Publicações POTAFOS, Arquivo do Agrônomo nº 10 – Nutri-fatos, 24 p. , acesso em 15/04/05.
- RESENDE, A.V. de (2005): Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas [www.cetem.gov.br] / Publicações / Série Estudos e Documentos nº 64, 2005.
- SANTOS, R.L.C. e ARAÚJO, R.V.V. (2005): Fosfertil/Ultrafertil, In: ‘Usinas Metalúrgicas de Metais Não-Ferrosos no Brasil’, p 57-98, em edição.
- SCHORR, M. e LIN, I.J. (1997): Wet process phosphoric acid production, problems and solutions, *Industrial Minerals*, abril 1997, p. 61-71.
- SHREVE, R.N. e BRINK Jr. (1977): *J. A Indústrias de Processos Químicos*. Editora Guanabara, 710 p.
- SOUZA, A.E. (2001): Fosfato, DNPM, Balanço Mineral Brasileiro, 37p.
- VALARELLI, J.V. e GUARDANI, R. (1981): Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como Fertilizantes “*Fertilizantes*” vol.3, nº3.
- VALARELLI, J.V. *et al.*, (1993): Ardósias verdes de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica, *Anais da Ac. Bras. Ciências*, v.65.
- WAGGAMAN, Wm.H. ed. (1969a): *Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers*, Hafner Publishing Company, 680 p..
- WAGGAMAN, Wm.H. (1969b): Other water-soluble phosphatic fertilizers, In: WAGMAN, Wm.H, ed.- *Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers*, p.345-355
- YARA (2004): *Yara with strong growth in Brazil*, [www.yara.com], acesso em 11/11/04.
- ZAPATA, F. e ROY, R.N. eds.(2004): Use of phosphate rocks for sustainable agriculture, *Fertilizer and Plant Nutrition Bull.* 13, FAO, 165 p. [www.fao.org], acesso em 28/03/05

8. Potássio

Marisa Nascimento¹

Marisa Bezerra de Mello Monte²

Francisco Eduardo Lápido Loureiro³

1. INTRODUÇÃO

O elemento potássio, um dos dez mais abundantes na crosta terrestre, ocorre na natureza somente sob a forma de compostos. Além dos típicos minerais de minério formados por cloretos e sulfatos, o potássio está presente em numerosos outros: com teores acima de 10%, em uma centena de minerais e, em muitos mais com valores entre 2% e 10%, (Nascimento e Lápido-Loureiro, 2004). No decorrer do tempo geológico o intemperismo provoca a sua alteração química, gerando compostos de potássio solúveis que são transportados pelos rios para o mar e/ ou depositados em bacias fechadas ou interiores.

Desde a Antigüidade que se conhece, empiricamente, a importância do potássio no metabolismo das plantas. Há referências da utilização, como fertilizantes, de cinzas resultantes da queima de árvores, material contendo uma concentração expressiva de potássio, desde o século III a.C. Anterior à descoberta e exploração dos depósitos salinos, a produção consistia em sua totalidade na obtenção de K_2CO_3 , denominado à época de *pot ash*, produzido a partir de fontes naturais, entre outras, cinzas de madeira e salmouras provenientes de sal marinho (Canadian Potash Producer, 2001). Devido às pequenas quantidades obtidas, o produto era utilizado apenas para a produção de sabão, vidros e explosivos.

Hoje se sabe que *o potássio é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais. /.../ é o terceiro mais abundante em nossos corpos, excedido apenas pelo cálcio e pelo fósforo. Mais de 85% do K do corpo humano é encontrado em órgãos essenciais /.../. Nem animais nem plantas podem sobreviver sem um suprimento adequado de K (POTAFOS / NUTRIFATOS, 1996)*

¹ Eng^a. Química/UFF, D.Sc. Metalurgia/COPPE-UFRJ, Bolsista CETEM/MCT

² Eng^a. Química/UFRJ, D.Sc. Metalurgia/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Geólogo/Universidade de Lisboa, Eng. Geólogo-ENSG/Univ. de Nancy, D.Sc./Universidade de Lisboa, Pesquisador Emérito do CETEM/MCT

Em 1851, o mineral carnalita, contendo cloretos de potássio e magnésio, começou a ser explotado em minas de Stassfurt, Alemanha, embora, naquela época, sem aplicação na área de fertilização de solos agrícolas. Dez anos depois, Adolph Frank (Schultz *et al.*, 1993) desenvolveu um processo para a produção de sal de potássio, a partir da carnalita, com pleno uso do produto, como fertilizante. Outras inovações tecnológicas de impacto similar e a descoberta de novas minas, conferiram à Alemanha a hegemonia do mercado de fertilizantes potássicos, o que perdurou até o início da década de 30 do século XX (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

Os Estados Unidos iniciaram a produção industrial de sal de potássio durante a 1ª Guerra Mundial, pressionados pela interrupção das exportações alemãs. Este fato estimulou não só a produção de KCl, mas também a prospecção e pesquisa de novas fontes, o que levou à descoberta de extensos depósitos próximos de Carlsbad, Novo México, em 1921. Hoje, cerca de 80% da produção americana provém do Novo México (Canadian Potash Producers, 2001), porém insuficiente para o consumo interno.

O mais importante depósito de sais de potássio na América do Norte foi descoberto durante a 2ª Guerra Mundial, em Saskatchewan, Canadá. Depois de solucionar os problemas decorrentes da localização da jazida a grande profundidades e da existência de lençóis freáticos na zona do jazimento, várias minas entraram em operação em 1960. Atualmente, o Canadá é o maior produtor de sais de potássio.

Todo o hemisfério sul é pobre de depósitos de potássio: apenas há uma mina em operação, a de Taquari-Vassouras (SE) que, em 2002, atendeu apenas a cerca de 10% das necessidades do País em sais de potássio (DNPM, 2004).

Atualmente, os minérios potássicos são beneficiados em três principais circuitos de operação: i) dissolução em meio aquoso e cristalização; ii) flotação e iii) separação eletrostática. O processo de dissolução/cristalização é um dos mais antigos enquanto que o processo de flotação de sais de potássio foi introduzido nos Estados Unidos em 1918. A separação eletrostática foi inicialmente utilizada em larga escala nas usinas da Alemanha, para separação de minerais de minério complexo.

Potássio e fósforo revestem-se de grande importância na agricultura brasileira, pelas características dos seus solos. Com efeito, no Brasil, a proporção média de consumo N : P₂O₅ : K₂O, em 2003, foi de [1 : 1,6 : 1,7] (ANDA, 2004), enquanto que a média mundial é de [1 : 0,4 : 0,3] e para outros países grandes

produtores de alimentos como França, EUA e China, essa relação é, respectivamente, [1 : 0,4 : 0,6], [1 : 0,4 : 0,4] e [1 : 0,4 : 0,1] (Armelin, 1999). Ou seja, no Brasil a proporção de potássio e fósforo em relação ao nitrogênio, necessária à fertilização dos solos, é bem superior à de outros grandes produtores agrícolas (Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O potássio está presente em numerosos minerais, a maioria com presença significativa de potássio na sua rede cristalina, mas apenas um pequeno número deles, constituídos por cloretos e/ou sulfatos, são considerados de interesse econômico devido, principalmente, ao seu conteúdo em potássio e à sua fácil solubilização. Embora os feldspatos constituam o mais abundante grupo de minerais da crosta terrestre e a maioria deles apresentem teores elevados de potássio, não são considerados minerais de minério pela dificuldade de extração do potássio. De fato, apenas a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são largamente processadas como minerais de potássio. Outros, menos explorados, são os sulfatos langbeinita ($\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$), polihalita ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e kainita ($4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). A maioria dos minerais contendo potássio em sua rede cristalina (caso do grupo dos feldspatos e alguns do grupo da mica) são insolúveis e o processo de dissolução só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico. Daí não serem considerados como minerais de minério, para aplicação como fertilizantes (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

A silvita é o mineral industrial com a maior percentagem de potássio (cerca de 52,5%). Cristaliza em estrutura hexoctaédrica, cúbica de face centrada, similar à estrutura do sal-gema, porém sua célula unitária tem maiores dimensões (Betejetin, 1977). Constitui-se ainda minério típico de potássio, uma mistura de silvita (KCl) e halita (NaCl) que se designa por silvinita.

A Tabela 1 apresenta os cloretos e sulfatos de potássio mais comuns. Formam-se principalmente em antigos lagos e extensos depósitos de origem marinha.

Tabela 1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%) (Harben, 1995).

Minerais	Fórmula	Teores Equivalentes (%)			
		K	KCl	K ₂ O	K ₂ SO ₄
Silvita*	KCl	52,44	100,00	63,17	---
Carnalita*	KCl.MgCl ₂ .H ₂ O	14,07	26,83	16,95	---
Silvinita*	KCl + NaCl	---	---	10–35	---
Kainita**	4 KCl.4MgSO ₄ .H ₂ O	15,71	29,94	19,26	---
Arcanita	K ₂ SO ₄	44,88	---	54,06	100,00
Glaserita	3 K ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	35,29	---	42,51	78,63
Langbeinita**	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄	18,84	---	22,69	41,99
Leonita	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄ .4H ₂ O	21,33	---	25,69	47,52
Polyhalita**	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O	12,97	---	15,62	28,90

*Principais minerais de minério

**Minerais de minério secundários

2.2. Geologia

Depósitos de minerais como a halita (NaCl), muito abundante, silvita (KCl) e carnalita (KMgCl₃.6H₂O) formaram-se por evaporação gradual de águas salinas, em bacias fechadas, pouco profundas. As “camas” de sal assim formadas, principalmente no hemisfério norte, durante o Paleozóico superior, Permiano (345 a 280 M.a.) e Devoniano (435 a 395 M.a.), foram recobertas, no tempo geológico, por outros depósitos sedimentares.

Um dos mecanismos prováveis de formação dessas camadas de sais, que podem possuir espessuras consideráveis, é o seguinte: a água dos rios transporta, em solução, diversos sais solúveis e quando deságuam em mares fechados cuja evaporação seja igual ou superior ao aporte das águas fluviais, a concentração dos sais passa a aumentar progressivamente. Pela a elevação do nível dos oceanos, essas bacias podem ser invadidas por águas de mar aberto, ricas de NaCl. Pelo contrário, em períodos de estações chuvosas, podem perder a saturação. Dessa forma se explica a alternância, de camadas mais ricas de KCl, NaCl ou de argilas estéreis. Hoje, esses depósitos são encontrados, com freqüência, a grandes profundidades.

Os depósitos de halita podem também ter sido formados quando volumes consideráveis de água marinha foram isolados dos oceanos por formação de barras arenosas e subsequente concentração de NaCl por evaporação.

As camadas de sais de potássio apresentam-se, freqüentemente, interestratificadas com outros sais a exemplo do NaCl. Na Província de Saskatchewan (SK), no Canadá, a mais importante província mineira em escala mundial, as camadas de minério ocorrem a profundidades que oscilam de 1.000 m na parte central a 3.000 m junto da fronteira com os EUA. Nesta região as camadas são quase horizontais, com espessuras entre 2,5 e 3,5 m para as de sais de potássio.

As deformações tectônicas podem dar origem a morfologias especiais, complexas, devido à grande plasticidade do material salino e à sua propriedade de passar ao estado fluido quando sujeito a grandes pressões. Domos e elevações em forma de vaga são comuns.

No Brasil as reservas medidas de potássio são da ordem de 1,5 bilhão de toneladas (DNPM, 2004) incluindo-se aí as reservas de silvinita e carnalita. Atualmente os depósitos mais explorados encontram-se no estado de Sergipe. Estes depósitos foram descobertos em 1963 durante trabalhos de prospecção de petróleo na região. Sabe-se que há uma associação freqüente entre domos salinos e petróleo (Baltar *et al.*, 2001).

Em Sergipe as reservas de potássio totalizam cerca de 504 milhões de toneladas de silvinita e 12,9 bilhões de toneladas de carnalita (medidas + indicadas + inferidas). Seus teores são de aproximadamente 9,7 e 8,3% de K₂O contido, respectivamente. Esses depósitos encontram-se nas sub-bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, municípios de Rosário do Catete, Carmópolis, Santa Rosa de Lima. Dessas reservas apenas 129,6 milhões de toneladas de silvinita se definiram passíveis de serem exploradas após a introdução de índices de abatimento geológico e parâmetros de minerabilidade. Já foram exploradas cerca de 21,7 milhões de toneladas de minério, desde 1985 (DNPM, 2003).

Os depósitos na Amazônia foram descobertos em 1955 durante o programa de pesquisa de petróleo pela PETROBRAS. As camadas de salgema estão associadas à seqüência de evaporitos do Paleozóico Superior na região de Nova Olinda. Posteriormente, trabalhos de sondagem efetuados em outras áreas do médio Amazonas, região de Tapajós, de Nhamundá-Trombetas e de Nova Olinda-Maués revelaram outras ocorrências de depósitos. De acordo com o

Sumário Mineral Brasileiro as reservas de silvinita descobertos na Amazônia somam um bilhão de toneladas (DNPM, 2004).

O depósito de Nova Olinda é formado por sedimentos químicos-evaporíticos que se localizam na parte superior do Carbonífero da Bacia do Amazonas. Existem nessa região horizontes de salgema, sais de potássio, gipsita, anidrita e calcário.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

A lavra e o processamento dos minerais de potássio seguem tradicionalmente três rotas:

- (i) Mineração subterrânea convencional seguida do processo de flotação (82% da produção mundial utiliza esse tipo de processo);
- (ii) Mineração por dissolução seguida da cristalização fracionada dos sais (12% da produção mundial);
- (iii) Evaporação solar a partir de salmouras, seguido de flotação ou com algumas variantes como separação eletrostática ou cristalização a frio (cerca de 6%).

3.1. Lavra

Minérios de potássio em leitos sólidos, a profundidades não maiores que 1400 m, são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração subterrânea mecanizada. Variações da técnica do tipo “câmaras e pilares” são comumente usadas (IFA, 2002). Outras técnicas, em particular a de mineração por dissolução, também podem ser usadas.

Na maioria das minas, o sal de potássio é minerado a partir de depósitos “subhorizontais”. Geralmente as câmaras são criadas pela remoção do sal e pilares permanecem entre elas para sustentação (Bauer, 1993).

Em Colonsay-SK, Canadá, a extração de minério de potássio realiza-se pelo processo de “câmaras e pilares”. A profundidade é de aproximadamente 1.000 m. A empresa que explora o minério, a IMC Global Inc., levou cinco anos na abertura do primeiro poço, tais as dificuldades encontradas. No processo de lavra são utilizadas máquinas mineradoras contínuas, cujos rotores têm capacidade de

extrair até 19 t/min de minério potássico. As câmaras têm larguras que podem variar entre 18 e 23 m e comprimentos de mais de 914 m. Os pilares, blocos não minerados entre as câmaras, dão suporte para o teto superior da mina. Esse método só permite a extração de 45% do total. No Novo México, EUA a IMC Global Incorporation também produz minério potássico utilizando o mesmo sistema de “câmaras e pilares”. O minério é extraído numa série de câmaras com largura média de ~ 10 m suportadas por pilares que são minerados em uma segunda etapa. Cerca de 72% do minério potássico é extraído durante a primeira etapa. A segunda fase eleva a capacidade da mina para 90% (IMC Global Inc, 2003).

Os depósitos muito profundos do norte da Alemanha, começaram ser lavrados pelo teto das câmaras, processo que foi seguido mais tarde pela mineração do piso (Bauer, 1993).

A mina de Taquari-Vassouras, a única em operação no Brasil, também é lavrada com a técnica de “câmaras e pilares”. A existência de lençóis aquíferos trouxe dificuldades na abertura dos poços da mina, que tiveram que ser recobertos por concreto especial e um tipo de resina epóxi para a sustentação e impedir o inundamento. A ocorrência de *grisú* (gases explosivos) relacionado com a proximidade de áreas petrolíferas na região ainda aumentou mais a dificuldade da exploração do minério potássico. A mina de Taquari-Vassouras é composta de um poço principal, e um outro de serviço, com 5 m de diâmetro e 450 m de profundidade. A extração, feita por três mineradores contínuos do tipo Marietta, produz cerca de 1,16 t/min e um minerador de cabeça de corte do tipo Alpine com capacidade de produção de 0,7 t/min. A recuperação na lavra da mina é de 46% (Baltar *et al.*, 2001).

Problemas semelhantes ao de Taquari-Vassouras acontecem na mina de Boulby, Reino Unido. Os poços principais foram abertos em uma zona geológica onde havia ocorrência de gases explosivos e formações aquíferas, motivos esses que ocasionaram uma construção especial do poço (ICL Fertilizers, 2003).

O processo de mineração por dissolução é normalmente empregado quando a extração subterrânea não é economicamente exequível, devido à profundidade dos depósitos e assim a técnica de injeção de água apresenta-se comparativamente mais econômica. Esta técnica possui algumas vantagens como, por exemplo, a eliminação do custo de perfuração de poços. Além disso, depósitos que originalmente eram explotados por mineração convencional podem passar a utilizar essa técnica no final de suas operações, com o objetivo de um melhor aproveitamento do depósito.

Desde 1964, a Kalium Chemicals em Saskatchewan extrai uma salmoura a uma profundidade de 1.500 m pelo processo de dissolução obtendo KCl de alta pureza. O processo baseia-se na injeção de H₂O ou uma solução diluída de KCl por um sistema de perfuração no interior do leito do depósito. A solução já concentrada em KCl é então bombeada para a superfície e alimenta a etapa de cristalização. O sal de rocha acima do leito de potássio é protegido da dissolução por um colchão de óleo ou ar. A salmoura produzida passa por uma série de evaporadores para a cristalização do NaCl e o KCl é então produzido em uma série de refrigeradores a vácuo.

Em Utah (EUA), a mineração convencional foi encerrada por problemas geológicos e técnicos. Passou então a ser executada por dissolução, em 1972. Poços e cavidades subterrâneas foram inundados pela água que deu origem à formação da salmouras. Trazida à superfície, passa por um processo de evaporação solar para produzir uma mistura de cloretos de sódio e de potássio que segue para a planta de flotação, produzindo KCl com 60% de K₂O (Schultz, 1993).

3.2 Processamento

As etapas no processamento do minério potássico são geralmente britagem, moagem, deslamagem, separação seletiva dos minerais e secagem do produto final, seguindo-se as etapas de compactação ou granulação (Internacional Fertilizing Industry Association, 2002). Um esquema simplificado é mostrado na Figura 1.

O KCl é separado seletivamente do NaCl no minério silvinítico para produzir basicamente três granulações de produtos. Isto é levado a efeito a partir das operações de redução de tamanho das partículas do minério em britadores de impacto e moinhos de barras e, a seguir, o minério deslamado segue para as unidades de flotação. O cloreto de sódio, constitui o rejeito e, em geral, é descartado no mar. (ICL FERTILIZERS, 2003).

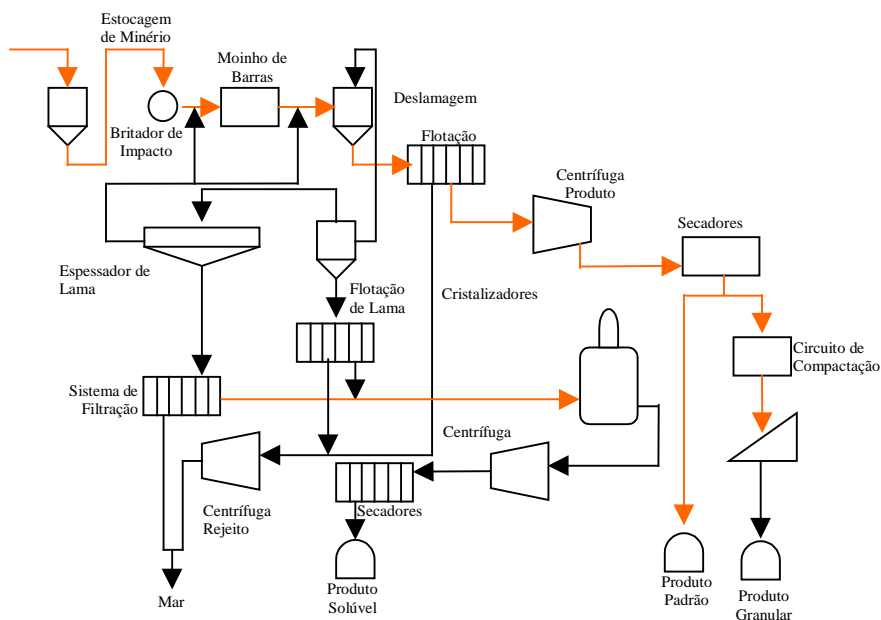


Figura 1: Diagrama do processamento do potássio (ICL fertilizer, 2003)

3.3 Flotação

A flotação pode ser utilizada no tratamento de vários tipos de minérios de potássio:

- (i) Minérios silviníticos, que são misturas de silvita (KCl) e halita (NaCl) em várias proporções. Representam a maioria dos tipos de minérios de potássio tratados por flotação. Além da halita, os minérios silviníticos podem conter argila. No Canadá e nos EUA, essas argilas representam, em média, 8% da constituição dos minérios silviníticos;
- (ii) Sais pesados constituídos por kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bem como silvita e halita e, algumas vezes, anidrita (CaSO_4);
- (iii) Mistura de sais constituídos por uma mistura de silvinita ou sais pesados com carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- (iv) Poliminerais salinos contendo além de silvita, halita e kieserita, também langbeinita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), kainita ($4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), polihalita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e argilas.

No processo de flotação de sais solúveis em água, os transportadores líquidos do processo são soluções saturadas com sais da matéria-prima. Assim, a flotação da silvinita ocorre em uma solução saturada de KCl e NaCl. Para a flotação de sais pesados, a salmoura contém quantidades de sulfato e cloreto de magnésio.

Os coletores são os agentes que revestem as superfícies dos componentes a serem flotados. Na flotação da silvinita, são utilizadas aminas primárias alifáticas de cadeias não-ramificadas na forma de seus cloridratos ou acetatos. As misturas de aminas com cadeias hidrocarbônicas de vários comprimentos são utilizadas em alguns casos para eliminar os efeitos causados por variações na temperatura da polpa. Numa típica flotação de silvinita, por exemplo, utiliza-se misturas de aminas com a seguinte composição: 5% de $C_{14}\text{-NH}_3\text{Cl}$, 30% de $C_{16}\text{-NH}_3\text{Cl}$ e 65% de $C_{18}\text{NH}_3\text{Cl}$.

Os espumantes contribuem para a dispersão das aminas de cadeia longa, a estabilização e a distribuição homogênea das micelas, sendo as substâncias mais utilizadas: álcoois alifáticos de cadeias longas ($>C_4$), alcóois terpenos, éteres alquilpoliglicol e metil-isobutil carbinol, os quais são utilizados, principalmente, no Canadá e nos EUA.

Em alguns sistemas de flotação, compostos polares, tais como óleos vegetais e minerais, são usados para conferir maior hidrofobicidade à silvinita. Apresentam-se eficazes, em especial, para a recuperação das partículas mais grossas. Já os depressores são utilizados para minimizar o arraste do material argiloso até a zona de espuma. Concentrações de argilas em torno de 1,5 e 2% podem ser controladas por depressores. São bastantes utilizados goma guar, amido, carboximetilcelulose e poliácridamida.

Na Alemanha, o processo de beneficiamento inicia-se pela cominuição do minério a uma granulometria menor que 4 mm. Após a classificação, para remoção das partículas muito finas, o minério segue para etapa de moagem, após ter sido empalpado com uma salmoura saturada, obtendo-se, assim, um produto de moagem a uma granulometria inferior a 1,0 mm. Para esta etapa são usados moinhos de barras e classificadores espirais. A polpa contendo minério é então ajustada para uma concentração de sólidos entre 30 e 40%, seguindo para a etapa de flotação, realizada em três estágios. O concentrado das células de desbaste (*rougher*) alimenta o circuito de células de limpeza (*cleaner*). A seguir, o concentrado *cleaner* é desaguado em um conjunto de centrífugas, seco e transportado para silos (Hagedorn, 1993).

3.4 Evaporação solar

A evaporação solar de salmouras apresenta-se como uma alternativa para a produção de sais de potássio. Quantidades expressivas são obtidas a partir das salmouras do Grande Lago Salgado em Utah, Lago Searles, na Califórnia, e o Mar Morto, localizado entre Israel e Jordânia. Na Tabela 2 temos algumas concentrações de salmouras de produção de potássio. Juntas, essas salmouras representam cerca de 7 a 12 % das fontes mundiais de potássio (Petersen, 1993).

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o Lago Searles constitui-se em uma fonte expressiva de sais mistos. Essas salmouras contêm não somente cloretos de sódio e potássio, mas também consideráveis quantidades de íons sulfatos, carbonatos e boratos. A salmoura que é recirculada no processo é primeiramente adicionada e a evaporação produz o NaCl e o sal duplo *burkeita*, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. O cloreto de potássio é obtido por meio de uma refrigeração a vácuo do licor mãe que contém potássio e borato. Parte dos cloretos reagem com a burkeita para formar glasseita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, um composto intermediário na produção do sulfato de potássio. Outra reação utilizada na produção do sulfato de potássio é a do borato de potássio do final da salmoura com ácido sulfúrico para formar sulfato de potássio e ácido bórico (Schultz, 1993):



O Grande Lago Salgado, em Utah, possui grande concentração de sal e, por essa razão, existem diversas plantas de cloreto de sódio operando em suas proximidades. Desde 1968, também se produz sais de potássio.

A oeste do Grande Lago Salgado, perto de Wendover, existem as planícies “salgadas” de Bonneville. São sedimentos porosos que dão origem a salmouras, formadas pelas chuvas. As soluções são levadas por um sistema de valas, para tanques de evaporação. A mistura de cloretos de sódio e de potássio é separada por flotação.

Tabela 2: Concentração de potássio em salmouras conhecidas (Petersen, 1993).

Fonte	K ₂ O (%)
Lago Searles, Califórnia	1,36-3,17
Grande Lago Salgado, Utah	0,51-0,85
Wendover, Utah	0,63
Mar Morto, Israel	0,45-0,76
Subsurface Brine, Paquistão	4,10
Água Geotermal, mar Salton	3,10
Salmouras subterrâneas associadas a depósitos de sal	0,25-3,12
Salmouras subterrâneas de campos de óleo	0,00-0,48
Deserto de Sechura, Peru	0,35-0,65
Lago McLeod, Austrália	0,41
Lago Eyre, Austrália	0,18
Lago Mono, Califórnia	0,14
Águas termais subterrâneas	0,00-0,23
Oceanos	0,0458

Diferentemente das salmouras de Wendover, as salmouras do Grande Lago Salgado possuem consideráveis quantidades de sulfato (2% em peso). Nesse processo, o cloreto de sódio é primeiro cristalizado em um tanque de 56 km² até se atingir a saturação dos sais de potássio. Então, se passa para os tanques principais para produzir uma mistura de kainita, carnalita e schoenita com pequenas quantidades de cloreto de sódio. Toda essa mistura é convertida em schoenita pelo tratamento com a salmoura que é recirculada no processo. O cloreto de sódio remanescente é separado por flotação. A schoenita é, então, decomposta em água produzindo sulfato de potássio puro. A salmoura residual desse processo de decomposição é rica em potássio e é recirculada para o início do processo.

A produção de sais de potássio por evaporação solar começaram no Mar Morto em 1931, mas foi interrompida pela guerra entre os anos de 1947 e 1948. Em 1952, a *Dead Sea Works* era a única empresa a operar na região. Em 1993, sua produção foi de mais de 2 Mt de cloreto de potássio, vendidas em praticamente todas as granulações comerciais. O processo baseia-se em concentrar a salmoura

em tanques de evaporação com uma área total de 90 km² para recuperar os sais cristalizados (quase totalmente cloreto de sódio) e então passar para um segundo tanque, o de produção, para cristalizar cloreto de sódio e carnalita. Essa mistura é removida como uma suspensão por um sistema de dragagem, bombeada e filtrada para então passar para o processo de decomposição da carnalita.

O processo de decomposição da carnalita é realizado a frio (25°C). O minério carnalítico é misturado e agitado com água ou com uma solução de baixa concentração de MgCl₂ até que a mistura chegue a um ponto específico (B) apresentado na Figura 2. Isso causa a cristalização de uma quantidade de cloreto de potássio correspondente a linha B-E₂₅ com a formação de uma solução com concentração E₂₅. O cloreto de potássio produzido ainda contém finos, cloreto de sódio, halita não-dissolvida e, em algumas vezes, kieserita e argilas, dependendo da composição da carnalita utilizada.

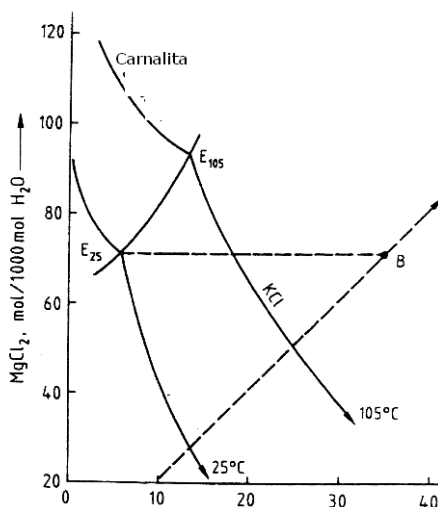
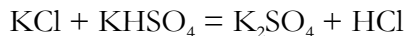
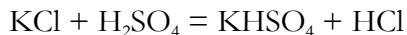


Figura 2: Sistema quaternário ($K_2Cl_2 - MgCl_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$) saturado com NaCl.

3.5. Processo Mannheim para a produção de sulfato de potássio(K_2SO_4)

O sulfato de potássio pode ser produzido a partir de minerais simples ou de misturas de minerais ou ainda a partir de salmouras. Pode ser produzido também a partir da reação entre o cloreto de potássio com ácido sulfúrico (processo Mannheim). A reação processa-se em dois estágios:

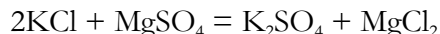


A primeira reação é exotérmica e acontece a temperaturas relativamente baixas. A segunda é endotérmica e necessita ser realizada em altas temperaturas. Na prática o processo é operado entre 600 e 700°C. O ácido sulfúrico é utilizado em excesso para minimizar o cloreto contido no produto final.

O processo Mannheim é muito utilizado para a produção de sulfato de potássio, pois trata-se de um processo relativamente simples com alta conversão do produto e ainda com o aproveitamento do subproduto, o ácido clorídrico, para a produção de diversos compostos como o fosfato de cálcio, cloreto de vinila ou cloreto de cálcio. As desvantagens desse processo incluem o alto consumo de energia, a corrosão severa dos equipamentos e o alto custo de reagentes. Nos EUA, o uso de leitos fluidizados (processo Cannon) diminuiu os efeitos de corrosão e de consumo de energia. Outra variação é o processo Hargreaves. Nele, o cloreto de potássio é aquecido em câmaras com uma corrente de SO₂ resultante da combustão de enxofre, ar e vapor d'água. A recuperação para esse processo está em torno de 95%.

3.6. Processo de obtenção de sulfato de K a partir do KCl e do MgSO₄

Um processo muito utilizado na Alemanha produz sulfato de potássio a partir do cloreto de potássio e sulfato de magnésio. O sulfato requerido é proveniente da kieserita, um componente dos sais pesados. A reação pode ser representada por:

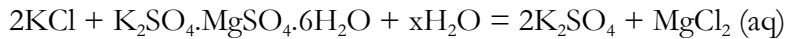


A kieserita reage vagarosamente e por isso deve estar finamente dividida para a reação. Alternativamente, pode-se utilizar o sulfato de magnésio proveniente da epsomita (MgSO₄·7H₂O)

A Figura 3 apresenta a isoterma do sistema ternário, a uma temperatura de 25°C. O processo baseia-se no equilíbrio das fases consideradas nesta Figura e pode ser realizado em um único processo (processo Kubuerschky) ou dois estágios (processo Koelichen & Przibylla), como mostrado nas linhas quebradas do diagrama.

Para um único estágio, a composição salina mais favorável localiza-se no ponto C. Na presença de água, a mistura reage para formar sulfato de potássio e uma mistura de sulfatos de potássio e magnésio que constituem o licor mãe (ponto M). Assim, este licor contém uma concentração expressiva de cloreto de magnésio. O teor de magnésio atinge um valor máximo na salmoura a 25°C (no ponto M) e, portanto, a reação é realizada nesta temperatura. Nessas condições, o rendimento é de 46,1, em termos do elemento potássio e 67,5 em termos de sulfato obtido.

Para dois estágios, a mistura inicial é misturada com água para formar schoenita que corresponde ao ponto S do diagrama. Um licor de potássio/magnésio (alta concentração de cloreto magnésio) também é formado no ponto P. A schoenita então reage com cloreto de potássio adicional no ponto D para formar sulfato de potássio e licor mãe (rico em sulfato):



A recuperação teórica para o potássio, nesse caso, fica em torno de 68%, enquanto que, para o sulfato, a recuperação é de 83,7%.

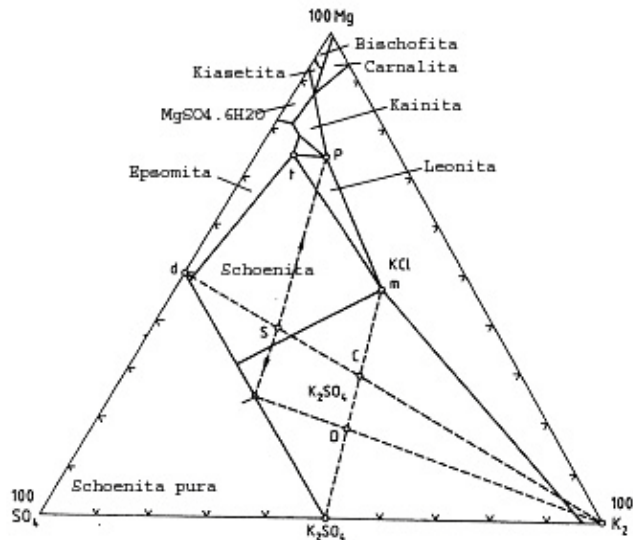


Figura 3: Isoterma do sistema $\text{K}_2\text{-Mg-Cl}_2\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C.

O diagrama esquemático do processo é mostrado na Figura 4. No primeiro estágio, a schoenita ou leonita, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, é produzida por meio de mistura de epsomita ou kieserita finamente dividida com cloreto de potássio no licor mãe rico em sulfato que é recirculado do segundo estágio. A suspensão produzida é filtrada em filtros rotatórios; a salmoura de potássio-magnésio, a qual contém entre 180 a 200 g/L de cloreto de magnésio, é removida e o produto sólido cristalino (potássio-magnésio), vai para o próximo estágio no qual é lavado inicialmente com o licor mãe rico em sulfato e então misturado a uma solução de cloreto de potássio a 70°C. A temperatura da mistura final é estabelecida entre 35 e 40°C e assim forma-se o sulfato de potássio que é espessado, dessalgado por centrifugação e seco em cilindros ou secadores de leito fluidizado. O produto final contém menos que 0,5% de cloreto.

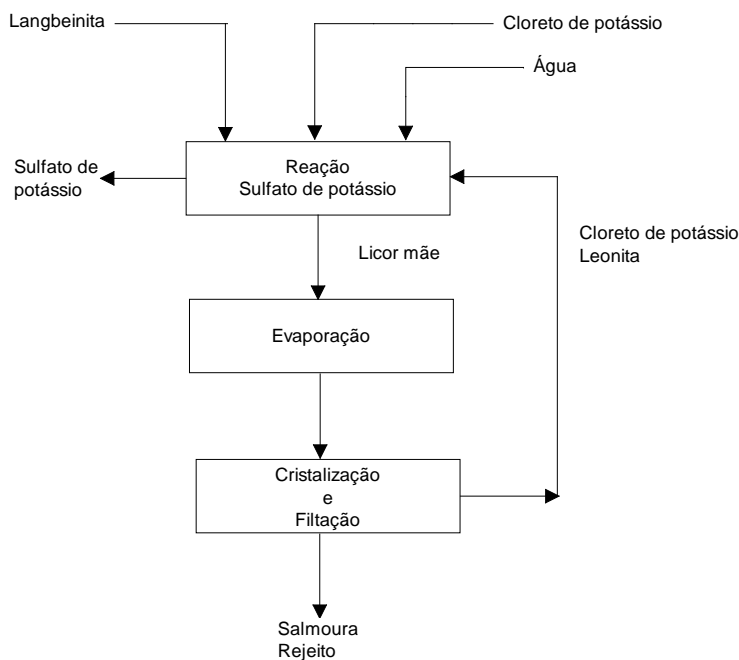
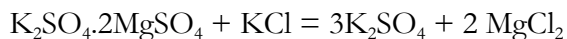


Figura 4: Diagrama esquemático da produção de sulfato de potássio a partir da langbeinita.

3.7. Processo de produção de sulfato a partir da langbeinita e kainita

É possível também produzir sais de potássio a partir da langbeinita. Grandes depósitos de langbeinita, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, são encontrados no Novo México (EUA). A langbeinita pode ser convertida em sulfato de potássio de acordo com a reação:



Nesse caso, a silvita que acompanha a mistura de minerais (contém também halita além da langbeinita) é separada por gravimetria, flotação e dissolução da halita gerando cristais de diferentes tamanhos. A fração grosseira de langbeinita é vendida como um fertilizante de potássio e magnésio. A fração fina é reagida com cloreto de potássio para produzir sulfato. O diagrama esquemático do processo é mostrado na Figura 5.

O sulfato de potássio formado é granulado e comercializado em três diferentes tamanhos: granular (0,8-3,4 mm), padrão (0,2-1,6 mm) e padrão especial (< 0,2 mm).

É possível também produzir sais de potássio a partir da flotação da kainita, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$. A kainita é convertida em schoenita a 25°C pela mistura do licor mãe contendo sulfatos de potássio e magnésio que é recirculado nos estágios posteriores do processo. A schoenita é filtrada e decomposta com água a 48°C produzindo sulfato de magnésio e algum sulfato de potássio dissolvido e o restante do sulfato de potássio, cristaliza. Os cristais formados são filtrados e secos. O licor rico em sulfato é recirculado para o estágio de conversão kainita-schoenita. O licor mãe que ainda possui cerca de 30% do potássio utilizado, é tratado com gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formando uma singenita moderadamente solúvel, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que é precipitada. A singenita é decomposta com água a 50°C dissolvendo o sulfato de potássio e reprecipitando o gesso. A solução de sulfato de potássio é recirculada para o estágio da decomposição da schoenita, e o gesso é reutilizado na precipitação da singenita. O esquema simplificado do processo encontra-se na Figura 5.

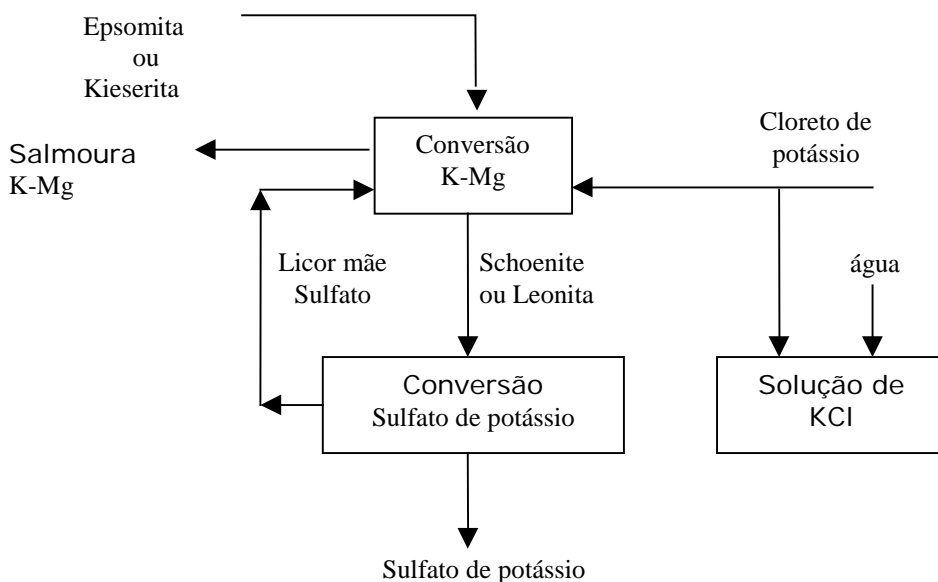
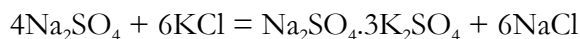


Figura 5: Diagrama do processo da produção do sulfato de potássio a partir da kainita.

3.8. Processo de produção de sulfato de potássio a partir do KCl e Na_2SO_4

Um outro processo para a produção de sulfato de potássio é a partir do cloreto de potássio e do sulfato de sódio. O processo é realizado em dois estágios, com a formação de glaserita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, como fase intermediária:



A reação inicial acontece numa temperatura entre 20 e 50°C, em água, e a salmoura é recirculada para formar glaserita. Após esta reação, a glaserita reage com mais cloreto de potássio e água para formar o sulfato de potássio. A recuperação máxima de potássio nesse processo é de apenas 73% e de sulfato de 78% devido a grande quantidade de potássio e sulfato contido no licor mãe. Um aumento nessas recuperações pode ser obtido pelo resfriamento do licor mãe para uma melhor eficiência no processo de cristalização e também pela inclusão de um estágio final de evaporação Schultz, 1993).

4. USOS E FUNÇÕES

Mais de 95% da produção mundial de sais de potássio é usada como fertilizante. Outros usos dos compostos de potássio estão ligados à indústria de detergentes, cerâmicas, produtos químicos e farmacêuticos (Greenwell,1999). O potássio é considerado um macronutriente essencial, pois o elemento interage em quase todos os processos do metabolismo vegetal.

A maioria dos solos de plantio contém concentrações significativas do íon metálico (K^+). São centenas de quilos de potássio por hectare, freqüentemente, 20.000 ou mais, mas somente uma pequena quantidade está disponível para as plantas durante todo período de seu desenvolvimento, provavelmente menos do que 2%, devido às suas diferentes formas de ocorrências no solo: i) estrutural - presente nas fases minerais formadoras do solo; ii) entre as camadas lamelares nas principais fases formadoras do solo, feldspatos, entre outros; e iii) na forma solúvel, em contato com a matéria orgânica ou em minerais de potássio de alta solubilidade. Dessa forma acontece a reposição de potássio retirado da solução do solo pelas plantas. Esse ciclo pode ser observado na Figura 6.

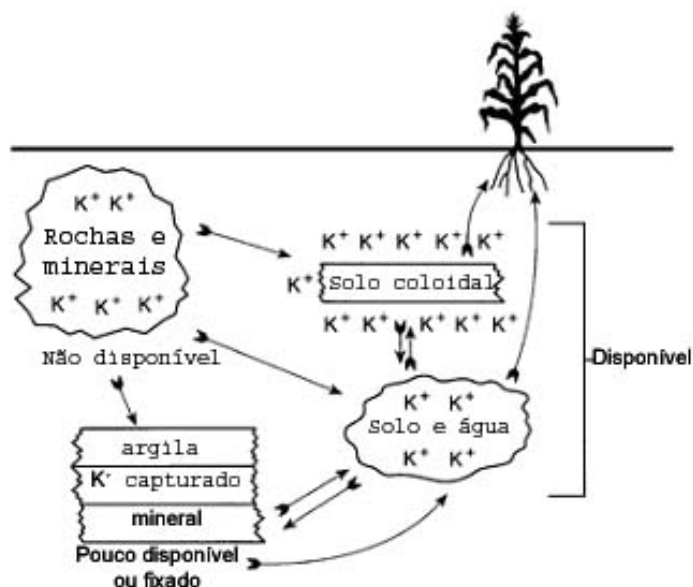


Figura 6: Disposição do potássio nos solos (Rehm e Schmitt, 2002).

A correta aplicação (em tipo e quantidade) de compostos de potássio depende de fatores como clima, tipo de cultura e de solo, método de manejo etc. Cada tipo de fertilizante potássico apresenta suas vantagens. O cloreto de potássio é o mais utilizado para a maioria das culturas. Lavouras especiais podem requerer um outro tipo de fertilizante potássico como o K_2SO_4 ou KNO_3 (POTAFOS, 1996).

O sulfato de potássio contém cerca de 50% de K_2O e 18% de enxofre. Como a concentração de cloretos nesse tipo de material é geralmente menor que 2,5%, é utilizado em cultivos que apresentam certa sensibilidade a altas concentrações de íons cloretos como tabaco, frutas e alguns vegetais e ainda fornecer enxofre como nutriente.

O sulfato duplo de potássio e magnésio é um fertilizante normalmente processado a partir da langbeinita [$K_2Mg_2(SO_4)_3$]. Contém aproximadamente 22% de K_2O , 11% de magnésio e 22% de enxofre. A concentração de cloretos nesse material normalmente é inferior a 2,5%.

O nitrato de potássio é o composto recomendado para cultivos que necessitem de baixos teores de enxofre e cloreto. Tem a vantagem de fornecer ao mesmo tempo, potássio e nitrogênio como nutrientes. Contém aproximadamente 44% de K_2O e 13% de N (Thompson, 2002).

5. ESPECIFICAÇÕES

A escolha da forma de aplicação de fertilizantes potássicos deve ser baseada nas necessidades do solo e da cultura, nos métodos de aplicação, no preço e na disponibilidade (POTAFOS, 1996).

Na tabela 4 apresentam-se as composições de vários sais de potássio. Pode-se notar que o KCl é o fertilizante que possui a mais alta concentração de potássio - cerca de 60 a 62% de K_2O ou mais de 95% de KCl - o que contribui para tornar seu preço mais competitivo com outras formas de fertilizantes potássicos.

No Brasil, existe a exigência de comercialização do cloreto de potássio com um teor mínimo de 58% de K_2O o que equivale a 91,81% de KCl.

Tabela 3: Vários compostos fertilizantes potássicos e seus percentuais de nutrientes (Thompson, 2002).

Composto	Fórmula	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Mg
Cloreto de potássio	KCl			60-62		
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄			50-52	18	
Sulfato de potássio e magnésio	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄			22	22	11
Nitrato de potássio	KNO ₃	13		44		
Nitrato de potássio e sódio	KNa(NO ₃) ₂	15		14		
Hidróxido de potássio	KOH			83		
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃ KHCO ₃			<68		
Ortofosfatos de potássio	KH ₂ PO ₄ K ₂ HPO ₄		30-60	30-50		
Polifosfatos de potássio	K ₄ P ₂ O ₇		40-60	22-48		
Metafosfatos de potássio	KPO ₃		55-57	38		

A granulometria dos sais de potássio pode variar em função da sua aplicação. Korndörfer (2003) apresenta algumas faixas granulométricas para os sais mais utilizados, o KCl e o K₂SO₄ (Tabela 4). Em termos de KCl o produto é vendido em 4 tipos distintos de faixa granulométrica: *Granular* (partículas com diâmetro compreendido entre 0,8 e 4,4 mm), *Grosseiro* (diâmetro de partículas variando entre 0,6 e 2,4 mm), *Padrão* (diâmetro de partículas entre 0,2 e 1,7 mm) e *Solúvel* (partículas com diâmetro variando entre 0,15 e 0,4 mm). O Brasil produz o granular (partículas com diâmetro na faixa de 0,8 a 3,4 mm) e *Padrão* (partículas com diâmetro na faixa de 0,2 a 1,7 mm).

Tabela 4: Granulometria dos adubos potássicos (Korndörfer, 2003).

Tipo	K ₂ O (%)	Malha Mesh	mm	Produto
Granular	61	6-20	3,4-0,8	Cloreto
		6-35	3,4-0,5	Sulfato
Grosseiro (coarse)	61	8-28	2,4-0,6	Cloreto
Padrão (standard)	61,5	10-65	1,7-0,2	Sulfato e Cloreto
Suspensão	61,5	10-200	1,7-0,075	Sulfato e cloreto
Solúvel	62	35-100	0,4-0,15	Cloreto
Comum especial	61	35-200	0,4-0,075	Cloreto
Puro	63	fin	---	Cloreto

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Países como Brasil, China e Índia, importantes produtores de alimentos, consomem grandes quantidades de fertilizantes potássicos. No Brasil, a produção interna satisfaz pouco mais do que 10% da demanda, sendo necessária a importação de grandes volumes a um custo superior a US\$ 600 milhões/ano (US\$ 625 milhões em 2003). Essa dependência de importações, sempre crescente ao longo dos anos, mostra a importância de se desenvolverem estudos intensivos e profundos nas ocorrências/depósitos já conhecidos e de se realizarem pesquisas sobre novas fontes e caminhos alternativos para produção de fertilizantes de potássio. Na prospecção de novos depósitos a PETROBRAS pode desempenhar papel fundamental dado que as principais ocorrências de potássio são sedimentares, se situam com frequência a grande profundidade e há uma certa relação entre essas ocorrências e as formações petrolíferas. Aliás, a única mina brasileira ativa foi descoberta pela PETROBRAS e colocada em produção pela ex-PETROQUISA, sua subsidiária.

Feldspatos potássicos são minerais muito comuns na natureza e podem conter até 17% de K_2O . São fontes potenciais de potássio para fertilizantes, quer através da produção de sais de potássio, quer de termofosfatos potássicos. Cite-se como exemplo a “Rocha Potássica” de Poços de Caldas. Nela o microclínio é abundante (quase 75% da rocha) e a rocha apresenta teores de K_2O em torno de 12,6% (Neumann, 2001). No Planalto de Poços de Caldas (centro-sul, mais especificamente), a alteração hidrotermal (que corresponde aos últimos estágios de atividade ígnea) provocou alterações nas rochas alcalinas dando origem à chamada “rocha potássica” aumentando o teor médio de óxido de potássio de 7,7 para 12,8%. A reserva geológica chega a 3,2 bilhões de toneladas de rocha potássica (Valarelli e Guardani, 1981), ou seja, 350 Mt de K_2O .

Feldspatóides como a leucita (pouco abundante) e micas são também fontes potenciais de potássio para aplicação direta como fertilizantes de solubilização lenta.

CETEM/MCT e COPPE/UFRJ desenvolveram metodologia para extração de potássio da «Rocha Potássica» de Poços de Caldas, com um rendimento superior a 96%, formação de um licor sódico-potássico e de material zeolítico, como resíduo (Nascimento, 2004). O processo de extração, por zeolitização da rocha microclínica, deu lugar a pedido de patente, apresentado pela COPPE e CETEM em dezembro de 2003.

Outros materiais semelhantes como o Verdete de Cedro do Abaeté (MG), que apresenta fases minerais como microclínio, muscovita e ortoclásio na sua composição, e finos de granitos também mereceriam algum destaque.

Dentro deste contexto de utilização de aluminossilicatos, têm sido estudadas rotas de calcinação de feldspatos potássicos com agentes liberadores de potássio. Os compostos de cálcio e magnésio são os mais utilizados para esse fim. Os trabalhos mais antigos, desenvolvidos por Ivanov, datam de 1958. (Carvalho, 1965). O alvo era a indústria cimenteira. Os testes basearam-se na calcinação de várias misturas de sienito, cloreto de cálcio e carbonato de cálcio, fazendo-se variar a duração e temperatura de calcinação. A condição ótima encontrada naquela ocasião foi a relação 1 : 1,5 : 1 para sienito, carbonato e cloreto, respectivamente, e com temperatura de cerca de 700°C, seguida de lixiviação em água. Foi obtida uma recuperação de 96% do óxido de potássio. O resíduo da filtração era usado diretamente na indústria cimenteira. Neste caso, a presença de cálcio junto ao potássio, na solução filtrada, traz dificuldades para a produção de compostos puros de potássio.

Processo semelhante foi utilizado para extração de potássio de glauconita da Índia. Mazunder *et al.* (1993) misturaram glauconita pulverizada com cloreto de cálcio em cadinhos de sílica. A mistura era então aquecida entre 1220-1300°C, em um forno e o produto obtido lixiviado em água. Os autores sugerem que o cloreto de potássio seria um efetivo agente cloretante para o minério em questão. De um modo geral, a percentagem de extração de potássio aumentou com a temperatura e com o tempo de ustulação. O produto obtido pode ser facilmente lixiviado em água, a temperatura ambiente, por um tempo mínimo de 10 minutos.

Pode-se citar também trabalho de pesquisa sobre fertilizantes potássicos de liberação lenta: os termofosfatos potássicos. No Brasil, esse processo foi desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT nos anos 80 para aproveitamento dos estéreis da mina de Urânio (« Rocha Potássica») de Poços de Caldas.

O processo de produção do termofosfato potássico baseia-se na fusão em forno elétrico, com arco submerso, de uma mistura das seguintes matérias-primas de alta disponibilidade no Brasil:

- Rocha fosfática;
- Rocha potássica de Poços de Caldas- MG (feldspatos potássicos);
- Dolomito;
- Serpentinito.

A mistura foi fundida a temperaturas da ordem de 1450 °C e, em seguida, resfriada rapidamente através do contato direto com os jatos de água, tornando-se granulado, com característica vítrea. Na fase final o produto é seco, moído e ensacado. Apresenta a seguinte composição química (componentes principais):

- 18 a 20% de P_2O_5
- 3 a 5 % de K_2O
- 9 a 10 % de MgO
- 30 % de CaO
- 25 % de SiO_2

O produto, contendo fósforo e potássio como macronutrientes primários e, como macronutrientes secundários, cálcio e magnésio, apresenta boa liberação de seus componentes para as culturas (avaliado segundo o método oficial, utilizando-se ácido cítrico como extrator) (Valarelli e Guardani, 1981).

6.1. As patentes

Podem ser mencionadas duas patentes que utilizaram processos semelhantes. A primeira de Yang (1996), trata da extração de potássio usando como matéria-prima feldspato potássico. Nesse processo, o potássio é extraído usando-se sulfato de cálcio, óxido de cálcio e surfactante para tratar o feldspato. O feldspato potássico moído sob forma de um pó finíssimo é misturado com os demais reagentes e estocado. Com agitação, adiciona-se água e a polpa é então finalmente tratada em autoclave. O feldspato potássico é decomposto e o potássio transferido para a solução. As impurezas contidas no produto potássico são menores que 3% e a recuperação de potássio é superior a 90%.

Outra patente importante refere-se à produção de cloretos de metais alcalinos a partir de aluminossilicatos e cloreto de magnésio e/ou cálcio. Trata-se de uma mistura de aluminossilicato finamente dividido e cloreto de cálcio e/ou magnésio na forma hidratada. Essa mistura é então aquecida entre 700 e 1050°C por um período entre 0,3 e 2 horas para a efetiva conversão do aluminossilicato. O produto vítreo obtido é então lixiviado com água para produzir uma solução aquosa de cloretos de metais alcalinos (Dyson, 1979).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMELIN, W. (1999). Current Situation and Prospects for Potash Use in Brazil, Manah S/A, Disponível em: www.fertilizer.org, Acesso em: 26/10/2003.
- BALTAR, C. A. M., MONTE, M. B. M. e ANDRADE, M. C. et. al. (2001). “Cloreto de Potássio-CVRD/Mina de Taquari”. In: Sampaio, J. A., da Luz, A. B., Lins, F. F. (eds), Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, 1ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CETEM.
- BARTHELMY, D. (2004). Mineralogy Database, Disponível em: www.webmineral.com, Acesso em: 20/07/2004.
- BAUER, G. (1993). In: Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH.
- BETEJTIN, A. (1977). Curso de Mineralogia, 3aed., Moscou, Editorial Mir.
- CANADIAN POTASH PRODUCERS, (2001). Natural Resources Canada, Disponível em: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/efab/mmsd/minerals/potash.htm>, Acesso em: 29/07/2001
- CARVALHO, L.F.A. (1965). Rochas Alcalinas como Matéria Prima para Indústria de Sais Solúveis de Potássio, In: Boletim Número 43, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral – DNPM, São Paulo, SP.
- DNPM (2004). Sumário Mineral, Brasília, DF.
- DYSON, P. (1979). Production of Alkalis Metal Chlorides, Patente EP0003429B1.
- GREENWELL, B. (1999). Canadian Minerals Yearbook- General review, disponível em: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/cmty/content/1999/01.pdf>, Acesso em: 29/07/2001.
- HAGEDORN, F. (1993). In: Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH, 1993.
- ICL Fertilizers, Photo Galery, Disponível em: http://www.iclfertilizers.com/g_index.htm, Acesso em: 23/10/2003.

- IMC Global Incorporation, Home Page, Disponível em: http://www.imcglobal.com/general/education_corner/potash/techniques.htm, Acesso em 20/08/2003.
- INTERNATIONAL FERTILIZING INDUSTRY ASSOCIATION, Home Page, Disponível em: www.fertilizer.org, acesso em :03/11/2002.
- KORDNÖFER, G.H. (2003). Apostila Potássio, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Transp.%20POTASSIO%20-%20Apostila%2006.pdf>, Acesso em: 15/08/2003.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. e NASCIMENTO, M. (2003). “Importância e Função dos Fertilizantes numa Agricultura Sustentável”, [http:www.cetem.gov.Br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos], 75p.
- LIDE, D.R. (Editor Chefe), Handbook of Chemistry and Physics – 75a Ed., 1994.
- MAZUNDER, A.K., SHARMA, T. e RAO, T.C. (1993). “Extraction of Potassium From Glauconitic Sandstone by the Roast-Leach Method”, International Journal of Mineral Processing, v.38, pp. 111-123.
- NASCIMENTO, M. (2004). “Desenvolvimento de Método para Extração de Potássio a Partir de Feldspato Potássico”, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 113p.
- NASCIMENTO, M. e LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (2004). “Fertilizantes e Sustentabilidade. O potássio na Agricultura Brasileira”, [http:www.cetem.gov.Br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos], 64p.
- NEUMANN, R. (2002). Caracterização Mineralógica e Tecnológica da Rocha Potássica do Estéril da Mina Osami Utsumi, Caldas (MG), Como Subsídio á Extração do Potássio, Projeto Fontes Alternativas de Potássio para Fertilizantes, CETEM-CTM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PERONI, R. (2003). Mineralogia: Estudo dos Minerais, Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Disponível em: www.lapes.ufrgs.br/demin/discipl_grad/geologia1/apostilas/5mineralogia_2003.pdf, Acesso em, 10/10/2003.

- POTAFOS, (1996). Nutrifatos-Informação Agronômica Sobre Nutrientes Para as Culturas, Arquivo do agrônomo n.10, Disponível em www.ppi-ppic.org, acesso em 23/04/2003.
- REHM, G.; Schmitt, M.; Potassium for crop production, Extension Service, University of Minnesota. Disponível em: <http://www.extension.umn.edu>, Acesso em: 23/06/2004.
- SANTOS, B. A. (1981). Amozônia-Potencial mineral e perspectivas de desenvolvimento, São Paulo, 1ed, Editora Universidade de São Paulo.
- SCHULTZ, H. (1993). In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH, 1993.
- SEARLS, J.P. (2000) Potash in crop year 2000, Mineral Industry Surveys, U.S. Geological Surveys. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/potash/>, Acesso em: 20/03/2002.
- SPG Media Limited, Rocanville Potash Mine, Disponível em: <http://www.mining-technology.com/projects/rocanville/index.html>, Acesso em: 12/07/2003.
- THOMPSON, B., Efficient Fertilizer Use-Potassium, International Potash Institute, Disponível em: <http://www.back-to-basics.net/efu/pdfs/potassium.pdf>, Acesso em 20/03/2002.
- VALARELLI, J.V. e GUARDANI, R. (1981). "Estudos Experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes", Fertilizantes, v.3, n.3, pp.4-7.
- XAVIER, R.P.(2001) Silicatos com redes contínuas tridimensionais de tetraedros (Si, Al)O₄ em suas estruturas cristalinas, Apostila do curso mineralogia-ciências da terra GE401 da UNICAMP, Campinas, Disponível em: www.ige.unicamp.br/graduacao/ge401/, Acesso em 10/03/2001.
- YANG, D. (1996). Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A.

9. Atapulgita e Sepiolita

Adão Benvindo da Luz¹
Salvador Luiz M. de Almeida²

1. INTRODUÇÃO

Atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Lapparent atribuiu esse nome a uma terra *fuller* descoberta em 1935 em Attapulgus, Geórgia (EUA) e em Mormoiron, França. Esse pesquisador achava que esse mineral era diferente da paligorsquita, descoberta em 1861 nos Montes Urais, União Soviética. No entanto foi provado depois, usando técnicas mais adequadas (difração de raios-X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial), que estes minerais dizem respeito a uma mesma espécie (Heivilin e Murray, 1994; Luz *et al.*, 1988).

A atapulgita, quando comparada com outras argilas industriais (bentonita, caulinita etc.), apresenta propriedades físico-químicas que lhe conferem propriedades adequadas a vários usos industriais, tais como fluido de perfuração, decoloramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos (*pet litter*), purificação de águas domésticas etc. (Almeida e Chaves, 1995).

Segundo Haden e Schwint (1967), citado por Harben (1997), a atapulgita, como fluido de perfuração, apresenta um desempenho similar à bentonita, no entanto é considerada inferior, em muitos aspectos. Entretanto, como a atapulgita não é virtualmente afetada por eletrólitos, é particularmente efetiva em ambientes saturados com sal, no qual a bentonita, hectorita e outras montmorilonitas falham para manter as suas propriedades tixotrópicas.

Os EUA são um grande produtor de atapulgita, com destaque para os estados da Flórida e Geórgia. Em 2002, os EUA produziram 253 mil t de atapulgita, com uma queda de 15% em relação ao ano de 2001. (Convém alertar que as estatísticas americanas de produção de atapulgita são geralmente incluídas na produção total das argilas classificadas como terra *fuller*, que alcança cerca de

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Eng. Metalurgista/UFRJ, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

2,7 milhões t por ano.) Em ordem decrescente de tonelagem, os principais usos da atapulgita nos EUA são: carreador de fertilizante, absorvente de óleos e graxas, carreador de pesticida, produtos de gesso, lama de perfuração, tinta, alimentação animal, aplicações têxteis, clarificação e descoramento de óleos e graxas, revestimento de piso cerâmico etc. (Virta, 2003).

A sepiolita é um mineral com propriedades físico-químicas muito próximas da atapulgita e ambas pertencem ao grupo das hormitas. A Espanha é maior produtor mundial de sepiolita. Em 2001 produziu cerca 1 milhão t de sepiolita e 114 mil t de atapulgita (Estatística Minera de Espanha, 2001). A maioria desses destinam-se ao mercado europeu como absorvente de dejetos de animais domésticos (*pet litter*), como carreador na agricultura e como lama de perfuração.

Os principais depósitos de atapulgita, no Brasil, estão situados no município de Guadalupe-PI, distribuídos por uma área de cerca de 700 km². Já foram realizados vários trabalhos de pesquisa visando o desenvolvimento de processos que permitam o aproveitamento dessa atapulgita, para diferentes usos industriais, tais como perfuração de poços, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais e indústria farmacêutica (Almeida e Chaves, 1995; Luz, Almeida e Luciano, 1988; Pereira Neto *et al.*, 1993; Almeida, 1994). Os resultados obtidos são promissores. No entanto, até julho de 2004, a produção comercial de atapulgita, no Piauí, é considerada muita pequena. Segundo informações do 21^o Distrito do DNPM (2004), apenas uma empresa está em atividade, testando o mercado da atapulgita para clarificação de ceras, óleos vegetais e minerais e sebo bovino.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

A atapulgita e a sepiolita são dois argilominerais similares, pertencentes ao grupo das hormitas. Esses minerais são silicatos complexos de magnésio, com uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados (Foto 1). Podem apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma estrutura cristalina ripiforme, semelhante aos anfibólios. Essas substituições do magnésio, nas camadas octaédricas dos minerais de argila, resultam num excesso de cargas negativas. Estas, associadas a altas superfícies específicas, tornam a atapulgita e sepiolita um sorvente para algumas moléculas polares ou íons positivos (Heivilin e Murray, 1994). A capacidade de

troca catiônica da atapulgita e sepiolita varia entre 20 e 50 miliequivalente por 100 g, o que não pode ser comparada com a esmectita; no entanto é maior do que a da caulinita.

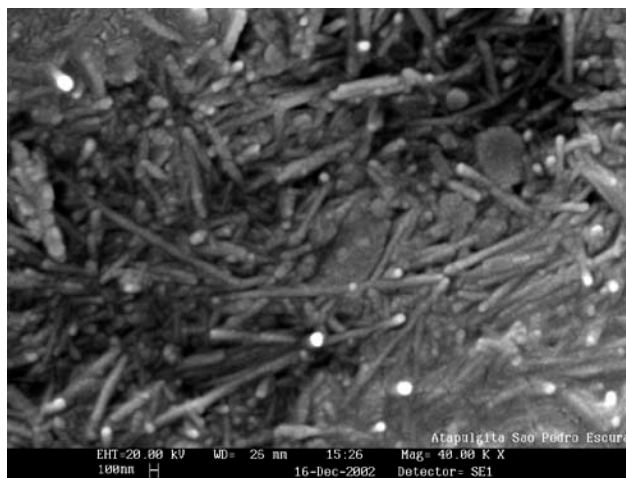


Foto 1: Imagem de amostra de atapulgita de Guadalupe-PI (S. Pedro Escura), por microscópio eletrônico de varredura (Baltar et al, 2003).

Esses dois minerais e a bentonita normalmente ocorrem associados. Apresentam várias propriedades comuns tais como área superficial de média a alta (125 a 210 m²/g), considerável capacidade de sorção e descoramento, ligante e capacidade de espessamento (Sousa Santos e Sousa Santos, 1984; Harben, 1997; Baltar *et al.*, 2003). Segundo estes primeiros autores, a fórmula ideal da atapulgita/paligorsquita seria: R₅Si₈O₂₀(OH)₂(OH₂)₄.4H₂O. Nesta, o R é o cátion Mg²⁺, que pode ser substituído pelo Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, na folha octaédrica da camada 2:1.

Segundo Cavalcanti e Bezerra (1992), em todas as ocorrências de atapulgita estudadas no município de Guadalupe-PI, os minerais de argila presentes são atapulgita, caulinita, esmectita, ilita e clorita, com predomínio de atapulgita seguido de caulinita. Embora a atapulgita e sepiolita ocorram normalmente associadas, por serem dois minerais similares, os estudos geológicos, até então desenvolvidos em Guadalupe, não registraram a presença da sepiolita. No entanto, a flutuação no teor de Mg revela um zoneamento químico e apesar de ainda não ter sido encontrada, a presença de sepiolita não pode ser descartada (Resende, 1997).

Baltar *et al.*(2003) estudaram as atapulgitas de Guadalupe-PI e compararam com atapulgitas de outras origens (Tabelas 1 e 2). Observaram que a atapulgita Boa Vista apresenta teor de Fe_2O_3 mais elevado e que as atapulgitas brasileiras têm teor de CaO mais baixo e de K_2O mais alto. Essas diferenças podem ser atribuídas ao teor e natureza das atapulgitas de Guadalupe e/ou aos tipos e teor de contaminantes.

Tabela 1: Análise química de atapulgitas de Guadalupe-PI.

Teor (%)	São Pedro Clara	São Pedro Escura	Boa Vista (PB)
SiO_2	68,5	66,7	57,9
Al_2O_3	10,3	9,1	12,1
Fe_2O_3	4,0	3,7	7,2
MgO	5,6	7,4	4,9
CaO	0,17	0,17	0,10
K_2O	1,2	0,83	2,2
Na_2O	0,10	0,11	0,14
MnO	0,12	1,1	0,50
P_2O_5	0,028	0,026	0,047
TiO_2	0,70	0,60	0,61
P.F.	9,50	11,06	13,37

Fonte: Baltar *et al.* (2003)

Tabela 2: Composição química de atapulgitas de diferentes origens.

Teor (%)	Nizhnii-Novgorod Rússia	Taodeni Saara Argélia	Nerchinsk Sibéria Rússia	Attapulguis Geórgia EUA	Attapulguis Geórgia EUA	Padrão CMS Flórida	Padrão OECD Flórida
SiO ₂	51,17	54,71	46,67	55,03	57,85	60,9	75,2
Al ₂ O ₃	13,73	13,48	9,84	10,24	7,89	10,4	9,7
Fe ₂ O ₃	1,55	2,10	0,93	3,53	2,82	3,4	3,1
FeO	0,31		1,22				
MgO	6,40	5,44	8,94	0,49	13,44	10,2	8,35
CaO	2,89	2,79	8,36		0,30	1,98	2,03
K ₂ O				0,47	0,08	0,80	0,74
Na ₂ O					0,53	0,06	0,14
H ₂ O	10,29	8,65	8,29	9,73	16,95		
P.F.	13,24	12,63	15,84	10,13		10,31	

Fonte: compilado por Baltar *et al.* (2003)

2.2. Geologia

Segundo Sousa Santos e Sousa Santos (1984), os sedimentos onde ocorrem a atapulgita e sepiolita podem ser lacustres, marinhos ou salinos. Esses depósitos podem ocorrer associados à montmorilonita. Segundo ainda esses mesmos autores, até o ano de 1964, todas as ocorrências conhecidas eram de origem lacustre. Isto é atribuído ao fato de não se ter percebido que esses argilominerais apresentavam características de sedimentação química alcalina, em ambiente lacustre.

Os depósitos de atapulgita da Flórida e Geórgia têm a sua origem atribuída à alteração de detritos vulcânicos, resultantes da alteração diagenética da montmorilonita proveniente de rochas cristalinas no continente, conforme citado por Heivilin e Murray (1994). Segundo ainda esses mesmos autores, a deposição de materiais ricos em paligorsquita ocorreu em águas rasas, caracterizadas pela flutuação de salinidade e que, em alguma época, as lagoas estiveram fechadas à circulação, de forma que a presença do Mg foi suficiente para formar a paligorsquita. O conteúdo mineralógico desses depósitos varia de paligorsquita (atapulgita), em Quincy-Flórida e Atapulguis-Geórgia, a uma mistura de paligorsquita e smectita, na região norte do distrito, nas proximidades de Ochlocknee e Meigs, Geórgia.

De acordo com Resende (1997), as primeiras referências sobre as ocorrências de atapulgita de Guadalupe, estado do Piauí, datam de 1982. Estas estão distribuídas por uma área aproximada de 70 km², em corpos que alcançam mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m. A seqüência argilosa é constituída por camadas atapulgíticas e caulíníticas. Na camada atapulgítica são definidas três fácies distintas: São Pedro, Terra Branca e Cemitério. Na fácies S. Pedro, a atapulgita ocorre nas localidades de S. Pedro, Canabrava e Grotão do Angico. Nessa fácies, a atapulgita se encontra pura ou associada aos minerais de caulinita, esmectita, ilita e clorita. A fácies Terra Branca ocorre no local denominado Terra Branca e o minério de atapulgita caracteriza-se pela predominância de calcita (60%) e pela presença de fósseis. A fácies Cemitério apresenta uma densidade muito baixa e ocorre na região de Boa Vista. Possui mineralogia semelhante às demais fácies e é constituída por atapulgita, caulinita, esmectita, ilita e clorita (Cavalcante e Bezerra, 1992). Segundo ainda esses mesmos autores, a associação com nódulos de manganês, carbonatos, sílex e gastrópodos, sugere que a atapulgita de Guadalupe-PI foi neoformada em ambiente marinho, em condições possivelmente similares às ocorridas nas bacias de Togo, Dahoney, Senegal e Sudão Ocidental.

Na Região de Sento Sé, norte do Estado da Bahia, foram coletadas amostras de solos e, a seguir, submetidas a análises mineralógicas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Nos resultados obtidos identificaram a presença de atapulgita (Ribeiro, 1996). Trata-se de uma simples ocorrência, sem nenhum valor comercial.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A atapulgita, ou a paligorsquita, é extraída mundialmente por lavra a céu aberto, usando o método de tiras. Neste são usados motor-escreipers, dragas, tratores etc. A argila lavrada é transportada, por caminhões fora de estrada, para a unidade de processamento. O processamento da atapulgita/paligorsquita é simples e normalmente envolve britagem, secagem, classificação e moagem. No caso de usos específicos, é feita extrusão da argila para separar partículas alongadas do grupo das hormitas, adicionando-se, durante o processo de extrusão, 1 a 2% de MgO, para melhorar as propriedades reológicas do produto, visando o uso como fluido de perfuração (Heivelin e Murray, 1994).

As principais minas de sepiolita da Espanha encontram-se nas províncias de Madrid e Toledo. Os depósitos de Valecas-Vicalvaro cobrem uma área de 6,6 km² ao nordeste de Madrid e são considerados os maiores depósitos de sepiolita do mundo. A sepiolita é explotada em duas camadas, cujo conteúdo em sepiolita varia de 65 a 95%. As principais impurezas no minério de sepiolita são: quartzo, ilita, feldspato e carbonatos (Harben, 1997).

Segundo ainda esse mesmo autor, a empresa Tolsa SA é a maior produtora mundial de sepiolita, com uma lavra a céu aberto na região de Vicalvaro-Yunclillos, província de Madrid, Espanha. A camada mineralizada em sepiolita encontra-se a cerca de 40 m de profundidade. A cobertura de estéril da mina é usada como enchimento da cava, permitindo assim uma futura reabilitação da área minerada. O desmonte da rocha e o carregamento em caminhões fora de estrada são feitos com o auxílio de retro-escavadeira (Foto 2).

A sepiolita tem uma capacidade elevada de absorção e, por isto, na província de Madrid, a sua lavra é feita de preferência no período mais seco do ano, de maio a outubro. O clima seco favorece a secagem natural ao ar livre, durante a qual a sepiolita é colocada em pátio e revolvida, periodicamente, com o auxílio de trator, para baixar a umidade. Em seguida, essa é transportada para a unidade industrial, onde se completa a secagem em secador rotativo, até atingir uma umidade de 10%, adequada à moagem.



Foto 2: Frente de lavra da mina de sepiolita da Tolsa SA, na região de Vicalvaro-Yunclillos, Província de Madrid, Espanha (Luz e Baltar, 2002).

3.2. Processamento

O minério proveniente do pátio de secagem é submetido a uma britagem primária, secundária e terciária, sofrendo uma redução de 200 para 4 mm. O produto da britagem vai para um secador rotativo onde a umidade é reduzida de 40 para 10% e a seguir vai para a moagem, obtendo-se um produto grosso e um produto fino.

A empresa Tolsa SA processa anualmente 600 mil t de sepiolita, colocando no mercado diferentes produtos: 65% para uso como cama de animais domésticos (*pet litter*), 25% para alimentação animal e tipos especiais derivados de sepiolitas com alto teor (95%) para usos como produtos de maior valor agregado, destinados a aplicações como suporte catalítico, elastômetro etc.

Normalmente, o beneficiamento da atapulgita e da sepiolita consiste de britagem, secagem e moagem. Eventualmente, poderão ser submetidas a algum beneficiamento visando a remoção de materiais argilosos. Para fluido de perfuração de petróleo, a atapulgita deverá atender às Normas API – American Petroleum Institute. No caso do Brasil, essas especificações já constam das normas da Petrobrás (PETROBRAS, 1984).

No caso da atapulgita não atender as especificações requeridas de viscosidade para fluido de perfuração, essa poderá ser aumentada mediante a sua ativação com MgO hidratável ou Mg(OH), em adições em torno de 1,5% (US Patent, 1965).

Almeida (1994) estudou as atapulgitas de Guadalupe - PI (São Pedro, Grotão do Angico, Boa Vista e Terra Branca) visando o seu uso como fluido de perfuração de poços de petróleo, atendo-se, particularmente, às especificações da Petrobras (N-1969). Nenhuma das quatro amostras estudadas, quando apenas moídas abaixo de 200 malhas (74 μm), atingiu o limite mínimo de viscosidade (15 cP) requerido pela norma Petrobrás. Esses resultados foram atribuídos ao alto teor de quartzo (> 20%) detectado na caracterização mineralógica de três das amostras estudadas. Para contornar esse problema, essa impureza de quartzo foi removida por separação em peneira de 200 malhas e o passante, após ativação com 1,5% MgO, aumentou a viscosidade aparente da atapulgita São Pedro de 17 para 27 cP.

Almeida (1994) estudou também, em escala de laboratório, o processamento das atapulgitas de Guadalupe-PI, visando o seu uso no descoramento de óleo mineral e vegetal. No caso do descoramento de óleo

mineral, teve-se como meta a obtenção de produtos com cor ASTM $\leq 4,5$, limite estabelecido pela Petrobrás. Para aplicação em descorante de óleos, a ativação térmica da atapulgita entre 200 e 400 °C pode resultar numa desidratação e/ou desidroxilação da atapulgita, aumentando a sua área de superfície e a capacidade de adsorção, o que contribui para melhorar o poder de descolorimento da argila (Haden e Shwint, 1967; Sousa Santos e Sousa Santos, 1984).

4. USOS E FUNÇÕES

A presença de microporos e canais na estrutura da sepiolita e da atapulgita, bem como a natureza alongada das partículas (Foto 1) e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a essas argilas e capacidade de absorção e dessorção de diferentes tipos de materiais. A superfície específica desses minerais varia de 150 m²/g (atapulgita) a 300 m²/g (sepiolita). Esta possui uma maior seção que permite um acesso mais fácil aos canais (Santarém, 1993). Os usos decorrem dessas e outras características. A atapulgita e sepiolita apresentam de modo geral os mesmos usos, como apresentados abaixo.

Fluido de Perfuração: A atapulgita tem a função de controlar a viscosidade da suspensão água argila. Essa propriedade é atribuída à forma alongada dos minerais de atapulgita e sepiolita. É usada em fluidos de perfuração que atravessam formações contendo sais de sódio, cálcio e magnésio, em substituição à bentonita. Esta, ao saturar-se com esses sais, leva o fluido a flocular, perdendo as suas propriedades tixotrópicas (Haden Junior & Shwint, 1967; Ampian, 1979). A atapulgita poderá também ser usada na perfuração de poços de petróleo, na plataforma continental, tendo em vista ser possível utilizar a própria água do mar, na preparação do fluido de perfuração, sem que este perca as suas propriedades tixotrópicas. A explicação da resistência à floculação da atapulgita e da sepiolita, quando dispersas em água contendo sais, é atribuída à massa de partículas alongadas formando uma malha (Heivilin e Murray, 1994).

Absorvente (pet litter): A sepiolita ou atapulgita, quando usadas como cama de animais domésticos (*pet litter*), têm a particularidade de absorver a urina do animal, formando pequenas placas que são retiradas, periodicamente, e substituídas por um material novo. Esses minerais além de absorver os dejetos líquidos, diminuem as emissões de odores, que incomodam os próprios animais e seus proprietários.

Clarificação, Descolorimento e Filtração de Óleos: As atapulgitas americanas de Attapulgus, Geórgia e de Quincy, na Flórida, são classificadas na literatura como

terra *fuller* e usadas no descoramento de óleos vegetais, animais e minerais (Sousa Santos, 1992). Terra *fuller*, citado por Luz *et al.* (1988), é o termo empregado para denominar argilominerais que já possuem naturalmente a capacidade de descorar óleos vegetais, minerais e animais, sem nenhum tratamento térmico ou químico.

Aplicações Farmacêuticas: A atapulgita quando ativada tem uma capacidade de adsorção de 5 a 8 vezes maior para alcalóides (estricnina e quinina), bactérias e toxinas, justificando assim o seu uso na composição de produtos farmacêuticos (Neto *et al.*, 1993).

Aditivo de Alimentação Animal: A atapulgita e a sepiolita são usados como ligantes para alimentos pelotizados e carreador de suplementos (minerais, vitaminas, antibióticos).

Carreador de fertilizantes e defensivos agrícola: A atapulgita e sepiolita quando dispersas em água, formam uma rede entranhada de partículas, de forma aleatória, conferindo propriedades espessantes, suspensoras e tixotrópicas (gel) à suspensão. A viscosidade da suspensão pode ser manipulada através da concentração de sólidos, agitação e pH. Estas características, combinadas com a inércia química, permitem que os minerais do grupo das hormitas sejam usados como carreador de fertilizantes e defensivos agrícolas líquidos, bem como *agentes suspensores de tintas e adesivos*

Outras aplicações não mencionadas acima incluem:

- purificação de águas domésticas e industriais
- refino e processamento químico de derivados de petróleo
- revestimento de piso cerâmico
- indústria de cimento (pozolanas, impermeabilizantes, plastificantes)
- revestimento asfáltico

5. ESPECIFICAÇÕES

Fluido de perfuração de poços de petróleo: No Brasil, as especificações requeridas para uso de atapulgita, como fluido de perfuração de poços de petróleo, são regidas pela Norma Petrobrás N-1969. Segundo Baltar e Luz (2003), as especificações requeridas para fluido de perfuração de poços de petróleo e gás são:

- Granulometria: < 75 μm ;
- Viscosidade aparente : 15 cP (mínimo);
- Teor de quartzo: 8% (máximo);
- Resíduo em peneira com abertura de 75 μm : 8% (máximo);
- Umidade: 16% (máximo).

Sepiolita ou Atapulgita para Cama de Animal Doméstico (pet litter): Depende da absorção, densidade aparente, distribuição granulométrica, formação de pó e odor.

Especificação de atapulgita para descoramento de óleo:

-Óleo mineral: após descoramento deve apresentar cor ASTM < 4,5 e granulometria < 200 malhas.

-Óleo vegetal: a seguir, as especificações de diversas atapulgitas para descoramento de óleo vegetal:

Cor ⁽¹⁾	Guadalupe-PI ⁽²⁾	Comercial: <i>Filtrex</i>	Guadalupe-PI ⁽³⁾	Comercial: <i>Caluinox</i>
Amarela	30	30	35	35
Vermelha	7,5	9,0	6,5	8,0
Vermelha ⁽⁴⁾	7,5		10,0	

(1) Determinada em calorímetro Lovibond

(2) Ensaio industrial na empresa Siqueira Gurgel

(3) Ensaio industrial na empresa Concentral

(4) Cor máxima permitida

Produtos Farmacêuticos: Uma solução de azul de metileno, a 0,15% (p/v), quando em contato (agitação seguida de separação por centrifugação) com 2 g de argila (atapulgita), deve resultar em um sobrenadante incolor. O azul de metileno é o adsorvato de referência empregado pelas farmacopéias (Pereira Neto *et al.*, 1993).

Alimentação Animal: As especificações requeridas da sepiolita, para alimentação animal são apresentadas na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3: Especificações de sepiolita para uso em alimentação animal.

Propriedades físicas	Ligante	Agente anti-aglomerante e carreador
Malhas (ASTM)	< 100	50 a 20
Densidade aparente (g/L)	545±40	615±30
Umidade (%)	8±2	8
Absorção de óleo tipo Westinghouse (%)	-	92±7
Absorção de óleo de linhaça (%)	93	-
Retenção de água (%)	150	147
Dureza Mohs	2,0-2,5	2,0-2,5
Capacidade de troca catiônica (meq/100g)	15	15

Fonte: Tolsa AS, Espanha; (Harben, 1995)

Especificações de uma atapulgita comercial: A Tabela 4 a seguir apresenta especificações gerais típicas de uma atapulgita comercial.

Tabela 4: Especificações de tipos de atapulgita comercial .

Mineralogia	(%)	0416G	1630G	2560G	050F	080F
Atapulgita	80-90	4,75 mm-1,18 mm	1,18 mm-0,60 mm	0,71 mm-0,25 mm	85-95%-250 µm	85-95%-160 µm
Quartzo	5-10	TMP 2,36 mm	TMP=0,85 mm	TMP=0,425 mm	TMP=160 µm	TMP=35 µm
Dolomita	0-10	+4,75 mm 3,0% máx.	+1,18 mm 3,0% máx	+0,71 mm 3,0% máx.		
Caulim	0-10	-1,18 mm 7,0% máx.	-0,60 mm 7,0% máx.	-0,25 mm 7,0% máx.		
Análise Química (%) (típica)		Propriedades Físicas				
SiO ₂	58,5	Cor			Branca e cinza	
Al ₂ O ₃	11,8	Umidade			3,0-8,0%(peso/peso)	
MgO	5,3	Densidade aparente			0,45-0,65g/cm ³ (450-650kg/m ³)	
Fe ₂ O ₃	4	Absorção de água			80-120% (peso/peso)	
CaO	1,6	Absorção de óleo			70-110% (peso/peso)	
K ₂ O	1,8	Área superficial (BET)			135-140 m ² /g	
Outros óxidos	1,5	Capacidade de troca catiônica			30-40 m eq./100g	
Perda ao fogo	15,5	PH (suspensão 5%)			7,5 – 9,5	

Fonte: Harben (1995)

TMP = Tamanho médio da partícula

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A sepiolita e atapulgita, por terem propriedades físico-químicas muito próximas, terminam por se constituírem em materiais que competem entre si, na maioria das aplicações. A sepiolita e a atapulgita têm ainda como competidores, conforme o uso:

- alimentação animal – bentonita, talco, vermiculita e zeólitas;
- *pet litter* – bentonita, diatomita, gipsita e zeólitas;
- carreadores – bentonita, diatomita, caulim, pirofilita, talco, vermiculita e zeólitas;
- agente espessante e gelificante – bentonita e polímeros.

AGRADECIMENTOS

Ao estudante de engenharia da Escola de Engenharia de Minas da Universidade Politécnica de Madrid, Oscar Lopes Encinas, que estagiou no CETEM em 2004, pelos dados fornecidos sobre a mineração de sepiolita, na Espanha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, S. L. M. (1994). Usos Industriais da Atapulgita de Guadalupe PI). Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 63p. , São Paulo-SP.
- ALMEIDA, S. L. M.; CHAVES, A. P. (1995). Usos Industriais da Atapulgita de Gaudalupe-PI. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP:BT/PMI/032, Departamento de Engenharia de Minas, 16 p.
- AMPIAM, S. G. (1979).Clays. Washington, D. C., United States Bureau of Mines, Jul., p.3 (Mineral Commodity Profile).
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. e BALTAR, L. M. (2003). Caracterização mineralógica e tecnológica de atapulgitas de Piauí. In: Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo, p.85-102, Rio de Janeiro, UFPE/CETEM.

- CAVALCANTI, V. M. M.e BEZERRA, A. T. (1992). Atapulgita de Guadalupe-PI. *Revista de Geologia* 1992, Vol. 5, p.99-114.
- ESTATÍSTICA Minera de Espanha y Secciones de Minas (2001).
- HADEN JUNIOR, W. L. e SHWINT, I. A. (1967). Attapulgitite its properties and applications. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, Easton, Pa, 59(9): 59-69, Sept.
- HARBEN, P. W. (1995). Atapulgitite & Sepiolite. *The Industrial Minerals Handybook*, 2nd Edition, p.9-11.
- HARBEN, P. W. (1997). Atapulgitite and Sepiolite. In: *Industrial Mineral – A Global Geology*, p.139-141, P. W. Harben & Kuzvart.
- HEIVILIN, F. G.e MURRAY, H. H. (1994). Hormites: Palygorskite (Attapulgitite) and Sepiolite. In: *Industrial Minerals and Rocks*, p.249-254, 6th Edition, Donald D. Carr, Senior Editor.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. e RAMOS, L. T. S. (1988). Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI, *Série Tecnologia Mineral* n°42, CETEM, 43 p, Brasília.
- LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. (2002). Visita técnica às minerações de minerais industriais da Espanha. RV – 2002-013-00-CETEM.
- PEREIRA NETO, J.; ALMEIDA, S. L. M. e CARVALHO, R. M. (1993). Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica. *Série Tecnologia Mineral* n° 64, CETEM/CNPq, 22p. Rio de Janeiro.
- PETROBRAS. (1984). Ensaio de atapulgita (Método). N-1967, agosto; atapulgita para fluido de perfuração (especificação), N-1969, agosto/84.
- RESENDE, N. G. A. M. (1997). Argilas nobres e zeolitas na Bacia do Parnaíba. *Relatório Final de Projeto*, Superintendência Regional de Belém, 33p.
- RIBEIRO, L. P. (1996). Atapulgita em solos da região de Sento Sé, Bahia-Brasil. *In: Geoquímica Brasileira*, *Geochim, Brasil*, 10(2): 401-415.
- SANTARÉM, J. (1993). European market developments for absorbent clays, *Industrial Minerals*, p.35-47.

SOUZA SANTOS, P e SOUZA SANTOS, H. (1984). Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilo-minerais do grupo das hormitas (paligorsquita-ataulgita-sepiolita). *Cerâmica*, São Paulo, v.30 n.179, p.319-336, novembro.

SOUZA SANTOS, P. (1992). *Tecnologia de Argilas*. São Paulo. Edigar Blucher Ltda, v. 2, p.687-716.

UNITED STATES (1965). Patent Office n. 3220947. November.

VIRTA, R. L. (2003). *Mineral Industry Survey-Clay and Shale*.

10. Bentonita

Adão Benvindo da Luz¹
Cristiano Honório de Oliveira²

1. INTRODUÇÃO

O termo bentonita, segundo a literatura, foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. Embora, originalmente, o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa argila constituída principalmente do argilomineral montmorilonita. Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes. O termo bentonita também é usado para designar um produto com alto teor de esmectita. A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e apresenta uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária. O sódio provoca a expansão mais notável.

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. Existem outros depósitos de bentonita, no município de Vitória da Conquista-BA, com possibilidade de aproveitamento econômico.

As bentonitas de Boa Vista são cálcicas e para serem utilizadas, industrialmente, precisam ser ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas. Esse processo foi desenvolvido e patentado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural.

A produção brasileira de bentonita beneficiada aumentou de 178 mil t para cerca de 200 mil t, entre 2001 e 2003. (Já alcançou 275 mil t em 1999.) O consumo aparente em 2003 foi de 291 mil t. As importações resultaram em déficit comercial de US\$ 10 milhões. O Estado da Paraíba tem se mantido como o

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Químico/UFRJ, D.Sc. Química/UFRJ, (ex)Bolsista do CETEM, Engenheiro da Petrobrás

principal produtor, onde operam nove empresas, com quatro atuando tanto na lavra como no processamento. A Bentonit União do Nordeste S.A. responde por quase 90% da produção de bentonita (Oliveira, 2004).

Da bentonita consumida nos EUA, 25% é usada como *pet litter* (absorvente de dejetos de animais domésticos), 21% como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água, 21% como aglutinante de areias na indústria de fundição, 15% como aglomerante na pelotização de minério de ferro e 18% em outros usos (USGS, 2004). No Brasil, não se dispõe de estatística precisa dos diferentes usos da bentonita. Além das aplicações acima, podemos acrescentar o descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, entre outras.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Esmectita é o termo dado a um grupo de minerais constituído por: montimorilonita, beidelita, nontronita, hectorita e saponita. Cada um desses minerais forma uma estrutura similar, mas cada um é quimicamente diferente. A nontronita, por exemplo, é uma esmectita rica em ferro e a hectorita é rica em lítio. O mineral mais comum nos depósitos econômicos do grupo da esmectita é a montimorilonita. As variedades cálcicas e sódicas, baseadas no cátion trocável, são as mais abundantes.

Do ponto de vista estrutural, os argilominerais da bentonita são constituídos de unidades empilhadas que compreendem camadas de sanduíches de íons coordenados octaedralmente entre duas camadas de íons coordenados tetraedralmente.

No município de Greybull, ao norte do estado de Wyoming - EUA, quase na fronteira com o estado de Montana, encontra-se em lavra uma mina de bentonita pertencente à empresa Wyoming Bentonite (WYO-BEN, INC). As bentonitas de Wyoming são sódicas, de alta capacidade de inchamento e, portanto, os tipos mais eficientes para lama de perfuração. As propriedades de alta viscosidade da hectorita fazem desta uma argila bastante adequada para lama de perfuração (Luz *et al.*, 2001a)

A bentonita na região de Wyoming ocorre em rochas do cretáceo e terciário. A bentonita é uma rocha composta essencialmente de uma argila cristalina, tendo as características de um mineral formado pela desvitrificação de um material ígneo e vítreo, normalmente um tufo ou cinza vulcânica. Esse material normalmente contém proporções variadas de grãos de cristais acessórios

que foram originalmente fenocristais num vidro vulcânico. Esses minerais geralmente são feldspatos (ortoclásio e oligoclásio), biotita, quartzo, piroxênio, zircônio e vários outros tipos de minerais, característicos de rochas vulcânicas (Elzea e Murray, 1995; Luz *et al.*, 2001a).

Uma das formas de caracterizar a bentonita (esmetcita sódica) é baseada na sua capacidade de inchamento, quando se adiciona água. A bentonita, tendo o sódio como elemento dominante ou como um íon tipicamente trocável, apresenta uma alta capacidade de inchamento e tem as características de uma massa, quando adicionada água. Esse é o caso das bentonitas sódicas do estado de Wyoming-EUA. Quando a bentonita tem o cálcio como íon predominante, apresenta menor capacidade de inchamento. As bentonitas sódicas/cálcicas, denominadas mistas, incham de forma moderada e formam géis de menor volume do que as bentonitas sódicas. Dessa forma, as bentonitas são classificadas como de alto inchamento ou sódica, baixo inchamento ou cálcica e de moderado inchamento ou tipo mista.

As bentonitas das minas de Boa Vista-PB apresentam-se cobertas por uma camada de solo argiloso, variando de 1 a 10 m. Nos níveis onde é feita a lavra, as argilas se apresentam em camadas de cores variadas, por vezes formando estratificações ou zonas uniformes. Localmente, essas argilas recebem as denominações de: *chocolate*; *verde lodo*, *vermelha*; *sortida* ou *mista* e *bofe* ou *leve* (Luz *et al.*, 2001b).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra e Processamento de Bentonita nos Estados Unidos

A bentonita conhecida como de Wyoming é lavrada nos três principais distritos mineiros que atravessam os estados de Wyoming, Montana e South Dakota. As cinco usinas que produzem bentonita sódica na região constituem o distrito mineiro de bentonita sódica mais antigo do mundo (Elzea e Murray, 1994).

A lavra da bentonita na região é feita a céu aberto, normalmente usando o método de lavra por tira (*strip mining*), como ilustrado na Figura 1. A espessura da camada de bentonita varia de 2 a 3 m e apresenta um comprimento de 2 a 5 km.



Figura 1: Frente de lavra típica de uma mineração de bentonita em Greybull, Estado de Wyoming-EUA (Luz *et al.* 2001a).

Na lavra são empregados trator e *motor-scraper* para fazer o decapeamento. O carregamento da bentonita é feito com pá carregadeira e o transporte dessa até a unidade de processamento é feito em caminhões fora de estrada. Na lavra são empregados trator e motor-scraper para fazer o decapeamento. O carregamento da bentonita é feito com pá carregadeira e o transporte dessa até a unidade de processamento é feito em caminhões fora de estrada. Em uma frente de lavra típica na região podem ser identificadas sete tipos de bentonita (verde, amarela etc). A lavra de cada tipo de bentonita depende muito do uso que se requer do produto a ser obtido (lama de perfuração, areia de fundição, pelletização de minérios de ferro etc.).

Na estação chuvosa é praticamente impossível trabalhar na frente de lavra, devido ao estado escorregadio da superfície do solo. Para superar esse problema operacional, lavra-se determinado volume de bentonita, nos períodos secos, e estoca-se no pátio da usina, para processamento na estação chuvosa.

O processamento da bentonita na região ao norte de Wyoming consiste de britagem, secagem, moagem e ensacamento. Os diferentes tipos de argila bentonítica provenientes da frente de lavra são estocados em pilhas no pátio da usina. Dependendo do produto que se deseja obter, é feita a blendagem no próprio pátio e a seguir a bentonita é submetida a britagem e secagem em forno rotativo, onde a umidade é reduzida de 30 para 10%. O produto da secagem é submetido a moagem em moinho tipo Raymond, em circuito fechado com

classificador pneumático, obtendo-se um produto com granulometria abaixo de 200 malhas, a seguir acondicionado em sacos de 50 ou 100 lb (23 ou 45 kg).

Normalmente, os produtos obtidos no processamento da bentonita são submetidos a ensaios de controle de qualidade, em laboratório contíguo à própria usina. No caso de produtos voltados para lama de perfuração, os ensaios são executados segundo normas API e os mais comuns são: viscosidade plástica usando viscosímetro Brookfield; determinação de filtrado API; resíduo em 200 malhas; ensaios de inchamento; ensaios de rendimento. No caso da caracterização de produtos para outras finalidades, são executados ensaios de absorção d'água; de absorção de óleo etc.

3.2. Lavra e Processamento de Bentonita no Brasil

Nas minerações de bentonita no Estado da Paraíba, a preparação das frentes de lavra tem início com a remoção do capeamento, realizado com tratores e pá carregadeira. O estéril da mina é transportado por caminhões fora de estrada, para locais onde comprovadamente não exista bentonita.

Na mina Bravo, bem como nas demais da região de Boa Vista, a lavra é feita a céu aberto, em bancadas que atingem no máximo 2,5 m de altura. As operações de desmonte e carregamento são executadas com o auxílio de pá carregadeira de esteira. A bentonita é lavrada e transportada por caminhões fora de estrada, para pilhas de estoque localizadas próximo à mina. Esse procedimento deve-se ao fato de que, na estação chuvosa, algumas vezes as atividades de lavra são paralisadas devido às condições precárias de tráfego nas minas (Luz *et al.*, 2001b).

Segundo àqueles autores, o beneficiamento das bentonitas da Paraíba consta de: desintegração, adição de 2,5 a 3% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrusão, cura (2 a 10 dias), secagem, moagem, classificação pneumática e ensacamento (Figura 2). Não existe, atualmente, uma uniformidade no processamento das bentonitas da Paraíba. Algumas empresas fazem a adição da barrilha a seco, outras a úmido. A secagem e o tempo de ativação variam de empresa para empresa; algumas secam ao sol outras usam secador rotativo.

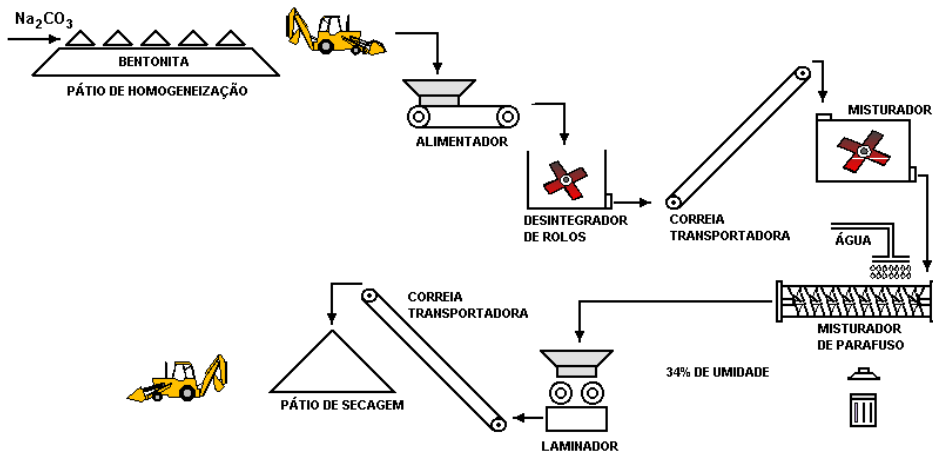


Figura 2: Fluxograma de processamento de bentonita (PB) (Luz *et al.*, 2001b).

4. USOS E FUNÇÕES

Os principais usos da bentonita são apresentados a seguir:

- Agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água;
- Pelotização de minérios de ferro;
- Aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição;
- Descoramento de óleos vegetais, minerais e animais;
- Impermeabilização de bacias;
- *Pet litter*.

Fluido de Perfuração: As funções da bentonita quando usada como fluido de perfuração (Darley e Gray, 1988) são : (i) refrigerar e limpar a broca de perfuração; (ii) reduzir a fricção entre o colar da coluna de perfuração e as paredes do poço; (iii) auxiliar na formação de uma torta de filtragem nas paredes do poço, de baixa permeabilidade, de forma a controlar a perda de filtrado do fluido de perfuração, contribuindo para evitar o desmoronamento do poço; (iv) conferir propriedade tixotrópica à lama de perfuração, ajudando a manter em suspensão as partículas sólidas, principalmente quando cessa, temporariamente, o movimento da coluna

de perfuração ou o bombeamento da lama de perfuração; e (v) conferir viscosidade à lama de perfuração, para auxiliar no transporte dos cascalhos do fundo do poço para a superfície. As argilas organofílicas (bentonitas modificadas com surfactantes-sais orgânicos de aminas quaternárias) são usadas em fluidos de emulsão inversa, onde a fase contínua é constituída por óleo mineral de baixa toxidez, N –Parafina. Esse tipo de fluido é recomendado para aplicações especiais, em poços que atravessam formação contendo camadas de folhelho.

Pelotização de minérios de ferro: A pelletização de minério de ferro usa entre 6 e 8 kg de bentonita sódica, ou smectita cálcica ativada com carbonato de sódio, para cada tonelada de minério de ferro. A bentonita tem como função promover uma ligação entre as partículas minerais, conferindo resistência mecânica às pelotas verdes e, após a queima, às calcinadas (Harben e Kuzvart, 1996).

Aglomerante de areias de moldagem: Conforme Harben e Kuzvart (1996), na preparação de moldes de fundição a bentonita sódica (bentonita cálcica pode ser usada em temperaturas mais baixas de fundição) é usada como ligante na proporção de 4 a 6% e tem a função de promover a aglutinação da areia de quartzo, conferindo as propriedades físicas (porosidade, refratariedade etc.) requeridas dos moldes de fundição.

Descoramento de óleos: As argilas bentoníticas, principalmente quando calcinadas, apresentam alta adsorção (capacidade de atrair e manter íons ou moléculas de gás ou líquido) e absorção (capacidade de incorporar material). A esmectita (montmorilonita) cálcica após ativação ácida (HCl ou H₂SO₄) aumenta as suas propriedades sorptivas e é usada no descoramento, desodorização e desidratação de óleos vegetais, minerais e animais.

Impermeabilização de bacias: A bentonita devido a suas propriedades de plasticidade, impermeabilidade, resistência à compressão e baixa compressibilidade, é usada na engenharia civil como cobertura de aterros, impermeabilização de bacias etc.

Pet litter: A função da bentonita aqui deve-se a uma alta capacidade para adsorver e manter íons ou moléculas de gás ou líquido, bem como a capacidade de absorver e incorporar material. Acresce a capacidade de controlar os odores dos dejetos de animais domésticos.

5. ESPECIFICAÇÕES

Fluido da Perfuração: A bentonita típica de Wyoming: é o produto preferido para uso em perfuração e exploração de gás e petróleo. É também usado na abertura de poços e em fundação de concreto. A Tabela 1 mostra as especificações típicas. Algumas características requeridas dos produtos são apresentadas em seqüência:

- Manufaturado para atender as especificações da Seção 4, norma API 13A;
- Gerar viscosidade a 200 malhas;
- Produzir excelentes características de perda de fluido;
- Ajudar a estabilizar as paredes do poço ou trincheira.

Tabela 1: Especificações de bentonita típica de Wyoming para perfuração de poços de petróleo frente às especificação requeridas pelas normas API.

Especificações dos Produtos	Especificações API, 13-A, Seção 4-1990	Bentonita Típica de Wyoming
Rendimento em Barril (*)	-	96±5
Viscosidade a 600 rpm	30 min	36±6
Perda d`água	15 cm ³ max	13,5±1
% peso passante em 200 malhas	-	80±4
Resíduo em 200 malhas, peneira U.S N° 200, a úmido	4,0% max.	3,0±0,5
% Umidade	10%	7±1
pH	-	9,0±1,0
Tensão do Gel -10 Seg	-	4±1
Tensão do Gel – 10 min	-	12±3
Viscosidade Plástica	-	-
Limite de Escoamento, lb/200 ft	-	-

(*) Barris de lama com 8 cP de viscosidade plástica preparados com 1 t curta (200 lb) de bentonita.

No caso de bentonita natural típica de Wyoming para perfuração de poços para água, é desejável o uso de uma bentonita sódica de alta qualidade e que não se altere. Esse tipo de bentonita é requerida para monitorar poços de perfuração d'água, onde aditivos químicos podem afetar as análises químicas. É também usada em exploração de gás e petróleo, lama de trincheira, paredes de diafragma e como misturas aditivas de solos. As características requeridas são:

- Gerar viscosidade a 200 malhas;
- Atender ou exceder as especificações API 13A, Seção 5;
- Melhorar as características de perda de fluido;
- Auxiliar na estabilização das paredes do poço ou trincheira;
- Não ter aditivos que influenciem as análises químicas.

As análises químicas de uma bentonita típica para uso em perfuração de poços de água são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Bentonita para perfuração de poços de água.

Composto	Teor (%)
SiO ₂	61,4
Al ₂ O ₃	18,1
Fe ₂ O ₃	3,5
Na ₂ O	2,3
CaO	0,4
MgO	1,7
TiO ₂	0,2
K ₂ O	0,1
Outros	0,07
H ₂ O	7,8
P.F.	4,4

Fonte: Petrobrás

Bentonita para Pelotização: Estão apresentadas a seguir as especificações de bentonita de alta sílica (Tabela 3) e média sílica (Tabela 4), para pelotização de minério de ferro. As especificações de bentonita para pelotização de minério de ferro não são padronizadas e vários ensaios são usados (Elzea e Murray, 1994), que servem para avaliar suas propriedades tecnológicas.

Tabela 3: Especificações e análise de uma bentonita típica de alta sílica para pelotização de minério de ferro.

Parâmetro	Especificação	Resultado ⁽²⁾
SiO ₂	52% máx.	48,86%
Al ₂ O ₃	14-16%	16,00%
Fe ₂ O ₃	15% mín.	15,97%
CaO	1,5% mín.	1,70%
Na ₂ O	2,4% mín.	3,73%
TiO ₂	1,0-2,0%	2,00%
K ₂ O	0,06 - 0,20%	0,17%
MgO	2,0% mín.	2,40%
Perda ao fogo	12% máx.	8,88%
Umidade	12% máx.	9,95%
Índice de inchamento livre	30% mín.	32%
Densidade	2,4 - 2,5	2,3325
Densidade aparente (kg/m ³)	961,20 mín.	1185,48
Montmorillonita	80% mín.	95,32%
pH (suspensão aquosa a 5%)	9,5 mín.	10,2
Absorção de água teste de placa – 2h ⁽¹⁾	400 min(Norma ASTM)	485
Malha	% peso	% peso
< 325	70,0 mín.	79,4
< 100	99,5	99,5

Fonte: CVRD

(1) Plate Water Absorption (2h) Witnessed at Shipper's lab.

(2) Análise física e química de uma bentonita típica usada pela CVRD, na pelotização de minério de ferro.

Tabela 4: Especificação e análise de uma bentonita típica de média sílica para pelletização de minério de ferro.

Parâmetro	Especificação	Resultado
SiO ₂	45% ± 2%	46,98%
Al ₂ O ₃	14% mín	16,52%
Fe ₂ O ₃	15% mín	17,06%
CaO	1,5% mín	1,62%
Na ₂ O	2,8% mín	3,74%
TiO ₂	2,0% mín	2,31%
K ₂ O	0,06 - 0,20%	0,20%
MgO	1,5 - 2,0%	2,00%
Perda ao fogo	12% máx	9,07%
Umidade	12% máx	10,20%
Índice de inchamento livre	30 mín	30
Densidade	2,4 máx.	2,3346
Desidade aparente (kg/m ³)	961,20 mín.	1185,48
Montmorillonita	80% mín	95,30%
pH (suspensão aquosa 5%)	9,5 mín	10,20%
Absorção de água em placa (2h) certificada no laboratório de embarque	420 min ± 100 (ASTM)	500
Malha	% peso	% peso
< 325	70% mín	80,03%
< 100	99,5% mín	99,6

Fonte: CVRD

Bentonita para Fundição: A seguir, encontram-se as especificações de uma bentonita natural sódica (Argentina) e uma bentonita sódica ativada (Boa Vista-PB) usadas na Fundição Tupy, em Joinville-SC, como aglomerantes de areias de moldagem para fundição (Tabela 5.)

Tabela 5: Especificações de bentonita para fundição.

Características	Sódica Natural	Sódica Ativada
Umidade original (%)	8,0 – 12,0	8,0 – 12,0
Absorção de azul de metileno (ml)	mín. 50,0	mín. 50,0
Densidade	0,70 – 0,85	0,65 – 0,80
Teor de partículas grossas retido em 0,075 mm (%)	máx. 15,0	máx. 15,0
Reação benzidina	azul intenso	verde
Inchamento (%)	mín. 30,0	mín. 30,0
Estabilidade térmica (550° C) (%)	mín. 70,0	mín. 70,0
(1) RCV (N/cm ²)	mín. 12,0	mín. 13,0
(2) RTU (N/cm ²)	mín. 0,28	mín. 029
Permeabilidade (cm ⁴ /g/min)	140 - 160	160 - 205

Fonte: Fundição Tupy, Joinvile-SC

(1) RCV: Resistência a compressão a verde (teste realizado com mistura padrão de areia (100 partes), bentonita (5 partes) e água para dar uma compactabilidade de 45%).

(2) RTU: Resistência a tração a úmido.

Bentonita para pet litter: Algumas características requeridas são apresentadas em seqüência:

- Absorção de líquido 5 vezes o seu peso;
- Controle de odor, ou seja, a capacidade de promover a desodorização;
- Ausência de pó;
- Apresentar cor clara;
- Apresentar partículas arredondadas (1 a 2 mm) para prover maior conforto ao animal.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Como minerais e materiais alternativos à bentonita, podem ser citados, em função do uso:

- Fluido de perfuração na indústria de petróleo: é influenciado pelo preço do petróleo e pelas tecnologias de exploração. O uso de fluidos de perfuração onde a fase contínua é um polímero, e não água, vem contribuindo para reduzir o consumo de bentonita nesta aplicação;
- Na pelletização de minérios, os polímeros orgânicos, já disponibilizados há mais de 20 anos, apresentam como atrativo a isenção de sílica, possibilitando a produção de pelotas com baixíssimo teor de sílica. Devido ao preço, no entanto, ainda não ameaçam a bentonita nesta utilização;
- Na indústria de fundição, como aglutinante de areia de moldagem, o uso de polímeros orgânicos se restringe a situações especiais de fundição. No longo prazo, a bentonita deve continuar sendo o principal material para esse fim.

Por outro lado, vale registrar que cresce, nos EUA, o uso de bentonita na formulação de material para *pet litter*, ocupando espaço de outros minerais como atapulgita, sepiolita e zeólita.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos da CVRD, Marcio Torres Moreira Penna e Luciano Guido de Macedo, pela colaboração no provimento de informações técnicas sobre especificações de bentonita para pelletização. Ao engenheiro da Fundição Tupy, Isaiás Masiero, pelo fornecimento de informações sobre as especificações de bentonita para fundição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DARLEY, H. C.. GRAY. G. R. (1988). Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, 634p, Gulf Publishing Company, Houston-USA, p.1-37.
- ELZEA, J e MURRAY, H. H. (1995). Bentonite, In: Industrial Mineral and Rocks, AIME, p.223-246.
- HARBEN, P., KUSZVZART, M. (1996). Clays: Bentonite and Hectorite. In: Industrial Minerals – A Global Geology, p.128-138, Industrial Minerals Information Ltd., Metal Bulletin PLC, London.

LUZ, A. B., MAGALHÃES, C. A. M. e MACHADO, A. O. D. (2001a). Relatório de viagem aos EUA preparado para o Projeto CTPetro-UFPE/CETEM, RV-10/01-CETEM.

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A. e NETO, M. A. A.(2001b). Bentonita: UBM – União Brasileira de Mineração. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, p.373-376, Editores: João A Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, CETEM/MCT, 398p.

OLIVEIRA, M. L. (2004). Bentonita. Sumário Mineral DNPM, p.41-42

USGS (2004). Clays. Mineral Commodity Summaries, p.48-49.

11. Caulim

Adão Benvindo da Luz¹
Antonio Rodrigues de Campos²
Eduardo Augusto de Carvalho³
Luis Carlos Bertolino⁴

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 mundial de caulim (39%), seguido do Reino Unido (10%) e do Brasil (8%). Em 2002, em virtude da concorrência, principalmente de minerais alternativos, a produção mundial de caulim (Martires, 2003) sofreu uma redução de 1,6%, passando de 21,9 milhões para 21,6 milhões t/a.

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 3 milhões t/a, em 2003. Segundo Roskill (2004), a produção brasileira de caulim cresceu em média 10% ao ano, entre 1990 e 2002. Cerca de 90% dessa é concentrada em três empresas: CADAM, Pará Pigmentos e Imerys (Rio Capim Caulim). O caulim brasileiro é consumido, principalmente, pela

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Eng. Metalurgista/UFOP, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

³ Eng. Metalurgista/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica /COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

⁴ Geólogo/UERJ, D.Sc. Geologia/UFRJ, Professor da UERJ

indústria de papel revestido, sendo cerca de 90% da produção destinada à exportação (Martires, 2001). O Japão e a Finlândia são os principais importadores de caulim, enquanto a Europa, devido ao grande número de fábricas de papel ali presentes, permanece como a maior consumidora, representando cerca de 36% do total (Mindbranch, 2004).

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, fizeram com que muitas indústrias de papel passassem a utilizar um processo de produção por rota alcalina ou básica, em vez do 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

2.1. 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 Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição.

Além da caulinita, podem ocorrer, no mesmo depósito, outros minerais como haloisita-4H₂O, haloisita-2H₂O 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, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita pode 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 µm. A determinação dessa propriedade é realizada em equipamento chamado SEDIGRAPH e na falta deste, a pipeta de Andreasen.

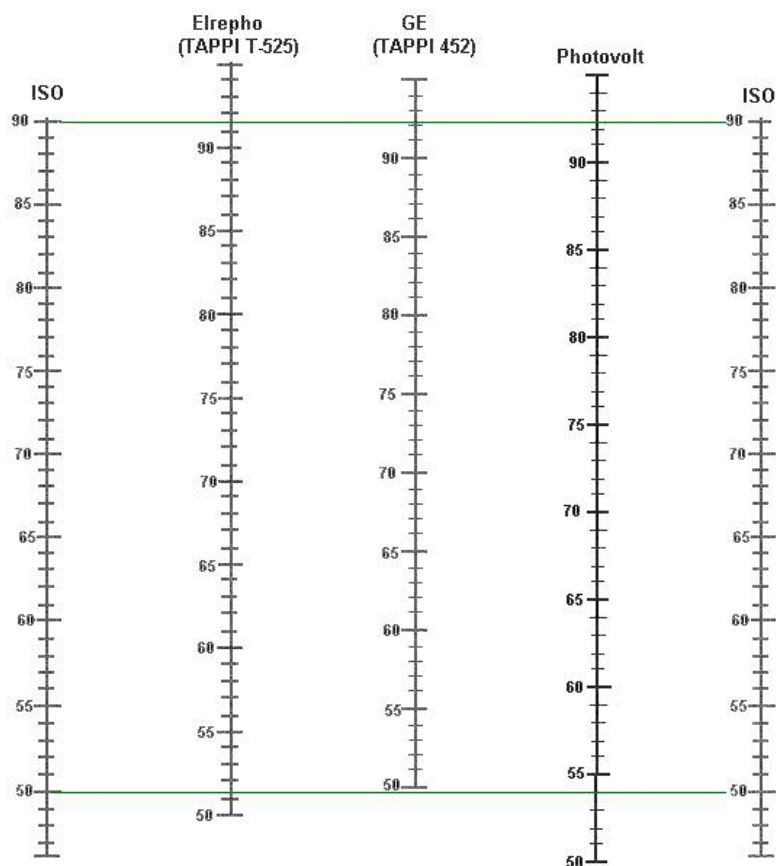


Figura 1: Correlação entre as diferentes escalas de alvuras (ISO: International Standard Organisation; GE: General Eletric).

2.2. Geologia

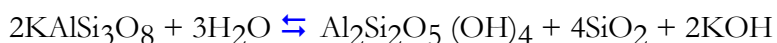
No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimento de papel (*coating*). Nas demais Unidades da Federação, verifica-se 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 emanções 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 Shanghai (China), entre outros (Murray e Keller, 1993).

Os caulins primários do tipo *solfataras* 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, portanto 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 apresentam 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 cauliniticas 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 cauliniticas* contêm menos de 20% de caulinita. A areia rejeitada no processo de beneficiamento é, normalmente, destinada à construção civil.

As *argilas plásticas (ball clays)* são constituídas principalmente de caulinita, com a(s) presença(s) de illita 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 gibsita 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 escoriificantes. 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

3.1. 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 μm) e alvura superior a 78°GE (Monte *et al.*, 2001). Na Mineração Hori, 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, utilizam o método de lavra subterrânea, embora seja conduzido de forma rudimentar.

3.2. 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 (hexametafosfato 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).

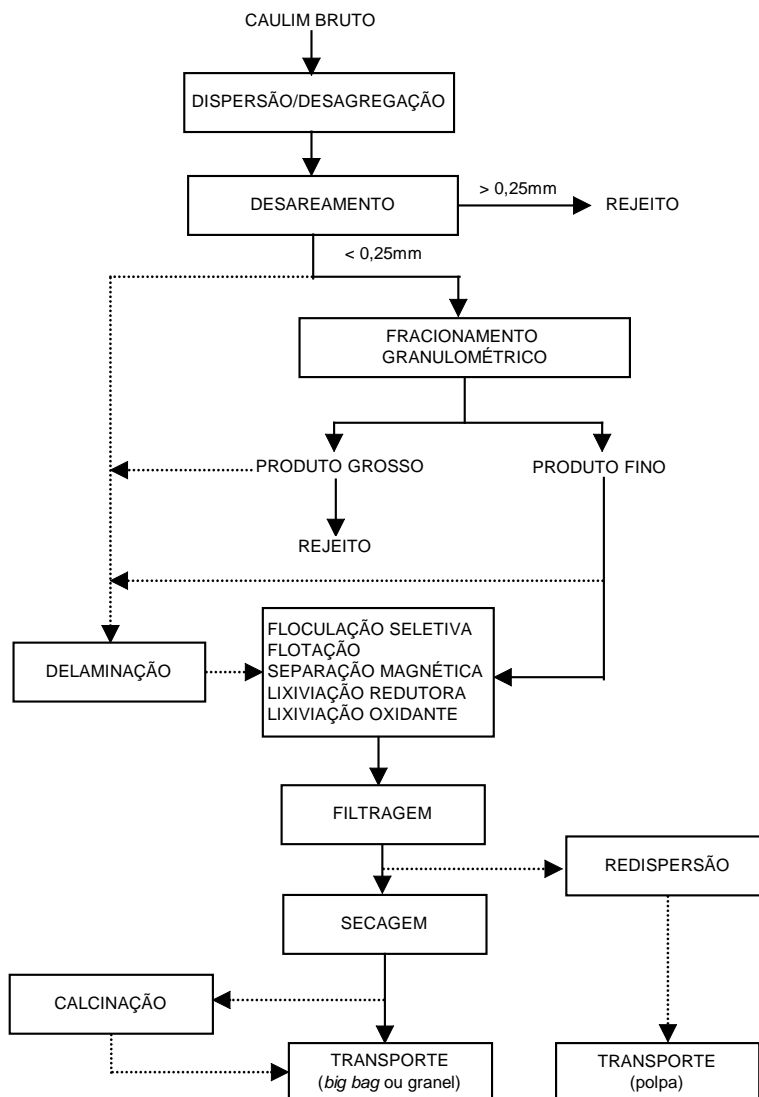


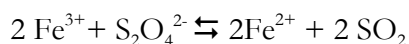
Figura 2: Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.

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, 2004a e 2004b) e/ou alveijamento 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, frequentemente 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 filtragem. 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 por meio da 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 alveijamento químico, a polpa é conduzida 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%.

3.3. 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 µm) 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 consequência a redução do tempo de vida útil do equipamento utilizado para revestir o papel. Prasad e colaboradores (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 μm 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 utiliza-se 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:

- único mineral industrial quimicamente inerte em um intervalo grande de pH;
- branco ou quase branco;
- capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações como carga;
- dispersão fácil;
- compatibilidade com, praticamente, todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química;
- baixa condutividade térmica e elétrica;

- maciez e pouca abrasividade e
- 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	<i>Standard Grosso</i>	<i>Standard Fino</i>	Delaminado	Calcinado	Estrutural
Controle de achatamento / lustro	X				X
Controle de brilho				X	
Brilho		X			
Extensor de TiO ₂		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, amareldez).

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.

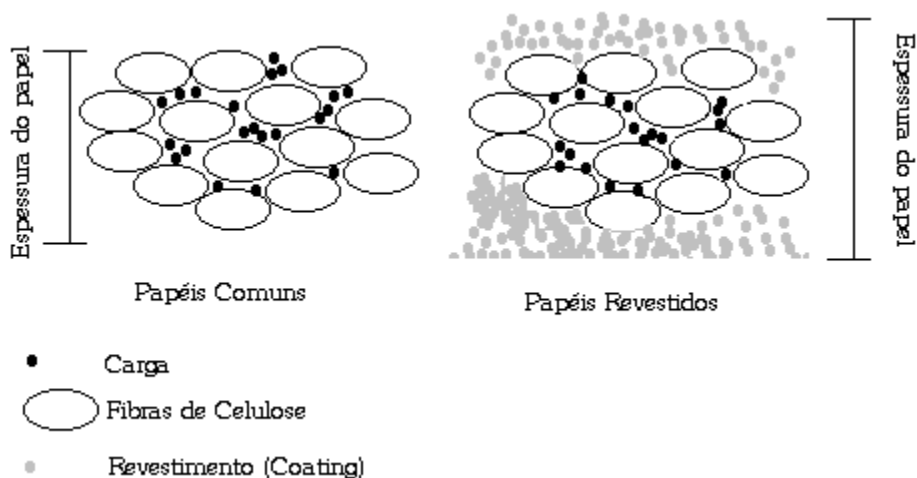


Figura 3: Principais usos do caulim em papel (adaptado de Ionides, 2000).

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 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	<i>Air floated</i>
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 ² /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 à 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 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 μm . 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 (% < 2 μm)	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 vidrado 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 vidrado.

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 ³)	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 óptica 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*¹ (*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_2 (0,2-0,4 μm), são capazes de gerar uma dispersão ótima das partículas de TiO_2 , 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_2 em tintas de alto brilho. A estrutura lamelar, com microporos, desse tipo de caulim, melhora a estabilidade da dispersão do TiO_2 , 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.

¹ *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.

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 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 μm , quando pode ser usado como diluente. Se o tamanho médio estiver entre 0,1 e 1,0 μm , o caulim já passa apresentar propriedades de reforço mecânico. No entanto, os ideais são aqueles com tamanho médio entre 0,01 e 0,1 μm . 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
<i>Standard / Premium</i>	Tintas Látex interior e alquídica Tintas de látex exterior e alquídica Tintas eletroforéticas (<i>E-coat</i>) <i>Primer</i> para madeiras
Delaminado	<i>Primer</i> 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 m²/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 µm. 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 µm) 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 é 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
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	> 93%	> 95%	> 96%	> 70%
SiO ₂	50,4%	52,0%	96,0%	-
Tamanho médio	1,6 µm	1,5 µm	0,16 µm	-
Partículas > 45 µm	0,5%	-	-	< 34%
Área Superficial Específica	14,2 m ² /kg	16,5 m ² /kg	16,2 m ² /kg	-
Densidade aparente	2,57 kg/dm ³	-	2,22 kg/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 Al_2O_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, apresentamos 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% < 2 μ m) 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 SiO_2 para a matriz cimentadora ($\text{SiO}_2 + \text{CaO}$) do MgO , outra para estabilizar o 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.

AGRADECIMENTOS

Ao Eng^o Marlon Brando, CENPES/PETROBRÁS, e ao Eng^o Cláudio Modesto, CERÂMICA ELIANE, pelas contribuições prestadas na elaboração deste capítulo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACO. (2004). In: <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>

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>

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, n.3, p.14-22.

- BRISTOW, C. M. (1987a). Kaolin paper underpins current demand. *Industrial Minerals*, p.62-67, July.
- BRISTOW, C. M. (1987b). World Kaolins: genesis, exploitation and application. *Industrial Minerals*, p.45-87, July.
- 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. N. 41
- CIULLO, P.A. (2004). Kaolin clay: functional optical additives. In: <www.pcmag.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, v.2, p.713-716.
- ELIANE. (2004). In: www.eliane.com.br/imprensa/comercial/porcellanato_eliane.htm
- FINCH, E. (2002). Transforming kaolin ore into high-performance products. *Industrial Minerals*, p. 64-67, March.
- GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series).
- HAARLA, E. (2002). Trends in papermaking. Pigments demand outstrips paper. *Industrial Minerals*, n. 414, p.44-53.
- HANSON, A. (1996). European GCC. A fine, fine filler. *Industrial Minerals*, jun, p.49-57
- IMA. (2004). In:< 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*, n.313, p.51-69, October.
- LOUGHBROUGH, R. (1993b). European paint. *Industrial Minerals*, p. 39-49, August.
- 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, v.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 Horii 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 22-25.
- MARTIRES, R. A. C. (2001). Caulim. *Sumário Mineral*, P.42-43.
- MARTIRES, R. A. C. (2003). Caulim. *Sumário Mineral*, P.56-58.
- MATHUR, S. (2002). Kaolin Flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*. n.256. p.153-158.
- MINDBRANCH. (2004). In: <www.mindbranch.com/page/catalog/product/2e6a73703f636f64653d523234312d3733343426706172746e65723d30.html>
- MINEROPAR. (2004). In: <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.
- MURRAY, H, H, (1986). Clays. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, v.A7, p.109-136.
- MURRAY, H.H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, n.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, p.39-49, August.
- OMYA AG. (2004). Mineral Additives for the plastic industry. In:< www.omya.com>
- PRASAD, M. S.; REID, K. J. e MURRAY, H. H. (1991). Kaolin: processing, properties and application. Applied Clay Science, Amsterdam, v.6, p.87-119, Elsevier.
- R.T. VANDERBILT COMPANY, INC. (2004). Mineral fillers for rubber. Kaolin Clay. In: <www.rtvanderbilt.com/ClayInRubber.pdf>
- RETO, M.A.S. (2003). Aditivo afina o grão e ganha mais espaço nas formulações. Revista Plástico Moderno, n.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, n.9.p.34-38
- ROSKILL, 2004. In: www.roskill.com
- RUSSEL, A. (1991). Mineral in fibre glass. Current malaise in a growth industry. Industrial Minerals, p. 28-40, November.

- SCHERZER, J. (1990). Octane-enhancing zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects. Chemical Industrial Series. v.42, p.256-293.
- SHELKORN, D. (2003)
In:<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, n.5, p.37-40.
- TRAWINSKI, H.e EISENLOHR, V (1980). Beneficiamento de Caulim, 1a parte, Cerâmica, v.26, n.122, p.25-33, fevereiro.
- WILSON, I. (2004). GCC in Asia Pacific. Industrial Minerals, n.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.

12. Barita

Adão Benvindo da Luz¹
Carlos Adolpho Magalhães Baltar²

1. INTRODUÇÃO

O mineral barita é um sulfato de bário (BaSO_4) que pode ser encontrado em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares. A barita pura tem densidade em torno de $4,5 \text{ g/cm}^3$ e contém 58,8% Ba, sendo a mais importante fonte comercial desse elemento. O bário também pode ser obtido a partir da witherita (Ba_2CO_3), mas é um mineral raro com pouca importância econômica.

O nome barita tem origem na palavra grega *baros* que significa *pesado*. O mineral foi descoberta, na Itália, no Século XVII (Velho *et al.*, 1998). Um dos primeiros usos ocorreu, no século XIX, na indústria de tinta branca, como carga. A seguir, passou a ser usada na produção de um pigmento branco denominado de *lithopone*, constituído por uma mistura de sulfato de bário, sulfato de zinco e óxido de zinco. Depois surgiu a indústria química dos sais de bário e, por último, já no século XX, foi descoberto o uso da barita como controlador de densidade de fluido de perfuração (Haines, 1979).

Atualmente, a barita é explotada em 66 países, sendo a China (3,5 Mt), a Índia (0,9 Mt) e os EUA (0,4 Mt) os maiores produtores e, também, os detentores das maiores reservas (Searls, 2004). Em termos mundiais, cerca de 90% da barita produzida destina-se ao uso de perfuração de poços de petróleo e parte significativa dos 10% restantes destina-se à manufatura de carbonato de bário para a fabricação de vidros de TV (Griffiths, 1995, Harben, 2002). No Brasil o perfil típico de consumo da barita tem a seguinte distribuição: indústria química 50%; indústria petrolífera 35%; outros (tinta, papéis, borracha, vidros, abrasivos etc.) 15% (Véras, 2004).

¹ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Eng. de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor do Depto de Engenharia de Minas/UFPE

Devido à elevada densidade e baixo preço unitário, o custo com o frete torna-se um componente importante para a viabilidade econômica de um depósito de barita, sendo a distância do produtor para o consumidor um fator crítico (Phillips, 2001).

No Brasil, as principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Paraná e Goiás (Tabela 1). Apenas as ocorrências da Bahia têm importância econômica. Essas reservas estão distribuídas em doze municípios, sendo as mais importantes as de Aramari, Camamu, Campo Formoso, Ibitiara e Miguel Calmon. As reservas dos outros estados são pequenas e apresentam problemas que inviabilizam seu aproveitamento econômico. Em Minas Gerais, a jazida de Araxá (Complexo Carbonatítico do Barreiro) que representa 99,0% das reservas brasileiras, tem baixo teor de barita e apresenta níveis de radioatividade que interferem na perfuração gama dos poços de perfuração, muito usada na fase de exploração de petróleo. As reservas de Goiás e do Paraná são pequenas e apresentam dificuldades de beneficiamento (Braz, 2002). O mais importante é o depósito de Altamira, localizada a 1 km da vila de Itapura, município de Miguel Calmon-BA. A área mineralizada é constituída por quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfíbolitos. A reserva medida é da ordem de 364 mil toneladas, com teor médio de 85,7% de BaSO₄.

Tabela 1: Distribuição das reservas medidas brasileiras de barita.

Estado	Reserva Medida		
	Minério (t)	BaSO ₄ (t)	Teor (%)
Bahia	2.517.534	1.670.313	66,35
Minas Gerais	48.522.365	8.303.593	17,11
Paraná	173.530	139.124	80,17
Goiás	3.590	2.513	70,00
TOTAL	51.217.019	10.115.543	19,75

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro 2001.

No ano de 2003, a produção nacional de barita bruta foi de 68 mil toneladas, representando apenas 1% da produção mundial. O estado da Bahia foi responsável por 96% da produção nacional e por 85% da oferta de produtos beneficiados. Os produtos incluem a barita bruta, barita grau-lama (API - 325 malhas), grau tinta, grau metalúrgico, barita micronizada, barita concentrada e diversos sais de bário.

As principais empresas produtoras de barita no Brasil são: a Química Geral do Nordeste S/A (QGN), controlada pelo Grupo Carbonor/Church & Dwight Co., com unidade industrial instalada em Feira de Santana; Baroid Pigmina Comercial e Industrial Ltda., controlada pela Halliburton Ltda., instalada na Ilha Grande, município de Camamu; e Mamoré Mineração Ltda., controlada pelo Grupo Paranapanema, com jazida em Seabra e unidade de moagem em Maiquinique (DNPM, 2001).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O grupo de minerais a que pertence a barita apresenta estrutura ortorrômbica e fórmula geral $A(SO_4)$, onde o A pode ser bário (barita), estrôncio (celestita) ou chumbo (anglesita). A barita ($BaSO_4$ – sulfato de bário) é o mineral minério mais comum e abundante de bário, contendo 58,8% Ba. No entanto, a presença de outros elementos podem reduzir esse teor significativamente. Em algumas ocorrências, o estrôncio pode substituir o bário na estrutura cristalina da barita, devido à similaridade dos raios iônicos existente entre os dois metais no estado bivalente.

A barita apresenta-se mais frequentemente como mineral incolor, branco leitoso ou cinza, podendo ter outras cores dependendo das impurezas presentes na rede cristalina (Figura 1). A barita tem fratura conchoidal, clivagem prismática, brilho vítreo, cristal transparente a translúcido e índice de refração 1,63. É o mineral mais denso entre os não metálicos (densidade em torno de $4,5 \text{ g/cm}^3$), sendo relativamente friável, com dureza variando entre 2,5 e 3,5 na escala de Mohs (Velho *et al.*, 1998; <http://www.mii.org/Minerals/photobarium.html>).

Uma importante característica da barita é a de permanecer praticamente insolúvel em água e ácido, o que lhe confere a propriedade de inércia química. Na maioria dos depósitos comerciais ocorre como concreções, massas e nódulos irregulares e como camadas laminadas e massivas de cristalinidade fina.

A barita é facilmente identificável devido ao seu peso. No entanto, pode ser confundida com minerais isomórficos. A celestita ($SrSO_4$) tem a mesma estrutura, formando cristais bastante parecidos com os da barita. A identificação só é possível por meio do teste da chama a partir do material pulverizado. A celestita gera uma chama vermelha, enquanto a barita produz uma chama verde. Outros minerais que podem ser confundidos com a barita são: witherita (carbonato de

bário); estrontianita (mineral de estrôncio); cerussita e anglesita (minerais de chumbo) e hidrozincita (mineral de zinco). Esses minerais são raros e também apresentam elevado peso específico, cor e aparência semelhantes. A barita, geralmente, ocorre associada a uma grande quantidade de minerais: calcita, dolomita, aragonita, apatita, quartzo, hematita, siderita, vanadinita, cerusita, fluorita, gipsita, anglesita, celestita, calcopirita, pirita, galena e esfalerita, entre outros (<http://mineral.galleries.com/minerals/sulfates/barite/barite.htm>; Velho *et al.*, 1998).



Figura 1: Amostra de barita proveniente do estado da Bahia.

Existem outros dois minerais de bário com menor interesse econômico: a witherita (BaCO_3 – carbonato de bário) e a sambornita (BaSi_2O_5 – silicato de bário). Ambos possuem elevada solubilidade em ácido, o que desperta o interesse pelo uso na produção de compostos químicos à base de bário (Brobst, 1994; Velho *et al.*, 1998).

O minério de Miguel Calmon é constituído, basicamente, por barita, quartzo, feldspato rico em bário, e, eventualmente, alguns óxidos/hidróxidos de ferro, caolinita e mica. Óxidos/hidróxidos de Fe e caolinita são raros (Baltar *et al.*, 2003).

2.2. Geologia

A barita ocorre em várias regiões do mundo, podendo ser encontrada em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares. Os depósitos de valor comercial são classificados, geologicamente, em três tipos: camada, veios e depósitos residuais.

Os depósitos em camadas ocorrem em rochas sedimentares e são considerados os de maior importância em termos comerciais, sendo normalmente constituídos de lentes ou horizontes de barita, agrupados. O teor de BaSO_4 é maior no centro das lentes, diminuindo em direção às extremidades. Nos depósitos do tipo veio, geralmente, a barita ocorre em rochas calcárias, associada a sulfetos de chumbo e zinco. Esse tipo de ocorrência costuma apresentar volumes menores de minério se comparados com os do tipo camada. Os veios têm origem hidrotermal, sendo formados a partir da precipitação de sulfato de bário. Por último, tem-se os depósitos residuais encontrados em materiais não consolidados e que são formados pelo intemperismo de materiais preexistentes. Os depósitos residuais, normalmente, apresentam minério de baixo teor (6 a 10% BaSO_4) e têm sido aproveitados como barita de grau químico (Coffman e Kligore, 1986; Brobst, 1994).

No depósito de barita de Altamira, no município de Miguel Calmon, Bahia, a área mineralizada é constituída por quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfibolitos. Os veios de barita encontram-se encaixados em quartzitos da Serra do Mocambo, controlados preferencialmente por falhas nos sentidos NE-SW e NW-SE; as mineralizações teriam origem exalativa relacionada às fases finais de ciclos vulcânicos (Neumann e Menezes, 2001). No Brasil, a barita ocorre como mineral ganga em vários minérios, tais como: fosfato em Catalão e Araxá (Guimarães e Peres, 2002) e pirocloro em Araxá-MG (Oliveira et. al., 2001).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Os depósitos de barita têm sido explorados em todo o mundo, principalmente, por lavra a céu aberto. No entanto, em algumas localidades como, por exemplo, no depósito de *Chamberlain Creek*, Arkansas (Estados Unidos) a lavra tem sido feita também por métodos subterrâneos em profundidade de até 160 metros (<http://www.state.ar.us/agc/barite.htm>).

No Brasil, a mina de barita situada na Ilha Grande, município de Camamu-BA, utiliza o método de lavra a céu aberto. A rocha encaixante é constituída principalmente por arenitos argilosos. A lavra tem início com a limpeza da área, eliminando árvores, arbustos, etc.; depois segue-se o decapeamento do estéril (argila), utilizando-se tratores. A espessura da camada estéril varia de 2 a 15 m.

Após o decapeamento, a rocha é perfurada com sonda pneumática, para dinamitagem. Depois de detonado é transportado em caminhões “fora de estrada” para a usina de beneficiamento (Vidal, 1980). Na Mina Altamira, em Miguel Calmon-BA, a lavra é feita a céu aberto por métodos convencionais, usando-se bancos com 8 a 9 metros de altura. A barita ocorre em veios encaixados em quartzitos. A espessura média do capeamento é de 80 metros.

3.2. Processamento

A barita sendo mais friável do que a maioria dos minerais de ganga tende a concentrar-se nas frações mais finas do produto da britagem. Para o descarte dos minerais argilosos (lamas) costuma-se utilizar lavadores do tipo “*log washer*”. O uso de tromel é comum para descarte dos minerais de ganga com granulometria grossa. A concentração da barita pode ser feita por métodos gravíticos ou por flotação, dependendo da composição do minério. A separação magnética pode ser usada para eliminação de minerais oxidados de ferro (<http://em.wikipedia.org/wiki/barite>).

Em situações onde a ganga é formada por minerais de baixa densidade com predominância de quartzo, o concentrado de barita (peso específico 4,5) pode ser obtido em operações de jigagem, mesagem ou meio denso. A recuperação típica varia entre 60% e 85% (Lenzo e Sarquis, 1995; Brobst, 1994). A perda deve-se, principalmente, à barita contida nas frações finas.

A flotação é usada para recuperação da fração fina descartada nas operações gravíticas ou como processo de beneficiamento de minérios contendo fluorita ou sulfetos. A seletividade barita/quartzo é conseguida com facilidade usando-se ácidos carboxílicos ou os seus sais (Baltar e Almeida, 2002; Lenzo e Sarquis, 1995), sulfato dodecil de sódio (Holysz e Chibowski, 1992) ou sulfonatos (Houot et. al., 1984). Esses coletores adsorvem-se seletivamente na superfície da barita, formando sais de bário e conferindo-lhe a hidrofobicidade necessária à flotação. O uso de métodos não-convencionais, como aglomeração esférica (Sadowski, 1993), tem sido sugerido para a recuperação da fração ultrafina por agregação hidrofóbica (Baltar e Almeida, 2002).

Há restrições ao uso de concentrados de flotação nos fluidos de perfuração de poços devido a espumação provocada pela presença do coletor na superfície da barita. A remoção pode ser feita por lixiviação química, lavagem com água ou ustulação em forno de queima indireta (Cornell, 1978), dependendo do tipo de reagente adsorvido na superfície.

O concentrado, para atingir especificações comerciais, muitas vezes necessita passar por um processo de moagem que pode ser a seco ou a úmido. A moagem pode ser feita em moinho de bolas, nos casos onde a contaminação é tolerável, ou em moinhos do tipo Raymond.

No Brasil, o beneficiamento empregado para produção de concentrados de barita é bastante simples (Figura 1) e consiste de: britagem, lavagem em classificador espiral e moagem em moinho tipo Raymond (Vidal, 1980). Na Mina Altamira (Química Geral do Nordeste – QGN) a produção de barita tem sido obtida por lavra seletiva e catação manual de blocos de alto teor, escolhidos em função da aplicação industrial (fluido de perfuração, indústria química, cerâmica etc.). Da mina saem quatro tipos de produtos: (1) barita escura (82-84% BaSO_4); (2) barita forno (84- 86% BaSO_4); (3) barita forno (86-88% BaSO_4) e (4) barita clara (88-90% BaSO_4) para uso em pigmentos. O processo de flotação está sendo introduzido visando um melhor aproveitamento do minério. O quartzo apresenta-se como principal mineral de ganga (Figura 2).

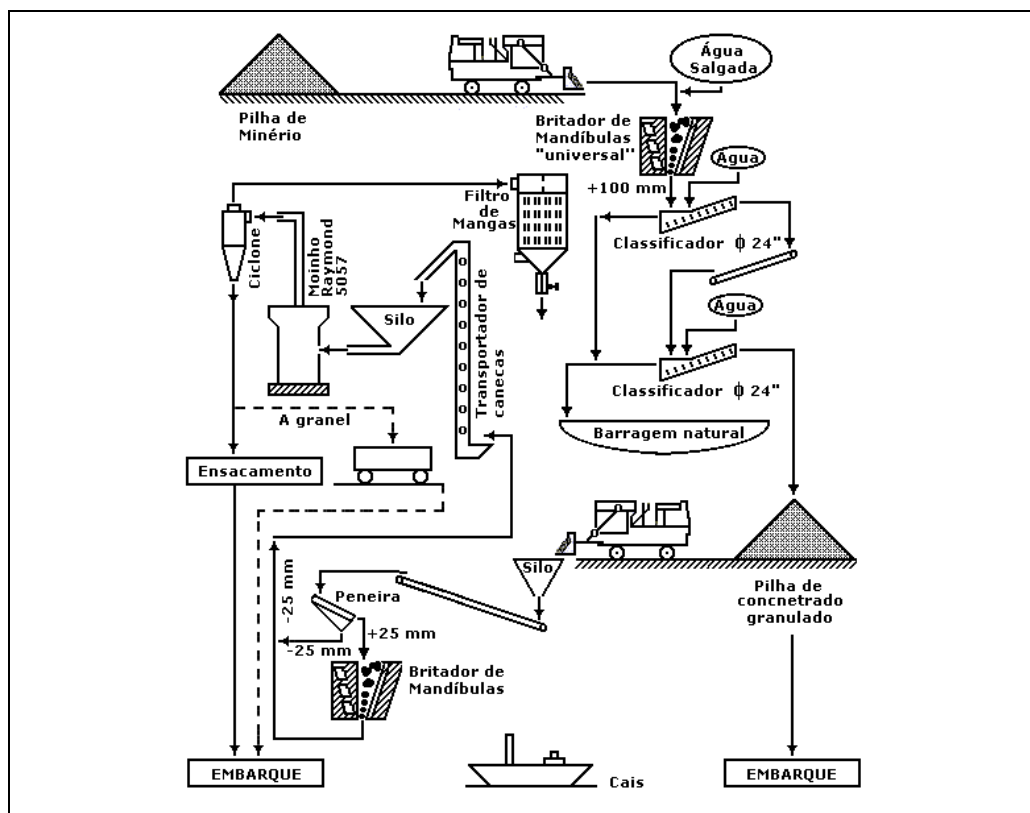


Figura 1: Fluxograma típico de uma usina de processamento de barita.

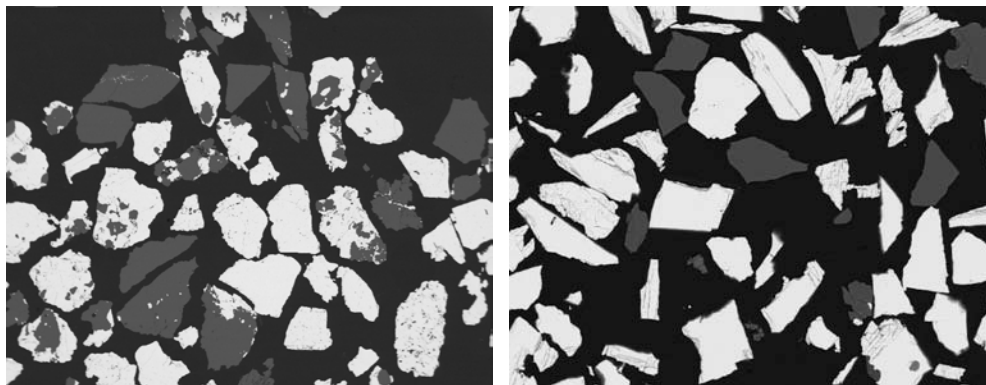


Figura 2: Imagens de diferentes classes de tamanho da barita: frações 589 a 833 μm (esquerda) e 53 a 74 μm (direita), mostrando a relação entre o quartzo (mais escuro) e a barita (mais clara). MEV/BSD (Neumann *et al.*, 2002).

4. USOS E FUNÇÕES

A elevada densidade da barita determina o seu uso em fluidos de perfuração de petróleo e gás e carga para diversos produtos. A barita é relativamente inerte, tem alvura elevada e apresenta baixa absorção de óleo, propriedades que ampliam bastante o seu uso como carga, pigmento e extensor. A considerável capacidade que possui em absorver Raios-X e Gama possibilita também o seu uso na área médica, em exames de Raios-X do sistema digestivo, na fabricação de cimentos especiais usados em *containers* para armazenagem de material radioativo e na fabricação de protetores contra radiações de monitores de computador e tubos de televisão. A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papel, plásticos, borracha, tintas, pigmentos brancos, vidro, cerâmica, asfalto e em sistemas de freio e embreagem de carros e caminhões (<http://www.mii.org/Minerals/photobarium.html>), entre outros.

Indústria Petrolífera:

O principal uso da barita no Brasil é na indústria petrolífera. Devido às propriedades características de densidade elevada, pouca abrasividade, inércia química e não susceptibilidade magnética, a barita é amplamente utilizada como agente controlador da densidade das lammas de perfuração de poços de petróleo e gás. A barita tem a função de agente controlador de densidade a fim de conferir a pressão hidrostática requerida para a coluna de lama. O controle da densidade do fluido torna-se importante devido à pressão hidrostática requerida na coluna para evitar os *blowouts*, ou seja, a penetração no poço de fluidos (gás, óleo ou água) pressurizados, durante a passagem por rochas permeáveis que poderão ser

encontradas durante a perfuração, bem como evitar o desmoronamento do poço (Castelli, 1994).

Materiais Esportivos, Borracha, Carpete, Papel:

A barita é usada na fabricação de materiais esportivos (bolas de golfe, bolas de tênis, bolas de boliche); borracha; carpete; papel (cartas de baralho), papel pesado para impressão etc. como carga devido à sua elevada densidade (Griffiths, 1995).

Tinta:

A indústria automobilística constitui-se em um dos principais campos de aplicação da barita, como carga, extensor e pigmentos, onde é usada como tinta, isolamento acústico, plástico, borracha e como revestimento de produtos de fricção. Segundo estimativas, cada carro carrega entre 50 e 80 kg de barita, na forma verniz e produtos para amortecimento de vibração e som.

Barita e sulfato de bário precipitado são usados para melhorar as propriedades ópticas dos sistemas de tinta, assegurando uma completa distribuição das partículas de pigmento. Neste caso, a distribuição granulométrica das partículas é crítica e determina o tipo de carga selecionado. Um balanço entre tamanho de grão, forma e índice de refração da carga e do pigmento influenciam a eficiência óptica do sistema. Dessa forma, a barita e o sulfato de bário precipitado atuam como cargas de elevada brancura (*whiteness*) com função primária de conferir uma cobertura opaca (Griffiths, 1995). Segundo esse mesmo autor, nos vernizes, tintas à base de água e substratos (*primers*) antiferrugem, a densidade de empacotamento da barita e do sulfato de bário precipitado produzem um alto grau de impermeabilidade e durabilidade. Esses produtos são úteis em substratos, evitando a absorção na superfície das coberturas, resistindo a marcas de arranhões. Como a barita deve apresentar baixo teor de sais solúveis, esses produtos (vernizes e tintas) não são propensos à formação de bolhas na presença de umidade. A barita apresenta, ainda, uma alta capacidade de preenchimento de imperfeições resultando numa superfície lisa e não porosa, conferindo boas propriedades à pintura de cobertura (*topcoat*), principalmente brilho (Moore, 2002).

A barita branqueada tem sido usada como extensor na indústria de tinta de chumbo branco (alvaiade de chumbo), devido o seu peso. O baixo índice de refração da barita torna o seu poder de cobertura mais pobre, quando comparado com outras substâncias, mas sua baixa capacidade de absorção de óleo lhe confere uma boa característica. A barita não branqueada pode ser usada para tintas coloridas (Brobst, 1994).

Vidro:

barita quando usada na fabricação de vidro promove a homogeneização do banho e confere maior brilho e claridade ao produto final.

Concretos Especiais:

Um dos usos especiais da barita baseia-se na sua alta densidade e na capacidade de absorver radiação. A barita é usada como agregado em concretos especiais usados para armazenagem de materiais radioativos (BGS, 2003).

Cerâmica:

A barita é reduzida a sulfeto de bário solúvel que, posteriormente, é transformado em carbonato de bário por precipitação com barrilha. A indústria cerâmica usa carbonato de bário na produção de em vidrados. O BaCO_3 tem a função de agente fundente, podendo também participar da formação de uma estrutura mate.

Indústria Química:

A barita é utilizada na indústria química para produção de mais de dois mil compostos à base de bário, tais como: carbonatos, cloretos, nitratos, óxidos, peróxidos, hidróxidos, etc. (Velho *et al.*, 1998) que são usados como reagentes e catalizadores em diversas aplicações industriais (refino de açúcar, tratamento de água, pirotecnia, inseticidas etc.).

5. ESPECIFICAÇÕES

As especificações requeridas pela indústria de petróleo, segundo normas API (American Petroleum Institute) *Standard* 13A, são: densidade mínima de $4,2 \text{ g/cm}^3$ (o que equivale a um teor em torno de 92% BaSO_4); metais alcalinos terrosos(Ca) solúveis em água, no máximo 250 mg/kg; 3% no máximo de resíduos acima de 0,075 mm e 30% no máximo de partículas menores que 0,006 mm. Contaminantes como siderita, pirrotita, gipsita e anidrita, que podem causar problemas em alguns sistemas de perfuração, devem ser evitados (<http://www.glossary.oilfield.slb.com>). Em perfurações na plataforma continental, a agência de meio ambiente dos Estados Unidos limita o conteúdo de mercúrio a 1,0 mg/kg de barita e o cádmio a 3,0 mg/kg de barita (Searls, 2000).

Para uso como carga, extensor e agente controlador de peso, exige-se uma granulometria abaixo de 0,044 mm. Para certos usos, a cor é importante.

Para a indústria de vidro, a barita deve apresentar as seguintes especificações: 96 a 98% de BaSO₄; Fe₂O₃ abaixo de 0,2%; apenas traços de TiO₂, SiO₂ abaixo de 1,5%; Al₂O₃ abaixo de 0,15%. Distribuição granulométrica: abaixo de 1,19 mm e 5 a, no máximo, 40% passante em 0,149 mm (Brobst, 1994).

A barita para ser utilizada na indústria química deverá apresentar as seguintes especificações: BaSO₄ > 94%; FeO < 0,05; sais solúveis < 0,2%; umidade < 0,5% e outros componentes < 2%.

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se as especificações da barita para pigmentos e extensores e revestimento de freios(Griffiths, 1995).

Tabela 2: Especificações de barita para pigmento (ASTM standard D602 – 42).

Parâmetro	Especificação
BaSO ₄	94% max.
Fe ₂ O ₃	0,05% max.
Solúveis em água	0,2% max.
Umidade	0,5% max.
Material estranho	2% max.

Tabela 3: Especificações de duas baritas para revestimento de freios.

Densidade	4,34	4,34
Absorção óleo: g óleo/100g de barita	10,5	12,0
Tamanho (mμ)	Passante (%)	Passante(%)
75	99	-
50	85	99,5
40	67	99
30	44	92
20	23	72
10	8	39
5	3	19
2	1	8

A indústria produtora de barita vem desenvolvendo um produto de barita natural para competir com o sulfato de bário precipitado. O desenvolvimento consiste em obter uma barita natural branca, com elevada alvura (*brightness*) e micronizada. A maioria dos produtos já desenvolvidos ou em desenvolvimento tem como referência a barita chinesa. Na Tabela 4 encontram-se as especificações de um produto com a denominação comercial de *Viaton Airwhite*. Este, segundo a literatura, apresenta propriedades de melhor dispersão e resistência à corrosão do que o sulfato de bário precipitado.

Tabela 4: Análise típica de extensores de barita tipo *Viaton Airwhite*.

Análise	Airwhite AW 15	Airwhite AW 10	Airwhite AW 5
BaSO ₄		98,5 %	
Fe ₂ O ₃		< 0,05 %	
CaO		0,1 %	
SiO ₂		0,3 %	
Al ₂ O ₃		0,3%	
BaSO ₄			
Abs. óleo (g/100 g)	14	15	15
Número Hegman	6,5	7	7,5
Tamanho em µm	% peso passante	% peso passante	% peso passante
30	100	100	100
20	99	100	100
15	97	100	100
10	91	99	100
5	654	88	95
3	45	64	76

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Entre os possíveis substitutos, como modificadores de densidade de fluidos na perfuração de poços, estão: hematita (Fe₂O₃), celestita (SrSO₄), ilmenita e

galena (PbS). No entanto, essas espécies minerais apresentam maior abrasividade. A celestita tem menor densidade e a galena tem preço elevado. A preferência tem sido pelo uso de barita. Uma indústria na Alemanha desenvolveu uma hematita sintética que apresentou bom desempenho em fluidos de perfuração.

Há uma tendência favorável ao uso dos compostos de bário devido ao baixo custo e ao uso crescente em aplicações que envolvem novas tecnologias avançadas (Brobst, 1994).

Agradecimentos

Ao Dr João Alves Sampaio pela preparação de fluxograma de processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTAR, C.A.M. e ALMEIDA, A.B.L. de. (1992) **Influência de uma agregação hidrofóbica prévia na flotação de finos de barita.** In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Recife-PE, p. 595-602.
- BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B. e NEUMANN, R. (2003). **Caracterização e Beneficiamento da Barita de Miguel Calmon-BA.** In: Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo, Editores C.A.M. Baltar e A..B. da Luz, UFPE/CETEM. P. 47-61.
- BGS - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (2003). **Barytes.** Mineral Planing Factsheet, 4p.
- BRAZ, E.(2002). **Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços d petróleo.** In: XIX ENTMME, Anais, vol.2. Baltar, C.A.M., Oliveira,J.C.S e Barbosa, J.P. (Editores), Recife, p.10-17.
- BROBST, D. A. (1994). **Barium Minerals.** In: Industrial Minerals and Rocks, Editor: Donald D. Carr, SMME 6th Edition, Litleton, Colorado-USA, p.125-134.
- CASTELLI, A.V. (1994) **Well drilling materials.** In: Industrial Minerals and Rocks, SMME, 6th edition, Editor Donald C. Carr, Litleton, Colorado-USA, p. 1113-1118.

- COFFMAN, J. S. e DFIGORE, C. C. (1986). Barite availability – Market economy countries - A mineral availability appraisal. Bureau of Mines Information Circular, 25p, IC/9115, US Department of the Interior.
- CORNELL, N. (1978) Roasting to recover flotation-barite waste product. E/MJ. September, p. 208-209.
- GRIFFITHS, J. (1995). Barytes – A heavyweight amongst fillers. In: Raw Materials for Filler, Pigments and Extender, Second Edition, An Industrial Mineral Consumer Survey, Edited by R. L. Bolger and M. J. O’Driscoll, p.55-58.
- GUIMARÃES, R.C. e PERES, A.E.C.(2002). Experiência brasileira de produção de concentrado fosfático a partir de lamas. In :XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Recife-PE, p. 247-253.
- HAINES, S. (1979). Barite. Mineral Commodity Profile-MCP. p.13, United State Department of the Interior, February, p.13.
- HARBEN, P.W. (2002). The Industrial Minerals HandyBook, 4th Edition. Barite and barium compounds, p.28-34.
- HOLYSZ, L. e CHIBOWSKI, E. (1992). Surface free energy components and flotability of barite precovered with sodium dodecyl sulfate. Langmuir, 8, p. 303-308.
- LENZO, R. e SARQUIS, P.E. (1995) Flotation of fine-size barite from gravity separation tailing. Minerals and Metallurgical Processing. SME nonmeeting paper 93-658. May, p. 118-120.
- MOORE, P. (2002). Automotive Coating – Primed Minerals, Industrial Minerals, December, p.32-35.
- NEUMANN, R. e MENEZES, R.O.G. de (2001). Relatório Final do Projeto “Caracterização Tecnológica de Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo”. CETEM/MCT, 14p.
- NEUMANN, R.; MENEZES, R.O.G. de e ALCOVER NETO, A. (2001). Caracterização Tecnológica da Barita de Miguel Calmon, BA. In XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Recife-PE, p. 686-693.

- OLIVEIRA, J.F.; SARAIVA, S.M.; OLIVEIRA, A.P.A; TELADO, A e NARDI. (2001) R. Investigation on the Effect of Collector, Activator and Depressant on the Selective Flotation of Pyrochlore and Barite. In: XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Rio de Janeiro-RJ, p. 220-224.
- SADOWSKI, Z. (1993). The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant. *Colloids and Surfaces, A.* 80, p. 147-152.
- SEARLS, J. P.(2000). Barite. Mineral Industry Surveys, USGS, p.91-98.
- SEARLS, J. P.(2004). Barite. Mineral Industry Surveys, USGS, p.28-29.
- VELHO, J.; GOMES, C.; ROMARIZ, C. (1998). Minerais Industriais. Universidade de Aveiros, p. 101-110.
- VÉRAS, A. M. (2004). Barita. Sumário Mineral, DNPM.
- VIDAL, F. W. H.(1980). Projeto Usinas de Beneficiamento - diagnóstico das Minerações de Barita-Ba e Amianto-AL, Relatório Interno à DITRAM, RI – 42, CETEM.

13. Bauxita

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Achilles Junqueira Boudort Dutra³

1. INTRODUÇÃO

A bauxita foi descoberta em 1821 por Berthier, na localidade de Les Baux, no sul da França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). A proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha. Assim, a bauxita branca contém de 2 a 4% de óxidos de ferro, ao passo que na bauxita vermelha essa proporção atinge 25%. A bauxita é a fonte natural do alumínio, o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício. Mesmo com sua elevada abundância, não há notícias acerca da ocorrência de alumínio metálico na natureza. Constata-se sua maior ocorrência na forma combinada com outros elementos, principalmente o oxigênio, com o qual forma alumina.

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura impura de minerais de alumínio e os mais importantes são gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo $\text{AlO}(\text{OH})$ e boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções na rocha, variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outras. A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possuem um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% (Anjos e Silva, 1983; Pagin *et al.*, 1983).

É importante enfatizar que, na segunda metade do século XIX, quase toda a bauxita era produzida na França e empregada, basicamente, para fins não metalúrgicos. Naquela época, a produção de alumina destinava-se principalmente ao uso como mordente na indústria têxtil. No entanto, com o desenvolvimento do processo Hall-Héroult (1886), a alumina disponível foi, de modo crescente,

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng^o Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

usada na produção de alumínio metálico. Mesmo assim, foi desenvolvido um grupo de aplicações para a bauxita não metalúrgica, no qual incluem-se: abrasivos, refratários, produtos químicos, cimentos de alta alumina, prótese humanas, etc. Tornou-se evidente que matérias-primas com alta alumina e baixo teor de álcalis têm vantagens especiais, restando, apenas, solucionar a questão do custo-benefício.

A produção anual de bauxita é superior a 120 milhões de toneladas. Cerca de 95% da produção é utilizada na obtenção do alumínio metálico, pelo processo Bayer, seguido do processo Hall-Héroult, resultando numa produção final do metal de 40 milhões t/ano. Não obstante, a percentagem relativamente pequena (5%) da bauxita não metalúrgica constitui ainda uma quantidade significativa, que, após calcinação, é aplicada na manufatura de abrasivos, refratários, cimento, entre outros. A alumina para obtenção de produtos químicos não passa pelo processo de calcinação.

Quase 40% da bauxita produzida no mundo provêm da Austrália, destacando-se, ainda, como principais produtores: Guiana (14%), Jamaica (11%), Brasil (8%), Índia (5%), China (3%). De acordo com o *International Aluminium Institute* (IAI), as reservas mundiais de bauxitas estão distribuídas nas regiões tropical (57%), mediterrânea (33%) e subtropicais (10%).

No caso da bauxita não metalúrgica, os maiores produtores são: Austrália, Brasil, China, Grécia, Guiana, Guiné e Suriname. O mercado de bauxita abrasiva é dominado por: China, Guiana e Brasil. Porém, a China domina o mercado de bauxita refratária, atendendo cerca de 70% da demanda mundial. A produção chinesa de bauxita não metalúrgica é de 3,5 a 4,0 milhões de toneladas por ano, e seu consumo interno é de 2,5 a 3,0 milhões de toneladas por ano.

O Brasil ocupa a terceira posição na classificação mundial, em termos de reservas, com cerca de 3,52 bilhões de toneladas (reservas medidas + indicadas + inferidas). Há predominância nas reservas brasileiras das bauxitas de grau metalúrgico (83,7%), utilizadas na produção de alumínio primário. As reservas restantes correspondem às de bauxita de grau não metalúrgico (Mártires, 2001). No Brasil, a produção total de bauxita alcançou atingiu 17 milhões toneladas em 2003. Nos últimos anos, a produção de bauxita não metalúrgica variou entre 2 e 5% correspondendo a 400-600 mil t/ano. Em 2003, apenas 1% do consumo de bauxita no país foi destinado às indústrias de refratários e produtos químicos (Mártires, 2004).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Embora os depósitos da rocha bauxita contenham uma diversidade de minerais, a maior parte das bauxitas não metalúrgicas compõe-se de minerais de alumínio, basicamente, dos chamados oxi-hidróxidos de alumínio. Sob esse aspecto, algumas bauxitas refratárias consistem de gibbsita, com menor quantidade de caulinita. A gibbsita, a boehmita e o diásporo são os minerais mais importantes contidos nas bauxitas, cujas principais impurezas são: caulinita, quartzo, hematita, goethita, rutilo e anatásio. Na Tabela 1 constam os três principais minerais de bauxita e suas características, além das composições químicas da bauxita não metalúrgica e da bauxita metalúrgica. Observa-se que a diferença mais relevante, entre esses dois tipos de bauxita, é o teor de Fe_2O_3 . Como princípio, considera-se que a bauxita refratária deve ter mais alumina e menos impurezas.

Tabela 1 :Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas refratárias (Habashi, 1993).

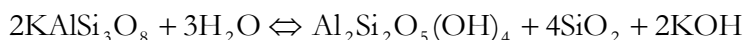
Minerais de alumínio contidos nas bauxitas.			
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula química	$\text{Al}(\text{OH})_3 - \gamma$	$\text{AlOOH} - \gamma$	$\text{AlOOH} - \alpha$
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$	1: 3	1: 1	1: 1
Sistema cristalino	Monoclínico	ortorrômbico	ortorrômbico
Dureza Moh	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \chi$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$
Solubilidade (g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$) (*)	128	54	Insolúvel
(*) Em solução de Na_2O a 100 g/L, a 125 °C.			
Bauxita não Metalúrgica		Bauxita Metalúrgica	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
Fe_2O_3	2,5 (máx.)	Fe_2O_3	11 - 12
SiO_2	5 - 7	SiO_2	< 4,0
Al_2O_3	50	Al_2O_3	> 48
Densidade aparente > 3		Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

A condição essencial à formação da bauxita é a existência de um clima tropical (uma temperatura média anual acima de 20°C), alternando as estações seca e úmida, que favorecem o processo natural de lixiviação. Dessa forma, silicatos e argilominerais são decompostos, há remoção da maior parte da sílica, enquanto os óxidos de alumínio e ferro são concentrados. Desse modo, obtém-se maior taxa de formação de bauxita quando ocorre:

- elevada porosidade na rocha;
- uma cobertura vegetal com adequada atividade bacteriológica;
- topografia plana ou pelo menos pouco acidentada que permita o mínimo de erosão;
- longo período de estabilidade e intensa alteração das condições climáticas, principalmente, as estações seca e úmida.

Feldspato plagioclásio é o principal mineral que, facilmente, dá origem à bauxita. Os processos que originam a conversão de minerais silicatados de alumínio presentes na rocha estão descritos a seguir.

Caulinização - É o processo natural de formação do caulim, o qual consiste na alteração de rochas, *in situ*, característico de regiões de clima tropical (quente e úmido), cujas condições físico-químicas favorecem a decomposição de feldspatos (KAlSi_3O_8) e de outros aluminossilicatos contidos em granitos e rochas metamórficas. Argilas e folhelhos podem também sofrer alteração para uma mistura constituída de caulinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ e quartzo. O que ocorre é uma hidratação de um silicato de alumínio, seguido de remoção de álcalis, conforme a reação:



Em resumo, o processo baseia-se na transição da rocha, consistindo essencialmente de silicatos de alumínio (especialmente, feldspato), para formar minerais de caulinita, como resultado do intemperismo ou alteração hidrotermal (Luz, 1998).

Laterização - O termo laterita é empregado para o solo cujos componentes principais são os hidróxidos de alumínio e de ferro, onde as águas pluviais removeram a sílica e diversos cátions. Como a rocha é rica em alumina, a laterita que dela provier terá o nome de bauxita, o principal minério de alumínio. A lateritização baseia-se, fundamentalmente, num processo de diagênese resultando

no aumento do caráter eletropositivo dos colóides do solo. Quando o processo se completa, tem-se a transformação dos solos em rocha, o laterito.

Bauxitização - Processo de formação da bauxita dessilicatada e, freqüentemente, na presença de calcário. Esse processo caracteriza-se pela predominância de óxido hidratado de alumínio associado ao óxido de ferro, sílica remanescente e outras impurezas.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Os métodos de lavra dos minérios de bauxita variam de acordo com a natureza dos corpos mineralizados das jazidas. A lavra desses minérios é feita, na maior parte, a céu aberto, segundo o método por tiras (*strip mining*). Estima-se que o maior número das jazidas de bauxita laterítica é lavrada por métodos a céu aberto (Röhrlich *et al.*, 2001). Menos de 20% da produção de bauxita no mundo é obtida por métodos de lavra subterrânea. O nível de mecanização na lavra é diversificado, dispendo-se desde a lavra manual até os métodos modernos com diversos tipos de equipamentos de mineração.

3.2 Processamento

O fato mais curioso na área de processamento mineral é que as técnicas comuns de beneficiamento do minério aplicam-se, parcialmente, aos minérios de bauxita. Na verdade, isso se justifica pelo fato de haver disponibilidade de minérios de bauxita com elevado teor (Al_2O_3), os quais não exigem processos de tratamento mais elaborados. Além disso, as impurezas de alguns tipos de bauxitas estão associadas aos minerais de alumínio, dificultando a purificação por meio mecânico ou, mesmo, inviabilizando economicamente o processo de remoção das impurezas. Esses fatos comprovam o número reduzido de trabalhos publicados na área de beneficiamento de minérios de bauxita nos últimos dez anos.

Mesmo assim, os métodos de beneficiamento de minérios usados no processamento dos minérios de bauxita incluem: britagem, atrição e peneiramento para remoção da fração argilosa e dos minerais de sílica. A separação em meio denso promove a remoção de ferro e laterita dos minérios com granulometria acima de 1,0 mm, por meio de equipamentos como Dynawirlpool, para a maioria dos casos. Espirais de Humphreys e separadores magnéticos, com campos

superiores a 1,5 T, são utilizados para remoção dos minerais paramagnéticos, reduzindo os teores de Fe_2O_3 e TiO_2 . Em algumas operações, o minério é particularmente secado para facilitar o manuseio e/ou minimizar os custos de transporte. Nesta etapa, procede-se a filtração, elevando-se a percentagem de sólidos de 25 para 60%, seguida de secagem em vaporizador (*spray dry*) para obtenção de um produto final com 5% de umidade. Desse modo, obtém-se um produto final que pode ser usado tanto no processo de calcinação, bauxita para fins não metalúrgicos, quanto no processo Bayer, bauxita para fins metalúrgicos, que constitui a quase totalidade do consumo.

Cabe lembrar que a produção de bauxitas não metalúrgicas emprega as mesmas técnicas de beneficiamento usadas para a bauxita de grau metalúrgico.

No caso do processo de calcinação, cuja função é remover a água quimicamente combinada, somente é aplicado para as bauxitas não metalúrgicas, com a exceção da bauxita para produtos químicos.

Beneficiamento da bauxita para fins não metalúrgicos

As especificações da bauxita refratária exigem baixo teor de ferro e álcalis. Portanto, a separação magnética com intensidade de campo acima de 1,5 T é o método utilizado para remoção dos minerais de ferro, especificamente, os paramagnéticos. As operações unitárias do circuito de beneficiamento da bauxita são as seguintes:

- formação de uma polpa com 25% de sólidos com minério de bauxita seguida de atrição e classificação, a úmido, em 74 μm , para remoção da fração fina;
- separação magnética para remoção de Fe_2O_3 e TiO_2 ;
- filtração, para elevar a percentagem de sólidos de 25 para 60%, seguida de secagem em vaporizador (*spray dry*), obtendo um produto final com 5% de umidade;
- extrusão, quando necessária, e calcinação da bauxita beneficiada, seguida do acondicionamento do produto para expedição.

Beneficiamento de bauxita para fins metalúrgicos

No beneficiamento de minérios de bauxita metalúrgica há um cuidado especial com a razão mássica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, que tem um efeito significativo sobre o processo Bayer e, na maioria das vezes, seu valor deve ser maior que 10. Quando

há predominância de diásporo no minério de bauxita, o valor da razão mássica torna-se menor que 10. Neste caso, procede-se a sinterização do minério antes de submetê-lo ao processo Bayer para, então, produzir uma alumina com um determinado teor de Al_2O_3 . O processo de sinterização demanda um consumo elevado de energia, com significativo impacto ambiental e um elevado custo de produção da alumina em decorrência do consumo de energia.

Diante desses fatos, torna-se desejável aumentar a razão mássica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) por meio de processos físicos ou físico-químicos de beneficiamento. Assim, o processo Bayer pode ser aplicado diretamente, isto é, sem a sinterização prévia do concentrado de bauxita, com menor impacto ambiental e baixo custo de produção da alumina. Neste contexto, a flotação pode ser empregada como processo complementar de concentração da bauxita, por tratar-se de um processo versátil e amplamente utilizado mundo a fora (Yoon e Shi, 1989).

No caso dos minérios de bauxita com predominância de diásporo, cerca de 70%, a massa remanescente constitui os minerais de gangas a serem removidos. Nesse caso, a flotação consiste na alternativa mais adequada. Dentre estas impurezas, destacam-se: caulinita, pirofilita, óxidos de titânio e ilita, que devem ser removidas. Desse modo, torna-se possível a concentração do diásporo por meio de flotação, utilizando coletores aniônicos, enquanto os aluminossilicatos são deprimidos com depressores inorgânicos. Entretanto, a flotação direta acontece com elevada concentração de coletores para se alcançar uma recuperação de 80%, resultando num elevado custo operacional. Além disso, os coletores adsorvidos no concentrado são prejudiciais ao processo Bayer. Esses impedimentos respondem pela ausência da flotação direta das bauxitas, com predominância de diásporo, na prática industrial (Hu *et al.*, 2003). Tal fato conduz a um duplo incentivo ao uso da flotação reversa como processo de enriquecimento desses minérios de bauxita. Primeiro, contempla a questão ambiental com a ausência da sinterização e, em segundo lugar, a viabilidade técnica de operação do processo Bayer com concentrados de bauxitas obtidos por meio de flotação. Adicionalmente, há uma prática já consagrada da flotação reversa de silicato, por exemplo, na purificação de caulinita (Yoon, 1992).

Processo de obtenção de alumina (Al_2O_3)

A alumina para diversos fins pode ser obtida por um dos quatro processos ilustrados no Quadro 1. No entanto, o mais utilizado e, portanto, conhecido é o processo Bayer. Neste trabalho apenas o processo Bayer será relatado com detalhes.

Quadro 1: Processos de obtenção de alumina (Al_2O_3). (High -Tech, 1988).

<p>Bauxita</p> <p>↓</p> <p>NaOH</p> <p>↓</p> <p>Digestão</p> <p>↓</p> <p>Precipitação</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}(\text{OH})_3$</p> <p>↓</p> <p>Calcinação</p> <p>↓</p> <p>Al_2O_3</p>	<p>$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>+</p> <p>$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$</p> <p>↓</p> <p>$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$</p> <p>↓</p> <p>Purificação</p> <p>↓</p> <p>Decomposição</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$</p>	<p>Al^0</p> <p>↓</p> <p>$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$</p> <p>↓</p> <p>Hidrólise</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gel}$</p> <p>↓</p> <p>Calcinação</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$</p>	<p>Esferas do Metal Al</p> <p>↓</p> <p>H_2O</p> <p>↓</p> <p>Descarregamento do arco</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}(\text{OH})_3$</p> <p>↓</p> <p>Calcinação</p> <p>↓</p> <p>$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$</p>
Processo Bayer	Processo Alum	Rota Al - Isopropóxido	Processo Iwatani
$\text{Al}^0 = \text{Alumínio metálico}$			

Processo Bayer para obtenção de alumina

O concentrado de bauxita moída, em geral, abaixo de 208 μm e uma razão mássica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) maior que 10, é misturado a uma solução de soda cáustica, com a qual reage sob pressão em reatores com dimensões de 5 x 30 m. Nestas condições, a bauxita dissolve-se formando uma solução de aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), enquanto as impurezas permanecem na fase sólida e são conhecidas como “lama vermelha”. Outras impurezas consistem na presença de certos minerais nos concentrados de bauxita, mesmo em concentrações pequenas, que ainda afetam a operação do processo Bayer e a qualidade da alumina. Basicamente, esses minerais se dissolvem em solução cáustica, proporcionando à lixívia: fósforo, vanádio, zinco e matéria orgânica. Adicionalmente, o processo químico, como um todo, é afetado quando ocorrem as interações de outras matérias-primas requeridas no processo e o efeito acumulativo de compostos na circulação do licor. Isso contribui, de forma negativa, à operação do processo e à qualidade final da alumina.

Neste contexto, o fundamental para a digestão química dos minerais da bauxita são as reações químicas da alumina e dos minerais de sílica com a solução de soda cáustica. Mudanças de fases importantes podem ocorrer com os minerais

de ferro que subseqüentemente afetam a clarificação da lixívia. As reações químicas básicas que ocorrem no processo Bayer estão descritas abaixo.

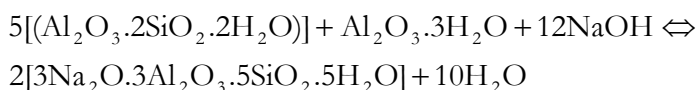
Para a gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)



Para a boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



Para os minerais de argilas (i.e., caulinita) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Nos casos de minérios de baixo teor de alumina e com cerca de 8% de SiO_2 , a lama vermelha, resultante do processo Bayer, pode ser sinterizada na faixa de temperatura entre 1.150 e 1.260°C com calcário e barrilha. Essa etapa adicional do processo permite recuperar a alumina e o sódio combinado com a sílica. A natureza e a concentração do mineral de alumínio contido na bauxita determinam a temperatura de digestão da rocha, pressão e concentração de soda cáustica.

A digestão acontece segundo um período de lixiviação de até 5 h, cuja faixa operacional de pressão (4,0-8,0 atm) depende da temperatura de digestão, que varia entre 100 e 250°C, de acordo com as concentrações de gibbsita, boehmita e diásporo incluídos na bauxita (McCormick *et al.*, 2002). Como regra geral, quanto maior a concentração de gibbsita no concentrado de bauxita menor será a temperatura da digestão. Essa temperatura se eleva, quando há predominância de diásporo na composição da bauxita. Entretanto, a lixiviação de bauxita com soda cáustica não somente dissolve a maior parte da bauxita, como também parte da sílica contida no concentrado de bauxita. A sílica ocorre de duas formas: sílica reativa, principalmente caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e quartzo. A caulinita é prontamente atacada pela soda cáustica formando silicato de sódio que, por sua vez, reage com a solução de aluminato de sódio para formar um composto insolúvel denominado sílico aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), descartado do processo na lama vermelha, resultando na perda de soda cáustica e de alumina (Sevryukov *et al.*, 1950). São relatadas, na literatura, outras fórmulas para o sílico aluminato de sódio, como por exemplo, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Habashi, 1980) ou $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pagin *et al.*, 1983). A adição de CaO facilita

a precipitação completa da sílica dissolvida, por meio da formação do silicato de cálcio, que é insolúvel. O quartzo não se dissolve facilmente na solução de soda cáustica nos processos a baixas temperaturas. Todavia, nas operações com temperaturas elevadas, ele se dissolve com facilidade. Essas condições são exigidas pelo processo Bayer, para dissolução de bauxitas com elevadas concentrações de boehmita e diásporo. Nesse caso, aumentam as perdas de alumina, como também, de soda cáustica, para formar os produtos silicatados. Cabe lembrar que, para cada tonelada de sílica dissolvida, durante a digestão, são consumidas cerca de 1,0 t de soda cáustica e 1,0 t de alumina, para formar os produtos silicatados, necessários à remoção da sílica dissolvida da solução. A composição estequiométrica do sílico aluminato de sódio provavelmente está associada às condições da precipitação. Estima-se que a obtenção de alumina, com base em bauxitas com elevado teor de sílica, provoca um aumento da ordem de 20% nos custos operacionais, segundo O'Connor, citado por McCormick *et al.* (2000). Por essas razões, minérios de bauxitas com teores de sílica reativa superiores a 5% são considerados antieconômicos para o processo Bayer.

Após essa digestão, a polpa resultante segue para o processo de redução em uma série de reatores a pressão, espessadores e filtros prensa. A solução resultante segue para as torres de resfriamento e daí aos precipitadores onde a alumina trihidratada é então cristalizada. Essa etapa de precipitação é acelerada pela adição de sementes, material fino obtido em uma etapa de classificação posterior à precipitação. Em seguida, o produto é filtrado, lavado, secado e calcinado, obtendo-se então a alumina sob a forma pura. Por conseguinte, o fluxograma da Figura 1 ilustra todas as etapas do ciclo relativo ao processo Bayer. A alumina obtida pelo processo Bayer é considerada de boa qualidade quando possui, entre outras, as características ilustradas na Tabela 2.

A produção de alumina é dominada pela Austrália, Estados Unidos, Jamaica, Rússia e Índia que mantêm cerca de 50% da produção mundial. A massa de alumina produzida pelo processo Bayer é convertida em alumínio metálico por meio de redução eletrolítica em banho fundido de criolita natural ou sintética, utilizando o processo Hall-Hérault.

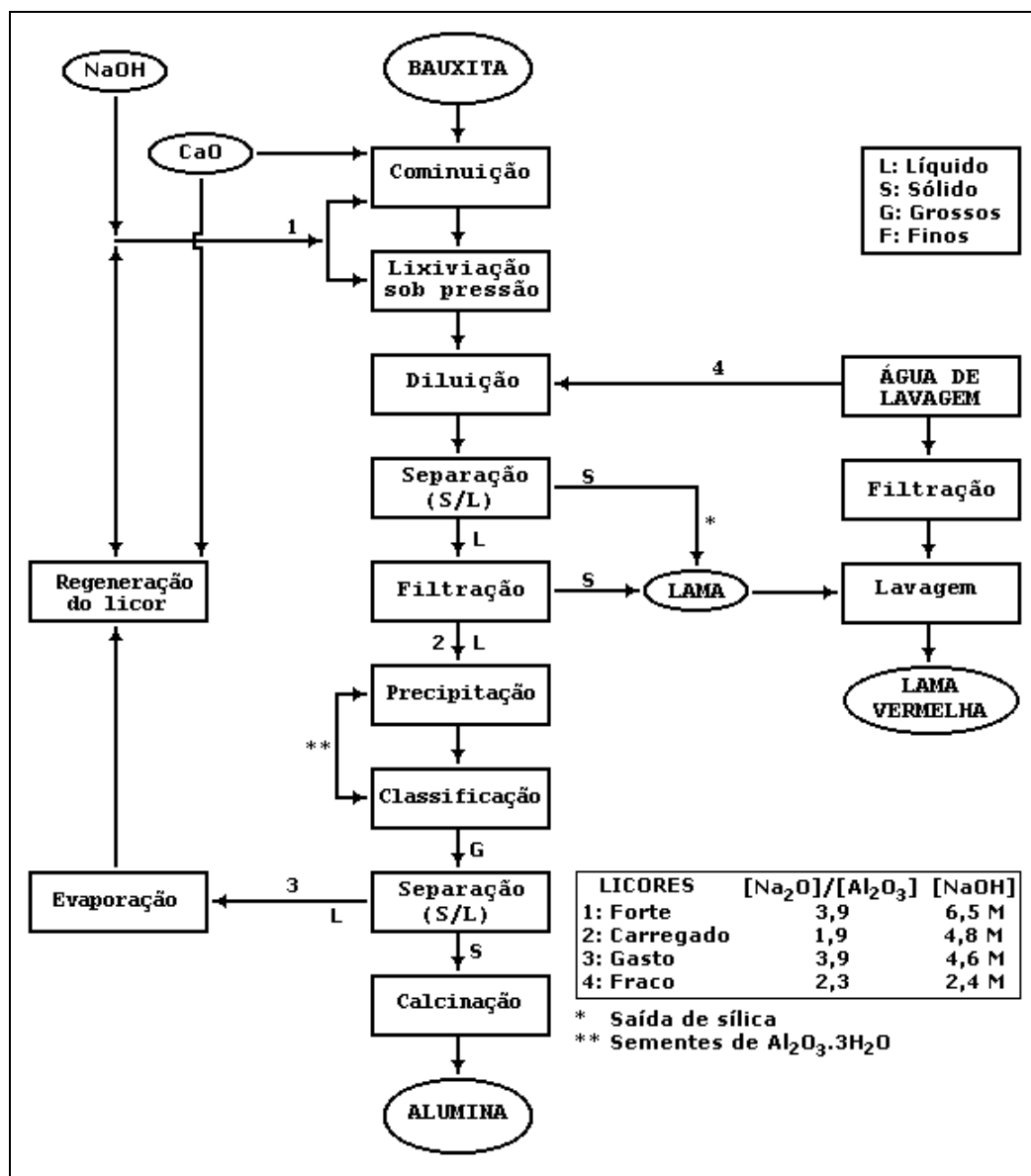


Figura 1: Descrição ilustrativa das etapas relativas ao ciclo do processo Bayer.

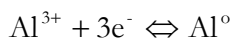
Tabela 2: Características básicas da alumina obtida pelo processo Bayer.

Impurezas e características da alumina obtida pelo processo Bayer			
Impurezas	% em peso	Impurezas	% em peso
Si	0,004-0,01	Mn	0,0005-0,0015
Fe	0,009-0,03	Ti	0,001-0,005
Na	0,02-0,50	P	0,0005-0,001
Ca	0,01-0,07	Ga	0,01-0,05
Zn	0,005-0,015		
Características físicas		Alumina arenosa	Alumina em pó
Perda por ignição		0,30-1,50	0,05-0,30
Alumina alfa Al ₂ O ₃ -α (%)		10-50	70-90
Ângulo de repouso (grau)		30-40	40-50
Adsorção de água (%)		1-3	0,2-0,5
Densidade aparente (kg/m ³)		880-960	800-960
Peso específico (g/cm ³)		3,6-3,7	3,8-3,9
Adsorção de água (%)		1-3	0,2-0,5
Densidade aparente (kg/m ³)		880-960	800-960
Peso específico (g/cm ³)		3,6-3,7	3,8-3,9
Distribuição granulométrica (% acumulada)			
+ 147 μm		1-10	0-5
+ 74 μm		40-80	20-50
+ 43 μm		85-98	50-70
Podem ocorrer: Cu, Ni, Cr, B, Mg, Pb, etc., na faixa de 0,0001-0,001%			

Processo Hall-Héroult

O alumínio metálico é produzido, em escala comercial, por meio de eletrólise da alumina obtida, praticamente, pelo processo Bayer. A redução direta do óxido de alumínio para alumínio metálico até hoje não é um processo competitivo. O processo eletroquímico utilizado na obtenção desse metal consiste na eletrólise da alumina dissolvida em criolita (3NaF.AlF₃) fundida (p.f. 1.010°C), com baixas concentrações de aditivos não decompostos (ex. fluoretos de alumínio, cálcio, magnésio e lítio). A mistura atua como fundente da alumina. Com a passagem da corrente contínua através da solução, o oxigênio migra para o anodo de carbono com o qual reage, gerando dióxido de carbono na superfície anódica. Ao mesmo tempo ocorre a redução do alumínio na superfície do catodo, conforme as equações seguintes (Monte *et al.*, 1994).

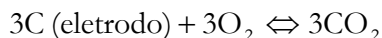
Reação catódica



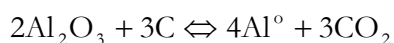
Reação anódica



Também no anodo

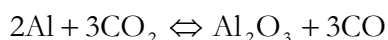


Adicionando as três equações obtém-se a reação global de redução do alumínio com base em alumina, Al_2O_3 :



O potencial reversível desta reação, calculado com base em dados termodinâmicos, é de 1,15 V. Na prática comercial, a tensão de decomposição está na faixa de 1,5-1,7 V, principalmente, devido à sobretensão anódica. A resistência ôhmica de condutores e eletrodos aumenta a tensão de operação da célula de 4 para 5 V.

Na prática, o alumínio é depositado no catodo, com eficiência farádica de 85-90%. A perda na eficiência é, principalmente, devido à reoxidação do alumínio depositado no catodo, pela ação do CO_2 gerado no anodo (Huglen *et al.*, 1986), segundo a reação a seguir:



Os metais dissolvidos no eletrólito que apresentam um potencial de redução menos negativo que o do alumínio ($E^\circ = -1,662$ V, em água a 25°C) são reduzidos e aparecem em quantidades variadas no alumínio. Aqueles com potenciais de redução mais elevados, como lítio, cálcio, sódio e magnésio, permanecem no eletrólito. Alguns dos óxidos não metálicos (ex.: os fosfóricos) atuam como venenos, reduzindo a eficiência farádica.

A eletrólise é realizada em temperaturas na faixa de $10-20^\circ\text{C}$ acima do ponto de fusão do eletrólito. A faixa operacional de temperatura do eletrólito entre 935 e 975°C é considerada típica, e o teor de alumina varia entre 1 e 6%. Quando a concentração de alumina aproxima-se de 1%, uma reação diferente ocorre no anodo, que forma um filme de gás com elevada resistência na superfície anódica, o que provoca um aumento na tensão da célula para uma faixa de 20 a 40 V. Tal condição recebe a denominação de efeito anódico. A eletrólise normal volta ao

estado inicial com o aumento da concentração da alumina e a ruptura do filme de gás sobre a superfície anódica.

Embora a eletrólise possa ser feita usando-se apenas criolita como fundente, descobriu-se que certos aditivos, como fluoreto de alumínio, aumentam a eficiência farádica. A adição de fluoreto de cálcio reduz a temperatura de operação, reduzindo o ponto de fusão do eletrólito; entretanto, apresenta o inconveniente de aumentar a densidade do banho. Já o fluoreto de lítio, normalmente adicionado na forma de carbonato, aumenta a condutividade elétrica do banho e diminui sua densidade. O fluoreto de magnésio, também presente no banho em algumas usinas, é geralmente adicionado na forma de MgO, para aumentar a condutividade e diminuir a densidade do eletrólito; porém o seu uso, assim como o do fluoreto de lítio, estão limitados a pequenas quantidades, porque, em caso de co-deposição com o alumínio, prejudicam suas propriedades mecânicas (Grjotheim e Welch, 1980).

A demanda de energia elétrica para produção de alumínio é significativamente elevada. Dessa forma, o processo de obtenção de alumínio foi aperfeiçoado com a finalidade de otimizar o consumo de energia. Cabe lembrar que, em 1940, a indústria consumia cerca de 24.000 kWh/t de alumínio produzido. Atualmente, esse valor caiu para 13.000 kWh/t. Todavia, ainda se atribui ao processo o ônus de ser aquele que mais demanda energia entre todos os processos metalúrgicos (Mártires, 2001). Esses argumentos justificam a localização das unidades industriais, para produção de alumínio metálico, próximas às hidrelétricas, às minas de carvão, ou mesmo nos países onde há energia elétrica com abundância e baixo custo.

4. USOS E FUNÇÕES

Ao examinar as aplicações da bauxita deve-se, de imediato, imaginar o mundo sem alumínio, o principal produto obtido com base nessa rocha. O metal representa uma contribuição chave à eficiência de veículos automotores, bem como nos trens de alta velocidade e finalmente na indústria naval, dentre outras. Há, também, a produção de ligas metálicas e/ou equipamentos resistentes à corrosão. O alumínio encontra aplicação com sucesso na produção de embalagens para gêneros alimentícios de qualidade, eliminando desperdícios, reduzindo peso e economizando combustível no transporte, além de minimizar a emissão de efluentes. Em todo o mundo, a transmissão aérea de energia elétrica a grandes distâncias é feita por meio de cabos de alumínio. No tratamento da água, não deve ser omitido o uso do sulfato de alumínio como coagulante, proporcionando a

remoção do material indesejável ou mesmo ofensivo, na maioria das vezes presentes no líquido.

A bauxita para usos não metalúrgicos tem restrições específicas com respeito aos teores de: alumina, sílica, ferro e titânio. Essas bauxitas são usadas com maior frequência na produção de: abrasivos, refratários, produtos químicos e cimento. Quando a bauxita é calcinada, os constituintes mais voláteis são liberados, restando uma mistura de coríndon e mulita, cujo teor de Al_2O_3 permanece entre 80 e 90%.

Bauxita para abrasivos

A bauxita grau abrasivo é usada na produção de alumina fundida aplicada na fabricação de equipamentos de moagem, de polimento e de meio moedor. As bauxitas de diferentes teores são usadas na produção de alumina marrom de baixa qualidade, enquanto que a obtenção de alumina fundida de alta qualidade é feita com base em outra alumina. O critério aplicado na avaliação da bauxita para produzir alumina marrom baseia-se nas características químicas e físicas. As combinações importantes são: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , álcalis e água. O conteúdo de alumina deve ser o mais elevado possível para maximizar a produtividade e reduzir as impurezas. A propósito, a bauxita fundida em forno elétrico a arco produz alumina ou coríndon artificial que tem um teor de Al_2O_3 de 94-97%, dureza 9, densidade de 3,94 a 3,98 e ponto de fusão de 2.050°C. Esse material é usado nos abrasivos, nos pós ópticos, nos antiderrapantes e nos refratários. Além disso, a bauxita deve conter: elevado teor de alumina, SiO_2 abaixo de 7%, relação ferro/sílica menor que 3; teor de óxido de titânio entre 2-4% e baixo teor de álcalis.

Bauxita para refratários

A obtenção de alumina refratária inicia-se com a calcinação de uma bauxita também refratária, em temperaturas que variam entre 925 e 1.040°C. Neste processo, duas toneladas de bauxita beneficiada produzem uma de bauxita calcinada, além de promover:

- a remoção de toda água livre ou combinada;
- reações do estado sólido convertendo minerais silicatados (argilas) em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);
- transformações de fases dos minerais de alumínio, onde parte da alumina é absorvida com a sílica e outra forma alumina-alfa (coríndon).

A bauxita para uso refratário deve encerrar elevado teor de alumina. Para tanto, são exigidos baixos teores de: ferro, dióxido de titânio (<4%) e de álcalis. Tais exigências estão longe de acontecer com as bauxitas comuns e a obtenção de bauxita refratária com qualidade elevada está restrita, em grande parte, à China, à Guiana e ao Brasil. Além do que, na produção de refratários de alta-alumina para as indústrias de ferro e aço, cimento e de vidro, a bauxita calcinada pode ser misturada com quartzo para formar mulita sintética, com zircônio, formando abrasivos, ou com calcário para produzir cimento de aluminato de cálcio (CAC) usado como um ligante refratário.

Bauxita para produtos químicos

Os produtos mais importantes obtidos com base na bauxita grau químico são: sulfatos, cloretos e fluoretos de alumínio, aluminato de sódio e acetato de alumínio. A seleção da bauxita para a produção direta do sulfato de alumínio depende da solubilidade relativa em solução sulfúrica das fases presentes. Entre os três minerais de alumínio da bauxita: a gibbsita é o mais solúvel, a boehmita tem solubilidade média e o diásporo é o menos solúvel. Em segundo lugar, a razão alumina/ferro deve ser considerada, todavia, para a bauxita grau químico exige-se uma relação de 100/1. Entretanto, a especificação normal exige uma relação de 23/1. Esta relação proporciona uma solução amarela pálida, preferida por muitos consumidores. Tais exigências baseiam-se em preferências históricas e não em considerações científicas. Todavia não deixa de ser mais uma razão dos consumidores escolherem bauxitas com elevado teor de gibbsita.

O sulfato de alumínio é a fonte do íon Al^{3+} , que atua como agente coagulante no tratamento de água. Outros usos incluem: perspirante, clarificador para gorduras e óleos, desodorizador, descolorizador nos processos de petróleo, material resistente ao fogo e tingimento de couro. O sulfato de alumínio grau puro, livre de ferro, é empregado como agente de cobertura na indústria de papel, que é obtido pela digestão de trihidrato de alumínio, resultado do processo Bayer, com ácido sulfúrico. A alumina trihidratada (ATH), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, é usada como produto básico na manufatura de certas aluminas incluindo alumina ativada, como também: acetato de alumínio, borato, carbetto, cloridrato, cloreto, fluoreto, nitreto, oleato, dentre outros.

Bauxita para cimento

Dois tipos de cimento são produzidos de acordo com o teor de ferro. Assim, o cimento de baixo ferro que é conhecido como cimento de aluminato de cálcio e é usado como cimento refratário para unir os refratários de alta alumina.

As vantagens são: maior densidade, porosidade mais baixa e menor contração do corpo do moldado. Essa condição reduz a penetração através do metal fundido e com elevada resistência dos produtos fundidos e curados. Algumas bauxitas de baixo teor, com alto ferro e sílica, são também usadas como aditivo, na produção do cimento Portland.

Cimento de alta alumina contém de 55 a 56% de Al_2O_3 e menos de 4% de SiO_2 . A produção desse tipo de cimento baseia-se na fusão de calcário e bauxita (que substitui a argila ou xisto) no cimento Portland e moagem do clínquer. O cimento resultante é composto de aluminatos de cálcio mais aluminossilicatos, a fim de que ele resista à corrosão quando exposto à água do mar. Cimento de alta alumina é também usado onde a resistência estrutural deve ser desenvolvida dentro de 24 h e em refratários. Cimentos com diferentes teores de alumina exigem diferentes teores de bauxita – baixo teor de ferro, isto é, Fe_2O_3 abaixo de 2,5%. Em ambos os casos a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deve ser 10/1 ou a bauxita usada conter menos que 6% de sílica.

Bauxita usada na recuperação secundária de gás natural e petróleo

A bauxita calcinada, grau abrasivo, exibe elevada resistência à pressão e pode ser usada pelas indústrias de gás natural e petróleo para manter abertas (*prop open*) as fraturas rochosas nos horizontes produtores, habilitando o hidrocarboneto a fluir mais livremente. O produto, nas versões *sinterlite* e *sinterball*, atua como agente de sustentação, que é misturado a um líquido viscoso e injetado nos poços auxiliares dos campos de gás natural e de petróleo. Tal procedimento, tem por finalidade manter aberta as fraturas da rocha, formação produtora, facilitando a permeabilidade do hidrocarboneto nas mesmas. O fluido, bauxita sinterizada mais um líquido viscoso, penetra nas fraturas da rocha com pressão da ordem de 1.020 atm (15.000 psi), mantendo-as abertas para passagem do gás ou óleo e, quando se reduz a pressão, a fratura permanece aberta, proporcionando o fluxo do hidrocarboneto. Os produtos utilizados para essa finalidade foram inventados nos anos de 1970, nos Estados Unidos, pela *Exxon Petroleum*, onde recebeu o nome de *proppant*, uma forma contraída da expressão inglesa, *prop open*. No Quadro 1 encontram-se as classes de alguns desses produtos com os respectivos materiais que lhes deram origem.

Quadro 2: Classe dos agentes de sustentação utilizados nos campos de produção de gás natural e petróleo.

(%)	Descrição
85	De alta resistência, manufaturados com base em bauxitas grau abrasivo - produtor Mineração Curimbaba, incluem-se os produtos <i>sinterliter</i> e <i>sinterball</i> .
70	Produzido com base em: bauxita, caulim ou areia de quartzo.
50	Produzido com base em caulim.
40	Produzido com base em caulim e areia de quartzo.
30	Produzido com base em caulim e areia de quartzo.

A areia de quartzo também é utilizada como propante no caso de formação rochosa com permeabilidade elevada e poços mais rasos, visto que, este produto apresenta resistência à degradação menor que os produtos obtidos com base em bauxitas grau abrasivo.

Quando o tamanho do grão aumenta, os produtos tornam-se muito vulneráveis a falhas. Entretanto, aqueles mais finos podem restringir a sua melhor performance. A bauxita oferece maiores resistências, tanto à pressão quanto à fragmentação, que os demais produtos, tais como: cerâmicas, granadas, areia de quartzo e caulim. A bauxita se deforma, ligeiramente, quando a fratura começa a fechar, no entanto, não se fragmenta em grãos mais finos. Assim, é possível obter produtos com base em bauxitas sinterizadas, capazes de resistir a pressão de 1.020 atm (15.000 psi) (Crossley, 2002).

O processo de obtenção desses produtos consiste na pulverização da bauxita sinterizada, seguida da formação de minúsculas pelotas. Na etapa seguinte, o produto é secado e submetido a um aquecimento. O nível de resistência do produto de bauxita depende da pureza do minério e sua resistência aumenta com teor de Al_2O_3 . Na Tabela 3 encontram-se as distribuições granulométricas dos materiais (bauxita sinterizada e areia de quartzo) utilizados na perfuração de poços de petróleo.

O mercado mundial desse produto está estimado em 200.000 t/ano, incluindo aqueles de areia de quartzo, com baixa resistência. A maioria das unidades produtoras trabalha em plena capacidade e planeja expansões para atender a crescente demanda do produto (Crossley, 2002).

As empresas de perfuração para produção de gás natural e petróleo terão mais facilidade de pesquisa e exploração nas plataformas, com o uso desses produtos de bauxita de alta resistência. Desse modo, constata-se uma demanda de sondagens em grandes profundidades, exigindo maiores volumes desses produtos com resistência elevada. Como os hidrocarbonetos tornaram-se cada vez mais difíceis de se encontrar, as companhias petrolíferas são obrigadas a explorar reservatórios de baixa permeabilidade e em rochas intensamente fraturadas. Essas são situações menos favoráveis para a exploração comercial. Tais fatos garantem a demanda potencial para os produtos de bauxita sinterizada com elevada resistência à fragmentação. Neste contexto, a Mineração Curimbaba tornou-se um fornecedor desse produto de bauxita e, hoje, dispõe de uma capacidade instalada capaz de atender toda a demanda dos mercados nacional e norte-americano (Crossley, 2001).

Tabela 3: Distribuições granulométricas da bauxita sinterizada e areia de quartzo empregadas, pela PETROBRÁS, na perfuração de poços de petróleo.

Bauxita sinterizada			Areia de quartzo		
Abertura (μm)	Percentagens em peso		Abertura (μm)	Percentagens em peso	
	Retida	Passante		Retida	Passante
+833	3,95	96,05	+1.397	11,99	88,01
+589	80,36	15,69	+833	82,91	5,10
-589	15,69	-	+589	4,75	0,35
-	-	-	-589	0,35	-

Alumina utilizada na fabricação de prótese humana

As cerâmicas de alumina com elevada densidade e pureza ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$) são usadas na fabricação de próteses humanas, especificamente, de quadris e dentárias. Tais aplicações se devem à sua excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, elevada resistência ao desgaste e alta resistência mecânica. Além disso, o produto favorece à formação de uma fina camada de tecido fibroso que envolve a peça cerâmica, permitindo uma ótima fixação do implante. Esses e outros motivos favoreceram a intensa utilização de cerâmicas a base de alumina, em próteses humanas, nos últimos 20 anos.

Alguns implantes dentários são monocristais, entretanto as peças cerâmicas de alumina são granulados finos policristalinos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, prensados e sinterizados numa faixa de temperatura entre 1.600 e 1.700°C. Na sinterização é

adicionada pequena quantidade de óxido de magnésio ($\text{MgO} < 0,5\%$) para auxiliar o processo e limitar o crescimento dos grãos durante a sinterização.

A resistência à fadiga, a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos policristalinos à base de Al_2O_3 são propriedades mecânicas que dependem do tamanho do grão e da percentagem de aditivos usados na sinterização. As cerâmicas de alumina com tamanho médio do grão menor que $4 \mu\text{m}$ e pureza acima de 99,7% exibem boa resistência à flexão e excelente resistência à compressão.

5. ESPECIFICAÇÕES

Na Tabela 4 encontram-se algumas propriedades físicas e mecânicas das biocerâmicas de alumina estabelecidas pela Organização Internacional de Padrões, ISO. Por outro lado, o uso de bauxita para fins não metalúrgicos exige maiores teores de Al_2O_3 e menores para: SiO_2 ; Fe_2O_3 e TiO_2 comparados aos teores dos mesmos óxidos para a bauxita metalúrgica, conforme ilustrado na Tabela 5, enquanto a Tabela 6 ilustra as especificações da bauxita calcinada, da mullita sintética fundida e da alumina trihidratada. Constam na Tabela 7 as especificações da bauxita segundo a sua aplicação, bem como as especificações da bauxita comercial calcinada, da mullita sintética fundida e do trihidrato de alumínio.

Tabela 4: Propriedades físicas e mecânicas das biocerâmicas de alumina estabelecidas pela Organização Internacional de Padrões, ISO.

Propriedades	Cerâmica com elevada pureza de alumina	ISO – 6474
Alumina - % em peso	> 99,8	> 99,5
Densidade (g/cm^3)	> 3,93	> 3,90
Tamanho médio do grão (μm)	3 - 6	< 7
Dureza Vicker (número de dureza) VHN	2.300	> 2.000
Resistência à compressão (MPa)	4.500	-
Resistência ao dobramento (MPa, após o teste em solução de Ringer)	550	400
Módulo de Young (Gpa)	380	-
Tenacidade à fratura (K_{1C}) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	5 – 6	-
Tamanho da trinca (μm)	10 - 52	-

Tabela 5 : Alguns produtos de bauxita produzidos pela Mineração Curimbaba.

Bauxitas Sinterizadas / Calcinadas					
Tipo Especial					
Aplicação	Fraturamento e Jateamento	Fraturamento	Jateamento	Pisos e Pavimentos	
Produto	SinterBall™	SinterLite™	SinterBlast	Super Sinter	
Análise Química (%)					
Al ₂ O ₃	76,5	71,7	76,0	78,6	
Fe ₂ O ₃	15,5	13,0	15,4	13,3	
SiO ₂	5,3	12,8	5,9	5,95	
TiO ₂	1,8	1,8	1,6	1,49	
CaO+MgO	0,3	0,1	0,5	0,19	
K ₂ O+ Na ₂ O	0,4	0,4	0,4	0,37	
Solubilidade (HCl+HF) (%)	< 6	< 6	-	-	
Arredondamento	0,9	0,9	-	-	
Esfericidade	0,9	0,9	-	-	
Densidade aparente (g/cm ³)	2,24	1,98	2,0	2,15	
Massa específica (g/cm ³)	3,62	3,25	3,60	3,76	
Res. Compres.(% finos, psi)	2,5%, 12.500	4,2%, 8.000	21%, 7.500	21%, 7.500	
Dureza (Mohs)	9	9	9	9	
Cor	Negro	Negro	Negro	Negro	
Fases Cristalinas					
Alumina	Predominante	Predominante	Predominante	Predominante	
Hematita	Secundária	Secundária	Secundária	Secundária	
Sílica livre	Não	Não	Não	Não	
Ferro metálico livre	Não	Não	Não	Não	
Formato do grão	Esférico	Esférico	Angular	Angular	
Granulometria típica	14/20, 16/20, 16/30, 20/40 30/50	16/20, 20/40	8/16, 10/20, 20/40, 40/70 70/120, 120/180	6/14, 10/20, 20/40	
Tipo Abrasivo					
Aplicação	Eletrofundição	Fluxo de Soda	Polimento de Superfícies		
Produto	Regular	Especial	BC-5	BC-8	BC-11
Análise Química (%)					
Al ₂ O ₃	77,6	81,5	75,6	75,8	73,8
Fe ₂ O ₃	14,0	8,75	13,4	14,7	15,5
SiO ₂	5,60	7,68	6,97	7,35	8,29
TiO ₂	1,80	1,38	1,86	1,96	2,04
K ₂ O+ Na ₂ O	0,5	0,16	-	-	-
Perda por calcinação	0,1	0,10	1,00	0,49	0,05
Umidade	0,02	0,02	0,80	0,16	0,15
Porosidade aparente (%)	20,7	31,0	-	-	-
Absorção aparente (%)	7,2	12,2	-	-	-
Densidade aparente (g/cm ³)	3,0	2,53	-	-	-
Massa específica (g/cm ³)	3,64	3,67	-	-	-
Densidade solta(g/cm ³)	-	-	0,7	1,1	1,4
Densidade batida (g/cm ³)	-	-	0,9	1,3	1,7
Absorção em óleo (%)	-	-	37,0	21,0	18,0
Cor	-	-	Vermelha	Rosa	Cinza Claro
Fases Cristalinas					
Alumina-α	Predominante	Predominante	Predominante	Predominante	Predominante
Hematita	Secundária	Secundária	Secundária	Secundária	Secundária
Mulita	-	-	Traços	Secundária	Secundária
Gibbsita	-	-	Secundária	-	-
K-Alumina	-	-	Secundária	-	-
Granulometria típica	A Granel	80MF, 100MF	325	325	325

Tabela 6: Bauxitas calcinada e sinterizada, ambas grau químico, produtos da Mineração Curimbaba, Poços de Calda-MG.

Aplicação	Purificação e Filtragem	Aplicação	Sulfato de Alumínio
Produto	Ativada	Produto	Seca e Moída
Análises Químicas (%)			
Al ₂ O ₃	71,5	Al ₂ O ₃	54,0 Mín
Fe ₂ O ₃	12,8	Fe ₂ O ₃	12,0 Máx
SiO ₂	10,5	SiO ₂	6,0
TiO ₂	1,88	TiO ₂	1,40
Perda por calcinação (%)	2,74	K ₂ O+ Na ₂ O	0,34
Umidade (%)	3,0 Máx	Resíduo insolúvel (H ₂ SO ₄)	7,5 Máx
Granul. Típica (malhas)	20/60	Perda por calcinação	27,5
Distribuição Granulométrica (% Máx)		Umidade	5,0 Máx
+20#	5,0	Fases Cristalinas	
-20+60#	95,0	Gibbsita	Predominante
-60#	2,0	Hematita	Secundária
Perda por abrasão (%)	24,0 Máx	Granulometria	
Volumes dos poros (%)	30,0	(+100#)	10,0 Máx
Higroscopicidade (%)	8,7	(+200#)	10,0 Máx
Densidade solta (g/cm ³)	0,98		
Adsorção de azo-benzeno	14,0 Mín		

Tabela 7: Especificações da bauxita por aplicação, bem como da bauxita comercial calcinada, da mulita sintética fundida e do trihidrato de alumínio.

Especificações da bauxita segundo a sua aplicação (Shaffer, 1985)								
Compostos	Bauxita não metalúrgica – Base calcinada				Metalúrgica			
	Abrasivos	Refratários	Química	Cimento				
Al ₂ O ₃	80-88	84,5 mín.	55 mín.	45-55 mín	50-55			
SiO ₂	4-8	7,5 máx.	5-18 máx	6 máx	0-15			
Fe ₂ O ₃	2,5	2,5 máx.	2,0 máx.	< 2,5	5-30 máx			
TiO ₂	2,5	4,0 máx.	0-6	3 máx	0-6			
Abrasivos	Adição de Fe para ajuste da relação Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ para formação da escória ferro/silício.							
Refratários	Alta alumina, baixos teores de sílica, óxido de ferro e de álcalis.							
Química	Exige minério com predominância de gibbsita e baixo ferro.							
Cimento	Exige preferencialmente o diásporo.							
Especificações da bauxita comercial calcinada, da mulita sintética fundida e do trihidrato de alumínio (Harben, 1996)								
	Composição Química (%) da Bauxita Comercial Calcinada							
	Abrasivos		Refratários			Brasil		
	Austrália	Nova Guiné	Guiana	China				
RASC	-	-	-	-	85	80	75	-
Al ₂ O ₃ mín	80	88	86,5	86	-	-	-	85
Típico	82-84	90	88,3	89	87	84,5	78,6	85-87
SiO ₂ máx	7,0	3,0	7,5	7,0	-	-	-	10,5
Típico	4,7-5,5	1,2	6,5	6,0	6,0	6,5	14,5	8,5-10,0
Fe ₂ O ₃ máx	7,5	8,0	2,5	2,0	1,5	1,5	1,2	2,3
Típico	-	-	1,75	1,2	1,6-2,2	6,0	1,2	-
TiO ₂ máx	-	-	-	3,30	-	-	-	2,4
Típico	3,5-3,8	5,0	3,2	3,30	3,75	4,0	3,5	1,9-2,3
PPI máx	1,0	4,0	0,5	0,50	-	-	-	0,5
Típico	0,5	2,0	0,25	0,05	0,20	0,20	0,2	0,0-0,5
RASC – Refratário A – Super-calcinado PPI – Perda de peso por ignição								
	Composição Química (%) da Mullita Sintética Fundida							
	Alemanha Hüls	Reino Unido Kieth Ceramics	Brasil Elfusa	USA Washington Mills	Hungria Huungalu	Japão Showa Denko		
Al ₂ O ₃	75,25	76,3	72,3	77,7	76,0	76,8		
SiO ₂	24,5	23,3	28,5	21,8	23,0	22,8		
TiO ₂	0,01	0,02	0,0	0,05	0,05	-		
Fe ₂ O ₃	0,05	0,10	0,13	0,12	0,08	0,05		
CaO	0,04	-	0,15	-	0,15	-		
MgO	0,03	-	0,05	-	0,10	-		
Na ₂ O	0,20	0,30	0,38	0,35	0,25	0,19		
K ₂ O	0,01	0,02	0,04	-	-	-		
	Especificações da Alumina Trihidratada (ATH = Al ₂ O ₃ .3H ₂ O)							
	Hydral	Hydral	Hydral	Lubral	C-31	C-31	C-37	
Al ₂ O ₃	705	710	710B	710	-	-	-	
SiO ₂	Fino	Fino	Fino	Fino	Grosso	Grosso	Grosso	
Fe ₂ O ₃	64,1	64,1	64,7	64,0	65,0	65,0	64,2	
Na ₂ O (Total)	0,04	0,04	0,07	0,04	0,01	0,01	0,07	
Na ₂ O (Solúvel)	0,04	0,01	0,02	0,01	0,004	0,004	0,004	
Umidade 110°C	0,60	0,45	0,45	0,45	0,15	0,2	0,5	
A granel (g/m ³)	0,22	0,10	0,10	0,10	-	-	-	
Empacotado.(g/m ³)	0,3-1,0	0,3-1,0	0,3-1,0	0,3-1,0	0,04	0,04	0,2	
Area esp. (m ² /g)	0,08-0,14	0,13-0,22	0,13-0,22	0,13-0,2	1,0-11	1,1-1,3	0,8-1,0	
Cor	0,09-0,020	0,26-0,45	0,26-0,45	0,23-0,4	1,2-1,4	1,4-1,6	1,01,1	
Alvura GE	12-15	6-8	6-8	6-8	0,15	0,1	0,2	
Al ₂ O ₃	Branco	Branco	BP	BP	Branco	Branco	-	
BP – Branco pálido								

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

As pesquisas desenvolvidas com a finalidade de estudar alternativas para extração de alumina com base em matérias-primas que não a bauxita, aconteceram com maior intensidade por ocasião da Segunda Guerra Mundial. Dentre os substitutos da bauxita investigados merecem destaques para: argila caulínica, alunita ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). As razões pelas quais a bauxita ainda é preferida como matéria-prima para obtenção de alumina e, por conseguinte, alumínio metálico, fundamentam-se, entre outros, nos fatos:

- a abundante ocorrência de jazidas de bauxita que podem ser lavradas com baixo custo;
- processo Bayer permite a conversão de bauxita para alumina ainda com custo economicamente viável e obtenção de um produto final com pureza elevada.
- a localização dos depósitos de bauxitas nos países em desenvolvimento com produção de energia elétrica a baixo custo.

Essas e outras razões, tornam muito mais distante o desenvolvimento de uma alternativa comercial para obtenção de alumina com base em matéria-prima que não a bauxita.

De forma paradoxal, os substitutos do alumínio são mais comuns em vários setores da aplicação do metal. Assim, o alumínio pode ser substituído pelo cobre em muitas aplicações, principalmente no setor elétrico. O magnésio e o titânio são substitutos para o alumínio em diversos usos estruturais e de transporte, porém, com custos mais elevados. O aço também é um substituto em aplicações nas quais a economia em peso não é relevante. O aço, o ferro e a madeira competem com o alumínio na indústria da construção civil. Na indústria de embalagens, o aço, o plástico, o vidro e o papel são concorrentes, apesar do alumínio aumentar sua participação nesse setor.

AGRADECIMENTOS

Ao Eng. Carlos Henrique Babsky Neves da MBR pela valiosas informações sobre o beneficiamento de minério de bauxita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, F. V. e SILVA, J. B. (1983). As usinas de produção de alumínio da ALCAN no Brasil – processo Bayer para produção de alumina e os processos eletrolíticos para a produção de alumínio. In: As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos, ABM, São Paulo.
- CROSSLEY P. (2001). Bauxite. *Industrial Minerals*, p.27-41.
- CROSSLEY, P. (2002). Abrasive bauxite giving propants the nod. *Industrial Minerals*, p.36-40.
- GRJOTHEIM, K. e WELCH, B. J. (1980). Aluminium smelter technology – A pure and applied approach. Aluminium-Verlag GMBH.
- HABASHI, F. (1993). A Textbook of Hydrometallurgy. Published by: Métallurgie Extractive Québec, Enr. 800, rue Alain, #504. Sainte Foy, Quebec. Canada G1X 4E7.
- HABASHI, F. (1980). Principles of Extractive Metallurgy, vol.2, Hydrometallurgy. Gordon and Breach Science publishers, New York.
- HARBEN, P. N. (1996). Bauxite. In: *Industrial Minerals – A Global Geology*, p.43-50.
- HIGH – TECH. (1998). Ceramics. ETHZ LATSIS SYMPOSIUM.
- HU, Y.; X. LIU, X. e ZHENGHE, X.. (2003). Role of cristal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Minerals Engineering*, vol. 16, p.219-227.
- LUZ, A. B. (1998). Estudo de Oxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins. EPUSP, Dissertação de Doutorado em Engenharia Mineral.
- MÁRTIRES, R. A. C. (2001). Alumínio. *Balanço Mineral Brasileiro*, DNPM.
- MÁRTIRES, R. A. C. (2004). Alumínio. *Sumário Mineral*, DNPM.
- McCORMICK, P. G.; PÍCARO, T. e SMITH, P. A. I. (2000). Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime. *Minerals Engineering*, vol. 15, p.211-214.

- MONTE, M. B. M. e ADAMIAN, R. (1994). Aspectos tecnológicos e econômicos da indústria do alumínio. Série Estudos e Documentos, n.22., CETEM.
- PAGIN, S.; CERA, D. e ÉRRICO, J. C. D. (1983). Alumínio do minério ao lingote. In: As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos, ABM, São Paulo.
- HUGLEN, R.; LILLEBUEN, B. e MELLERUD, T. (1996). Principles of electrochemistry and current efficiency. In: Understanding the Hall-Héroult process for production of aluminium, K. Grjotheim and H. Kvande, Editors, Aluminium-Verlag, Düsseldorf.
- RÖHRLICH, M.; MISTRY, M.; RUHRBERG, M. e MARTENS, P. N. (2001). Bauxite mining in Brazil, different viewpoints concerning environmental and sustainable development. VI SMMT/XVIII ENTMM – Rio de Janeiro/Brazil, p.507-513.
- SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B. e CHELISHCHEV, Y. (1950). General Metallurgy, Peace Publishers, Moscow, 545p.
- SHAFFER, J. W. (1985). Bauxite. In: Mineral Processing Handbook, N. L. Weiss (Editor-in-Chief), Society of Mining Engineers, New York, p.19/2-19/20.
- YOON, R.H. e SHI, J.(1989).Processing of kaolin clay. In: Samasunddaram, P. (Ed.). Advances in Mineral Processing, SME, p.366-379.
- YOON, R.H. *et al.* (1992). Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroxamates collectors. Minerals Engineering, vol.5, p.457-467.

14. Berilo

Marcelo Soares Bezerra¹

Júlio de Rezende Nesi²

1. INTRODUÇÃO

O nome berilo é de origem antiga, sendo derivado da palavra grega *beryllos*, que era aplicada para designar as gemas verdes, muito apreciadas e valorizadas pela humanidade. Esta denominação se aplica ainda hoje a um mineral composto quimicamente por um silicato de alumínio e berílio, utilizado tanto como gemas, que recebem nomes específicos de acordo com as suas colorações, como em outros usos industriais.

O metal berílio foi descoberto em 1798, pelo químico francês Nicholas Louis Vauquelin que precipitou um novo hidróxido de berílio obtido pela dissolução do berilo em hidróxido de potássio. Em 1828, na Alemanha, o metal berílio foi obtido em laboratório, pela primeira vez, pelo químico alemão Friedrich Wöhler, pela redução de cloreto de berílio com potássio metálico em cadinho de platina. Na França, A. A. Bussy também isolou o metal berílio neste mesmo ano, utilizando o mesmo método. Wöhler e Bussy denominaram-no de berílio e glucínio, respectivamente (Neves, 1987).

Na França, em 1898, P. Lebeau publicou informações sobre a produção de cristais de berílio por eletrólise e preparação da liga de berílio-cobre por redução direta de óxido de berílio. Na Alemanha, em 1916, Orterheld publicou um trabalho constante de diagramas, demonstrando o equilíbrio do berílio com cobre, alumínio, prata e ferro (Hecht, 1997). E o primeiro processo comercial, através da eletrólise de uma mistura fundida de BeF_2 e BaF_2 , foi inventado por A. Stock e H. Goldschmidt, em 1932 (Greenwood e Earnshaw, 1989).

Mais tarde, em 1957, o nome foi unificado para berílio. Mas na França, ele ainda é conhecido pelo nome de glucínio. Esta denominação é devida ao gosto adocicado dos seus sais químicos.

¹ Eng. de Minas/UFPE, Especialista em Eng. Econômica/UNICAMP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil

² Geólogo/UFPE, Especialista em Geologia Econômica/UFOP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil

Trata-se de um metal muito leve, de baixa densidade ($1,848 \text{ g/cm}^3$), bastante rígido, de coloração branco-prateado, com ponto de fusão a 1.287°C e ponto de ebulição a 2.500°C .

O berílio é um dos mais novos metais em suas aplicações. Até 1926, não passava de uma mera curiosidade, quando então novas e excepcionais propriedades mecânicas foram descobertas na liga cobre-berílio com 2,0% de Be. Em 1932, os Estados Unidos iniciaram a produção comercial das primeiras ligas cobre-berílio. Entre 1940 e 1950, diversos países, como Estados Unidos, Rússia e França, desenvolveram processos para a obtenção do berílio metálico e sua transformação para o aproveitamento comercial. Neste período, a principal área interessada no desenvolvimento do berílio foi a nuclear, decorrente das suas excepcionais propriedades nucleares (Neves, 1987).

O berílio, devido às suas notáveis propriedades, seja na forma de ligas, metal ou outro composto (óxidos e sais), detém um vasto campo de aplicações industriais que ampliaram consideravelmente a demanda pelas suas fontes, entre as quais, o mineral berilo.

A corrida pelo mineral berilo, verificada principalmente entre os anos de 1935 e 1945, proporcionou um apreciável aumento nos trabalhos de prospecção, pesquisa geológica e exploração mineral em depósitos minerais, principalmente de pegmatitos, em diversos países, atingindo o seu ápice durante toda a Segunda Guerra Mundial.

No Brasil, essa exploração mineral abrangeu os estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Alagoas, Bahia e o nordeste de Minas Gerais, mobilizando tanto o DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral) como também a Comissão Americana de Compras. Isso motivou a vinda de técnicos norte-americanos do USGS (United States Geological Survey) que, com os técnicos do DNPM, estudaram dezenas de depósitos de pegmatitos dessa região. Duas cidades, uma no Estado da Paraíba, Campina Grande e outra no Estado de Minas Gerais, Governador Valadares, se tornaram os principais pólos comerciais dos produtos minerais dos pegmatitos, principalmente berilo, tantalita-columbita, cassiterita, minerais de lítio e gemas.

Entretanto, foi a partir de 1955 que o berílio passou a se tornar um metal estratégico, face às suas aplicações específicas na área espacial. Desta maneira, o berílio vem se afirmando como um metal fundamental para os países desenvolvidos e o domínio da tecnologia do berílio e suas ligas como uma meta muito importante para os países em desenvolvimento (Neves, 1987).

O berílio forma ligas especiais com cobre, alumínio, ferro, níquel, cobalto e outros metais, proporcionando às mesmas uma incomparável combinação de tenacidade, dureza extraordinária, resistência à corrosão, condutividade térmica e elétrica e elasticidade. O emprego mundial do berílio nos diferentes campos de aplicações, por aproximação, é feito sob a forma de ligas especiais (75%), de óxido de berílio (15%) e de berílio metálico (10%).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O berilo e a bertrandita são os principais minerais de berílio e os mais importantes comercialmente, constituindo-se como as principais fontes deste metal. Outros minerais de berílio, que no futuro podem tornar-se economicamente importantes, são fenaquita, eudidimita, berilita, crisoberilo e helvita (Harben e Bates, 1990).

O berilo é um silicato de alumínio e berílio de composição química $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Seu conteúdo teórico é equivalente a 12,0/13,5% de óxido de berílio (BeO) ou 5,0% do metal berílio. As impurezas e as substituições por álcalis, principalmente sódio, potássio, lítio, e às vezes rubídio e céσιο, ou mesmo hélio e H_2O , reduzem este teor para valores próximos de 11,0% de óxido de berílio (Harben e Bates, 1990).

Klockmann e Ramdohr (1961) distinguem dois tipos de berilos: comum ou industrial e nobre ou de qualidade gema.

O berilo industrial ocorre nas cores branca, verde pálida ou verde amarelada e é geralmente opaco. Os cristais possuem um aspecto prismático hexagonal (curto ou longo) e mais raramente tabulares. São bem desenvolvidos, geralmente euédricos, exibem estrias verticais, de clivagem basal imperfeita, alta dureza (7,5 a 8,0 na escala Mohs) e massa específica 2,63 – 2,80 g/cm^3 , variável com a proporção de álcalis.

Em função da proporção de álcalis, o berilo forma tipos diversos. Quando a quantidade de álcalis for inferior a 0,5%, apresentam-se em cristais prismáticos longos e bem formados; já quando o berilo é portador de álcalis em proporção superior a 0,5%, geralmente apresenta-se em cristais prismáticos curtos e/ou tabulares, pouco desenvolvidos a irregulares. Opticamente, o berilo é uniaxial negativo (Dias, 1973).

Os cristais de berilo industrial podem atingir tamanhos gigantescos. Em Keystone, na Dakota do Sul, EUA, foi encontrado um cristal com 9,0 m de comprimento por 1,50 m de seção transversal, pesando 61 toneladas. Na mina Tanquinho, em Picuí, no Estado da Paraíba, nordeste do Brasil, foi encontrado um agregado de cristais de berilo comum que no conjunto pesou cerca de 200 toneladas.

O berilo de qualidade gema apresenta-se límpido, transparente e translúcido, de brilho intenso, vítreo, bem cristalizado, com belas colorações, formando as variedades preciosas (gemas) bastante apreciadas e procuradas. Se a cor abrange todo o espectro do azul, refletindo as tonalidades encontradas no mar ao longo do imenso litoral brasileiro, é denominado de água marinha; se for verde vivo e intenso, chama-se esmeralda (daí o uso da expressão verde esmeralda); se a cor é rosa a rosa viva é amorganita ou vorobyevita; se for amarelo-dourado ou amarelo esverdeado é heliodoro e a variedade vermelho-groselha é bixbita. Uma outra variedade, a incolor, chama-se goshenita, mas é raramente utilizada como gema.

A bertrandita, um silicato básico de berílio, cuja composição química é $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, apresenta um conteúdo teórico variando entre 0,70 e 1,0% de BeO. Ela ocorre nas cores branca, amarela ou incolor, geralmente apresenta-se em pequenos cristais tabulares, ortorrômbicos, de granulação muito fina, com cerca de 0,025 mm de diâmetro, de clivagem basal perfeita, dureza 6 e massa específica $2,60 \text{ g/cm}^3$.

2.2. Geologia

Os depósitos minerais econômicos de berílio correspondem aos seguintes jazimentos: de pegmatitos graníticos, portadores de berilo industrial (ele ocorre em quantidades comerciais somente neste tipo de rocha) e de qualidade gema; de intrusões de pegmatitos berilíferos em rochas máficas/ultramáficas (inserindo-se neste caso, os depósitos de berilos verdes e de esmeraldas) e de tufos vulcânicos alterados por hidrotermalismo, portadores de bertrandita, atualmente restritos aos Estados Unidos.

O primeiro tipo de depósito que são os pegmatitos graníticos, classificam-se segundo o seu zoneamento interno. No nosso caso, em função deste zoneamento, eles são descritos pela literatura considerando duas classificações consideradas clássicas. A primeira, de Johnston Jr. (1945), mais simplificada, classifica os pegmatitos como homogêneos e heterogêneos, e a segunda, de Cameron (1949), de maior abrangência, os classifica em pegmatitos não diferenciados e pegmatitos

diferenciados não zonados e zonados, ou seja, em ambos os casos, são considerados dois grandes grupos de pegmatitos.

Os pegmatitos graníticos formam pequenos depósitos filonianos, apresentam formas e tamanhos dos mais diversos que, no conjunto, constituem as províncias pegmatíticas, estendendo-se por faixas da ordem de dezenas a centenas de quilômetros. Ocorre na forma de diques, em formas e tamanhos dos mais diversos, que parecem ligar-se às manifestações pós-tectônicas tardias da orogenia brasiliana e encaixam-se em litologias diversas do embasamento cristalino pré-cambriano, do proterozóico ao arqueano, como em xistos, quartzitos, gnaisses, migmatitos, granulitos e em granitóides.

Os pegmatitos heterogêneos ou diferenciados não zonados e zonados, são mais numerosos, são por vezes de grandes dimensões, com mineralogia acessória bem representativa. Compreendem corpos com alto grau de diferenciação textural desenvolvendo zoneamento interno. Considerando Johnston Jr., ele os subdividiu em zonas I, II, III e IV. Estes pegmatitos apresentam cristais de dimensões centimétricas a métricas, nas porções mais internas e com volumosos corpos de substituições e são principalmente portadores do berilo industrial e em menor proporção do berilo de qualidade gema.

As maiores concentrações do berilo industrial ocorrem na zona feldspática (zona III) sobre as bordas do núcleo de quartzo (zona IV), seja na forma isolada ou formando bolsões de até grandes toneladas. As gemas ocorrem como olhos dispersos no berilo industrial. Também podem ocorrer cristais de pequenos tamanhos, de berilo industrial disseminados na zona II.

Estes pegmatitos não são explorados apenas para obtenção de berilo, pelo fato deles hospedarem importantes concentrações econômicas de outros minerais de grande utilização industrial, tanto da classe dos minerais metálicos (tantalita-columbita, minerais de lítio e cassiterita), como dos minerais industriais (feldspato, caulim, mica e quartzo) e de outros minerais-gemas, como, por exemplo, as elbaítas, lazulita, euclásio e quartzo róseo.

Como o berilo participa, aproximadamente, em cerca de 0,35% de todo o corpo do pegmatito, isto significa dizer que a cada 100 toneladas de rocha tratada obtém-se 350 kg de concentrado de berilo industrial. Então, ele é quase sempre considerado como co-produto ou subproduto da atividade extrativa, viabilizada economicamente pela produção de outros minerais presentes, em maiores quantidades no corpo pegmatítico.

Os pegmatitos homogêneos ou não diferenciados, não apresentam zoneamentos, mas apenas poucas variações texturais internas. Também, não apresentam corpos de substituições tardios, ocorrem em números mais reduzidos e são de menores dimensões. São principalmente produtores de água marinha.

Cassedanne (1991) distinguiu principalmente na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, os seguintes tipos de pegmatitos com água marinha:

- um tipo pouco evoluído com quartzo, biotita e grandes cristais de microclina, onde a estrutura gráfica é bastante desenvolvida; estão associados o quartzo em tripirâmides, quartzo morion, granada, magnetita, apatita, tópatio incolor e outros minerais;
- um segundo tipo com um pouco de albita e moscovita, podendo ocorrer amazonita e/ou topázio incolor; apresenta zoneamento mais desenvolvido;
- um terceiro tipo com albita e muscovita, esta última envolvendo a biotita; não há mais quartzo em tripirâmides, mas um pouco de fosfatos de ferro e manganês ou quartzo róseo.

Parece haver um controle litológico dos pegmatitos homogêneos ou não diferenciados produtores de água marinha, pois em geral, eles estão intimamente relacionados com gnaisse, enquanto que os produtores de mica ou tantalita-columbita estão encaixados preferencialmente em xistos. Isto ocorre na Província Pegmatítica Borborema-Seridó, na região de Lajes Pintadas – São Tomé, no campo pegmatítico da região de Tenente Ananias, no Estado do Rio Grande do Norte, e na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, principalmente na região de Itambé, no Estado da Bahia.

Os pegmatitos produtores de berilo industrial ou de qualidade gema ocorrem no Brasil em três principais províncias: Província Pegmatítica Oriental do Brasil, de grande extensão, a maior delas, a mais rica em gemas, dividida em vários distritos e campos produtores, com milhares de depósitos que se estendem na porção oriental dos Estados da Bahia e de Minas Gerais, no Espírito Santo e no Rio de Janeiro, e outras duas menores, denominadas, Província Pegmatítica de Solonópole, localizada na porção centro-oeste do Estado do Ceará e Província Pegmatítica Borborema – Seridó, situada na região Seridó dos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba. Citam-se também outras pequenas províncias, como as de Goiás/Mato Grosso, Paraná/São Paulo e a da região de Tenente Ananias, situada no extremo oeste do Estado do Rio Grande do Norte, nordeste do Brasil, grande produtora de água marinha.

O segundo tipo de depósito de berilo corresponde às intrusões de pegmatitos berilíferos em rochas máficas/ultramáficas que desenvolvem em seu contato um leito filitoso composto de uma mica intermediária entre biotita e flogopita, no qual estão dispersas as esmeraldas. Estas gemas podem também estar disseminadas em lentes estratiformes de talco-xistos, que resultam do metamorfismo de rochas ultrabásicas ricas em cromo e são cortadas por pegmatitos, ou foram mineralizadas a partir de rochas berilíferas subjacentes (Cassedanne, 1991).

Os principais depósitos conhecidos e produtores de esmeralda no Brasil distribuem-se nos Estados da Bahia, Goiás e Minas Gerais.

No Estado da Bahia, a produção situa-se na região da Serra da Jacobina, distribuindo-se em duas principais áreas, compreendendo os garimpos de Carnaíba, em Pindobaçu, e Socotó, município de Campo Formoso. Também ocorre esmeralda em outros municípios, como em Pilão Arcado, Mirangaba, Saúde, Antonio Gonçalves e Jacobina.

Em Goiás, em Santa Terezinha de Goiás, destacam-se os locais referidos como Trecho Velho, Trecho Novo, Sieba do Trecho Novo e Trecho do Netinho, e em Minas Gerais, como jazida de Itabira ou mina Belmont, em Itabira, sendo esta última jazida considerada como uma das mais ricas do país, e o garimpo Capoeirana, no município de Nova Era.

Outras ocorrências e indícios de esmeralda são assinaladas em outras áreas desses Estados, como em Santana dos Ferros, em Minas Gerais; Itaberaí, Mara Rosa, Porangatu e Pirenópolis, em Goiás. Na região oeste do Rio Grande do Norte, município de Paraná, são conhecidas ocorrências de esmeralda, ainda a prospectar, e no Ceará, existem as ocorrências de Tauá e Coqui.

Em menor proporção, o berilo também ocorre em outros depósitos, como em greisens, veios de quartzo, *placers* aluviais, elúvios e colúvios.

Os depósitos eluvionares de água marinha, por vezes, associam-se ou não a uma “stone-line”, eluviões recobrando os pegmatitos, como nas regiões de Catugi, Mucaia e Medina, em Minas Gerais, e em Jaquetó, na Bahia.

Os depósitos em *placers* aluviais respondem por parte da produção de água marinha no Brasil. Eles se estendem sobre uma vasta área, do sul da Bahia ao sul do Espírito Santo e no sudeste de Minas Gerais. As principais zonas de produção aluvionar ocorrem no vale do rio Marambaia e na região de Catugi. Jazidas de menor porte existem no vale do rio Mucuri (próximo de Medina), Pedra Azul e a

noroeste de Teófilo Otoni e perto de Ataleia, na lavra do Avião, todas situadas em Minas Gerais; no vale do rio Pontes, perto de Domingos Martins, no Espírito Santo, e em Jaquetó e Juerana na Bahia (Cassedanne, 1991).

O terceiro tipo de depósito de berilo corresponde ao da bertrandita. Ela é proveniente do depósito epitermal do Distrito Spor Mountain, em Utah, nos Estados Unidos, ocorrendo numa seqüência de rochas vulcânicas, do plioceno, cuja hospedeira é um tufo alterado. Ela foi formada pela alteração hidrotermal dos tufos vulcânicos, associando-se à fluorita, opala, calcedônia e montmorilonita, apresenta-se submicroscópica, com diâmetro de 0,025 mm. O depósito é tabular e concordante com as encaixantes, com uma extensão de 4,0 km e espessura média de 15,0 m (Harben e Bates, 1990).

Outra área favorável de mineralização de berílio, situa-se nos Estados Unidos, inclui o Distrito de Gold Hill, em Utah, que é um depósito de veio de quartzo com bertrandita, calcita e adularia cortando um monzonito. Nos Territórios do Noroeste do Canadá, a sudeste de Yellowknife, uma outra fonte do berílio são os depósitos de metais raros do Lago Thor. Eles estão contidos no interior do Complexo Lago Blatchford, um grande corpo ígneo, com gabro, sienito e granito de afinidades alcalinas (Harben e Bates, 1990).

2.3. Reservas Minerais de Berilo

O Brasil detém uma das maiores potencialidades geológicas para depósitos de berilo industrial e gemas, que são os jazimentos de pegmatitos. As atuais reservas oficiais conhecidas destes pegmatitos situam-se em duas, das três maiores províncias pegmatíticas brasileiras, produtoras de berilo industrial. São elas, as Províncias Oriental do Brasil, que englobam os Estados de Minas Gerais (detentor das maiores reservas), Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia e de Solonópole, que abrange o Estado do Ceará. As reservas medida mais indicada, devidamente aprovadas pelo DNPM, totalizam cerca de 500 t de berílio metálico.

Estas reservas são constituídas por berilo de excelente a boa qualidade, com teores variáveis entre 10,0 e 12,0 % BeO, chegando em alguns casos, como em Minas Gerais, a atingir cerca de 14,0 % BeO.

Com relação às demais províncias, como a Borborema – Seridó, dos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, e de outros campos pegmatíticos menores, como das regiões de Arapiraca/Limoeiro de Anadia, no Estado de Alagoas e de Caruaru-Altinho, no Estado de Pernambuco, no Nordeste do Brasil,

não há referência sobre reservas oficiais conhecidas e aprovadas pelo DNPM de berilo industrial.

Não obstante ao potencial de milhares de depósitos de pegmatitos inseridos nestas províncias, as reservas oficiais de berilo industrial atualmente conhecidas no país referem-se apenas às áreas detentoras de portarias de lavras. Elas não representam, entretanto, o verdadeiro potencial do berilo industrial brasileiro, estando subestimadas em virtude do pequeno volume de trabalhos realizados de prospecção e pesquisa mineral nos pegmatitos explorados por garimpagem no país.

Outros países são também detentores de reservas de berilo industrial em depósitos de pegmatitos, como na China, Índia, França, Rússia, Cazaquistão, Argentina, África do Sul, Uganda, Ruanda, Austrália, dentre outros.

Com relação às reservas de esmeralda e berilo verde das intrusões de pegmatitos berilíferos em rochas máficas/ultramáficas, na região de Carnaíba, na Bahia, foram estimadas reservas de cerca de 2.040 toneladas de esmeralda/berilo, com um teor médio de 0,107 kg de esmeralda por m³. Em Santa Terezinha de Goiás, foram estimadas reservas geológicas de 300.000 toneladas de talco-xistos esmeraldíferos, com uma concentração média de 600 a 700 gramas de gema por tonelada de rocha. Em Itabira, foram quantificadas reservas medidas de 1.160.000 m³ de biotita-flogopita xistos com esmeralda, com um teor médio de 2,05 gramas de esmeralda por m³ de xisto.

No contexto mundial, em depósitos não relacionados a pegmatitos, os Estados Unidos detém as maiores reservas conhecidas de berílio contido. São depósitos epitermais caracterizados pela presença da bertrandita, situados no Distrito de Spor Mountain, de Utah, cujas reservas medida mais indicada somam cerca de 18.000 toneladas de metal contido, com teor médio de 0,69% BeO (Harben e Bates, 1990).

As reservas mundiais de berilo não estão suficientemente delineadas para demonstrar a sua distribuição pelos diversos países. Estima-se que os recursos mundiais de berílio metálico contido nos minerais berilo e bertrandita são da ordem de 80.000 toneladas.

2.4. Produção e Consumo de Berilo

A grande arrancada da produção de berilo no Brasil ocorreu no período da segunda grande guerra mundial, quando os Estados Unidos estimularam a procura

de minérios de tungstênio, berílio e tântalo no Nordeste do Brasil. A produção de concentrado de berilo industrial registrada a partir dos anos de 1942, 1943 e 1944 proveniente do Nordeste, principalmente dos Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará, atingiu picos máximos de produção, da ordem de 1.700, 2.000 e 1.500 toneladas, respectivamente (Relatório da Diretoria, DNPM/DFPM, 1944).

Após o término da segunda guerra, a produção do concentrado de berilo industrial decaiu. Posteriormente, a partir do início da década de 1950, ocorreu uma substituição lenta e gradual do mercado dos minerais metálicos para os minerais industriais dos pegmatitos, especialmente feldspato e caulim, para suprir as indústrias cerâmicas instaladas nas regiões nordeste e sudeste do Brasil. Nesta ocasião, a produção do concentrado de berilo industrial tornou-se uma atividade sazonal, principalmente explorada na época de secas prolongadas ou em função da melhoria de preços no mercado internacional.

Na década de 1980 e início de 1990, a produção nacional de concentrado de berilo industrial voltou a crescer, oscilando entre 800 a 1.000 toneladas/ano. Em 1984, atingiu o pico máximo, quando foram produzidas cerca de 1.200 toneladas, sendo toda esta produção principalmente proveniente dos Estados de Minas Gerais e Rio Grande do Norte, que responderam por aproximadamente 1.000 toneladas, seguindo-se em menor proporção, Paraíba, Bahia, Ceará e Rio de Janeiro. Na ocasião, diversas empresas exploravam e/ou comercializavam o concentrado de berilo industrial, dentre elas, assinalam-se a Mineração Santa Tereza, Minerva Exportadora, Cabot do Brasil, SAB Trading, Brasimet Comércio e Indústria, Mineração Sertaneja, Alonso Bezerra Comércio e Indústria, Companhia Industrial Fluminense, Companhia Estanho Minas Brasil, NGK Metais do Brasil, dentre outras.

Toda esta produção nacional do concentrado de berilo industrial é vinculada ao mercado internacional, sendo exportada principalmente para os Estados Unidos, que é o maior produtor e consumidor mundial de concentrado e de produtos manufaturados de berílio. E este aspecto condiciona a nossa produção a suportar os efeitos das oscilações características deste mercado.

No Brasil, o consumo interno do concentrado é insignificante. Historicamente, foram feitas tentativas internas para agregar mais valor ao concentrado de berilo produzido no país, dentro de uma política nacional para os minérios considerados estratégicos, para apoiar o desenvolvimento tecnológico nacional.

Em 1952, foi feita a primeira tentativa de produção de BeO pela empresa Proberil, que se instalou em Resende, no Estado do Rio de Janeiro, mas que não deu certo. Em 1984, a Companhia Vale do Rio Doce e a Arqueana de Minérios e Metais desenvolveram esforços para implantar, com tecnologia japonesa, um projeto de metalurgia de berílio metálico, partindo de um concentrado via flotação, que também não deu certo. Neste mesmo ano, mediante um contrato celebrado com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), o Instituto de Projetos (INPRO) da Fundação Percival Farquhar, em Governador Valadares, em Minas Gerais, desenvolveu em escala-piloto a produção de carbonato de berílio (Neves, 1987), consumindo cerca de 100 toneladas de concentrado de berilo por ano, mas paralisaram as suas atividades a partir de 1988, sendo posteriormente desativado e com poucas chances de ser retomada.

A partir de meados da década de 1990, a produção nacional do concentrado de berilo industrial iniciou um período de declínio, decrescendo continuamente até 2000, atingindo uma produção insignificante nos anos seguintes. Atualmente, o mercado do berilo brasileiro está bastante incerto e retraído. A pequena produção registrada nos últimos anos está sendo estocada.

O declínio da produção nacional do concentrado de berilo foi motivado por fatores relacionados com o mercado internacional. Dois deles foram marcantes: o aumento da produção e consumo interno da bertrandita nos Estados Unidos e o excesso de oferta do concentrado de berilo industrial no mercado norte-americano, proveniente, a partir da década de 1980, da China e França e, posteriormente, da China e Rússia.

No contexto mundial, os Estados Unidos sempre lideraram como grandes produtores, consumidores e fornecedores de concentrados e de produtos manufaturados de berílio. Em 2002, a sua produção atingiu 100 toneladas de metal contido, correspondente a 62% da produção mundial, seguida pela Rússia com 25% (40 toneladas de metal contido) e China com 9% (15 toneladas de metal contido). Juntos, estes três países respondem por 96% da oferta mundial de berílio. Na Tabela 1, é apresentada a evolução recente da produção mundial de berilo, com tendência de declínio, sendo evidenciada a expressiva participação americana, seguida pela Rússia, e a modesta produção brasileira até o ano de 2000.

Nos Estados Unidos, a demanda estimada no ano de 2000 para bens de uso final foi de 60% para componentes eletrônicos, 20% para componentes elétricos, 10% para aplicações aeroespaciais e 10% em outros usos, conforme detalhado na Figura 1, segundo Cunningham (2003).

No que tange às importações, as estatísticas oficiais brasileiras registram a entrada de pequenas quantidades de produtos manufaturados de berílio com uso presumido na indústria metal mecânica.

Tabela 1: Produção mundial estimada de berilo, por país^(1,2) (t).

País⁽³⁾	1998	1999	2000	2001	2002
Brasil	5 ⁽⁴⁾	11 ⁽⁴⁾	13 ⁽⁴⁾	-	-
Cazaquistão	100	100	100	100	100
Madagascar ⁽⁵⁾	30 ⁽⁴⁾	20	2 ⁽⁴⁾	1 ⁽⁴⁾	1
Moçambique	-	-	-	1 ⁽⁴⁾	1
Portugal	5	4	4	5	5
Rússia	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Estados Unidos. (boca da mina ⁽⁶⁾)	6.080	5.070	4.510	2.480	1.970
Zâmbia	7	7	7	7	7
Total	7.230	6.210	5.640	3.610	3.100

Fonte :USGS

(1) Total mundial, dados dos EE.UU e dados estimados estão arredondados para 3 dígitos.

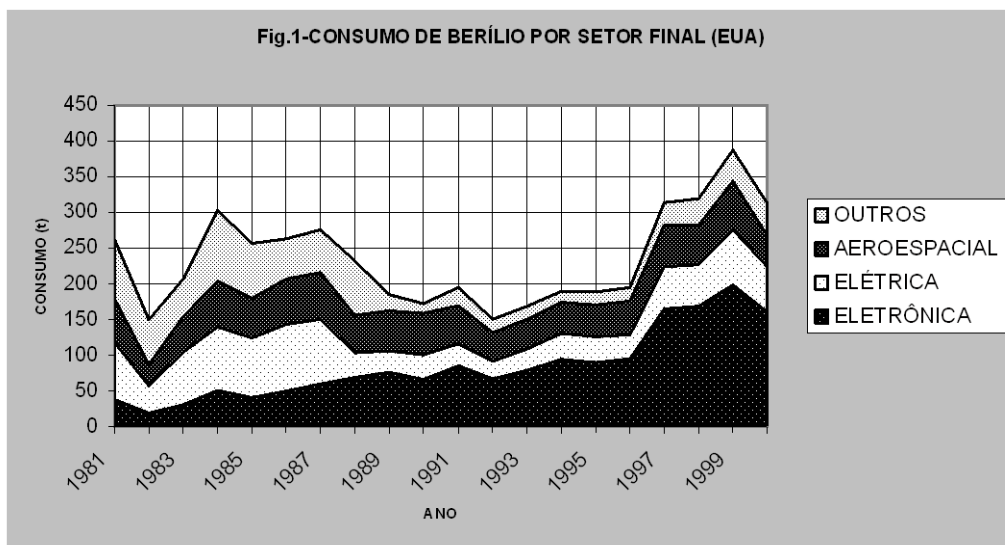
(2) Tabela inclui dados disponíveis até Junho, 2003.

(3) Em adição aos países listados, a China produziu berilo, e a Bolívia pode também ter produzido, mas as informações disponíveis não são adequadas para formular uma estimativa confiável da produção.

(4) Figura reportada.

(5) Inclui produtos ornamental e industrial.

(6) Inclui minério de bertrandita, calculado como equivalente ao berilo contendo 11% de óxido de berílio.



Com referência à produção de berilo verde e esmeralda, os garimpos de Carnaíba e Socotó, na Bahia, de Santa Terezinha de Goiás, em Goiás, e de Itabira e Capoeirana, em Minas Gerais, respondem pela maior produção de esmeralda bruta lapidável do Brasil.

Como subprodutos destas minas, principalmente na Bahia, ocorrem a molibdenita e, em segundo plano, scheelita e alexandrita, que é uma outra gema capaz de competir em valor com a esmeralda.

A produção oficial de esmeralda bruta, dos anos de 2000, 2001 e 2002, foi de 247, 216 e 252 kg, respectivamente, sendo totalmente proveniente do Estado de Minas Gerais, segundo o Sumário Mineral/DNPM, do ano de 2003. Estas estatísticas, entretanto, não incluem a produção clandestina de berilo verde e esmeralda que ocorrem em outras regiões do Brasil.

3. LAVRA E BENEFICIAMENTO

O berilo é produzido em regra geral como co-produto ou subproduto da lavra de minerais de pegmatitos, principalmente do tipo heterogêneos, que são corpos de rochas filonianas, que ocorrem de formas lenticulares a ovóides, com dimensões que variam entre 10 e 600 metros de comprimento, 10 a 80 metros de espessura e profundidades comprovadas de dezenas de metros.

Os constituintes destes pegmatitos se dividem em dois grandes grupos: os minerais estruturais (quartzo, feldspato, caulim e mica) que constituem as grandes massas destes corpos, ocupando zonas com predominância de um ou mais minerais específicos; e os minerais acessórios (tantalita, columbita, berilo, cassiterita, minerais de lítio e gemas) que se apresentam em porções relativamente pequenas nestas zonas, conforme a especialização metalogenética do depósito.

A mineralização do berilo, nos pegmatitos heterogêneos, está concentrada em “buchos” na zona de grandes cristais de feldspato, no contato com o núcleo de quartzo, ocorrendo também de forma disseminada na zona de pequenos cristais de feldspato. Nos trabalhos de garimpagem que visam à produção específica do berilo ou de suas gemas, é comum a abertura das frentes de lavra diretamente nestas zonas, procedimento que muitas vezes torna inviável o desmonte, na medida em que se aprofundam os trabalhos.

O aproveitamento integral do pegmatito heterogêneo, que se configura como de melhores resultados econômicos, é calcado num plano de lavra esboçado em função de parâmetros tais como a topografia, as dimensões e zoneamento do corpo, a competência das rochas encaixantes, etc.

Em regra geral, são aplicados métodos de lavra a céu aberto, fatiando o corpo mineral em níveis horizontais, verticalmente equidistantes de acordo com a sua profundidade, aproveitando-se o desnível topográfico para acessar o pegmatito mediante cortes transversais na encaixante. A exploração é desenvolvida ao longo da zona mineralizada, avançando o desmonte em bancadas longitudinais ao corpo.

No caso de lavra subterrânea, desenvolve-se túnel ou poço na encaixante para acessar o pegmatito, abrindo-se galerias de direção ao longo do comprimento do corpo, de onde se bifurcam levantes, aproveitando a gravidade para operar o desmonte.

Nos corpos constituídos por rochas duras, o desmonte é executado com perfuração pneumática e uso de explosivos. Nas rochas brandas pode ser feita com ferramentas manuais ou com trator de esteira, escavadeiras ou pás mecânicas, que operam simultaneamente no carregamento do minério.

O berilo é selecionado nas frentes de lavra por meio de cata manual e transportado para fora da frente de lavra.

No caso da lavra de gemas, como a esmeralda, onde a mineralização do pegmatito permeia o xisto encaixante, também se aplicam métodos a céu aberto

ou subterrâneo. No primeiro caso, como da jazida de Itabira, em Minas Gerais, utilizam-se máquinas escavadeiras para o trabalho de extração do material diretamente sobre o xisto esmeraldífero, devido ao seu alto grau de decomposição. Este material é depois transportado para a usina de beneficiamento por meio de carregadeira pneumática. A partir daí, é iniciado o trabalho de recuperação da esmeralda, com a lavagem prévia do conjunto, para depois ser granulométricamente separado e finalmente catado manualmente (Souza, 1991). Já em Santa Terezinha de Goiás, em Goiás, e em Carnaíba e Socotó, na Bahia, a lavra é subterrânea. São desenvolvidos poços verticais profundos, de onde partem galerias ou grunas, que são estreitas e irregulares, horizontais ou inclinadas, seguindo a rocha mineralizada. O desmonte é feito com a utilização de explosivos. O transporte do material até a superfície é feito com caçambas de borracha, alçadas por sarilhos manuais ou guinchos elétricos e, em alguns serviços, já utilizam elevadores de mina. O xisto mineralizado é conduzido aos lavadores, onde é feita manualmente a catação das gemas. O rejeito desta operação é geralmente revolvido em busca de esmeraldas que escaparam na seleção inicial (Costa e Sá, 1991).

Lavrado o minério, a concentração do berilo, quando necessária, se faz por fragmentação dos blocos brutos, para liberação dos grãos de menores dimensões, fazendo-se a separação do berilo por métodos manuais.

A utilização de processos de moagem, para a separação mecânica por métodos gravimétricos, é dificultada por causa da densidade do berilo estar próxima da densidade do feldspato, do quartzo e de outros minerais contidos nos pegmatitos. Em outros países são relatados casos de plantas de moagem com circuito de flotação para separar o berilo dos outros silicatos encontrados nos pegmatitos, procedimento que é dificultado por apresentarem estes minerais, superfícies com características semelhantes, pois são formados a partir do tetraedro da sílica. No entanto, a existência de diferenças estruturais (o berilo tem estrutura anelar; enquanto o quartzo e o feldspato, em *framework*; o espodumênio, em cadeia; e a mica, lamelar) e de substituições isomórficas do átomo de silício por outros cátions possibilitam a flotação seletiva do berilo, mediante o estabelecimento de condições físico-químicas adequadas.

4. USOS E FUNÇÕES

Peças decorativas

Quando o berilo é obtido sob a forma de cristais bem desenvolvidos (mais de 10 cm de comprimento e mais de 2 cm de diâmetro) e com cores atrativas, ele é comercializado *in natura* como peça para colecionadores, museus e decoração.

Gemas

A fração do berilo bruto que se apresenta limpa de impurezas, com cores, transparências, brilho, peso e propriedades físicas que possam ser trabalhadas como gemas, é destinada para uso na joalheria em objetos pessoais de adorno. A classificação das gemas no mercado internacional utiliza, como parâmetros, o seu peso, a cor em graus variáveis com o matiz, o tom e a saturação, a pureza da gema e os aspectos técnicos da lapidação.

O grupo do berilo engloba uma variedade de minerais que se apresentam em cristais hexagonais e com a mesma composição química, que se prestam a esta utilização, assim denominadas:

Água-Marinha - coloração variando desde o azul claro até azul escuro ou esverdeado, sendo a cor mais apreciada, comercialmente, as azuis intensas, cuja tonalidade pode ser produzida artificialmente por aquecimento térmico a 400°C.

Esmeralda - coloração verde, é uma das pedras mais procuradas, sendo por isto também produzida sinteticamente pelos métodos da fase fundida (cristalização a partir de uma fusão anidra a temperaturas entre 640 e 900°C a pressões ambientais) e hidrotermalismo (cristalização a partir de soluções aquosas acima de 100°C e alta pressão).

Morganita - também conhecida como berilo rosa por sua cor rósea clara e tons violetas, devido à presença de manganês ou céσιο na sua estrutura cristalina. Por meio de tratamento térmico, a temperaturas acima de 400°C, pode-se obter sinteticamente colorações mais escuras.

Heliodoro - variedade de cor amarelo dourada, amarelo esverdeada ou amarelo amarronzada, sendo o ferro o principal constituinte responsável por esta coloração.

Goshenita - variedade incolor de berilo, de ocorrência muito rara, e quando submetida à radiação de raios gama, apresenta cores amarelas, alaranjadas ou azuladas.

Bixbita - cor vermelho salmão ou vermelho groselha, variedade muito rara e ainda não encontrada no Brasil.

O processo da transformação da pedra bruta em jóia envolve as seguintes etapas:

- Lapidação - que consiste no corte da superfície mineral em diversas facetas, em talhes que realcem a cor e o brilho da gema.
- Design - desenho detalhado da peça elaborando estilos artísticos no metal que irá acomodar a pedra, de maneira a sobressaltar as suas características.
- Fundição - escolha, derretimento e mistura dos metais para escultura da peça.
- Moldagem - consiste no trabalho artístico com o metal para modelagem da peça.
- Cravamento da Pedra - tem por objetivo fechar as garras do metal moldado, para fixar a pedra na peça.
- Polimento da Jóia - dar uniformidade e maior brilho ao metal.

Usos industriais

O berilo que não apresenta características para uso como peça de coleção ou gema é comercializado sob a forma de concentrados com teores em torno de 10 a 14% BeO para processamento industrial. Como inexitem, no Brasil, usinas de transformação do berilo, este concentrado é exportado para outros países onde é processado para um estágio intermediário de hidróxido de berílio e posterior transformação industrial para óxido de berílio, berílio metálico ou ligas metálicas.

Até a década de 1980, o berílio sob uma destas formas (liga, metal ou óxido) encontrava seu principal uso em componentes elétricos e em aplicações nucleares. A demanda evoluiu nos últimos anos para ênfase na tecnologia e miniaturização em telecomunicações, eletrônica automotiva, computadores e em produtos do meio óptico.

O primeiro passo no processamento do minério é a obtenção do hidróxido de berílio por meio de uma das seguintes vias:

- i. O processo do fluoreto, onde o concentrado de berílio é moído, misturado com fluoreto férrico de sódio, briquetado, sinterizado e lixiviado com água;

desta solução é precipitado o hidróxido de berílio com adição de soda caustica a temperatura de ebulição.

- ii. No processo do sulfato é requerida a fusão do berilo a 1600°C, em forno elétrico, seguida do resfriamento do material fundido, em água, obtendo uma massa vidrada; esta é submetida a um processo que envolve moagem, digestão em ácido sulfúrico e lixiviação com água, formando uma solução de sulfato de berílio; por meio de filtração é removida a sílica e à solução resultante é adicionada amônia para precipitação do alumínio sob a forma de alume. Em seqüência, a solução recebe a adição de soda cáustica, sendo então aquecida para precipitar o hidróxido de berílio sob a forma granular.

O **óxido de berílio (berilia)** é obtido pelo ataque do hidróxido de berílio com ácido sulfúrico produzindo uma solução de sulfato de berílio tetrahidrato, a qual é concentrada por evaporação e então resfriada resultando na formação de cristais de sulfato de berílio que, após calcinação a 1.430°C, gera a formação do óxido de berílio. Este material cerâmico único combina uma resistividade elétrica e uma constante dielétrica extremamente altas com uma grande condutividade térmica. Por estas propriedades, ele encontra um grande campo de aplicação em sistemas de ignição automotivo, materiais cerâmicos para computadores, isolantes elétricos, transistores de potência, substrato de circuitos eletrônicos e lasers. Sendo também o óxido de berílio um material transparente a microondas, como resultado, pode ser usado em sistemas de comunicação e fornos de microondas.

O **berílio metálico** é extraído do hidróxido de berílio a partir de um processo de purificação por meio de dissolução em bifluoreto de amônia, seguido de adição de reagentes e processos de filtração para remoção das impurezas, evaporação e recuperação do berílio fluoreto de amônia, por cristalização. Este composto é tecnicamente decomposto por aquecimento, gerando o fluoreto de berílio e volatilizando a amônia. Removido o sal, o fluoreto de berílio é reagido com magnésio metálico em fornos elétricos de indução, a 1300°C, para produzir berílio metálico e fluoreto de magnésio. Resfriando esta mistura, é produzido um bolo sólido que contém berílio, fluoreto de magnésio e fluoreto de berílio não reagido. Esta mistura é britada e lixiviada com água, resultando o berílio metálico e o fluoreto de magnésio, sendo este descartado e os seixos de berílio fundidos a vácuo para remover qualquer escória ainda neles aderida, moldando-se então o metal sob a forma de lingotes.

Pelas suas propriedades de transparência aos Raios-X, o berílio metálico é aplicado em janelas de Raios-X; por refletir nêutrons e dissipar calor é requerido na fabricação de latas para conserva, de moderador de nêutrons, de varetas de

controle e de refletores de reatores nucleares, e em sistemas espaciais providos de energia nuclear; exibindo alta rigidez, baixo peso e estabilidade dimensional numa ampla faixa de temperatura, é usado em veículos espaciais, componentes de áudio e de computadores de alta velocidade, sistemas de guia inercial, freios de aeronaves militares, espelhos e componentes de sistema óptico espacial.

A liga metálica mais usada na indústria é produzida pela fundição do hidróxido de berílio com o cobre eletrolítico e o carbono, em fornos de arco elétrico operando a 1.800/2.000°C. Esta liga mestra, contendo cerca de 4% de berílio, é refinada com adição de cobre para fabricar diversas ligas de Cu-Be, fundidas sob as formas de pranchas e tarugos contendo de 0,5 a 2% de berílio.

Por apresentarem alta condutividade elétrica e térmica, resistência à fadiga e à corrosão, considerável resistência à tração e tenacidade, estas ligas são manufaturadas como molas, conectores e chaves elétricas em aplicações nas indústrias automobilística, aeroespacial, de computadores e equipamentos domésticos; de tubos de grandes diâmetros para a perfuração de petróleo; de mancais e embuchamentos de equipamentos pesados; de fios para placas de circuitos impressos; de barras e placas para partes de solda elétrica; e de componentes de maquinaria, moldes para vidros, metais e plásticos.

Outras ligas são produzidas pela fusão do berílio com outros metais, como alumínio, magnésio, níquel, bronze, destacando-se o desenvolvimento da liga de Be-Al, contendo 65% de berílio que vem obtendo grande aplicação na fabricação de partes de helicópteros, aviões de caça a jato e sistemas bélicos.

5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os minerais do grupo do berilo, usados como peças decorativas e gemas, sofrem a concorrência de outras espécies minerais que apresentam também características estéticas atrativas para decoração e adorno pessoal.

A massificação do uso de jóias e bijuterias tem encorajado o uso de materiais alternativos de mais baixo custo como vidros, madeira, plásticos e sintéticos que, no entanto, não guardam a nobreza e a qualidade da pedra natural.

Importantes depósitos epitermais de bertrandita contida em tufos vulcânicos, de ocorrência restrita aos Estados Unidos, concorrem com o berilo como fonte alternativa de berílio. A bertrandita é um silicato básico de berílio, tem um conteúdo teórico variando de 0,70% a 1,0% BeO, bastante inferior ao teor de

BeO no berilo; porém, a disseminação mais regular da bertrandita em grandes massas de minério permite condições econômicas competitivas para o seu aproveitamento.

O berílio metálico pode ser substituído pelo aço e pelo titânio em aplicações estruturais, pela grafita em reatores nucleares e por materiais compósitos em aplicações estruturais.

A liga de berílio tem como substituto, em alguns usos industriais, a liga de fósforo bronze, mas estas substituições podem resultar em perda de desempenho nos materiais fabricados.

O óxido de berílio disputa a concorrência com o nitreto de alumínio em algumas aplicações na indústria cerâmica.

6. RISCOS AMBIENTAIS

O manuseio do berílio ou dos materiais processados contendo berílio, no estado sólido, não acarreta riscos à saúde. Entretanto, a poeira e a fumaça geradas durante o processamento industrial do berilo requerem cuidados especiais para reduzir os riscos potenciais da berilose, uma doença crônica do pulmão.

No Brasil não existem plantas industriais de berílio ou de seus compostos, e nos três países produtores, Estados Unidos, Rússia e Cazaquistão, são editadas normas rígidas para instalação e manutenção de equipamentos de controle da poluição atmosférica e estabelecimento de programas de saúde e segurança para o pessoal envolvido na produção, medidas que contribuem para aumentar o custo final dos produtos de berílio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALTAR, C.A.M.; MACHADO, Del-VEECCHIO, A.O., CARAGEORGOS, T. e BARROS, M.L. de S.C. (1985). Beneficiamento de pegmatitos do Nordeste. Recife: UFPE, s.d. 58p.

BEZERRA, M. S. (1994). Aspectos econômicos da micro mineração de pegmatitos. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, Balneário Camboriú. Boletim de resumos expandidos. Balneário Camboriú: SBG, 3v. v.2, p.131- 132.

- CAMERON, E. N. *et al.* Internal structure of granitic pegmatites. Econ. Geol. Monogr., 2, 115p. 1949.
- CASSEDANNE, J. P.(1991). Tipologia das jazidas brasileiras de gemas. *In*: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T. de; COELHO, C. E. S. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília: DNPM/CPRM, v.4. il. p.17-36.
- COMIG - COMPANHIA MINERADORA DE MINAS GERAIS; CPRM-SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (2001). Projeto Leste. Província Pegmatítica Oriental. Mapeamento geológico e cadastramento de recursos minerais. MICROSERVICE. Belo Horizonte. Disponível em CD ROM.
- COSTA, S. A. de G. e SÁ, W. L. de (1991). Garimpos de esmeralda de Santa Terezinha de Goiás, Goiás. *In* : SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.M. de; COELHO, C.E.S. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília : DNPM/CPRM, v. 4. il. p. 245-258.
- CUNNINGHAM, L. D. (2003). Beryllium. Mineral Commodity Summaries, annual, p.34-35, Jan. Disponível em: <http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/beryllium/100303.pdf>
- CUNNINGHAM, L. D. (2002). Beryllium. *In*: Minerals yearbook - 2002. Metals and minerals. U.S. Geological Survey, v.1 Disponível em -<http://www.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/beryllium/bermyb02pdf>
- CUNNINGHAM, L. D. (2003). Beryllium recycling in the United States. in 2000.United States: Geological Survey, 12p. il. (U. S. Geological Survey. Open File Report 03-282) - <http://pubs.usgs.gov/of/2003/0f03-282>
- DIAS, J. (1973). Perfil analítico do berílio. Rio de Janeiro, DNPM, 20p. il. (Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim 5).
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954). Geochemistry. Oxford: Claredon Press, 730p.
- GOVETT, G. J. S. (1983). Rock geochemistry in mineral exploration. Amsterdam: Elsevier, 461 p.
- GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A. (1989). Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon Press England.
- HARBEN, P. W. (1995). Beryllium minerals. *In*: The Industrial Minerals Handbook. London: Industrial Minerals Division, 253p. (Metal Bulletin PLC) p.26-28.

- HARBEN, P. W. e BATES, R. L. (1990). Industrial Minerals. Geology and World Deposits. London: Industrial Minerals Division, 312p. (Metal Bulletin PLC)
- HECHT, C. (1997). Geologia do Berílio. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T. de; COELHO, C. E. S. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: DNPM/CPRM, v.4b il. p.331-336.
- JOHNSTON JR., W. D. (1945). Os pegmatitos berilo – tantalíferos da Paraíba e Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. Rio de Janeiro: DNPM/DFPM, 81p. il. (Boletim, 72).
- KLOCKMANN, F. e RAMDOHR, P. (1961). Tratado de Mineralogia. Barcelona: Editorial Gustavo Gili, S. A., 736p.
- KRAMER, D. A. B. (1998). In: U.S Geological Survey Minerals Yearbook 1996. Metals and minerals. U.S: Geological Survey, v.1 p. 107-112.
- LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M. e Del VECCHIO, A. O. (2001). Relatório Técnico de Viagem aos Estados Unidos no Âmbito do Projeto CTPETRO, RV-10/01-CETEM.
- MCNEILL, D. B. (1999). Mining Annual Review, p.B102-B103.
- NEVES, H. T. (1987). Berílio – Brasil exportador de minério ou produtor de óxido e liga metálica. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MINERAIS E METAIS ESTRATÉGICOS, 1, Rio de Janeiro. Atas. Rio de Janeiro, 159p. il.
- PETKOF, B. (1980). Beryllium. In: U.S. Bureau of Mines. Mineral facts and problems. Washington: U.S. Govt. Print Off, 1060p. (Bureau of Mines. (Bulletin 671) p.85-96.
- PINTO, A. F. e BRITO, M. A. (1978). Estudo de pré-viabilidade para lavra de pegmatito, Urucum, Galiléia, Minas Gerais. Mineração Metalurgia, vol.42, n.404, p.43-45, nov.
- SOUZA, J. L. (1997). Jazida de esmeralda de Itabira, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.M. de; COELHO, C.E.S. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v. 4. . il. p.223-242.

15. Calcário e Dolomito

João Alves Sampaio¹
Salvador Luiz Matos de Almeida²

1. INTRODUÇÃO

Talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto calcário e dolomito. Essas rochas são usadas na obtenção de blocos para a indústria da construção, material para agregados, cimento, cal e até rochas ornamentais. As rochas carbonatadas e seus produtos são também usados como fluxantes, fundentes, matéria-prima para as indústrias de vidro, refratários, carga, agentes para remover enxofre, fósforo e outros na indústria siderúrgica, abrasivos, corretivos de solos, ingredientes em processos químicos, dentre outros.

A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o pré-cambriano até o holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo.

Nas atividades diárias é comum o uso de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações, tais como:

- desde os materiais de construção civil à produção de alimentos;
- da purificação do ar ao tratamento de esgotos;
- do refino do açúcar à pasta de dentes;
- da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

O carbonato de cálcio está sempre presente, desempenhando um papel invisível na maioria dos setores da indústria moderna. Assim, o calcário, notadamente o calcítico, é de longe a rocha carbonatada mais comum, seguida do

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

² Eng^o Metalurgista/UFRJ, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

dolomito e do mármore, este um produto metamórfico. Todas essas rochas carbonatadas são também as mais comercializadas em todo mundo.

Na classificação mineralógica das rochas calcárias, deve ser considerada a variação nas proporções de calcita, dolomita, bem como dos componentes não carbonatados. Tal procedimento é útil na descrição da rocha, especialmente quando combinado com os parâmetros de textura, entretanto não se adapta muito bem quando são abordadas aplicações industriais desse bem mineral.

Embora calcita e dolomita possam ser igualmente utilizadas em várias aplicações, em certos casos as suas características químicas são essenciais. A composição química da rocha é mais importante que a mineralógica e ainda devem ser especificados os teores de: CaCO_3 (ou CaO), MgCO_3 (ou MgO), afora a quantidade máxima de impurezas que pode ser tolerada.

Pesquisas em andamento sobre o desenvolvimento de novos produtos destacam o carbonato de cálcio moído com partículas na granulometria nanométrica, com a finalidade de conceder performance mais elevada aos compostos nos quais esse produto é aplicado. O maior potencial de aplicação dos nanocarbonatos está inserido na indústria automotiva, onde se espera a maior demanda do produto. Contudo, até o presente, não há produtos nanocarbonatados à disposição do mercado.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

As principais rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcário e dolomito. São rochas sedimentares compostas basicamente por calcita (CaCO_3), enquanto os dolomitos são também rochas sedimentares compostas, basicamente, pelo mineral dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$). De longe, a calcita apresenta maior valor econômico, comparada às demais, dolomita, mármore e greda ou giz.

A similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na identificação, ou melhor, na distinção entre eles. Em decorrência disso, são utilizados recursos adicionais de identificação, além do uso convencional das propriedades físicas desses minerais e/ou rochas. Desse modo, os recursos de análises químicas e de difração de raios X, microscopia eletrônica,

entre outros, são os mais utilizados. O Quadro 1 ilustra as propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

A aragonita (CaCO_3) possui a mesma composição química da calcita, entretanto, difere na estrutura cristalina. Seu aproveitamento econômico acontece apenas para os depósitos de conchas calcárias e oolitas. Trata-se de um mineral metaestável, cuja alteração resulta na calcita, a forma mais estável. Outros minerais carbonatados, notadamente, siderita (FeCO_3), ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e a magnesita (MgCO_3), estão comumente associados ao calcário e ao dolomito, contudo em menor quantidade.

Quadro 1: Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

Calcita (CaCO_3) CaO 56%	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza 3 (escala Mohs). Densidade 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e coloridas quando contém impurezas.
Dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ CaO 30,4% MgO 21,95%	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,87. Comumente ocorre nas cores branca e rósea.
Aragonita (CaCO_3) CaO 56%	É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,93 a 2,95. Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita (FeCO_3)	Cristais romboédricos, nas cores castanha ou preta, são mais comuns. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 3,7 a 3,9.
Ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$)	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Dureza 3,5 a 4,5. Densidade 2,96 a 3,1. As cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita (MgCO_3)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; em outras cores quando ocorrem impurezas.

2.2. Geologia

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comum, estimado em 3-4% da crosta terrestre, todavia, quando constituinte dos calcários tem origem nas rochas ígneas. Por meio das atividades de erosão e corrosão, incluindo a solução de ácidos carbônicos ou outros de origem mineral, as rochas são desintegradas e o cálcio em solução é conduzido para o mar por meio da drenagem das águas. Após atingir o oceano, parte do carbonato de cálcio dissolvido precipita-se, em decorrência da sua baixa solubilidade na água marinha. A evaporação e as variações de temperatura podem reduzir o teor de dióxido de carbono contido na água, causando a precipitação do carbonato de cálcio em consequência das condições de saturação. O carbonato de cálcio depositado, segundo esse procedimento, origina um calcário de alta pureza química. Também, por processo químico de deposição, formam-se calcários como: travertino, turfa calcária, estalactites e estalagmites, muito comum nas cavernas.

De longe, a maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica. O cálcio disponível em solução, seguindo a precipitação química, é utilizado por uma variedade de vidas marinhas tais como: corais, foraminíferos, moluscos e equinodermos, para formar conchas de calcário que se acumulam no fundo mar. Tais estruturas são praticamente de carbonato de cálcio puro e são, frequentemente, encontradas intactas em calcários como greda e marga. Os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos que afetam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e ação de solvente, às quais a deposição foi exposta, são fatores que influenciam as características físicas da rocha.

Acredita-se que os calcários magnesianos ou dolomíticos foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio. Muito embora vários depósitos de dolomita aparentem ter origem na co-precipitação de ambos os carbonatos, a teoria da substituição dos metais ainda é aceita.

Impurezas das rochas calcárias

As impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade, entretanto merecem exame, sob o aspecto econômico, se elas afetam a utilidade da rocha. Essas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorreram

em estágios posteriores à deposição. Desse modo, surgiram as impurezas dos calcários, as quais podem ser fatores limitantes ao aproveitamento econômico dos mesmos, essencialmente, quando utilizados para fins nobres.

Talvez, a impureza mais comum nas rochas carbonatadas em todo o mundo seja a argila. Os argilominerais – principalmente caulinita, ilita, clorita, smectita e outros tipos micáceos – podem estar disseminados por toda a rocha ou, ainda, concentrados em finos leitos no seu interior. Neste contexto, a alumina em combinação com sílica encontra-se nos calcários sob a forma de argilominerais, embora outros aluminosilicatos, em forma de feldspato e mica, possam ser encontrados. Quando ocorrem em quantidade apreciável, as argilas convertem um calcário de alto cálcio em marga (rocha argilosa). Esse tipo de calcário, quando calcinado, produz cal com propriedades hidráulicas. Calcários contendo entre 5 e 10% de material argiloso produzem cal fracamente hidráulica, entretanto, com uma contaminação entre 15 e 30% resultam numa cal altamente hidráulica.

Outras impurezas silicosas, que não argilominerais, comprometem o aproveitamento econômico do calcário. Assim, a sílica que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e serpentinito, produz efeitos nocivos ao calcário. Basta lembrar que os calcários para fins metalúrgicos e químicos devem conter menos que 1% de alumina e 2% de sílica.

Os compostos de ferro no calcário são prejudiciais à sua aplicação para vários fins industriais como: cerâmicos, tintas, papel, plásticos, borracha, além de outros. Na obtenção de cal, essas impurezas, raramente, são prejudiciais, desde que um produto final muito puro não seja exigido. Em geral, os compostos de ferro estão na forma de limonita (hidróxido férrico) e pirita. Hematita, marcasita e outras formas de ferro são encontradas no calcário, porém atípicas.

Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários e não constituem objeções ao uso da rocha, salvo se produtos finais com elevada pureza sejam exigidos. Quando presentes em pequenas proporções, essas impurezas podem ser eliminadas durante a queima do calcário. Isso só é válido para o processamento da rocha ao qual está inserida uma etapa de calcinação, como acontece com a obtenção da cal.

Igualmente, os compostos de enxofre e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são impurezas prejudiciais aos calcários. Nas indústrias metalúrgicas são exigidos calcários puros para uso, em geral, como fluxantes e os teores de enxofre e fósforo não devem ultrapassar os valores de 0,03 e 0,02%, respectivamente.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A maior parte das minas de calcário é lavrada a céu aberto e chamadas, em todo o mundo, de pedreiras, embora em muitas áreas, por razões técnicas, ambientais e/ou escala de produção, utilize-se a lavra subterrânea para a produção de calcário.

As principais etapas da lavra de calcário a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento. A seleção dos equipamentos varia com a particularidade de cada operação, capacidade de produção, tamanho e forma do depósito, distância de transporte, estimativa da vida útil da mina, localização em relação aos centros urbanos e fatores sócio-econômicos. Adicionalmente, outros fatores são também considerados como valores dos produtos, condições ambientais e de segurança associadas aos jazimentos.

É comum, nas grandes minerações, a terceirização das operações de lavra e transporte do calcário. Todavia, em muitos casos, essas etapas da mineração estão no complexo geral das operações da própria empresa, em especial, para as minas próximas aos centros urbanos.

A remoção do capeamento é o elemento chave no custo da lavra a céu aberto. Para cada operação ou situação há uma razão estéril/minério economicamente viável. A escala de produção é responsável pela viabilidade econômica de várias minas, cujos produtos inserem baixo valor agregado.

3.2. Processamento

O tratamento das rochas carbonatadas, em particular as calcárias, depende do uso e especificações do produto final. A lavra seletiva, a catação manual, a britagem em estágio unitário e o peneiramento são os métodos usuais para obtenção de produtos, cuja utilização final não requer rígidos controles de especificações.

A obtenção de produtos, para aplicações consideradas nobres, necessita de um circuito complexo de beneficiamento. Isto acontece quando se busca produtos para as indústrias de: papel, plásticos, tintas, borrachas, entre outras. Nestes casos, exige-se a prática da moagem com mínima contaminação por ferro. Assim,

empregam-se moinhos tipo Raymond e, nos casos mais críticos, utilizam-se moinhos autógeno e/ou de bolas com revestimentos e meio moedor especiais. A contaminação por ferro responde, diretamente, pela queda na alvura dos produtos de rochas carbonatadas, bem como pela diminuição de seu valor agregado.

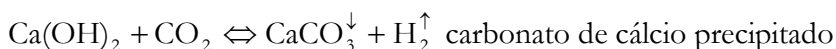
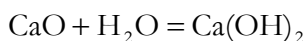
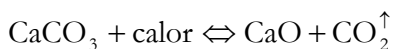
A flotação, a separação magnética, entre outros, são processos usados para concentração de calcário e/ou remoção das impurezas quando necessária. Desse modo, são obtidos produtos de carbonato de cálcio, por meios físicos de purificação e/ou beneficiamento, com elevados índices de pureza para atender à necessidade do mercado a que se destina. Tais procedimentos são usadas nas etapas de concentração e não de purificação, razão pela qual há, em alguns casos, dificuldades no processo de purificação. O emprego de métodos químicos seria a solução, desde que a prática fosse levada a efeito em meio alcalino. Isso não é comum, pois a maioria dos compostos de ferro é solúvel apenas em meio ácido, portanto, de difícil aplicação para o caso do calcário. Neste dilema, imputa-se ao especialista o uso cada vez mais racional da criatividade e imaginação para solucionar as questões caso a caso.

Obtenção de carbonato de cálcio precipitado - PCC

A demanda por produtos cada vez mais puros levou à produção do carbonato sintético conhecido como carbonato de cálcio precipitado – PCC (*precipitated calcium carbonate*). O método de obtenção mais usado consiste na calcinação do calcário, formando cal (CaO) e dióxido de carbono. Nessa etapa da calcinação há uma redução de 44% na massa original do CaCO₃, em decorrência da liberação do CO₂. Quando se utilizam calcários magnesianos, essa perda pode atingir o valor de 48%. Nos dois casos a perda é conhecida como perda ao fogo (PF).

A reação de calcinação é reversível, ou seja, a cal é um produto instável, que ao reagir com água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada [Ca(OH)₂], um produto mais estável, objeto da etapa seguinte.

Finalmente, a cal hidratada ao reagir com dióxido de carbono resulta no carbonato de cálcio (CaCO₃), que se precipita. A seqüência das reações químicas descreve as etapas relacionadas à obtenção do carbonato de cálcio precipitado.



O carbonato de cálcio precipitado é utilizado, em maior escala, como carga na produção de papel. Em geral, as unidades produtoras de carbonato de cálcio precipitado estão localizadas nas próprias fábricas de papel. Assim, torna-se possível eliminar a etapa de secagem do carbonato, além de utilizar o CO₂ disponível na própria fábrica, insumo necessário à produção do PCC. As vantagens do PCC em relação ao calcário natural (versão GCC) estão ligadas ao índice de alvura bastante elevado e à ausência de impurezas como quartzo, ferro, entre outras (Carvalho e Almeida, 1997).

Processamento de carbonato de cálcio natural

O carbonato de cálcio natural com granulometria ultrafina (<10 µm) ou, simplesmente, carbonato de cálcio moído, conhecido por GCC (*ground calcium carbonate*) dispõe de uma variedade de aplicações nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras.

Nessa direção, foram implementados avanços tecnológicos com o propósito de otimizar os processos, dentre eles, os mais relevantes podem ser:

- caracterização das rochas carbonatadas;
- moagem e classificação desses carbonatos de cálcio.

As maiores transformações manifestaram-se, particularmente, nos projetos relacionados aos circuitos, equipamentos de moagem e classificação ultrafina para o carbonato de cálcio natural. Nesse aspecto, ocorreu um rápido avanço tecnológico na área de informática, com significativa redução do custo de informatização dos equipamentos analíticos. Assim, foi possível disponibilizar no mercado vários equipamentos com maior índice de precisão e baixo custo, especialmente na área de análise instrumental. Desse modo, tornaram-se mais fáceis, rápidas e precisas as medidas de: tamanho de partículas, reologia, alvura e outras propriedades físicas. Progressos adicionais na área de microscopia também tiveram um efeito coadjuvante na obtenção de resultados precisos e confiáveis.

De forma paradoxal, muitos produtores de carbonato de cálcio natural, versão GCC, usam os mesmos sistemas de tratamento de 10 ou mesmo 20 anos atrás, pela razão de serem fornecedores para mercados tradicionais, utilizando os mesmos produtos sem nenhuma exigência de inovação. Dessa forma, explica-se a ausência no mercado de novas classes de produtos de calcário ou, mesmo, modificações dos produtos existentes. Por esses e outros motivos justifica-se a raridade de esforços dirigidos à modernização dos setores produtivos, especialmente medida pela escassez de investimentos. Quando se buscam novos equipamentos a opção recai, freqüentemente, nos equipamentos de custos mais

baixos e, muitas vezes, de segunda mão. Além disso, quando os avanços podem ser feitos, decorrem do acaso, além de integrados aos sistemas tradicionais sem considerar as exigências futuras, por exemplo, a economia de energia. Isso indica, não só a ineficiência do sistema, como também um pensamento contraposto à habilidade em implementar os novos avanços da tecnologia.

A cominuição de carbonato de cálcio pode ser feita via seca, segundo as etapas de: britagem, classificação, moagem em moinho de rolos tipo Raymond (Figura 1) ou em moinhos tubulares com bolas, desde que haja cuidado especial para evitar a contaminação por ferro. Para moagem mais fina são utilizados moinhos micronizadores ou de bolas, contudo permanecem os cuidados especiais para evitar a contaminação por ferro.

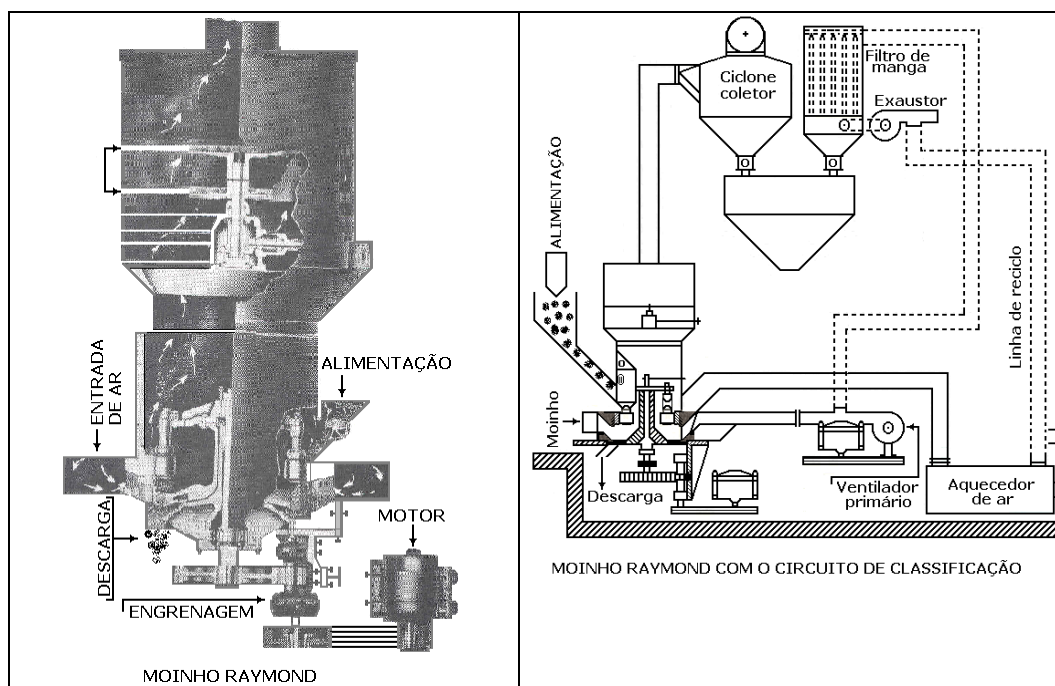


Figura 1: À esquerda uma imagem do moinho Raymond e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com esse moinho.

A moagem de carbonato de cálcio natural para a indústria de papel considera importantes duas faixas granulométricas. A primeira, chamada grossa, na qual o produto encontra-se abaixo de 45 μm , a segunda, chamada de ultrafina, com o produto final da moagem abaixo de 10 μm . No primeiro caso, a maioria

das operações é levada a efeito em moinhos de rolos, método a seco, os quais operam em circuitos fechados com adequados sistemas de classificação. No segundo caso, ainda se empregam os moinhos de rolos. Todavia, há necessidade de vários estágios de classificação para atingir a granulometria do produto final. Esse procedimento resulta na elevação da carga circulante da moagem, diminuindo a capacidade nominal do sistema como um todo.

Com referência ao método a úmido, os moinhos de bolas são mais eficientes na moagem a uma granulometria fina. A operação a úmido é mais complexa, todavia, pode ser empregada numa variedade de matérias-primas que, em muitos casos, prepara a alimentação da flotação. Na moagem ultrafina e a úmido de carbonato de cálcio natural, em alguns casos, há necessidade do uso de dispersante químico. Esse garante a fluidez da polpa, melhorando a eficiência da moagem, mas deve ser avaliado o efeito desse reagente na aplicação do produto final. O material, assim obtido, pode ser usado nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras.

Em decorrência dos mercados de papel, tinta, plástico e borracha reivindicarem produtos cada vez mais finos, os grandes produtores de carbonato de cálcio natural passaram a investir em novos processos de moagem. Neste contexto, o sistema de classificação recebe maior atenção, tanto no avanço dos circuitos, adicionando mais estágios ao processo, como no desenvolvimento de equipamentos de classificação com melhor desempenho.

O consumo de energia aumenta significativamente para moagem em granulometrias ultrafinas. Consta-se tal fato em ambas as etapas, moagem e classificação, a esta se reserva a maior parcela do consumo. Na área de moagem de carbonato de cálcio natural, os avanços tecnológicos são dirigidos aos sistemas de classificação a seco, onde se observam mudanças, notadamente, na geometria dos equipamentos, com a finalidade de melhorar a diferença de pressão nos equipamentos de classificação. Isso reduz, de forma expressiva, o consumo de energia, comparado ao sistema convencional de classificação.

Uso do calcário para a produção da cal

A cal ou óxido de cálcio (CaO) é um produto derivado da calcinação do calcário ou do dolomito. A cal é produzida com base em calcário com elevado teor de cálcio ou de magnésio. Normalmente, a cal, com elevado cálcio, tem menos de 5% de MgO. Quando a cal origina-se de um calcário com elevado teor de magnésio, o produto é conhecido por cal dolomítica.

Por calcinação entende-se a transformação, por efeito do calor, do carbonato de cálcio em óxido (CaO) chamado de cal ordinária, ou qualquer outro metal em óxido, aos quais antigamente se dava o nome genérico de cal. Em geral, a calcinação ocorre em temperatura próxima àquela de fusão do material, no caso do calcário, na faixa de 900 a 1.000°C.

A fabricação de cal compreende três etapas: preparação da amostra, calcinação e hidratação. Embora a hidratação seja necessária apenas em alguns casos, deve ocorrer em conformidade com o uso do produto final. A etapa de preparação da rocha calcária, para alimentar o forno de calcinação, implica nas operações de lavra, britagem, peneiramento e algumas vezes lavagem, visando obter um produto final com menores índices de impurezas. Os procedimentos comuns são adotados para remoção da sílica, alumina e óxidos de ferro. O fluxograma da Figura 2 ilustra com detalhes as operações de obtenção de cal.

Embora a reação reversível responsável pela calcinação e recarbonização do calcário seja por demais estudada, além de considerada simples e fundamental, na prática, a calcinação de calcário requer condições operacionais otimizadas para se chegar ao desempenho desejado. Para iniciar o entendimento da calcinação de calcário é necessário considerar os três fatores básicos ligados ao processo, qual sejam:

- calcário deve ser aquecido até a temperatura de dissociação dos carbonatos;
- a temperatura mínima de dissociação (bem elevada na prática) deve ser mantida por um período, em geral, definido de acordo com as impurezas do calcário;
- dióxido de carbono liberado dever ser removido do ambiente de calcinação o mais rápido possível, pois o CO₂ liberado percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido.

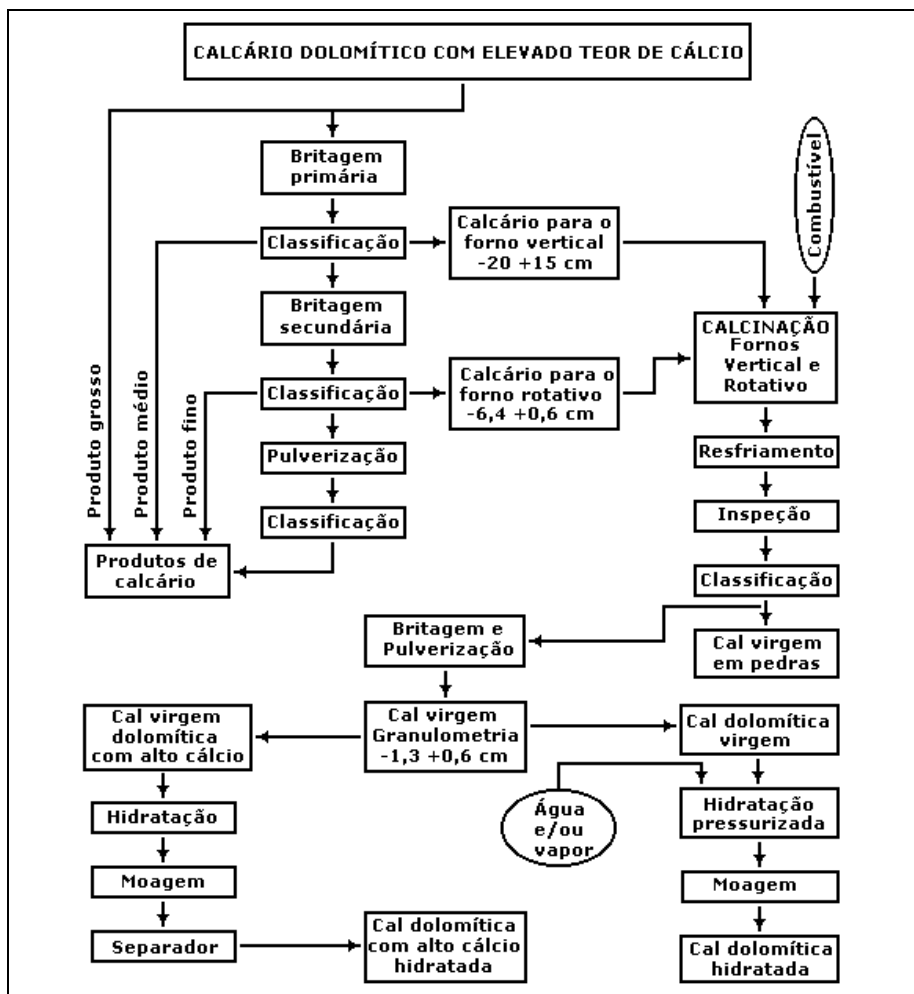
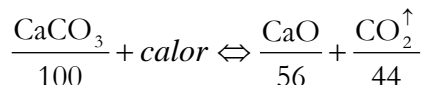


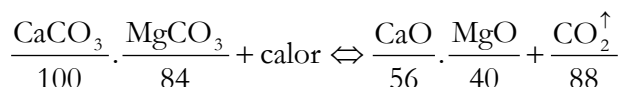
Figura 2: Fluxograma do circuito de obtenção de cal com base em carbonato de cálcio dolomítico (Freas, 1994).

A produção da cal tornou-se uma prática tão comum ao longo dos anos que as investigações concentraram-se no desenvolvimento dos equipamentos de calcinação, isto é, dos fornos de calcinação. No presente, há pouca pesquisa dirigida à cinética e à termodinâmica das reações de calcinação e hidratação. O foco principal das pesquisas está no consumo de energia e na eficiência do combustível utilizado no processo. A calcinação do calcário para produzir cal segue as reações abaixo.

- Calcinação do calcário (CaCO_3) na temperatura entre 1.000 e 1.300°C.



- Calcinação do dolomito ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) na temperatura entre 900 e 1.200°C.



O método de calcinação varia muito com a composição dos calcários. A reação de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, a liberação do CO_2 na interface. A calcinação depende, dentre outros fatores, das:

- impurezas naturais presentes na rocha;
- diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha.

Esses fatores influenciam de forma significativa na velocidade de calcinação. A viabilidade técnica de um dado calcário como insumo à produção de cal consiste num estudo em escala de laboratório e/ou unidade piloto com a finalidade de avaliar as variáveis operacionais do processo e obter os dados necessários ao escalonamento. Para se ter idéia, nas práticas industriais há uma relação média de consumo de 2,0 t de calcário para 1,0 t de cal produzida.

Segundo Marinho e Boschi (2000) e Freas (1994), há três diferenças básicas entre a calcita e a dolomita, de fundamental interesse à calcinação:

- na calcita há 56% de CaO e na dolomita 21,95% de MgO e 30,4% de CaO;
- as temperaturas de decomposição, durante a calcinação, ocorrem em faixas diferentes de temperatura para a calcita e a dolomita;
- a perda ao fogo para os dois minerais é 44% para a calcita e 48% para dolomita, que corresponde, basicamente, à liberação de CO_2 .

Esses fatores contribuem para o avanço técnico nas operações de calcinação, sinalizando os cuidados especiais com a formulação da carga e o

aquecimento dos fornos. Desse modo, é possível produzir cal com menos desperdício de energia, desde que sejam conduzidas operações com atenção especial à quantidade de CO₂ liberada durante a calcinação. Assim, o uso de calcários com granulometrias finas podem resultar na compactação da carga do forno. Isso torna lento ou interrompe o fluxo do CO₂ já liberado e pode provocar paradas indesejáveis à operação. Sugere-se, então, o aquecimento gradativo da carga e o uso adequado da granulometria do calcário para evitar a compactação da carga.

4. USOS E FUNÇÕES

Uso do carbonato na indústria de cimento

Para cada tonelada de cimento produzido são necessárias 1,4 t de calcário. No ano de 2003, o Brasil consumiu cerca de 50 milhões de toneladas de calcário na indústria cimenteira, o que corresponde a 70% da produção de calcário no País (DNPM-2004-Sumário Mineral).

Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de papel

Este setor consome cerca de 1,3 milhões de toneladas por ano de carbonato de cálcio natural em todo o mundo, precisamente, GCC, numa granulometria que varia desde 4 até 0,5 μm , com a maior parte das partículas entre 1-2 μm . O uso do carbonato de cálcio na indústria papelreira cresce, sistematicamente, desde o seu ingresso no mercado, como substituto do caulim e de óxido de titânio, nas aplicações como carga e cobertura (Luz, 1998). Há uma tendência, pelos fabricantes de papel, para o maior uso de produtos carbonatados, segundo as versões GCC e PCC.

Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de plásticos

Neste setor ocorre igual consumo ao do papel, cerca de 1,3 milhões de t/ano de GCC na produção de resinas e PVC, este com maior parcela do consumo. O GCC com granulometria fina e os polímeros são adicionados à composição dos plásticos para melhorar suas propriedades físicas e as características de processabilidade. Há muitas vantagens no uso do GCC na indústria de plásticos, entre outras, podem ser citadas:

- por meio de dosagem e distribuições granulométricas apropriadas, o GCC proporciona aos compostos de PVC, dureza, propriedades de tensão, textura, brilho superficial;
- controla a viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem das placas;
- proporciona resistência ao polímero e baixa o custo do produto acabado;
- favorece a manufatura de poliéster, saturado com 40% de GCC, usado com sucesso na indústria automobilística, permitindo a obtenção de produtos competitivos com o aço e o alumínio.

Finalmente, o GCC ultrafino ($<1,5 \mu\text{m}$) é usado na produção de plásticos, que resultam nas mais variadas aplicações. Assim, são empregados na produção de: fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, produtos automotivos, sacolas de lixo, tubos, baldes de lixo, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros. Sua adição, na faixa de 15 a 30% em peso, promove as propriedades físicas dos produtos e permite aumentar o rendimento, porque sua condutividade térmica está cinco vezes acima do polietileno ou polipropileno.

Uso do carbonato de cálcio na indústria de tintas

As tintas são dispersões de pós, identificados como pigmentos ou cargas, em substâncias macromoleculares, aproximadamente viscosas, chamadas de materiais filmógenos. Líquidos voláteis, solventes ou diluentes, permitem regular a viscosidade do conjunto, facilitando a fabricação e a aplicação.

Quanto à forma de secagem, as tintas podem ser classificadas em:

- secagem física – o filme de tinta se forma pela simples evaporação do solvente;
- secagem físico-química - a evaporação da água é acompanhada de coalescência dos grãos em suspensão na água;
- secagem por oxidação em contato com o ar - os óleos e as resinas de secagem que eles encerram solidificam-se após uma demão fina.

Os minerais têm uma participação importante na composição das tintas como carga e extensor. A indústria de tintas exige uma granulometria muito fina do produto mineral. Isso decorre da necessidade de se formar leitões muito finos sobre a superfície pintada. Os produtos minerais, na indústria de tinta, são mais

utilizados quando se considera a ação do vento, da chuva, dos agentes corrosivos que atacam a superfície pintada, com mais extensão, os aços. Assim, os minerais que atendem a demanda para pigmentos, cargas e extensores na produção de tintas atendem desde 15% a mais de 30% da demanda.

Os carbonatos de cálcio são extensivamente utilizados em tintas para automóveis, como também para outros setores de tintas. O carbonato de cálcio usado como agente de pintura atua como:

- espaçador e redutor da quantidade de TiO_2 necessário à pintura;
- provedor das propriedades mecânicas dos vidros.

O carbonato de cálcio disponível no mercado para tintas de automóveis encontra-se em duas granulometrias. A primeira, na faixa entre 10 e 3 μm , destina-se (10%) à produção dos leitos de base da tinta. O material ultrafino, com granulometria na faixa entre 1 e 0,7 μm , destina-se (2 a 3%) à cobertura de clareamento. Este produto permite a aplicação da tinta sobre a superfície, em forma de finos leitos, além de exibir um brilho mais intenso que o carbonato de cálcio mais grosso. Por essas e outras razões, são produtos significativamente mais caros (More, 2002).

As tintas automotivas constituem uma área muito especializada e importante, em termos globais de volume e valor. Como as tintas decorativas e industriais, as automotivas consomem pigmentos, TiO_2 , carga e extensores, sob a forma de minerais e/ou produtos. Também são empregados: carbonato de cálcio, barita, talco, caulim, bentonita, montmorilonita e wollastonita. A moscovita também é usada como mineral efeito, isto é, para prover o brilho iridescente ou perolizar as tintas automotivas de acabamento.

O processo de eletrodeposição catódica de tinta é muito usado nas pinturas automotivas, levadas a efeito segundo três etapas básicas de aplicação onde se garante proteção à corrosão. Para tanto, o automóvel passa por uma imersão no banho de deposição catódica, onde as partículas são depositadas sobre a superfície metálica, por meio de uma corrente elétrica.

A primeira etapa da pintura de substrato antiferrugem (*primer-surface*) é a pintura empregada após a aplicação do produto anticorrosivo. A pintura de substrato elimina as imperfeições da superfície e protege o leito inferior contra os danos causados por pequenos choques contra a superfície. A wollastonita e a barita são componentes de cargas muito usados nesse estágio da pintura.

Na segunda etapa da pintura forma-se a chamada cobertura de base (*basecoat*). Esse leito de tinta provê a real cor da pintura final do automóvel. Os leitões contêm os maiores volumes de extensores e pigmentos. Há procedimentos de pinturas automotivas onde são aplicadas até seis camadas de tintas.

A tinta baseia-se em três componentes principais: resinas, solventes e pigmentos. As resinas (tais como termoplásticos e *thermosets*) arcam com cerca de 50% da produção de tinta, ligantes e outros componentes.

O solvente (cerca de 25% da composição, incluindo matérias como tolueno) tem por fim auxiliar a formação dos constituintes de filmes dispersos. O solvente se evapora e não toma parte do filme seco de tinta. O produto mineral básico, isto é, pigmentos e carga (cerca de 25%) confere propriedades tais como: espaçamento, opacidade, alvura, durabilidade, além da redução de custos.

Em termos de mercado, a tinta decorativa ou arquitetural congrega a maior fatia do mercado, seguida daquela reservada ao setor original de fabricação de equipamento, OME (*original equipment manufacture*), que inclui: automotivo, aviação, aplicação em móveis. Finalmente, aquelas para fins especiais, dentre outros, rodovias, coberturas de acabamento na indústria automotiva e manutenção.

Uso dos carbonatos de cálcio e magnésio na indústria de vidros

A dolomita e/ou aragonita ocupam o terceiro lugar como insumo básico na fabricação do vidro, depois da areia de quartzo e da barrilha (Na_2CO_3). Esses produtos podem ser usados como fonte de cal na composição, soda-cal-sílica, dependendo do tipo de vidro a ser fabricado. Ademais, a escolha entre os dois produtos depende da disponibilidade, do preço e do teor de magnésio projetado para o vidro. A cal atua como material fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a insolubilidade e a resistência, além de reduzir a fragilidade do vidro. A composição da mistura ponderada das matérias-primas para manufatura do vidro (conhecida simplesmente como "mistura") segue um controle especial em função da qualidade do produto final, o vidro.

A denominação vidro plano refere-se ao vidro fabricado em folhas planas ou chapas que, posteriormente, podem ser usadas para outros fins, como o vidro automotivo. Na fabricação desses produtos, a dolomita é usada, principalmente, em decorrência do óxido de magnésio atuar como estabilizador para melhorar a resistência do vidro contra ataques por gases e umidade, tanto de origem química como natural. A dolomita também atua na redução da temperatura de fusão que aumenta a trabalhabilidade, como também inibe as reações entre o estanho e o vidro no banho de estanho fundido para obtenção de vidros planos.

Dolomita pura, no senso estrito, nunca é usada de forma isolada, isto é, sem calcário, na fabricação de vidro. Paradoxalmente, muita magnésia afeta a dissolubilidade. O ideal é um calcário dolomítico com uma razão CaO/MgO de 3/2. A dolomita, com essa composição, facilita aos fabricantes de vidros planos balancear a mistura dolomita/calcário. Na fabricação de vidros para embalagem, a dolomita é usada apenas como fonte de cal, função inversa do mesmo insumo, quando usado na fabricação de vidro plano. Na Tabela 1, encontram-se registrados os principais insumos da mistura para fabricação de vidro plano.

Tabela 1 – Principais insumos da mistura utilizada na composição de uma mistura para fabricação de vidro plano.

Componentes	Peso (%)	Componentes	Peso (%)
Sílica	51	Calcário	4
Barrilha	16	Sulfato de sódio	1
Dolomita	13	Vidro reciclado	15

Uso do carbonato de cálcio na indústria cerâmica

A aplicação do calcário, calcítico ou dolomítico, na composição das massas cerâmicas fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por umidade. Segundo Lira *et al.* (1997), a adição do carbonato de cálcio reduz a expansão, por umidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulim e quartzo. O CaO reage com a sílica livre amorfa resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina cálcica. Ainda, os mesmos pesquisadores encontraram resultados análogos quando utilizaram carbonato de magnésio, porém com concentrações mais elevadas e, também, mais elevadas as temperaturas de queima. Nestas condições há formação de fases cristalinas na forma de alumino-silicatos de magnésio, como safirina.

Uso do calcário na agricultura

O calcário moído e seus produtos, cal virgem e hidratada, escória, dentre outros, são aplicados no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas. Recomenda-se a sua aplicação alguns meses antes do plantio. Assim, a acidez do solo pode ser corrigida antes, permitindo o acesso, pelas plantas, dos nutrientes existentes nos solos. O cálcio, ao reagir com hidrogênio em excesso, diminui a concentração dos íons hidrogênio, elevando o pH do solo.

A maior parte do calcário usado para fins agrícolas no Brasil fundamenta-se na aplicação direta do produto no solo. Mesmo assim, produtos como: cal virgem e hidratada, escória, dentre outros são utilizados na correção da acidez do solo, chegando-se a valores de pH entre 6 e 7, faixa considerada ótima para o cultivo de muitas plantas. O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona dois nutrientes importantes para os solos, cálcio e magnésio, como também elementos traços contidos na rocha calcária. O calcário também neutraliza a acidez gerada pelos fertilizantes nitrogenados tais como nitrato, amônio e sulfatos, aumentando o cultivo e conteúdo orgânico do solo.

A taxa de aplicação do calcário no solo (kg/m^2) depende de muitos fatores, entretanto a mais usual inclui-se na faixa entre 0,1 e 0,9 kg/m^2 de solo. As especificações do calcário consistem no controle da sua concentração de CaO e da distribuição granulométrica. Para calcários puros, constata-se maiores concentrações de CaO na faixa granulométrica entre 250 e 140 μm e, ainda, maior desempenho do calcário na correção do solo.

Uso do carbonato de cálcio na alimentação de animais

O calcário calcítico puro e moído é muito usado como fonte de cálcio no suplemento alimentar de animais e aves. Outras fontes de cálcio incluem conchas calcárias e mármore britados. Em ambos os casos, não há uma demanda tão significativa, a exemplo do que acontece com o calcário.

O consumo de carbonato de cálcio é sazonal, mesmo assim, há uma taxa média de CaCO_3 na alimentação de animais, ligada ao tipo de animal, em questão. Por exemplo, para o gado de corte demanda-se de 1,1 a 1,2% em peso de CaCO_3 , na composição do bolo alimentar, e, para o frango de corte, essa demanda cresce para 3% de CaCO_3 . A granulometria do carbonato de cálcio deve estar com 95% abaixo de 150 μm e 80% abaixo de 74 μm , baixo teor de sílica e elevadas restrições aos elementos arsênio e flúor.

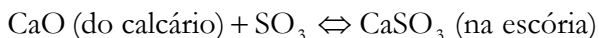
Rochas ornamentais ou decorativas

As rochas carbonatadas, calcário, dolomito e mármore, em alguns casos, são usadas como rochas ornamentais ou decorativas, os mármore em maior extensão. Calcário e dolomito são usualmente cinza, todavia, são encontrados nas cores: branca, amarela, bronzeada ou preta. O mármore branco é composto basicamente de calcita pura. A rocha dolomito é composta predominantemente do mineral dolomita. Certas impurezas podem comprometer o uso do produto como rocha decorativa. As mais comuns, que provocam escurecimento da rocha,

incluem: ferro nas formas de carbonato, óxidos e sulfetos, sílex, sílica, argila, grafita e matéria orgânica. De forma paradoxal, a cristalinidade, a espessura da estratificação, a facilidade de polimento e a presença de fósseis, fazem do calcário e do dolomito rochas decorativas muito atrativas.

Uso do carbonato de cálcio na indústria metalúrgica

O óxido de cálcio reage prontamente com as impurezas, entre outras aquelas com enxofre, segundo a reação:



Reações desse tipo são importantes nos processos pirometalúrgicos de altas temperaturas, nos quais o CaO produzido pela decomposição do CaCO_3 reage com as impurezas ácidas, por exemplo, nos fornos de fabricação de ferro gusa. Várias são as funções do calcário na indústria do aço, dentre outras:

- escorificar as impurezas da carga, por meio do mecanismo acima;
- diminuir a temperatura de fusão da carga e a viscosidade da escória facilitando o seu escoamento.

O calcário calcítico utilizado na siderurgia tem a dupla função, fundente e fluxante. Esses calcários devem conter no mínimo 49% de CaO ; entre 2 e 4% de MgO e entre 2 e 5% de SiO_2 . A granulometria deve ser entre 20 e 49 mm. A perda ao fogo deve ser em torno de 40%.

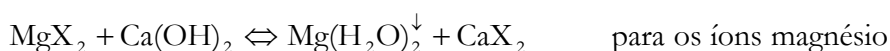
Uso do carbonato de cálcio no tratamento da água

Por dureza entende-se a característica conferida à água pela presença de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos (cloro, cálcio, magnésio, sódio, potássio e outros) e alguns metais, porém em menores concentrações. A maneira mais prática para identificar a dureza da água consiste na ausência da espuma, quando se usa o sabão nas operações de lavagens.

No transporte do líquido para o abastecimento é comum, em decorrência do equilíbrio químico desfavorável, a formação de incrustações nas tubulações, com mais intensidade quando se trata de água quente. As incrustações decorrem da existência dos compostos químicos que tornam a água dura. Tais fatos são mais evidentes nos radiadores de automóveis, hidrômetros, caldeiras, entre outros.

Os compostos responsáveis pela dureza da água também respondem pelo custo elevado da água utilizada nas indústrias de bebidas, tintas, têxtil, operações de lavagem, consumo doméstico, entre outros. Nestes casos, a remoção de compostos que provocam dureza da água torna-se necessária.

Assim, a cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é um dos reagentes mais usados para remoção dos íons cálcio e magnésio da água, segundo as reações:



Onde X pode ser : Cl, NO_2 , HCO_3 , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$.

Tabela 2: Principais especificações da cal hidratada usada no tratamento de água.

Composto	Peso (%)	Composto	Peso(%)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95,83-97,0	Fe_4O_3	0,08
CaCO_3	1,3-1,56	Al_4O_3	0,16-0,20
CaSO_4	0,30-0,48	SiO_2	0,16-0,40
MgO	0,27-0,72	H_2O	0,35-0,60

5. ESPECIFICAÇÕES

As especificações das rochas calcárias variam em função do produto final que se deseja obter. Em geral, tais especificações podem ser físicas ou químicas, no entanto, em alguns casos, incluem-se os dois parâmetros. Especificações físicas, tais como durabilidade e degradação, são mais importantes quando a rocha é usada *in natura*. O controle das especificações químicas e físicas torna-se rígido quando o produto é usado, na maioria dos casos, nas indústrias de: papel, plástico, tintas, borracha, siderúrgica e, ainda, na obtenção de carbonato de cálcio precipitado, além de outros. O controle granulométrico e a alvura tornam-se rígidos quando o produto de calcário é usado para fins nobres, como papel, tintas, borracha, etc.

Carbonato utilizado na indústria de vidros

A composição química do produto carbonatado a ser acrescido à mistura é particularmente crítica e deve conter um mínimo de 98,5% CaCO_3 (55,2% CaO) e um máximo de 0,035% de Fe_2O_3 , 1,0% de matéria orgânica, 2,0% de umidade e 0,1% de MnO , PbO , P_2O_5 e SO_2 (Tabela 3).

Tabela 3: Especificações químicas e granulométricas de calcário para a indústria de vidro (Freas, 1994).

Composição química			Distribuição granulométrica		
Compostos e elementos		(%)	Abert. (mm)	Retido (%)	Passante (%)
Carbonato de cálcio	CaCO_3	97,80	1,68	0,00	100
Carbonato de magnésio	MgCO_3	1,21	1,19	0,35	99,83
Óxido de ferro	Fe_2O_3	0,095	0,84	5,06	94,80
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	< 0,001	0,30	57,05	37,75
Óxido de estrôncio	SrO	0,03	0,15	26,26	11,10
Óxido de manganês	MnO	< 0,01	0,074	9,98	1,60
Sílica	SiO_2	0,56	PAN	-	1,60
Alumina	Al_2O_3	0,23			
Níquel	Ni	< 0,002			

PAN = < 74 μm , neste caso.

Uso do calcário na agricultura

O calcário utilizado na agricultura deve ter uma distribuição granulométrica abaixo de 1,7 mm, com 70% abaixo de 833 μm e 50% passante em 295 μm . Os teores de CaO e MgO devem ser 28 e 16%, respectivamente.

Tabela 4: Especificações químicas e físicas de calcário para a indústria de tintas (dados da RENNER – Curitiba, 2003).

Características		(%)
Óxido de cálcio	CaO	29,68
Óxido de magnésio	MgO	21,97
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,06 máx.
Óxido de manganês	MnO	0,00
Alumina	Al ₂ O ₃	0,23
SiO ₂	não há controle	
Alvura ISSO	-	90-95
Absorção em óleo (1)	-	15-20
PH	-	9-10
Umidade (%)	-	0,02
Granulometria	-	abaixo de 25 µm

Carbonato de cálcio na indústria de cimento

É muito difícil encontrar um calcário que reúna todas as características exigidas para a fabricação de cimento. O calcário deve ter elevado teor de CaCO₃, baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio e, em particular, baixo teor de MgCO₃ que é o mais comum nos calcários (Ambrosio, 1974). Na Tabela 5 consta a composição típica de um calcário usado na fabricação do cimento.

Tabela 5: Composição química de um calcário alto (≥ 82% CaCO₃) para fabricação de cimento.

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
PPC*	37,35	MgO	1,19
SiO ₂	9,40	SO ₃	0,10
Al ₂ O ₃	1,37	K ₂ O	0,26
Fe ₂ O ₃	1,26	Na ₂ O	0,12
CaO	47,40		

*PPC = perda por calcinação

Fonte: Schnellrath *et al.* (2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBROSIO, A. (1974). Perfil analítico do cimento, Boletim nº 30, DNPM, Rio de Janeiro – RJ.
- CARVALHO, E. A. e ALMEIDA, S. L. M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos, n. 41, Rio de Janeiro, CETEM.
- FREAS, R. C. Lime (1994). In: Industrial Minerals and Rocks. Donald D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Engineers, Littleton, Colorado.
- LIRA, C; ALARCON, O.E.; SILVEIRA, M.D. M.; BIANCHI, J. A. A.; HONORATO, E. L. e COSTA, L. (1997). Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos cerâmicos. Cerâmica Industrial, n.1, vol.2, p.27-30.
- LUZ, A. B. (1998). Estudo de Oxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral, EPUSP.
- MARINHO, L. F. e BOSCHI, A. O. (2000) A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, parte VI. Efeitos da adição de dolomita. Cerâmica Industrial (5), novembro/dezembro, p.21-23.
- SCHNELLRATH, J.; ANDRADE, M.; ALVARENGA JUNIOR, L. P. e GOULART R. C. (2001) Cimento Holdercim. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Editores: João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins, CETEM/MCT, p.175-185.

16. Cromita

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Paulo Renato Perdigão Paiva³

1. INTRODUÇÃO

O químico francês Louis Valquelin descobriu o elemento cromo em 1797 quando estudava o mineral crocoíta, $PbCrO_4$. O nome do elemento vem do grego, *kchroma* que significa cor, e foi isolado em 1854, por Busen. Somente a partir do século XX, o metal foi utilizado de modo intenso nas indústrias metalúrgica e de refratários.

A cromita é usada, tanto como mineral metálico, quanto não metálico, sendo considerado um dos mais importantes minerais industriais em todo o mundo. Os minérios de cromita são empregados como fonte de cromo para as indústrias metalúrgica, química, de refratários e, mais recentemente, como areia nos processos de fundição. A indústria metalúrgica desponta como o maior consumidor dos produtos de cromita, comparada às demais.

O cromo destaca-se como o quinto elemento metálico após o ferro, manganês, alumínio e cobre. Ainda assim, o homem só veio usar a cromita como fonte de cromo no final do século XVIII, primeiro, como pigmento e, mais tarde, como mordente na indústria têxtil. Somente no início do século XIX descobriu-se que o cromo proporciona propriedades inoxidáveis às ligas de aço. Mesmo assim, tal propriedade só foi posta em prática na segunda metade daquele século. Com o crescimento da indústria metalúrgica no início de século XX, a cromita e outros minerais tornaram-se importantes *commodities* e, mais ainda, com a difusão dos aços inoxidáveis, fez do cromo um produto vital na indústria metalúrgica (Maliotis, 1996).

Similarmente, a utilização de vários processos metalúrgicos de temperaturas elevadas converteram o cromo num constituinte indispensável aos produtos refratários. Entrementes, as aplicações químicas foram alargando-se e, tanto a

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng^o Metalurgista/UFOP, M.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

cromita como os compostos de bicromatos, fizeram do metal uma matéria-prima essencial para uma variedade de produtos na indústria química.

As maiores reservas mundiais de cromita encontram-se assim distribuídas: Casaquistão (26%), África do Sul (11%), Índia (3,2%) e outros países (59%) (Gonçalves, 2004).

O total das reservas brasileiras (medidas mais indicadas) é de 21 milhões de toneladas, que equivale a 6,9 milhões de toneladas de Cr_2O_3 contido (teor médio de 33,1% de Cr_2O_3), distribuídas entre os estados da Bahia (72,2%), Amapá (21%) e Minas Gerais (6,1%). Essas reservas são modestas, quando comparadas às reservas mundiais de 1,8 bilhões de toneladas (Gonçalves, 2004).

No ano de 2003, a produção mundial de minério de cromo, medida em Cr_2O_3 contido, totalizou 14 milhões de toneladas. Destacaram como maiores produtores: África do Sul (46%), Cazaquistão (17%) e Índia (14%). No âmbito mundial, o Brasil registrou uma participação modesta, apenas 1,2% da oferta mundial; entretanto, é o único país do continente americano que produz cromita (Gonçalves, 2004).

No contexto desta evolução, cerca de 10 milhões de toneladas de cromita são consumidas anualmente em todo o mundo, correspondendo a um consumo *per capita* de cerca de 2,0 kg. Em termos quantitativos, 80% destinam-se à indústria metalúrgica, 11% à de refratários e 9% às indústrias químicas (Gonsalves, 2003).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

A cromita é o único mineral de cromo economicamente aproveitável. O cromo é encontrado em vários minerais nas formas de óxidos e silicatos e não há conhecimento da ocorrência de cromo metálico na natureza. Isso se deve ao caráter oxidante da atmosfera e a elevada reatividade do cromo metálico com o oxigênio. A composição teórica da cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) contém 68% de Cr_2O_3 e 32% de FeO. Entretanto, esses valores nunca são encontrados nos minerais naturais, em decorrência das impurezas. O magnésio e o alumínio estão presentes na estrutura da cromita, substituindo parcialmente o ferro. A Tabela 1 ilustra as faixas de teores dos óxidos que ocorrem com maior frequência nesse mineral. Óxidos de titânio, zinco, níquel, manganês, vanádio e cobalto, também podem ser encontrados, todavia, em pequenas quantidades.

Tabela 1: Variações dos teores dos principais óxidos na estrutura cristalina da cromita (Bacellar et al., 1973).

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
Cr ₂ O ₃	18 – 62	Al ₂ O ₃	0 – 33
FeO	0 – 18	Fe ₂ O ₃	2 - 30
MgO	6 – 16	-	-

Sob o aspecto cristalográfico, a cromita é um óxido com a estrutura dos espinélios, cuja forma geral apresenta-se como XY₂O₄, onde os quatros átomos de oxigênio estão associados aos cátions X e Y. Na estrutura cristalina do espinélio, o elemento representado por X pode ser: Fe, Mg, Mn, Ni, ou Zn. Os elementos representados por Y, podem ser Al, Cr e Fe. A Tabela 2 ilustra a série dos espinélios, a qual inclui: a série espinélio baseada no alumínio; a série cromita baseada no cromo e a série magnetita baseada no ferro. O termo espinélio refere-se a uma estrutura genérica da série alumínio. A série da cromita forma uma solução sólida incluindo FeO.Cr₂O₃ (cromita) e MgO.Cr₂O₃ (cromita magnésiana).

Tabela 2: Série dos espinélios, baseada no alumínio, série cromita baseada no cromo e a série magnetita baseada no ferro (Bacellar et al., 1973).

Séries	Elemento Básico	Mineral	Fórmula Química
Cromita	Cromo	Cromita	FeO.Cr ₂ O ₃
		Magnesiocromita	MgO.Cr ₂ O ₃
Espinélio	Alumínio	Espinélio	MgAl ₂ O ₄
		Hercinita	FeAl ₂ O ₄
		Gahnita	ZnAl ₂ O ₄
		Galaxita	MnAl ₂ O ₄
Magnetita	Ferro	Magnetita	FeFe ₂ O ₄
		Magnesioferrita	MgFe ₂ O ₄
		Franklinita	(Fe,Zn,Mn)-(Fe,Mn) ₂ ZnFe ₂ O ₄
		Jacobsita	MnFe ₂ O ₄
		Trevorita	NiFe ₂ O ₄

2.2. Geologia

Os depósitos de cromita resultam da cristalização do mineral no processo de resfriamento do magma. A origem de muitos deles foi discutida por Stowe (1987) e Petrascheck (1988), citados por Papp (1994). Dessa forma, os dois tipos de depósitos de cromita compacta conhecidos são os estratiformes e os podiformes (do inglês *podiform*).

Os estratiformes, como o próprio nome indica, são tabulares, ocorrem em leitos de intrusões ígneas e são responsáveis por mais de 90% das reservas de cromo conhecidas em todo o mundo. Essas intrusões são formadas em escudos e aqueles que contêm depósitos econômicos de cromita apresentam idades superiores a 1,9 bilhões de anos. Os minérios encontrados nesses depósitos são, predominantemente, de alto teor de ferro (grau químico). A exceção é o depósito de Great Dyke, no Zimbabué, onde o minério é tipicamente de alto teor de cromo (grau metalúrgico). Por serem lentiformes e com regularidade nas suas formas, esses depósitos oferecem facilidades à prospecção e à mineração (Papp, 1994).

Os depósitos podiformes são tipicamente lentiformes a pouco tabulares, todavia, alguns são muito irregulares. Em termos de reservas, variam desde poucas dezenas de quilogramas, a vários milhões de toneladas. A maior parte da produção é derivada de depósitos contendo cerca de 100 mil toneladas de minério. Os depósitos com milhões de toneladas são raros. Paradoxalmente, são depósitos com elevado teor de cromo, grau metalúrgico, além de constituir fonte mundial de minério com grau refratário. Esses depósitos têm como características a granulometria grossa intensamente deformada e recristalizada (Papp, 1994).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Os métodos de lavra empregados nos minérios de cromo são variados em decorrência das formas irregulares dos corpos mineralizados das jazidas, as quais são lavradas a céu aberto e via subterrânea, com o predomínio desse último.

Na lavra a céu aberto, empregam-se o desmonte mecânico em bancadas com alturas e bermas que variam, de acordo com a mecânica da rocha encaixante. Assim, para a rocha fresca, minério compacto, a altura das bancadas atinge valores de 20 m, com bermas de 8,0 m. No caso dos minérios friáveis, a altura e bermas chegam no máximo a 7,0 m.

Na lavra subterrânea são empregados vários métodos, dependendo da forma do corpo mineralizado. Resumidamente, são utilizados os seguintes métodos: sub-nível (*sub-level*), câmaras e pilares.

Variantes desses métodos são utilizados de acordo com a forma dos corpos mineralizados. Assim, o método de corte e enchimento (*cut and fill*) caracterizado por elevada recuperação, baixa diluição, porém com custo elevado por tonelada, é empregado onde a forma do corpo mineralizado é irregular. O método *shrinkage stoping* baseia-se na utilização temporária do minério desmontado como enchimento e suporte das paredes. Esse método é aplicado onde o minério é consistente e há elevada inclinação das paredes. O custo do método é baixo, porém com baixa recuperação e elevada diluição do minério (Maliotis, 1996).

No caso da mina de Ipueira, Estado da Bahia, emprega-se a lavra subterrânea totalmente mecanizada e com o emprego do método *sublevel caving*, que consiste na abertura de galerias de produção no *footwall* da camada, com desmonte em recuo e abatimento do teto. Os painéis alcançam em média 14 a 25 m de altura, e a perfuração é efetuada no sentido ascendente e em leque. O método proporciona uma recuperação da ordem de 80%, com diluição de 10 a 35% de estéril no *run of mine*, segundo Gonçalves (2003).

3.2. Processamento

Consiste no enriquecimento do minério de cromo, a fim de elevar o teor de Cr_2O_3 aos níveis exigidos pelo mercado consumidor. Em resumo, a finalidade do beneficiamento é prover o minério de características físicas e químicas adequadas ao tratamento posterior.

Antes de esboçar os principais processos de beneficiamento dos minérios de cromo, é importante salientar as suas características físicas mais importantes. A primeira delas é que os minérios de cromo são sempre monometálicos, isto é, não há subprodutos no seu processamento. Com raras exceções ocorrem platina ou minerais pesados. Outra característica consiste na diferença significativa entre a densidade da cromita e dos minerais de ganga.

Para satisfazer uma gama de exigências na utilização dos concentrados de cromita, os mesmos chegam ao mercado em faixas granulométricas que variam desde os concentrados *lump* até os concentrados de granulometria fina. Também são exigidas determinadas especificações químicas, marcadamente definidas pelo teor de Cr_2O_3 , de acordo com uso final do produto.

Os minérios de cromita ocorrem nas formas compacta e disseminada, com variações significativas no grau de liberação do mineral e na composição mineralógica. Em decorrência disso, há uma variedade de técnicas e/ou métodos utilizados no processamento desses minérios. A utilização desses métodos ainda varia conforme outros fatores, dentre os quais a natureza do minério, a qualidade do produto final, as dimensões do empreendimento mineiro. Assim, são obtidos “produtos de cromita” por meio de lavra seletiva, catação manual (*hand sorting*), meio denso, separação gravítica, separação magnética e, em alguns casos, flotação. O fluxograma da Figura 1, ilustra as principais operações unitárias empregadas no processamento dos minérios de cromo (Papp, 1994).

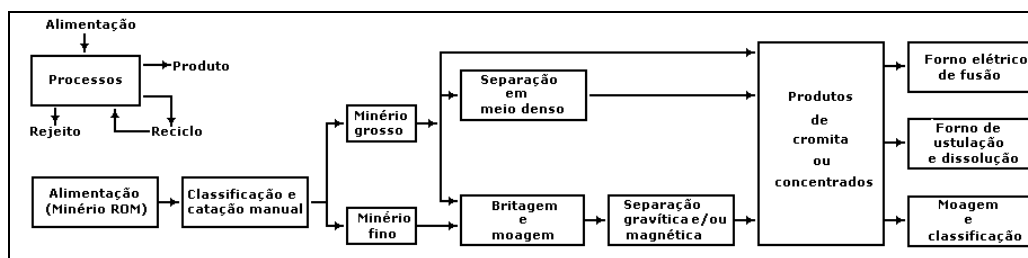


Figura 1: Fluxograma representativo da obtenção de produtos de cromo incluindo, o beneficiamento e os processos metalúrgicos (Papp, 1994).

A catação manual e a separação em meio denso são métodos utilizados apenas para o minério compacto de granulometria grossa. Nos países industrializados, o método de separação em meio denso que opera com a fração grossa (-120 +12 mm) é utilizado em substituição à catação manual.

O minério disseminado possui uma granulometria de liberação mais fina e por isso requer um processo de moagem também mais fina, o que, torna impraticável o método de catação manual ou de meio denso. Assim, a viabilidade técnica define a utilização de processos mecanizados, ou sejam, separações gravítica e/ou magnética com intensidade de campo acima de 1,0 T.

A concentração de cromita em todo mundo é conseguida, na maioria dos casos, por métodos convencionais de separação gravítica. Neste caso, os equipamentos mais empregados incluem tambores e ciclones de meio denso, jiges, mesas vibratórias e espirais. Vale registrar:

- a elevada densidade do mineral em relação aos minerais de ganga e sua granulometria de liberação adequada ao processo;

- fato de os métodos convencionais de separação gravítica possuírem flexibilidade operacional, exigirem pequeno investimento de capital e apresentarem baixo custo operacional, com vantagem adicional de não gerarem efluentes agressivos ao meio-ambiente.

A recuperação de minerais valiosos contidos em frações finas constitui uma dificuldade no processamento mineral, particularmente, quando se trata de métodos convencionais de separação gravítica (Richards *et al.*, 2000; Çiçek e Cöcen, 2002). Quando a granulometria do minério está abaixo de 100 μ m, a força associada ao fluxo d'água torna-se dominante sobre aquela associada à gravidade. Em decorrência disso, uma grande parte de minerais valiosos contidos nas frações finas não são recuperáveis por métodos convencionais de separação gravítica. Para contornar essa dificuldade, vários métodos de separação gravítica e equipamentos foram desenvolvidos nas últimas décadas. Assim, espirais para concentração de finos e o concentrador centrífugo, *multi-gravity separator* (MGS), são apenas exemplos dessas tecnologias emergentes, que despontam com um potencial capaz de separar eficientemente espécies minerais até o limite granulométrico de 20 μ m (Richards *et al.*, 2000; Çiçek e Cöcen, 2002, Tarore *et al.*, 1995). Com essa finalidade, já se observa a utilização desses equipamentos em algumas minas de cromita, para recuperação desse mineral contido nas frações finas, não recuperado pelo método convencional.

Em alguns casos, a elevada susceptibilidade magnética da cromita em relação aos seus minerais de ganga encoraja a utilização do método da separação magnética como processo adicional de concentração. Dessa forma, a cromita contida nas frações finas, não recuperada por processos gravíticos convencionais, pode ser aproveitada por separação magnética com intensidade de campo superior a 1,0 T. Associados à cromita encontram-se, entre outros, a serpentina e a olivina, que também exibem susceptibilidade magnética; contudo, a cromita sempre apresenta maiores valores desse índice em relação aos seus minerais de ganga. Tal fato, deve-se à composição química da cromita, que encerra maior teor de ferro que os demais minerais (Maliotis, 1996).

A obtenção de concentrados ou produtos de cromita para a indústria de refratário, química ou metalúrgica compreende as etapas de britagem, moagem e concentração. Os processos de ustulação e fundição em fornos elétricos são etapas subseqüentes na cadeia de obtenção dos produtos de cromo.

O processo de flotação é empregado na concentração da cromita com granulometria fina, não recuperada pelos processos gravíticos. Entretanto, são registrados poucos casos que utilizam tal processo (Sysila *et al.*, 1996; Wesseldijk *et al.*, 1999; Guney *et al.*, 1999).

Obtém-se areia de cromita mediante o emprego de processos convencionais de separação gravítica. Inicialmente, procede-se à lavagem do minério para remoção das lamas, e em seguida à etapa de concentração gravítica, utilizando-se jigues, mesas vibratórias ou espirais. Na etapa seguinte, o concentrado é desaguado e segue para um processo de secagem, seguida de classificação. Eventualmente, dependendo do minério, utiliza-se a separação magnética com o fim de remover os minerais não magnéticos contidos nos concentrados obtidos por processos gravíticos. Finalmente, o produto é acondicionado para expedição.

O fluxograma da Figura 2 ilustra a seqüência do beneficiamento dos minérios de cromo, indicando a faixa granulométrica de cada etapa do processamento.

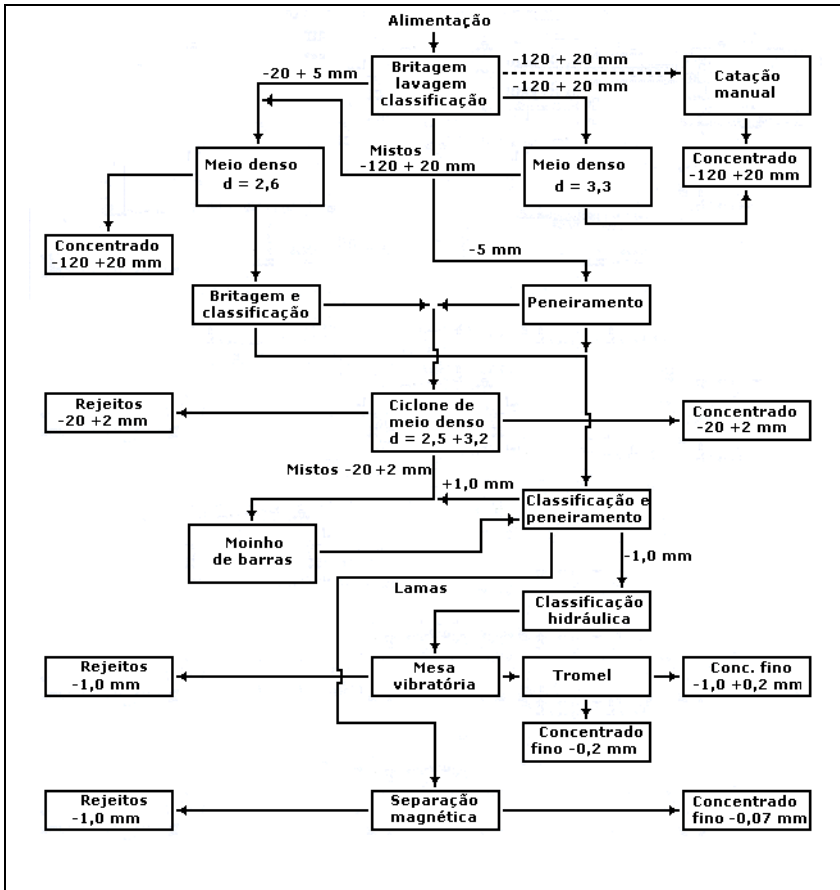


Figura 2: Fluxograma típico do beneficiamento dos minérios de cromo, indicando as faixas granulométricas de cada etapa (Maliotis, 1996).

3.3. Processamento de Minérios de Cromo no Brasil

A FERBASA - Companhia de Ferro e Ligas da Bahia S/A responde por 70% de toda a produção nacional de cromita e 100% da produção de ligas de ferro-cromo no Brasil. Suas principais minas estão localizadas nos municípios de Andorinhas e Campo Formoso, BA.

Nas duas minas, a concentração do minério segue métodos convencionais de separação gravítica permite obter produtos para as indústrias metalúrgica, química e de refratários. A FERBASA também produz areia de cromita destinada às indústrias de fundição. O fluxograma da Figura 3 ilustra o circuito de concentração do minério de cromo da mina de Ipueira, no município de Andorinhas, onde ocorre a maior produção da empresa (Sampaio, Carvalho e Fonseca, 2001).

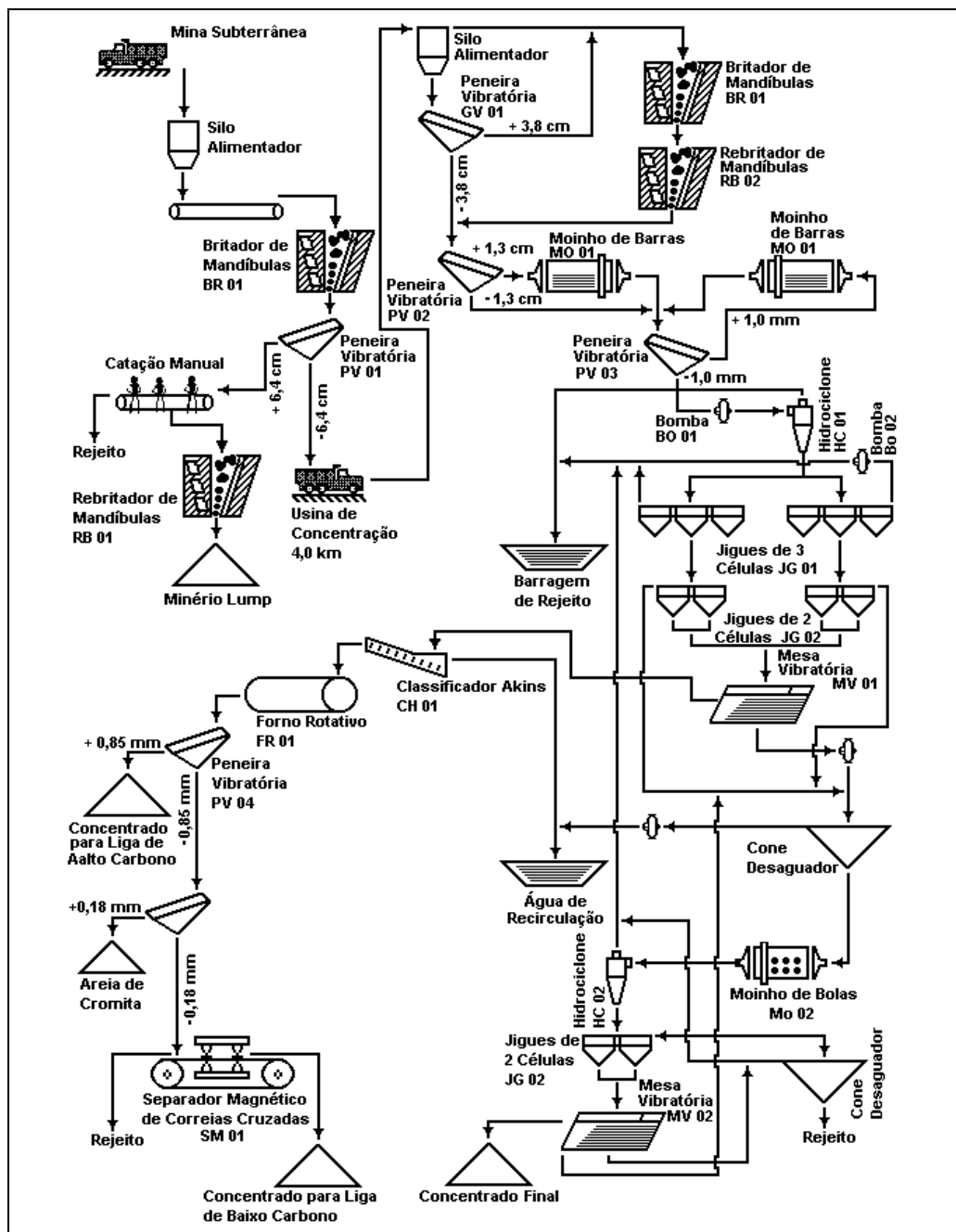


Figura 3: Fluxograma de beneficiamento de minério de cromita da mina Ipueira, FERBASA (Sampaio, Carvalho e Fonseca, 2001).

4. USOS E FUNÇÕES

Os concentrados de cromita podem ser agrupados nos tipos grau metalúrgico; grau químico e grau refratário. A classificação baseia-se no teor de Cr_2O_3 e na relação Cr/Fe. A Tabela 3 ilustra os detalhes dessa classificação evidenciando a inter-relação entre os diversos usos dos produtos de cromita, como fonte do metal cromo. É essencial esclarecer a diferença entre o consumo do metal cromo e do mineral cromita. O primeiro envolve, além do consumo da própria cromita, as ligas do metal e substâncias químicas, enquanto o segundo inclui apenas o concentrado de cromita.

Tabela 3: Principais tipos de concentrados de cromita de várias origens com suas respectivas especificações (Papp, 1994).

Grau	Valores Mínimos (%)			Valores Máximos (%)				
	Cr/Fe	Cr_2O_3	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Fe	S	P	CaO	SiO_2
Metalúrgico	3/1	48	-	-	0,8	0,04	-	8
Químico	2,0	44	59,28	20,16	0,002	0,004	0,24	5
Refratário	-	47	61,53	19,82	0,002	0,003	0,2	0,95

O fluxograma da Figura 4 ilustra o uso dos produtos de cromo ao longo de toda a seqüência de beneficiamento do mineral, isto é: processos, produtos e usos finais.

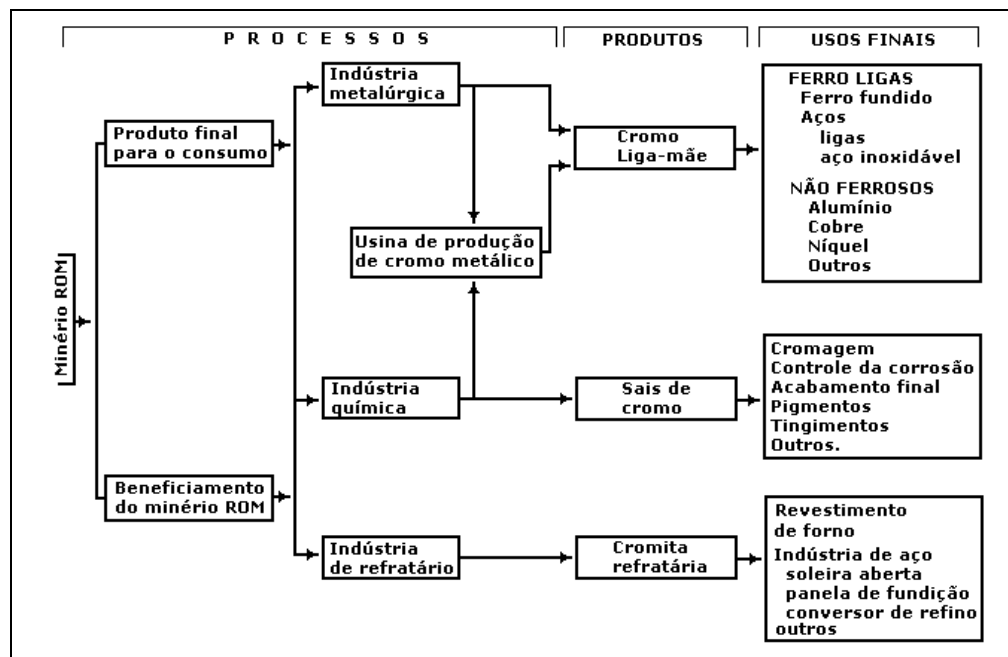


Figura 4: Fluxo dos produtos de cromo desde o minério até o uso final do metal (Papp, 1994).

Indústria metalúrgica

A indústria metalúrgica responde por 80% do consumo mundial de cromita compacta ou concentrado de alto teor de Cr_2O_3 , que são utilizados principalmente para obtenção de ligas de ferro-cromo, fonte básica para obtenção de aço inoxidável e ligas especiais. Assim, são fabricadas as ligas com ferro, silício e carbono. Na fabricação de aços especiais, o cromo tem a função de proporcionar às ligas tratáveis termicamente as seguintes propriedades: elevada temperabilidade, dureza e tenacidade. A maior demanda na indústria metalúrgica acontece na fabricação de aço inoxidável, que contém, em média, 18% de cromo, e proporciona à liga elevada resistência à oxidação e aos ataques químicos.

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro, cujo principal elemento é o cromo, participando nestes materiais com, no mínimo, 10,5% em peso. Porém, dependendo do tipo de aço, sua participação isolada pode frequentemente ultrapassar 30%. Nestes casos, os aços têm por finalidade resistir aos ambientes muito corrosivos. O cromo em solução sólida possibilita a obtenção de um óxido de cromo com espessura da ordem de dezenas de Å na superfície metálica. Este óxido é estável na maioria dos meios industriais e domésticos e, por isso, reduz a

taxa de corrosão a valores insignificantes, tornando-o seguro para aplicações nas indústrias farmacêuticas, nucleares, alimentícias, de arquitetura, dentre outras (<http://www.nucleoinox.org.br>).

O cromo usado nas ligas de níquel confere às mesmas elevada resistência ao calor e à eletricidade. Já nas ligas com cobalto, o cromo reforça sua alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas.

Também constata-se elevada utilização do metal no revestimento de placas metálicas, basicamente nos processos de cromagem nas indústrias automobilística, e de eletrodomésticos, entre outras.

Indústria de refratários

A indústria de refratários responde por 11% do consumo mundial de cromita. Neste caso, o cromo participa como componente básico na manufatura de tijolos refratários, no refinamento de ligas de metais não-ferrosos, na fabricação de vidros etc.

Entende-se por refratários, os materiais usados para resistir aos efeitos térmicos, químicos e físicos que ocorrem nas indústrias metalúrgicas, químicas, cerâmicas, dentre outras. Estes materiais podem ser ácidos, básicos, neutros e, também, super refratários. Os refratários são utilizados na forma de tijolos refratários de sílica, magnesita, cromita, cromita-magnesita ou cromita-zirconita. Os produtos refratários fabricados com magnesita não suportam temperaturas elevadas. Contudo, esta dificuldade é superada mediante a adição de cromita na composição do refratário de magnesita. Na preparação dessa mistura ponderada, ou blendagem, ora há predominância de magnesita, denominado refratário magnesita-cromita, ora ocorre predominância de cromita, resultando no refratário cromita-magnesita. Esses refratários são usados em fornos elétricos de fusão metálica, na zona de queima dos fornos de cimento e nas coberturas de diversos fornos de reverberação para metais não ferrosos. Os tijolos de cromita-magnesita possuem muitas propriedades físicas importantes, em virtude da sua composição especial, da granulometria dos seus constituintes, da elevada pressão de prensagem e da alta temperatura de queima.

Na indústria de refratários, o produto de cromita é também utilizado na fabricação de tijolos unido ao caulim, bauxita, magnesita ou outros materiais. O produto deve conter elevado teor de alumínio ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 58\%$) e conteúdo de Cr_2O_3 entre 31 e 34%. Quando o minério contém elevado teor de serpentina na rocha portadora de cromita, a resistência de seus produtos às altas

temperaturas diminuí. Nesses casos, são indicados processos de concentração adequados para remoção dos minerais de ganga.

Os materiais refratários resistem à degradação quando expostos ao aquecimento, e a cromita possui essa característica. Ao contrário das indústrias metalúrgica e química, onde a cromita é processada para extrair o cromo, o mesmo mineral é usado na indústria de refratários na sua forma química inalterada. De um modo geral, os refratários são classificados em argilosos e não argilosos. Entre os refratários não argilosos, predomina a sílica, mas também se incluem a cromita, a zirconita, a bauxita, a grafita, a dolomita, a mulita e a pirofilita. Refratários básicos são do tipo não argilosos, assim designados, porque eles se comportam quimicamente como bases. Esses materiais são obtidos com base em dolomita, magnesita, ou de várias misturas ponderadas de magnesita e cromita.

Os maiores consumidores dos refratários de cromita são as indústrias de cimento, cobre, vidro, níquel e aço. Os refratários básicos são usados nos fornos para processamento de cobre e níquel. Na indústria de vidro, os refratários de cromita são usados nos regeneradores de tanques de vidro e, na indústria de cimento, são aplicados primariamente nas zonas de transição dos fornos. Os refratários básicos são empregados, tipicamente, nos fornos com soleira aberta para fabricação de aço, e também nos fornos elétricos a arcos.

Indústria química

O cromo é usado na indústria química para fabricar uma variedade de produtos, incluindo: catalisadores, inibidores de corrosão, cromagem, produtos de acabamento, pigmentos, compostos de tingimento, dentre outros. Para fabricar esses produtos a indústria química consome 8% da produção mundial de cromita e utiliza o cromo primeiramente como pigmento e compostos de tingimento. O emprego do metal na eletrodeposição, onde se utiliza o cromo de uma solução de ácido crômico, iniciou-se no começo do século XX. Já o uso mais recente do cromo está relacionado à fabricação de produtos para conservação de madeira, protegendo-a do intemperismo e da ação dos insetos.

A cromita também é usada na indústria química para produzir dicromato de sódio, do qual outros produtos químicos são manufaturados. A cromita pulverizada é misturada com carbonato de sódio (barrilha) e um diluente que, em geral, pode ser óxido de cálcio (cal). A mistura é ustulada em forno rotativo para produzir um composto contendo cromato de sódio que é, subsequente, lixiviado e tratado com ácido para produzir dicromato de sódio a ser purificado.

Muitos produtos químicos de cromo são manufacturados com base no dicromato de sódio. O cromo metálico ou cromo puro pode ser obtido por eletrólise de solução de sulfato de cromo e ácido crômico. No fluxograma da Figura 5, encontram-se listados vários desses produtos e seus usos finais.

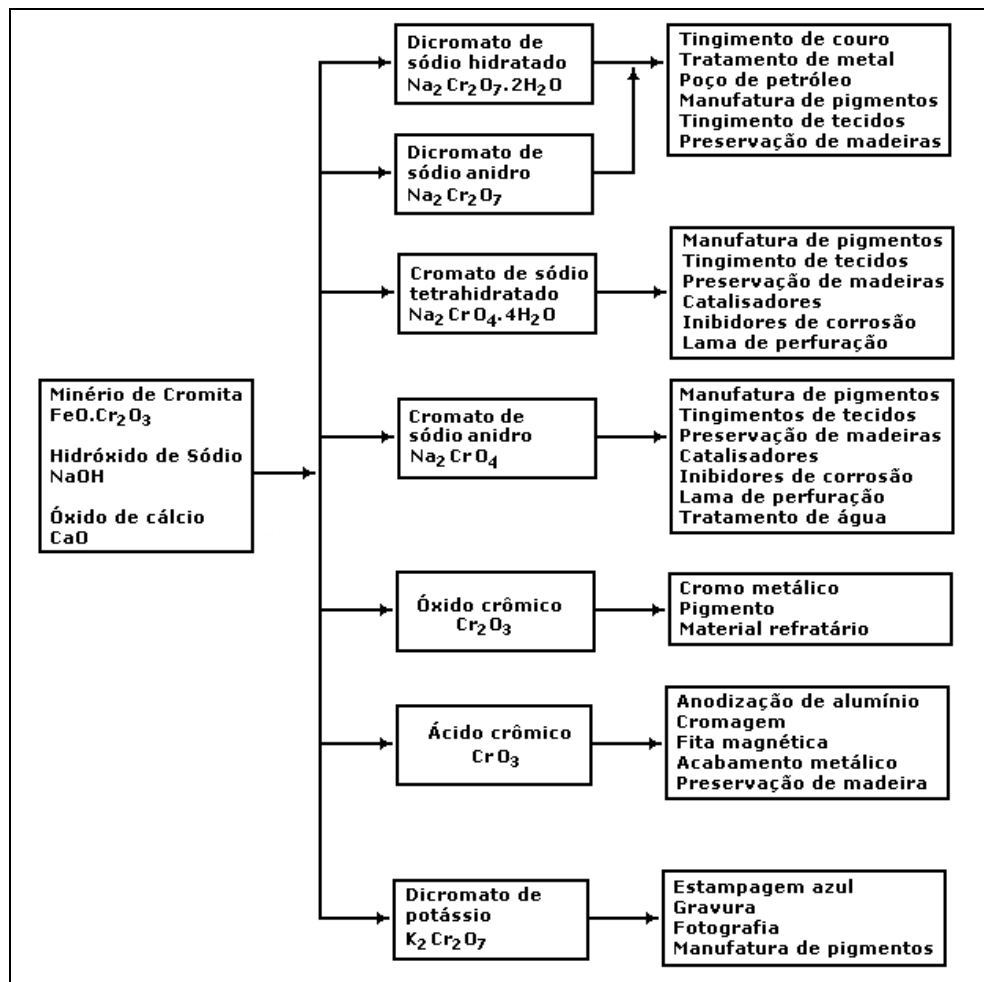


Figura 5: Produtos químicos de cromo e seus usos finais (Papp, 1994).

Indústria de fundição

Uma moderna aplicação da cromita acontece com a areia de fundição, na qual esse produto é empregado para enformar o metal fundido até que o mesmo se solidifique. A areia usada nas indústrias de fundição deve ser de baixo custo, lavada, seca, com granulometria e especificações químicas padronizadas (Tabela 5). A areia de quartzo, muito usada na fundição, é mais abundante e de baixo

custo, razão pela qual é a preferida pelos consumidores. Entretanto, quando a fundição exige condições física e química especiais, outras areias são escolhidas, tais como as areias de: cromita, zirconita, magnesita, bauxita, entre outras.

O termo areia de fundição, conferido à matéria-prima utilizada na fundição de metais, pode ser entendido como material de granulometria fina constituído de um grupo de minerais, não necessariamente quartzo. Com o avanço da tecnologia de fundição, areias naturais compostas, predominantemente, de cromita e zirconita, tornam-se materiais alternativos, propiciando melhor acabamento superficial aos fundidos. Embora com custos bem superiores aos das areias de quartzo, essas areias são classificadas em duas categorias básicas: areia de quartzo e areia não quartzosa. Esta possui menor dilatação volumétrica que as de quartzo, permitindo a produção de fundidos com maior controle dimensional das peças fundidas (Kotzin, 1994).

De acordo com a natureza das matérias-primas e os processos de produção das areias de fundição, essas podem revelar variações na forma, superfície e distribuição granulométrica das partículas que a compõe. Além disso, outros fatores, como: composição química, ponto de sinterização, expansão térmica, permeabilidade de gases e reatividade química com metal, dentre outras, constituem as premissas básicas para seleção de uma areia de fundição.

A areia de cromita é compatível com os processos de fundição de aço. Ela usufrui da vantagem técnica sobre a areia de quartzo, na fundição das ligas de aço austenítico de manganês, em que o produto de cromita não reage com o manganês existente no aço. A cromita e a zirconita possuem um ponto de fusão mais elevado que o do quartzo, por isso são escolhidas quando a temperatura de fundição excede àquelas aceitáveis para a areia de quartzo. A África do Sul foi o primeiro país a utilizar o produto de cromita como areia de fundição. Isso aconteceu na década de 1950 e somente na segunda metade da década seguinte, o produto foi difundido em todo o mundo. Na África do Sul, há disponibilidade de cromita fina, com baixo custo, que está associada à produção de cromita grau: químico, refratário e metalúrgico.

A carência no suprimento e o elevado preço da areia de zirconita favoreceram o uso da areia de cromita na indústria de fundição, quando as areias de quartzo não atendem aos requisitos de ordem técnica. Além disso, o produto de cromo possui características especiais que garantem o seu uso na indústria de fundição, entre as quais destacam-se:

- estabilidade térmica, o que reduz as variações dimensionais do molde;
- difusibilidade térmica, o que permite menor tamanho do grão metálico;
- relativa impermeabilidade aos metais fundentes, o que assegura melhor acabamento superficial dos aços;
- resistência à penetração dos metais sob solidificações;
- elevado ponto de fusão, o que possibilita fundir metais refratários;
- quimicamente não reativa, que impede reações indesejáveis como a descarbonetação de aço.

Suas desvantagens, comparadas com areia de zirconita, incluem: maior expansão térmica e presença ocasional de minerais hidratados, como impurezas e reatividade química com os ligantes. Devido ao seu custo, é freqüentemente empregada como areia de faceamento conjugada à de quartzo que prevê enchimento ao molde.

A recuperação da areia utilizada na fundição é uma atividade comum na maioria das indústrias desta área. O aproveitamento da areia compreende operações mecânica, pneumática, processos a úmido e térmico, além de uma combinação dessas operações e/ou processos. Desta forma, é possível recuperar mais da metade da areia utilizada nas indústrias de fundição. Igualmente, após a sua recuperação, a areia de cromita pode ser reciclada como areia de cobertura em moldes com areia de quartzo para revestimento. A separação da areia de cromita em misturas com areia de quartzo e de zirconita é possível por intermédio de espirais ou por separação magnética com campos superiores a 1,5 T. Essa rota técnica é possível devido à susceptibilidade magnética do quartzo e da zirconita, inferior à da cromita.

Em alguns casos, a areia de fundição degrada-se durante a operação, em virtude da incorporação de escória e/ou metal. Cabe recordar, que areia degradada, resultante dos processos de fundição, tende a aderir ao material fundido. Neste caso, não há possibilidade de recuperação do produto. Finalmente, a utilização da areia de cromita faz parte do emprego de processos adequados de reaproveitamento do produto, o que é prática na maioria das empresas de fundição. Tal comportamento, resulta do fator econômico ligado ao processo e, melhor ainda, numa redução significativa na emissão dos efluentes para o meio-ambiente.

5. ESPECIFICAÇÕES

As especificações física e química dos produtos de cromita variam entre os consumidores e produtores. Comercialmente, há quatro tipos de concentrados de cromita baseados no uso do produto: metalúrgico, químico, refratários e de areias de fundição. Os três primeiros são referenciados como alto cromo, alto ferro e alto alumínio, respectivamente. A cromita compacta, que contém quantidade não expressiva de material de ganga, é preferida pelas indústrias metalúrgica e de refratários. Todavia, o produto para a indústria de fundição deve obedecer as exigências de teores, de no mínimo 45% de Cr_2O_3 , e distribuição granulométrica padronizada. A granulometria interfere na percolação de gases gerados durante a solidificação, que origina porosidade e também na rugosidade superficial dos fundidos, pois a interface metal-refratário será mais regular. Igualmente, o produto industrial, após secagem, com granulometria entre 0,85 e 0,18 mm, é fornecido ao mercado, geralmente, acondicionado em sacos de papel.

Nas jazidas de minério de cromo é comum tanto o teor de Cr_2O_3 como a relação entre cromita e os minerais de ganga variarem, consideravelmente, mesmo nas pequenas distâncias no interior da jazida. Por essa razão, para se chegar a uma determinada especificação, os produtores costumam fazer uma blendagem de diversos produtos de cromita.

Em geral, os consumidores não revelam detalhes sobre as especificações dos produtos de cromita. No entanto, há entre os produtores um grupo de especificações típicas que são submetidas aos consumidores. Tais especificações, basicamente químicas, de vários produtos de cromita estão ilustradas na Tabela 4. No Brasil as especificações praticadas pela FERBASA estão ilustradas na Tabela 5.

Tabela 4: Especificações químicas dos produtos de cromita para as indústrias: química, fundição e de refratários (Papp, 1994).

ORIGEM	ESPECIFICAÇÕES													
	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	CaO	Ni	P	S	Cr/Fe
Cromita para a Indústria Metalúrgica														
Brasil														
Vila Nova	≥49	-	17/19	≤3	11-13	-	5-7,5	-	-	0,1	-	-	-	≥1,7
Cromita para a Indústria Química														
Brasil														
Vila Nova	≥49	-	17/19	≤3	11-13	-	5-7,5	-	-	0,1	-	-	-	≥1,7
África do Sul														
Elandstrifit	46,3	25,4	-	1,2	15,4	-	9,8	0,55	0,36	0,33	0,08	0,005	0,000	-
Hernic	46	-	26,0	1,0	15,2	-	8,7	0,54	0,43	0,26	-	0,002	0,003	1,6
L.D.C.														
Dilokong	46,9	26,1	-	0,9	14,6	-	9,8	0,6	-	0,2	-	-	-	1,6
RAND MINES														
H. G.	46	26,5	-	1,0	15,5	-	9,8	0,5	0,4	0,3	-	0,003	0,002	1,5
Winterveld	45	24,7	-	2,5	15,8	-	11,4	0,4	0,3	0,2	-	0,005	0,002	1,6
Samancor														
Tweetein	46,8	27,0	-	0,5	15,2	-	9,23	-	-	0,2	-	-	-	1,5
Área de Cromita para a Indústria de Fundição														
África do Sul														
Elandstrifit	45,9	25,4	-	1,3	15,4	-	9,8	0,6	0,4	0,3	0,08	0,005	0,000	-
RAND MINES														
H. G.	46,2	26,5	-	1,0	15,5	-	9,8	0,5	0,4	0,3	-	0,003	0,002	-
Millsell	46	25,2	-	1,0	14,7	-	10,2	0,6	0,4	0,2	-	0,003	0,002	-
Winterveld 1	46,6	25	-	0,8	15,2	-	11,2	0,5	0,3	0,2	-	0,003	0,002	-
Wnterveld 2	46,3	25	-	0,9	15,2	-	11,2	0,5	0,3	0,2	-	0,003	0,002	-
Samancor	47,1	25,8	-	0,7	14,8	-	10,8	0,7	-	0,05	-	-	-	1,6
Cromita para a Indústria de Refratários														
África do Sul														
ANGLO AMER.														
Marico	48,3	20,7	-	0,9	17,2	-	12,4	0,4	-	0,01	-	-	-	2,1
RAND MINES														
Wnterveld 1	46,6	24,9	-	0,7	15,4	-	11,5	0,5	0,3	0,25	-	0,003	0,002	-
Wnterveld 2	46,5	24,5	-	0,8	15,6	-	11,5	0,5	0,3	0,25	-	0,003	0,002	-
Wnterveld 3	46,9	24,5	-	0,3	15,6	-	11,5	0,5	0,3	0,25	-	0,003	0,002	-
Samancor	47,1	25,8	-	0,6	14,8	-	10,8	0,7	-	0,05	-	-	-	1,6
Filipinas														
BENGUET CORP.														
Masinloc 1	31,6	-	11,3	5,9	-	58,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Masinloc 2	32,2	-	10,8	5,4	-	60,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Masinloc 3	33,9	-	10,8	3,3	-	62,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Masinloc 4	35,8	-	12,5	1,7	-	63,5	-	-	-	-	-	-	-	-
L.D.C.- Lebowa Development Corporation H.G - Henry Gould														

Tabela 5: Especificações dos produtos da FERBASA, obtidos com os minérios da mina de Ipueira (BA)*.

Especificações dos Produtos (%)					
Elementos ou Compostos	Limites de Teores	Produtos			
		Areia de Cromita Tipo 01	Areia de Cromita Tipo 02	Concentrados	
				Metalúrgico	Lump
Cr ₂ O ₃	Max	99,00	100,0	100,0	95,00
	Min	43,00	43,00	40,00	38,00
	Típico	44,00	44,50	42,00	38,50
SiO ₂	Max	3,30	3,50	8,00	12,00
	Típico	3,10	2,90	6,00	10,00
FeO	Max	18,00	18,00	18,00	17,00
	Típico	17,50	17,80	17,00	15,70
MgO	Max	15,50	15,50	16,00	18,00
	Típico	14,70	14,80	15,10	16,80
Al ₂ O ₃	Max	20,00	20,00	20,00	17,00
	Típico	19,50	19,00	19,00	15,70
CaO	Max	1,00	1,00	2,00	1,00
	Típico	0,12	0,11	0,30	0,40
P	Max	0,008	0,008	0,015	0,010
	Típico	0,006	0,006	0,012	0,007
Cr/Fe	Min	2,10	2,10	1,96	1,97
	Típico	2,22	2,20	2,17	2,16
Aberturas (mm)		-0,50	-0,50	-0,50	9,52 -101
A. F.S.	Malha	45-65	65-85		
A. F.S.	Típico	50,00	71,00		

* Cortesia da FERBASA – Companhia de Ferro e ligas da Bahia S.A.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Na indústria química, o cromo tem uma variedade de aplicações, decorrentes das diferentes propriedades do metal. A primeira, provavelmente a mais importante, é a habilidade de formar compostos trivalentes e atuar como um mordente e formar compostos estáveis com as fibras têxteis, polímeros sintéticos, ligantes no tratamento de couro ou ligninas na madeira, dentre outras. Como resultado, é difícil assumir que o mercado dos produtos químicos de cromo possa sofrer algum tipo de substituição, mesmo levando-se em conta as emissões de efluentes e os perigos que o metal pode provocar à saúde, problemas superados pelos modernos manuseios do metal nos diversos processos industriais.

Os substitutos da cromita na produção de ligas de ferro-cromo são praticamente inexistentes. Na fabricação de aços inoxidáveis não há substituto para o metal, o que garante o uso estratégico do cromo. Os produtos capazes de substituir o cromo na fabricação de ligas, produtos químicos e refratários são de custo elevado e de aplicações restritas.

Embora haja vários substitutos para o cromo em muitos usos do metal (o titânio e alumínio, por exemplo, substituem o cromo em certas ligas inoxidáveis e magnésita nos revestimentos de fornos), tais alternativas ainda não se consolidaram como adequadas na maioria das aplicações práticas.

Igualmente, na indústria metalúrgica, o cromo consagrou-se como elemento de base, principalmente na obtenção de aços inoxidáveis, o que praticamente inviabiliza qualquer ameaça de substituição do metal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos profissionais: Ivan Napoleão Bastos, D.Sc (Prof. do IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ) e Bartolomeu F. da Fonseca (Técnico da FERBASA).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <[HTTP://WWW.NUCLEOINOX.ORG.BR](http://www.nucleoinox.org.br) (2003). Consulta à internet, Mercado, Núcleo de Aço Inox. Acesso em fevereiro/2003.
- BACELLAR, G. A. e LEAL, G. R. N. (1973). Perfil analítico da cromita, Boletim n. 10, DNPM.
- ÇIÇEK, T.; e CÖCEN, I. (2002). Applicability of Mozley multigravity separator (MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants. Minerals Engineering, n. 15, p. 91-93.
- GONÇALVES, M. de M. (2003). Cromo. Balanço Mineral Brasileiro 2001, DNPM.
- GONÇALVES, M. de M. (2004). Cromo. Sumário Mineral, DNPM.
- GÜNEY, A.; ÖNAL, G. e ÇELIK, M.S. (1999). A new flowsheet for processing chromite fines by column flotation and the collector adsorption mechanism. Minerals Engineering, Vol. 12, n. 9, p. 1041-1049.
- KOTZIN, E. L. (1994). Foundry sands. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 685- 691.
- MALLOTIS, G. (1999). Chromium Uses & Markets, Published by Industrial Minerals Information Ltd, Worcester, England, p. 1-161.
- PAPP, J. F. (1994). Chromium. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 209-228.
- RICHARDS, R. G.; MACHUNTER, D.M.; GATES, P. J. e PALMER, K. (2000). Gravity separation of ultrafine (-0,1 mm) minerals using spiral separators. Minerals Engineering, Vol. 13, n. 1, p. 65-77.
- SAMPAIO, J. A.; CARVALHO, E. A. e FONSECA, B. F. (2001). Cromita. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da e LINS, F. F., Editores. CETEM/MCT, p.139-147.

- SYSILA, S.; LAAPAS, H.; HEIISKANE, K. e RUOKONEN, E. (1996). The effect of surface potential on the flotation of chromite. *Minerals Engineering*, Vol. 9, n. 5, p. 519-525.
- TARORE, T.; CONIL, P.; HOUOT, R. e SAVA, M. (1995). An evaluation of the Mozley MGS for fine particle gravity separation. *Minerals Engineering*, Vol. 8, n. 7, p. 767-778.
- WESSELDIJK, Q. I.; REUTER, M. A.; BRADSHAW, D. J. e HARRIS, P. J. (1999). The flotation behaviour of chromite with respect to the beneficiation of UG2 ore, *Minerals Engineering*, Vol. 12, n. 10, p. 1177-1184.

17. Diamante

Mario Jorge Costa¹
Adão Benvindo da Luz²

1. INTRODUÇÃO

Os diamantes foram supostamente descobertos na Índia, vários séculos antes de Cristo conforme registros encontrados nos textos Sânscritos “Arthasastra e Ratnapariska”, citados por Legran, 1984 (Janse, 1996).

Até o século XVII, a Índia era praticamente o único país produtor mundial de diamante, segundo relato do francês Tavernier, nas suas diversas viagens ao Oriente, sobre as minas diamantíferas da Região de Kurnool, na Índia (Barbosa, 1991).

Segundo Barbosa (1991), o primeiro diamante, no Brasil, foi encontrado por Francisco Machado da Silva, no ano de 1714, num garimpo de ouro denominado de São Pedro, córrego do Machado ou Pinheiro, próximo a Diamantina-MG. A partir de Diamantina, novas e importantes descobertas irradiaram-se para diversos distritos do país; para norte, na Chapada Diamantina (Bahia); para sul, nas regiões de Coromandel e Alto Paranaíba (Minas Gerais e Goiás) e para oeste nas regiões de Poxoreu e Alto Paraguai, no Mato Grosso. Todas as regiões produtoras de diamantes no Brasil, inclusive as de descobertas mais recentes (por exemplo Juína, MT), guardam até hoje um ponto comum: todos os depósitos são secundários, restritos a aluviões, coluviões, terraços, geologicamente antigos ou recentes. Não há registro de produção de diamantes no Brasil, até hoje, oriundos de depósitos primários (kimberlitos, *latu sensu*).

A partir das descobertas de Diamantina, o Brasil passou a ocupar o primeiro lugar como produtor mundial de diamantes, desbancando a Índia, posição que manteve por cerca de 150 anos. Estima-se que neste período tenham sido produzidos cerca de 13 milhões de quilates de diamantes de qualidade, isto é equivalente a duas toneladas métricas de gemas (Cassedanne, 1989).

¹ Geólogo/UFPE, M.Sc./Leicester University, Inglaterra, Consultor/MJC Consultoria de Geologia Ltda

² Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

O primeiro relato da descoberta de diamantes na África do Sul refere-se a um diamante de 21,25 quilates encontrado por Erasmus Jacobs, na fazenda De Kalk, situada na margem esquerda do Rio Orange, em julho de 1866 (Janse, 1995). As primeiras descobertas limitaram-se aos terraços e aluviões dos rios Orange e Vaal e desencandearam a primeira “corrida” de prospectores e “garimpeiros” na África do Sul, cuja produção rapidamente ultrapassou o Brasil como fonte preferencial destas gemas. Ainda segundo Janse (op. cit.), já em 1870, diamantes eram encontrados fora das aluviões e terraços dos rios, nos chamados “*Dry Diggings*”. As gemas ocorriam em terrenos argilosos de cor amarela, logo nomeados pelos prospectores como “*yellow ground*” e que veio a ser posteriormente reconhecido como o saprolito de kimberlitos. Subjacente ao *yellow ground*, sempre surgiam rochas duras, de coloração cinza-azulada, logo batizadas de “*blue ground*”, também portadoras de diamantes.

Nestes terrenos os prospectores e mineradores foram aprofundando as escavações, obtendo surpreendentes produções de diamantes. As duas primeiras grandes “minas”, ou “pipes”, assim chamados devido à forma cilíndrica vertical, desenvolveram-se nos locais denominados Bultfontein e Dutoitspan, nos arredores da cidade de Kimberley, então um desorganizado acampamento de mineiros.

Em 1954, a empresa General Electric conseguiu produzir, comercialmente, diamantes artificiais, sob a forma de pequenos cristais para uso industrial, chegando mesmo, em 1970, a produzir gemas de até 2 quilates. A produção de diamantes destinados ao mercado joalheiro, pela rota tecnológica desenvolvida pela GE, mostrou-se contudo economicamente inviável e foi abandonada (Davis, 2003).

Hoje, o diamante sintético é produzido em 17 países, sendo que EUA, Irlanda, Rússia e África do Sul são responsáveis por 2/3 da produção mundial, correspondente a mais de 500 milhões de quilates (UENF, 2004).

Em 1987, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, produz, pela primeira vez no Brasil, o diamante sintético. No ano de 2004, a Universidade Norte Fluminense declara ter dominado a tecnologia de produção de diamante sintético, atingindo a marca de mais de 10 mil quilates (UENF, 2004).

A Nova Era dos Diamantes

Sob o título acima, Jushua Davis publicou no periódico WIRED (Setembro, 2003), um importante artigo cujo conteúdo sinaliza, pela primeira vez, a possibilidade de mudanças profundas na estrutura secular de produção e comercialização de diamantes, que pode ter reflexos irreversíveis em todos os segmentos de uma indústria, que hoje representa um movimento anual de cerca de US\$ 7 bilhões.

Duas empresas norte-americanas, trabalhando em rotas completamente diferentes, já produzem e comercializam, há cerca de dois anos, diamantes sintéticos, tanto para o segmento de joalheria (gemas), quanto para segmentos industriais de tecnologia de ponta, quebrando o antigo paradigma do uso, quase exclusivo, dos diamantes manufaturados como abrasivos ou em ferramentas de corte. As informações apresentadas, sumariamente, a seguir, podem ser acessadas pela internet nos sites: www.gemesis.com e no www.apollodiamond.com.

A empresa GEMESIS, instalada na cidade de Sarasota, Flórida, adquiriu tecnologia originalmente desenvolvida na antiga URSS e posteriormente aperfeiçoada nos Estados Unidos, com ajuda de cientistas russos liderados por um iraniano. A tecnologia, denominada “Câmara Cerâmica de Cultivo”, consegue reproduzir pressão de 58.000 atmosferas no interior da câmara, e temperaturas de 2.300 graus Fahrenheit. Nestas condições, o carbono liberado de grafite atomizada, precipita, camada por camada, em uma pequena semente de diamante previamente inserida na câmara. Os cristais produzidos pela Gemesis, de até 3 quilates, são cópias idênticas, em forma, pureza, e cor única – amarelo âmbar, e custam segundo Davis (op.cit), individualmente, menos de US\$ 100 ao fabricante. A GEMESIS pretende aumentar a sua produção ao nível equivalente de uma mina de médio porte, isto é, na escala de 1 a 2 milhões de quilates por ano.

A empresa APOLLO Diamonds Inc., de Boston, Massachusetts, produz diamantes sintéticos usando a técnica denominada “Deposição de Vapor Químico” (Chemical Vapor Deposition – CVD), patenteada nos Estados Unidos. A tecnologia CVD foi originalmente usada para produção de *wafers* (panquecas) muito finas de diamantes, para uso nas indústrias óptica, eletrônica, de nanotecnologias e aplicações avançadas. Na tecnologia CVD, se obtém diamantes vaporizando uma nuvem de plasma de carbono sobre mini *wafers* de diamantes, que fazem o papel de sementes. Já com as “sementes” colocadas em suportes no interior da câmara, a mesma é despressurizada a 1/10 de atmosfera e hidrogênio e gás natural (CH₄) são injetados. A câmara é aquecida por micro-ondas a 1.800 graus Fahrenheit e, neste ponto, os elétrons se separam dos núcleos dos átomos,

formando um plasma. Os átomos de carbono, assim liberados, se separam do plasma e se depositam sobre os *wafers* sementes, resultando na formação de “tijolos” de diamante. Os tijolos podem então ser cortados como “wafers”, para a produção de semi-condutores ou lapidados como gemas para as joalherias.

Contudo, segundo enfatiza Davis (op.cit.), o grande incentivo, tanto do ponto vista civil como militar, para o desenvolvimento da tecnologia CVD, é a indústria de computação, em particular visando o desenvolvimento de “chips” de diamante, para as futuras gerações de computadores ultra-rápidos.

O diamante é mais conhecido pelas qualidades de suas gemas, no entanto algumas de suas propriedades o tornam ideal para muitas aplicações industriais. O diamante natural é constituído de carbono, com pequenas quantidades de impurezas (< 0,2% de nitrogênio no diamante natural). O diamante sintético é produzido a partir de grafita, em alta temperatura e pressão, na presença de catalisadores de níquel ou liga de níquel (Harben, 1995; Olson, 2002).

O diamante natural industrial é adequado apenas para usos industriais tais como: corte, esmerilhamento, perfuração, trefilação e abrasivo. Devido à cor, defeitos estruturais, tamanho, forma, os diamantes industriais não atendem os requisitos para uso como gemas. O diamante é mais duro do que qualquer outro material natural ou artificial e por isto é mais eficiente do que outros abrasivos. O diamante é perfeitamente adaptável para processos de corte automatizados e polimento. Rodas de esmeril a diamante e ferramenta a diamante são usadas para afiar ferramentas de corte de carboneto e alinhamento de rodas de esmeril feitas com outros materiais abrasivos (Smoak, 1985).

Tanto o diamante natural quanto o sintético têm usos industriais, no entanto, o diamante industrial sintético apresenta vantagens em relação ao diamante natural, por ser produzido em grandes quantidades. Segundo Boucher(1996), citado por Olson (2002), as propriedades do diamante sintético podem ser projetadas para usos específicos. Neste contexto, o diamante sintético representa mais de 90% do uso industrial, no mundo.

Os EUA lideram a produção mundial de diamantes sintéticos, tendo produzido 308 milhões de quilates no ano de 2001. Dessa produção, estima-se que cerca de 10 milhões de quilates foram recuperados e reciclados a partir de coroas ou brocas de perfuração usadas na pesquisa mineral e na exploração de petróleo, ferramentas de diamante e resíduos contendo diamante (Olson, 2002).

Segundo Oliveira (2003), a produção mundial de diamantes naturais, em 2002, foi de 115 milhões de quilates e os principais produtores são: Austrália, Botswana, Rússia, Congo (Kinshasa) e África do Sul que contribuíram, em 2002, com 88% da produção de diamante e detêm 80% das reservas mundiais. A produção mundial de diamante industrial de qualidade é de cerca de 60 milhões de quilates e a produção de diamante sintético é dez vezes a de diamante natural.

Ainda segundo esse mesmo autor, a produção brasileira de diamantes naturais tem variado bastante, influenciada pela variação do dólar em relação ao real. No momento, a produção de diamante natural, no Brasil, é dominada pelo segmento de garimpagem e a produção, por parte de empresas, representa apenas 8% do total, o equivalente a 40 mil quilates, em 2002. A tendência para o futuro é de mudança nesse quadro, tendo em vista que se vem observando um número elevado de alvarás de pesquisa, de empresas nacionais e multinacionais, interessadas na descoberta de diamante em depósitos primários, do tipo kimberlitos (kimberlitos) economicamente mineralizados.

O Brasil importou, em 2002, cerca de US\$ 20 milhões em diamantes, na forma de pós de diamante de origem natural e sintética e manufaturados, com diferentes especificações. Exportou cerca de US\$ 33 milhões na forma de diamantes naturais primários e manufaturados para Bélgica, EUA, Chile e Argentina, onde os diamantes naturais representam 96% da exportação (Oliveira, 2003).

Como não se tem conhecimento da quantidade de diamante lapidada e consumida na indústria joalheira, fica muito difícil determinar o consumo nacional de diamante, estimado em 30 mil quilates, que corresponde a 25% da produção de gemas.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Geologia dos Kimberlitos

Por se tratar de uma rocha complexa, as definições de Kimberlito, descritas na literatura, são muitas vezes confusas e conflitantes. Adotamos, aqui, a definição proposta por Kjarsgaard (1996), que propõe uma adaptação e modificação das definições propostas, anteriormente, por Clement et al. (1984) e Mitchell (1986). Segundo o citado autor, Kimberlitos são rochas ricas em CO₂ e H₂O, com uma textura inequigranular distinta devido a presença de grandes macrocristais arredondados (i.e., megacristais e xenocristais), além de fenocristais euhedrais e

subhedrais imersos em uma matriz de granulometria fina. Os macrocristais incluem minerais oriundos da desagregação de xenólitos do manto, além da suíte característica de megacristais dos kimberlitos (olivina, Mg-Ilmenita, granadas piropo enriquecidas em Ti-Cr, clinopiroxênio, flogopita, enstatita e zircão).

Um fato geológico estatisticamente comprovado é que a ocorrência de kimberlitos diamantíferos é restrita a um ambiente geotectônico bem definido, especificamente em áreas de escudos pré-cambrianos antigos, tectonicamente estabilizados em idade geológica anterior a 1,5 bilhões de anos. Este conceito, estabelecido por Clifford (1966), foi consagrado, tanto na literatura quanto no jargão de exploração mineral, como *Regra* ou *Lei de Clifford*. Os fundamentos teóricos da *Regra de Clifford* baseiam-se nas restrições ou, melhor, exigências impostas pelas condições físico-químicas, necessárias à estabilidade do carbono cristalizado como diamante, no manto, que se restringe a “janelas de estabilidade” (*diamond windows*), somente possíveis nas quilhas de zonas crustais espessas, de baixo gradiente geotérmico, preservadas apenas nos núcleos cratônicos estáveis da crosta. Por exclusão, não se pesquisa kimberlitos nas faixas móveis (*mobile belts*) ou zonas que sofreram remobilizações recentes da crosta.

Kimberlitos são rochas extremamente raras (< 1% da composição da crosta) e ocorrem em “pipes” ou chaminés vulcânicas em diques e soleiras ou “sills”. Os esforços dedicados à pesquisa e mineração de kimberlitos, nas últimas décadas, em várias partes do mundo, permitiram a consolidação de novos modelos sobre a morfologia dos corpos kimberlíticos, além do modelo clássico do “pipe Sul-Africano” de Clement (1975), modificado por Mitchell (1986) *in* Kjarsgaard (Figura 1) (op.cit.).

Kjarsgaard (op.cit.) propõe modelos da morfologia de chaminés para diversos distritos kimberlíticos canadenses, entre os quais o modelo do distrito de Lac de Grás (Figura 2), que difere dos “pipes” Sul-Africanos pelo fato de serem de menor tamanho, portanto, com volumes de minério mais modestos, o que, porém, é compensado pelos teores (ct/t) bem mais elevados e pela excelente qualidade dos diamantes.

Nos campos kimberlíticos, também extraordinariamente ricos, de Daldyn-Alakit, na antiga província de Yakutia, na Sibéria–URSS, hoje chamada Shabka, ocorre, com grande frequência, um outro modelo de sistemas kimberlíticos, sob a forma de chaminés múltiplas ou gêmeas, conforme ilustrado na Figura 3.

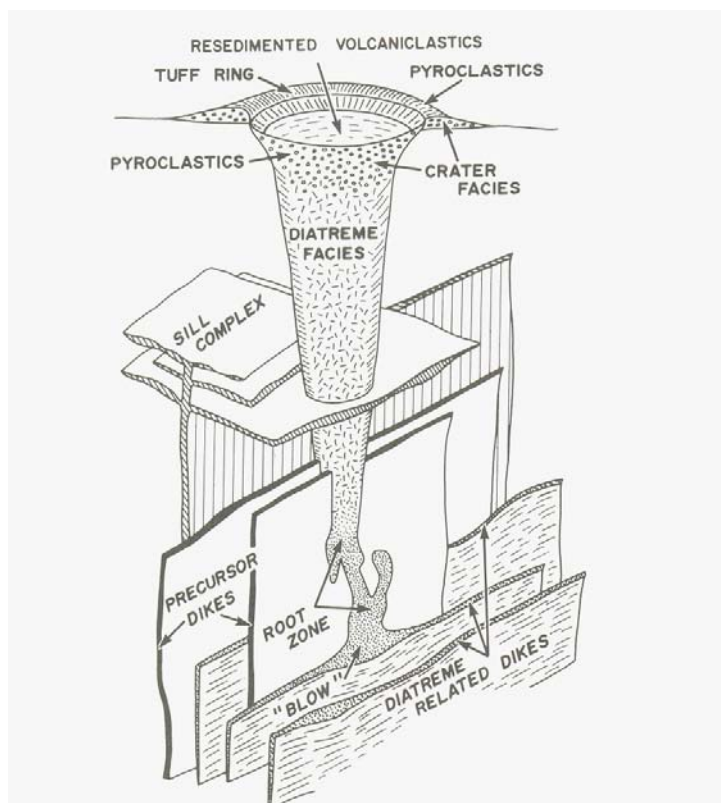


Figura 1: Modelo clássico de “pipe” kimberlítico do tipo Sul-Africano, segundo Clement (1975), modificado por Mitchel (1995).

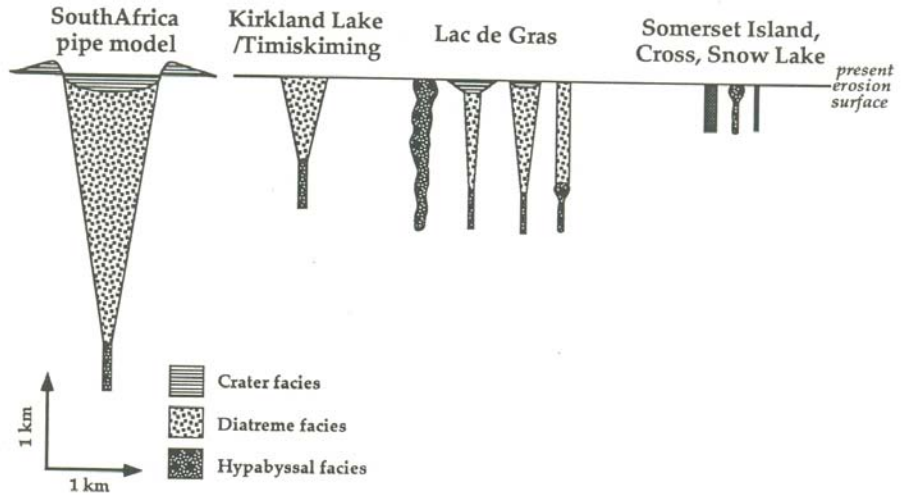


Figura 2: Comparação de modelos de “pipes” canadenses e sul-africanos, segundo Kjarsgaard (1996). O autor, citado, observa que os kimberlitos, da área de Lac de Gras (Mina Ekati), são como “miniaturas” do modelo morfológico sul-africano.

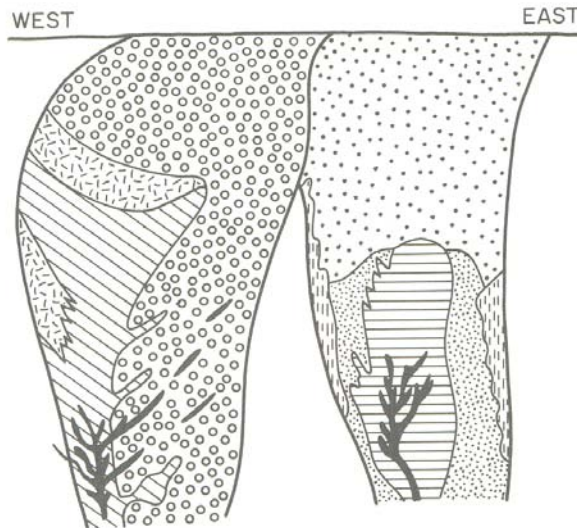


Figura 3: Seção transversal do kimberlito Udachnaya, Yakutia. Um modelo morfológico de intrusão dupla, multifásica, comum nos cratons da Sibéria. (Mitchell, 1986, citado por Mitchell, 1995).

Os novos conceitos e modelos, sobre a morfologia das intrusões kimberlíticas, tem implicações fundamentais na estratégia da pesquisa destes corpos e, em particular, no caso do Brasil, talvez explique, em parte, as razões do insucesso histórico na pesquisa de kimberlitos diamantíferos, sempre orientada pelo modelo morfológico e metodológico importado da África do Sul.

O único kimberlito diamantífero, com potencial econômico conhecido no Brasil, é o “pipe” Canastra I, localizado na extremidade nordeste da Serra da Canastra (Minas Gerais), próximo à Cachoeira das Antas, nascentes do Rio São Francisco. Esta chaminé, pesquisada pela SOPEMI (DeBEERS), é uma pequena intrusiva (0,6 ha de área), com 9 facies kimberlíticas reconhecidos, dos quais apenas quatro com valor econômico (Engo. Mário Freitas, comunicação verbal). A economicidade deste kimberlito está mais associada à qualidade superior dos diamantes do que aos teores, considerados muito baixos.

Desta forma, permanece o grande desafio de encontrar as rochas fontes (chaminés kimberlíticas) do enorme volume de diamantes de qualidade já minerados e em contínua produção no Brasil, em que pese os substanciais investimentos aqui aplicados em pesquisa, na segunda metade do século passado, por empresas multinacionais. Curiosamente, nunca fez parte dos programas de órgãos de governo no Brasil, na área mineral, isto é, CPRM-Serviço Geológico do Brasil, DNPM ou outros, qualquer projeto direcionado à pesquisa de kimberlitos diamantíferos.

2.2. Mineralogia

A suíte mineralógica clássica das rochas kimberlíticas, lamproítos e outros tipos de alcalinas básicas associadas, usada como guias ou indicadores prospectivos, é apresentada, de forma simplificada, na Tabela 1, publicada por Muggeridge (1995).

Além dos minerais citados, os kimberlitos e rochas afins, por serem extremamente ricos em voláteis, geram uma complexa suíte de minerais secundários, por alteração hidrotermal e deutérica, em particular, minerais do grupo das serpentinas, carbonatos e zeólitas.

Tabela 1: Suíte mineralógica clássica das rochas kimberlíticas, lamproítos e outros usados como guias ou indicadores prospectivos (Muggeridge, 1995).

Mineral	Composição	Cor	Dureza/Densidade
GRANADA PIROPO Alto Cr, Baixo Ca	Silicato, Mg, Al, Fe, Ca, Cr, Ti.	Vermelho, rosa, amarelo, laranja.	7,5 / 3,51
PICROILMENTA Ilmen. Magnesiana	Oxido, Mg, Fe, Ti, Cr Mn, Al, Si.	Preta azulada	5-6 / 4,5-5
CROMO DIOPSÍDIO (Clinopiroxênio)	Silicato, Ca, Mg, Fe, Cr, Al, Na.	Verde Esmeralda	5-6 / 3,3-3,6
ESPINÉLIO CROMÍFERO CROMITA	Oxido, Mg, Fe, Cr, Al, Mn, Ti.	Preta	5.5 / 4,3-4,57
FILOGOPITA/MIC A	Silicato, Al, Mg, K, Fe, Ti, Cr.	Bronze, Marron Avermelhada	2,5-3 / 2,78-2,8.5
OLIVINA Forsterita	Silicato, Mg, Fe, Ni, Mn	Verde Amarelado	6-7 / 3,2-3,33
ENSTATITA/BRON ZITA (Ortopiroxênio)	Silicato, Mg, Fe, Al, Ca, Ti.	Verde Oliva, Marrom	5,5 / 3,1-3,3
ZIRCÃO	Silicato de Zr, baixo U e Th.	Incolor, Róseo, Amarelo, Marron	7, / 4,68-4,7
K RICHERITA/ Mg KATFORITA	Silicato Mg, K, Ti, Fe, Ca, Na	Vermelho, rosa, marron	5-6 / 3,09
PRIDERITA	Titanato, Fe, Ba, K	Marron avermelhado	6 / 3,86
DIAMANTE	C nativo (N, B)	Incolor, amarelo, Marron	10 / 3,52

2.3. Prospecção e Pesquisa

A prospecção e pesquisa de kimberlitos diamantíferos compreendem duas atividades distintas e complementares. A 1ª Fase, de caráter regional, abrangendo áreas com dezenas e mesmo centenas de milhares de quilômetros quadrados, tem por objetivo a identificação de corpos kimberlíticos, sejam chaminés (“pipes”), diques ou soleiras intrusivos. As áreas selecionadas para a busca são, preferencialmente, áreas cratônicas, com idade geológica superior a 1,5 bilhões de anos, em conformidade com o que recomenda a *Regra de Clifford*, já mencionada. As ferramentas de busca utilizadas incluem métodos geofísicos magnéticos, eletromagnéticos (EM), gama-cintilométricos e gravimétricos, aero-transportados em avião e ou helicóptero. Estas tecnologias, em constante evolução, são atualmente complementadas pela interpretação de imagens de satélite de alta resolução, como as fornecidas pelo satélite IKONOS (1 metro), ou pela série Indiana de satélites IRS (5 metros).

Ainda nesta fase, outra poderosa ferramenta usada, rotineiramente, nos projetos de pesquisa é a prospecção geoquímica de **minerais indicadores** (granada, ilmenita, cromita, cromo-diopsídio) através da coleta sistemática de amostras de sedimentos de corrente, na rede de drenagem da área, ou de solos (loam sampling), em malha regular estabelecida no terreno.

A avaliação do potencial ou da vocação diamantífera dos kimberlitos, eventualmente presentes na área amostrada, baseia-se na identificação mineralógica dos grãos de minerais indicadores presentes nas amostras de sedimentos ou de solo residual coletadas, seguida da análise microquímica de cada grão, em microsonda eletrônica.

A idéia de se usar minerais indicadores, na prospecção de diamantes, ou os equivalentes chamados de “satélite” ou “forma”, na terminologia dos nossos garimpeiros, é tão antiga quanto a descoberta do próprio diamante. Conforme relata o Jornalista Matthew Hart, em seu brilhante livro “DIAMOND – A Journey to the Heart of an Obsession” de 2001, somente a partir de 1980, graças às pesquisas desenvolvidas por John Gurney, na Universidade de Cape Town, África do Sul, esta técnica teve o suporte científico e adquiriu a habilidade de discriminar kimberlitos estéreis, daqueles portadores de mineralização com potencial econômico.

O trabalho de Gurney (1984), na África do Sul, seguido e complementado pelas pesquisas do Geólogo Canadense, Charles Fipke, sobre a geoquímica dos minerais indicadores, publicadas no Boletim 423 (Fipke et al., 1995) do Serviço Geológico do Canadá, representam um marco na pesquisa de diamantes, sendo um dos fatores que conduziu à descoberta das minas Canadenses e, em grande parte, às minas da antiga URSS.

Simplisticamente, a técnica consiste em se analisar a microquímica dos grãos dos minerais indicadores, em microsonda eletrônica, e plotar os resultados em certos gráficos discriminadores, de uso público. A base de toda a interpretação é estatística; portanto, quanto maior o número de grãos de cada mineral analisado, maior a confiabilidade. As **granadas** piropo de composição sub-cálcica e com alto cromo, denominadas de GRANADAS G10, são, de longe, o mais fiel indicador da presença de diamantes com potencial econômico em um kimberlito. O clássico diagrama publicado por Gurney (1984), reproduzido na Figura 4, a seguir, reflete a íntima associação das Granadas G10 com kimberlitos diamantíferos em diversos continentes.

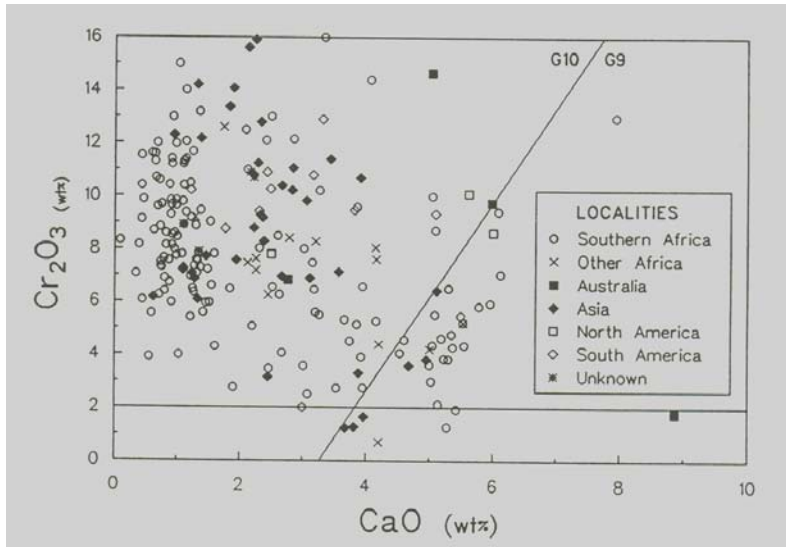


Figura 4: Diagrama Cr_2O_3 – CaO para inclusões de granadas peridotíticas de várias localidades. Oitenta e cinco por cento das granadas caem no campo pobre em Ca, em relação à linha inclinada definida por Gurney (1984). Estas granadas de composição sub-cálcica são denominadas de GRANADAS G10. GSC, Bulletin 423, 1995.

Uma vez localizado um corpo kimberlítico e provado o seu “DNA” diamantífero, inicia-se a 2ª Fase do programa de pesquisa, que tem por objetivo provar a viabilidade econômica do mesmo.

Além dos programas sistemáticos de sondagem rotativa e roto-percussiva, com o objetivo de delinear a geometria do corpo, seu volume e os diversos fácies da intrusiva, o ponto crucial da investigação é focado na definição do teor do minério, em quilates/tonelada, e na avaliação de mercado dos diamantes recuperados na pesquisa. Isto implica na necessidade de se processar amostras de grandes volumes de minério, da ordem de dezenas de milhares de toneladas, em planta piloto. Com os dois parâmetros estabelecidos, isto é, o teor em ct/t e o valor médio dos diamantes recuperados em US\$/ct, calcula-se o valor por tonelada de minério (kimberlito) *in situ*, em US\$/t. É este o parâmetro internacionalmente usado nas avaliações financeiras e de viabilidade econômica da futura mina.

3. LAVRA E BENEFICIAMENTO

Lavra

Até a descoberta do diamante em kimberlitos, na África do Sul, na segunda metade do século 19, os diamantes eram produzidos, totalmente, a partir de depósitos fluviais, por meio de lavra em cavas abertas, usando ferramentas e técnicas bastante primitivas. Picaretas e escavadeiras eram praticamente os únicos equipamentos usados na lavra. O uso de batéia e peneiras era o método de concentração utilizado, seguido de catação manual, para recuperar os diamantes contidos no concentrado de batéia (K. Reckling et al., 1994).

No caso do diamante em kimberlitos, a lavra é feita inicialmente a céu aberto até uma determinada profundidade e, a partir de então, se usa a lavra subterrânea, recorrendo a uma combinação dos métodos *shrinkage stoping* e *sublevel caving*. O minério lavrado é transportado em vagonetas até o poço, e deste até a superfície.

Segundo Barbosa (1991), o grau de mecanização da lavra, em aluvião, depende da escala de produção. No caso de garimpo ou pequena lavra, a extração do cascalho normalmente é feita por ferramentas manuais do tipo picareta, alavanca, enxadão e pá. A seguir, o minério é transportado, por carrinho de mão, para o local do tratamento. Para lavras em média ou grande escala, a mecanização deve ser completa e, neste caso, emprega-se trator e/ou draga de arrasto, pá carregadeira e caminhões. Na lavra em grande escala, em leitos de rio, é utilizada a draga de alcatruzes ou balsas com moto-bomba fazendo a sucção do cascalho para a balsa, por meio de um mergulhador. Na balsa, o cascalho é deslamado e classificado em trómel. O grosso é descartado e o passante é processado em *sluices*. Em dragas onde o beneficiamento é mais mecanizado, é comum o uso de jgues para fazer a pré-concentração do diamante, junto com os minerais pesados.

Beneficiamento

A concentração de diamantes é feita por métodos físicos e o processo industrial empregado difere, em função do tipo de minério (aluvionar ou primário), escala de produção e outros fatores.

Minério Aluvionar: no caso de minério aluvionar, este, após lavrado por monitores hidráulicos ou dragas de alcatruzes (leito de rio), é submetido, inicialmente, a uma etapa de lavagem em troméis, com peneira de abertura entre 20 e 25 mm. O retido é descartado como rejeito e o passante vai para

concentração em jígues (circulares ou Yuba). O concentrado obtido, contendo diamantes e minerais pesados, é novamente separado por tamanho, em peneiras com abertura de 1,5; 3 e 6 mm. Os grossos são novamente submetidos a concentração em jigue e os finos (< 1,5 mm) são descartados como rejeito. Quando os concentrados contêm minerais magnéticos e/ou condutores, são usados separadores magnéticos/eletrostáticos, para sua remoção. No caso de pequenas e médias empresas, a etapa final de concentração dos diamantes é feita por catação manual ou usando mesa ou correia de graxa (Barbosa, 1991).

Minério Primário: este é submetido a britagem, normalmente em britadores giratórios e de rolos, de forma a evitar o impacto sobre os diamantes, já que estes, apesar de sua elevada dureza, são quebradiços devido à sua clivagem perfeita. Atrição e moagem de bolas são também usados posteriormente, visando a liberação da ganga das pedras de diamante. A pré-concentração é feita em painéis lavadoras de diamante (*diamond washing pan*), jígues, separadores em meio denso (ciclone ou dynawhirlpool). A concentração final para obtenção dos diamantes é feita em separadores magnéticos/eletrostáticos, mesa ou correia de graxa, separadores ópticos ou a raios-X. A seguir, os diamantes recuperados são classificados, baseado nos quatro *C*: *color* (cor), *clarity* (limpidez), *carat* (peso em quilate) e *cut* (lapidabilidade). Na Figura 5 encontra-se um fluxograma para beneficiamento de um minério de diamante duro (primário) e intemperizado.

Nas empresas de maior porte, os jígues foram substituídos por separadores de meio denso, do tipo ciclone de meio denso ou dynawhirlpool. As mesas de graxa usadas na recuperação final dos diamantes estão também sendo substituídas por separadores ópticos e a raios-X, dependendo do tipo, forma e tamanho dos diamantes presentes (Barbosa, 1991; Smoak, 1985).

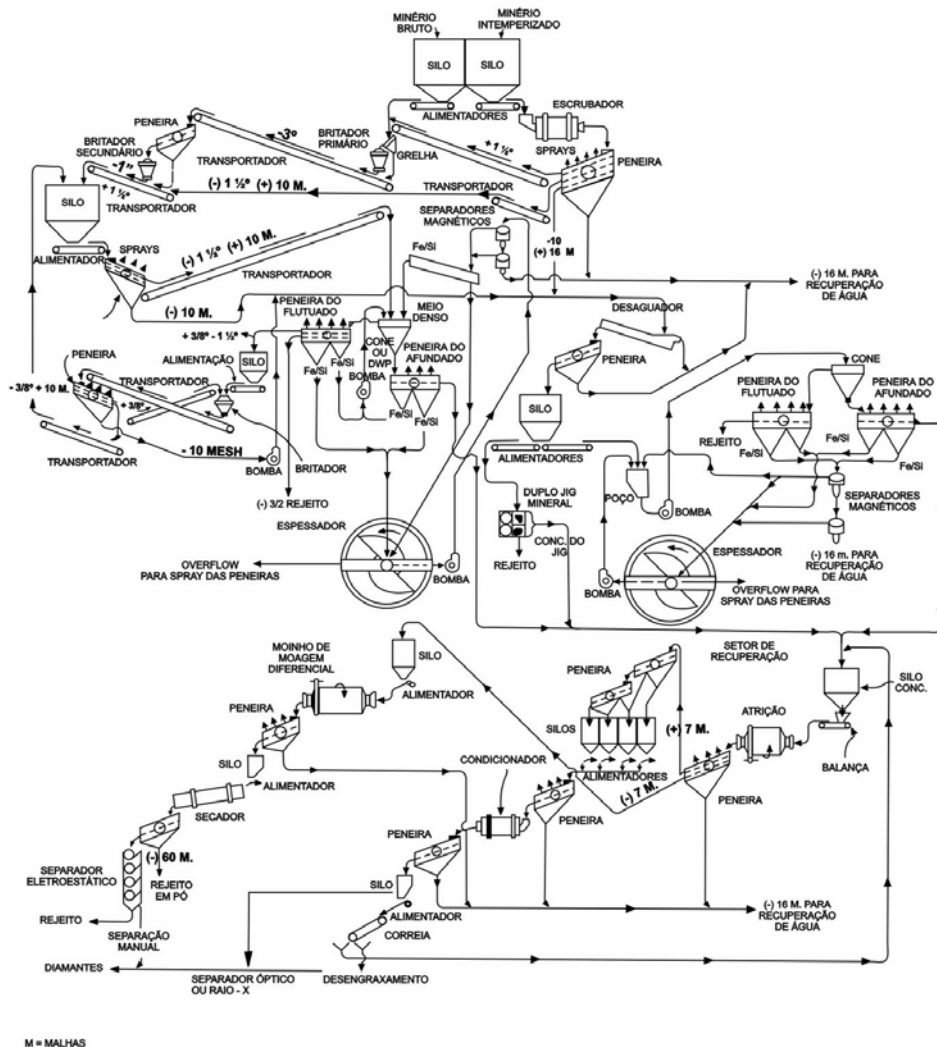


Figura 5: Fluxograma de beneficiamento de diamante (K. Reckling *et al.*, 1994, adaptado) para minérios duros e intemperizados.

4. USOS E FUNÇÕES

O diamante natural é usado comercialmente: i) como gema, no mercado de jóias e ii) como diamante industrial.

Possivelmente, o primeiro uso industrial do diamante foi na forma de pó, para polimento de gemas de diamante e outras pedras preciosas. A técnica de polimento e corte do diamante foi desenvolvida na Índia, antes de 1400. Até o ano de 1860, o principal uso do diamante era para cortar vidro. O uso do diamante para cortar metal, data de 1860, no entanto, o elevado preço das ferramentas de diamante constituiu-se numa desvantagem para sua aceitação. Quando as vantagens em usar diamante se tornaram conhecidas, aumentou a sua demanda (Smoak, 1985).

Segundo ainda esse mesmo autor, a broca a diamante foi usada pela primeira vez na África do Sul. Com a descoberta do diamante neste país, em 1867, criaram-se as condições para o suprimento de diamante e observou-se um aumento da sua demanda para brocas de perfuração. Os diferentes usos do diamante incluem (Olson, 2002):

- Cortador de vidro;
- Serras diamantadas;
- Coroas diamantadas para sondagem na pesquisa mineral;
- Corte de rochas ornamentais;
- Brocas de perfuração de poços de petróleo;
- Inspeção de concreto em diferentes estruturas;
- Manufatura de máquinas;
- Manufatura de peças de refratário para revestimento de forno;
- Fabricação de esmeril;
- Indústria automobilística;
- Indústria aeroespacial;
- Circuitos eletrônicos;
- Lentes para equipamentos de radiação a laser;
- Suporte de disco na indústria de computador;
- Instrumentos cirúrgicos;
- Polimento de pedras;
- Corte de pedras;
- Gravura;
- Abrasivos.

Há dois tipos de diamante industrial natural: pedra de diamante, normalmente maior do que 60 malhas (250 μm), e diamante *bort* (menor, material fragmentado).

As pedras de diamante são usadas principalmente em brocas de perfuração e também incorporadas em ferramentas simples ou de múltiplos pontos, serras de diamante, esmeril etc.

Diamante *bort* é usada para brocas de perfuração, como grãos abrasivos para polimento. Outras ferramentas que usam o diamante *bort* cravejado em uma matriz são: cortadores de vidro, instrumentos cirúrgicos etc.

Os diamantes sintéticos do tipo *grit* (areia) e pó são usados em esmeril a diamante, serras, ferramentas e brocas impregnadas e como compostos abrasivos para polimento. Pó e compostos feitos de diamante sintético são usados, principalmente, para acabamento óptico de superfície, jóias, gemas, ferramentas de corte etc. Uma centena de outros produtos feitos a partir de metais, cerâmicas, plásticos e vidro usa o pó de diamante para fazer o seu acabamento.

O diamante possui várias qualidades e dentre essas se destacam: dureza, resistência à compressão, condução térmica etc. Outra propriedade importante do diamante é a sua resistência ao calor. É uma das razões porque as ferramentas submetidas a constantes variações térmicas têm que ser trocadas, no entanto os diamantes podem ser reaproveitados. A dureza é a principal propriedade do diamante, principalmente quando esse se destina ao uso industrial. O diamante resiste à abrasão, mas não ao choque.

Até hoje, o diamante é o mais duro dos materiais. Sua dureza, seu índice de refração e sua raridade natural fazem com que o diamante tenha um interesse gemológico ímpar.

A condutibilidade térmica do diamante aliada a um coeficiente de dilatação térmica muito pequeno confere ao diamante várias aplicações nos trabalhos relacionados com substâncias duras: corte, polimento, trefilação etc. (Simon, 1970).

Segundo Schwartz (1984), algumas propriedades do diamante lhe conferem uma aparência peculiar:

- i. alto índice de refração (2,417) produz a reflexão total de grande parte da luz incidente, conferindo brilho ao diamante;

- ii. A alta dispersão, ou seja, a separação da luz branca incidente nas cores do arco-íris, confere ao diamante a propriedade conhecida como ‘fogo’;
- iii. A dureza elevada lhe confere resistência mecânica, no entanto, o diamante é bastante sensível ao choque devido à sua clivagem perfeita;

O diamante reúne três características importantes que fazem deste uma excelente gema: resistência mecânica ao uso, raridade (para 1 quilate é necessário processar 20 t de rocha) e apenas uma pequena percentagem dos diamantes recuperados tem qualidade de gema. A combinação de tamanho, cor e forma tornam o diamante único; a beleza vem do seu brilho (alto índice de refração), luz, cintilação etc., que supera seus concorrentes. A seguir são apresentadas, na Tabela 2, as propriedades do diamante e de outras gemas.

Tabela 2: Propriedades do diamante e outras gemas.

GEMAS	PROPRIEDADES				
	Cores	Dureza (Mohs)	Densidade	Índ. de Refração (brilho)	Dispersão (luz)
Diamante Natural	Incolor, Amarelo, Marrom, Rosa, Verde, Cinza, Preto.	10	3,52	2,417*	0,044
Granada com Gadolínio e Gálio	Incolor	7	7,05	2,05*	0,038
Granada com Ítrio e Alumínio	Incolor	8+	4,65	1,8333*	0,028
Titanato de Estrôncio	Incolor	5-6	5,13	2,41*	0,19
Pasta (vidro de chumbo)	Incolor	5,5	3,74	1,63*	variável
Zirconita Cubica	Incolor	8,5	5,4-5,7	2,15*	0,060
Niobato de Lítio	Incolor	6	4,64	2,21-2,30**	0,13
Zircão	Incolor, Amarelo, Marrom, Vermelho, Púrpura, Azul, Verde.	7+	4,67	1,926-1,985**	0,139
Topázio	Incolor, Amarelo, Marrom, Vermelho, Azul, Verde.	8	3,56	1,612-1,622**	0,014
Quartzo	Incolor	7	2,65	1,544-1,553**	0,013

*refração simples; **refração dupla

Fonte: Harben (1995)

O diamante natural industrial é aquele que, devido às suas falhas em cor ou estrutura, ou devido ao seu tamanho ou forma, é inadequado para uso como gema. O diamante industrial é usado para diferentes finalidades, mas todas elas baseadas na sua propriedade de elevada dureza (10 na escala de Mohs), senão vejamos:

Broca de perfuração: o diamante cravejado na matriz da broca, tem a função de cortar a rocha, normalmente cristalina e de alta dureza, quando é feita a perfuração com retirada de testemunho da rocha.

Abrasivo: O diamante, devido a sua alta dureza, tem a função de promover o polimento de uma superfície.

5. ESPECIFICAÇÕES

Antes do diamante bruto ser comercializado, é imprescindível estabelecer o seu preço. Desta forma, a primeira etapa na sua avaliação é classificá-lo, por catação manual, nos diferentes tipos: em gemas, quase gemas e industriais, levando em consideração os denominados 4 C do inglês: *color* (cor), *carat* (peso em quilate), *clarity* (limpidez) e *cut* (lapidabilidade) (Barbosa, 1991; Die Met, 1999).

No caso de um diamante de qualidade, esse é classificado várias vezes: no local da própria mina onde foi produzido, normalmente nos escritórios de venda na Antuérpia-Bélgica, pelos negociantes de diamante, pelos lapidadores e pelos fabricantes de jóia.

Limpidez (clarity): Para indicar o grau de limpidez de um diamante, é necessário determinar o número e a natureza das inclusões na gema, bem como seu tamanho e posição. A limpidez reflete as imperfeições, as inclusões e defeitos do diamante. Pode ser considerado sem defeito, se o diamante não apresenta bolha, pontos de carbono, quebras ou manchas, usando, para tal, lupa binocular com amplificação de dez vezes. Qualquer inclusão no diamante, por menor que seja, reduz drasticamente o valor da gema. Esse trabalho de avaliação do diamante é normalmente realizado por um gemólogo. Quanto à limpidez, os diamantes são classificados em:

- FL: sem defeito (*flawless*), livre de manchas internas visíveis sob magnificação de 10 vezes; pequenos detalhes externos, são tolerados;
- VVS: ínfimas inclusões (*very, very slightly included*), quando as inclusões ou manchas são muito difíceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- VS: pequeninas inclusões (*very, slightly included*), quando as inclusões e manchas externas são difíceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- SI: pequenas inclusões (*slightly included*), quando as inclusões e manchas externas são fáceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- P: Piqué (*imperfect*), quando as inclusões e manchas são muito fáceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes.

Cor (color): A maioria das gemas de diamante varia de incolor a amarelo. A determinação correta da cor é feita comparando com um estojo (*kit*) de pedras (diamantes) aceito internacionalmente, que varia de D ou incolor - o mais procurado pelas pessoas – a Z (o mais amarelo). Ocorrem outras cores no diamante: laranja, cor de rosa, azul etc.

Peso (carat): O peso ou o tamanho do diamante é medido em quilates. Um quilate é 0,2 g ou 200 mg e corresponde a 100 pontos.

Lapidabilidade (cut): A forma como o diamante é lapidado e polido é fator determinante na vida, brilho e lustre do diamante. O brilhante, lapidação arredondada, é o mais procurado; no entanto existem outras formas extremamente belas de lapidação, denominadas de marquise, pêra, oval, esmeralda, formato de coração, todas essas altamente valorizadas, do ponto de vista econômico.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Não existe material substituto para a maioria das aplicações do diamante. Não existe nenhum substituto para perfuração, com testemunho de sondagem, de rochas duras ou concreto. Alguns processos de moagem, corte e acabamento usando equipamentos eletrolítico e ultra-sônico competem, de alguma forma, com o diamante, no entanto, têm uso limitado devido ao seu maior custo, pouca adaptabilidade, dentre outros fatores. O nitrato de boro cúbico é um abrasivo, já em produção, e que pode se tornar importante no futuro, em particular para aplicações ferrosas. Esse material tem dureza de 4700 na escala de dureza *knoop*, em comparação com o diamante que está no topo da escala, com dureza *knoop* 7000. Outros produtos competitivos são o carbetto de silício, óxido de alumínio fundido e carbetto de tungstênio, com dureza *knoop* de 2480, 2100 e 1900, respectivamente (Smoak, 1985).

AGRADECIMENTOS

Quero consignar meus agradecimentos ao CETEM, na pessoa do Sr. Diretor, Dr. Adão Benvindo da Luz, pelo honroso convite para colaborar, ainda que modestamente, na elaboração deste trabalho. – Mário Jorge Costa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANNUAL REPORT (1998-1999). Die Met Minerals Ltd.

BARBOSA, O. (1991). Diamante no Brasil – Histórico, Ocorrência, Prospecção e Lavra, CPRM, Rio de Janeiro, 136p.

CASSEDANNE, J.P. (1989). Diamonds in Brazil, The Mineralogical Record, volume 20, September-October.

CLEMENT, C.R.; SKINNER, E.M.W. e SCOTT-SMITH, B.H. (1984). Kimberlites re-defined. Journal of Geology. V. 92, p. 223-228.

CLIFFORD, T.N. (1966) Tectono-metallogenic units and metallogenic provinces of Africa. Earth and Planetary Science Letters, v.1, p. 421-434

DAVIS, J. (2003). The diamond wars have begun. In; WIRED, September.

- FIPKE, C.E., GURNEY, J.J. e MOORE, R.O. (1995). Diamond exploration techniques emphasising indicator mineral geochemistry and Canadian examples. Geological Survey of Canada – Bulletin 423. Ottawa.
- GURNEY, J.J.(1984). A correlation between garnets and diamonds in Kimberlites. In: Kimberlite Occurrence and Origen. Geology Department and University Extension, University of Western Australia, Publication No. 8, p 143-166
- HART, M (2001). Diamond – A journey to the heart of an obsession. Pinguin Books Canada Ltd, Toronto.
- HARBEN, P. W. (1995). Diamond. In: The Industrial Minerals HandyBook, 2nd Edition, p.53-56.
- JANSE, (BRAM) A.J.A. (1995). A history of diamond sources. In: Africa: Part I, Gems & Gemology, Vol. 31, No. 4, p. 228-255.
- JANSE, (BRAM) A.J.A. (1996). A history of diamond sources. In: Africa: Part II, Gems & Gemology, Vol. 32, No. 1, p. 2-30.
- K. RECKLING, R. B.; HOY, S. J. L.; DEREK, G. F. e ROWEL, U. H. (1994). Diamond, Industrial. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Donald D. Car, Senior Editor, p.379-395.
- KJARSGAARD, B.A. (1966). Kimberlites. In: Searching for diamonds. In: Canada, Geological Survey of Canada – Open File 3228, p.29-37. Ottawa.
- MITCHELL, R.H. (1986). Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry and Petrology. Plenum Press. New York. 442 p.
- MITCHELL, R.H. (1995). Kimberlites, Orangeites, and Related Rocks. Plenum Press. New York. 410 p.
- MUGGERIDGE, M.T. (1995). Pathfinder sampling techniques for locating primary sources of diamond: recovery of indicator minerals, diamonds and geochemical signatures. Journal of Geochemical Exploration, v. 53, p. 183-204.
- OLIVEIRA, M. A. (2003). Diamante. Sumário Mineral, DNPM, p.60-61.

OLSON, D. W. (2002). Industrial diamond. In: Mineral Industry Survey –USGS, 2001, Annual Review, p.23.1-23.9.

SCHWARTZ, D.(1984). As limitações do diamante: suas propriedades e a sua identificação. Revista Escola de Minas, Vol. 32, nº01, p.29-41, Primeiro trimestre.

SMOAK, F. J.(1985). Diamond-Industrial. A Chapter from Mineral Facts and Problems, Edition, 16 p.

SIMON, B.(1970). A síntese do diamante. Gemologia nº37, p.33-44.

UENF (2004). UENF produz 10 mil quilates de diamante, www.uenf.br
www.gemesis.com
www.apollodiamond.com.

18. Diatomita

Silvia Cristina Alves França¹

Adão Benvindo da Luz²

Paulo Francisco Inforçati³

1. INTRODUÇÃO

A diatomita é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura. A fixação desta sílica, pelas algas diatomáceas, está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, servindo como parte do material de estrutura para estas algas (Breese,1994).

Algumas das propriedades físicas da diatomita que agregam valor comercial ao produto podem ser exemplificadas, tais como baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial, especiais para o mercado de filtração (Breese, 1994). Outras propriedades não menos importantes também podem ser citadas, como a alta abrasividade, alta capacidade de absorção, inércia química, propriedade isolante e alvura, que também são requeridas em diversas aplicações industriais.

Essas características permitem a utilização da diatomita em diferentes segmentos industriais. No mundo, o uso industrial da diatomita aproxima-se do seguinte perfil: 60% como auxiliar de filtração, 30% como carga funcional e o restante como absorvente, abrasivo e isolante. Como auxiliar de filtração, os principais usos são na purificação de água, clarificação de cerveja, vinho, licor, suco de frutas, refino de açúcar, filtração de produtos farmacêuticos, óleos, ceras, verniz, laquê e diferentes óleos e produtos químicos (Harben e Kuzvart, 1996). Ainda segundo esses autores, os principais usos da diatomita, como carga, são: indústrias de tinta, papel, borracha, pasta de dente, fármacos, polimento etc.

¹ Eng^a Química/UFS, D.Sc. Eng. Química/COPPE-UFRJ, ex-Tecnologista do CETEM, atualmente no MPEG/MCT

² Eng^o de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

³ Eng^o da CIEMIL

A produção brasileira de diatomita beneficiada e comercializada, no ano de 2003, foi de 6.920 t, sendo metade destinada à carga industrial e metade à filtração. O Estado da Bahia tem se mantido como o principal produtor (87%) de diatomita no Brasil com sua produção usada como auxiliar de filtração (Costa, 2004). O restante da produção brasileira vem do Rio Grande do Norte, empregada como agente de carga. O Ceará deixou de produzir em 2003.

A diatomita produzida no Brasil não tem sido, até hoje, suficiente para atender ao nosso consumo (21 mil t) e, por isto, vem sendo importada do México (77%), Estados Unidos e Argentina (9%). Os principais campos de aplicação de diatomita, no Brasil, são nas indústrias de bebida, açúcar e farmacêutica, como agente de filtração, e na indústria de tinta e verniz, como agente de carga.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Além da sílica amorfa, principal constituinte mineral da diatomita, outros componentes podem estar presentes, tais como alumina, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio e outros, em menor proporção. Minerais co-depositados, denominados de secundários, são encontrados, com frequência, associados à diatomita: argilas, quartzo, gipsita, mica, calcita e feldspato. Com menor frequência, pode também ocorrer com a diatomita: pirita, enxofre e nódulos de manganês (Breese, 1994). Ainda segundo esse mesmo autor, quando grandes quantidades de impurezas estão associadas à diatomita, existe uma terminologia para descrever esses materiais, por exemplo, se contém muita argila é denominada de terras diatomáceas, se está associada a calcário é denominada de margas diatomáceas etc. Neste caso, os contaminantes afetam, de maneira adversa, as propriedades da diatomita e, por conseqüência, seu valor comercial, a menos que seja adequadamente processada, para remover esses contaminantes. Este é o caso da diatomita de Canavieira, do Estado do Ceará, na qual foi identificada a presença de grãos clásticos de quartzo, em granulometria variada e material de aspecto argiláceo, algumas vezes impregnado de óxido de ferro (Horn e Veiga, 1980 e Horn, 1981).

A diatomita apresenta-se como um material leve, poroso, de estrutura alveolar, que ocorre em terrenos de origem sedimentar, especialmente em zonas de formação lacustre ou marinha. Depósitos marinhos terciários são encontrados na costa do Pacífico e estão associados com intercalações de cinzas vulcânicas, argilas e sedimentos clásticos. Exemplos típicos encontram-se na costa da Califórnia-EUA, México e Peru (Harben e Kuzvat, 1996). A diatomita apresenta-se disposta em camadas delgadas ou espessas, intercaladas por lentes de argilas, em ambientes aquosos fechados e tem, geralmente, como impurezas matéria

orgânica, quartzo, carbonatos de cálcio, magnésio, caulinita, óxidos de ferro, entre outros. Embora ocorra em diversas partes do planeta, não há indícios de depósitos que contenham esse material com alto grau de pureza.

No Brasil, os depósitos de diatomáceas ocorrem na orla marítima, em terrenos de formação lacustre de água doce e são formados de esqueletos silicosos encontrados em profundidades médias de 2 m. Esses depósitos datam da era cenozóica, a partir do período terciário (Souza, 1973) e encontram-se nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina. Na lagoa de Canavieira, município de Pacajus, estado do Ceará, a diatomita ocorre no fundo de lagoas e encontra-se associada a camadas de argilas cauliniticas, areia de quartzo, matéria orgânica e óxidos de ferro (Horn e Veiga, 1980).

Segundo França e Luz (2002), os depósitos de diatomita no Brasil ocorrem também em áreas alagadiças, às margens de rio, como no caso da Mina Ponte, às margens de pequenos afluentes do Rio Paraguaçu, município de Mucugê-BA. A diatomita desta mina ocorre em carapaças de formato navicular (Figura 1).

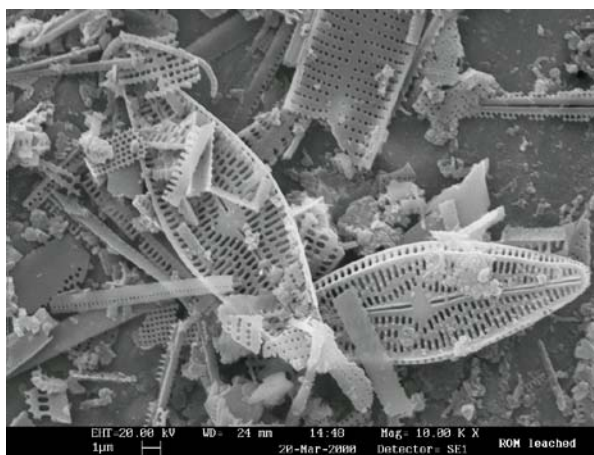


Figura 1: Carapaças de diatomita *in natura* da Mina Ponte - formato navicular.

Os depósitos do estado da Bahia estão localizados no interior do estado, principalmente nos municípios de Vitória da Conquista, Mucugê, Ibicoara e Morro do Chapéu, como pode ser visualizado no mapa da Figura 2. A diatomita da região de Vitória da Conquista é muito densa e contém mais impurezas, do tipo quartzo e material orgânico; já em Ibicoara e Morro do Chapéu, a diatomita apresenta-se mais leve e branca, sendo então empregada para fins industriais mais nobres.



Figura 2: Mapa de localização de depósitos de diatomita na Bahia: (1) Mucugê, (2) Ibicoara, (3) Morro do Chapéu e (4) Vitória da Conquista.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Normalmente, a lavra da diatomita é feita a céu aberto. Onde a diatomita ocorre em camadas espessas, a lavra é feita em bancadas que variam de 1,5 a 15 m de altura. Os exemplo de lavra subterrânea são poucos e podem ser encontrados na Europa, África do Sul e Ásia; no caso de a diatomita ocorrer em lagos, a lavra é por dragagem. Como a diatomita é um sedimento fácil de quebrar, não é necessário o uso de explosivo e o seu desmonte é feito com o auxílio de pá escavadeira. A diatomita desmontada é carregada em caminhão fora de estrada e transportada para a área de estocagem da diatomita crua, para posterior processamento (Breese, 1994).

A diatomita crua, *in natura*, tem uma umidade que varia de 30 a 60%. Onde o clima é favorável para secagem ao sol, isto pode ser feito antes de submetê-la ao processamento, de forma a reduzir os custos de produção.

No Brasil, onde a diatomita ocorre em lagoas, como é o caso da diatomita do Ceará, a lavra é feita por mergulhadores, com o auxílio de pás. A diatomita retirada abaixo da lâmina d'água é colocada em barças e transportada para a superfície. A seguir, esse material é seco ao sol, antes de ser processado.

No caso da diatomita ocorrer em áreas alagadiças, como é o caso da Mina Ponte, em Mucugê-BA, antes de iniciar a lavra, torna-se necessário o rebaixamento do lençol freático. Observa-se, na frente de lavra, a ocorrência da diatomita em camadas intercaladas de cores diferentes, escuras e mais claras (Figura 3). Nas camadas mais escuras, a diatomita ocorre com argila e material orgânico (raízes e outros restos vegetais). As camadas mais claras são constituídas basicamente de diatomita e algumas vezes ocorrendo com lentes de areia. Na Tabela 1 encontra-se uma análise química típica da diatomita da Mina Ponte.

Tabela 1: Composição química em base seca da diatomita bruta da Mina Ponte.

Compostos	(%)
SiO ₂ total	88,2
SiO ₂ amorfa	70,5
SiO ₂ quartzo	7,0
SiO ₂ caulinita	10,7
Al ₂ O ₃	9,0
Fe ₂ O ₃	0,5
Perda ao fogo	2,2



Figura 3: Vista da frente de lavra da mina de diatomita – Mina Ponte (BA).

Após o rebaixamento do nível freático, a preparação da frente de lavra se inicia com a retirada da vegetação e da matéria orgânica, presente na superfície da mina. Esse material é colocado em um bota-fora e preservado para futura reabilitação da área minerada. A diatomita é lavrada de forma manual, com o auxílio de pás e colocada com água em tanques agitados (*blunger*) para formação de uma polpa. A seguir, esta é bombeada para tanques de decantação feitos de alvenaria de tijolos, onde se separa a argila da diatomita.

Essa separação ocorre em batelada e o tempo de permanência da polpa nas caixas de decantação é variável (24 a 72 horas), de acordo com as condições climáticas. Decorrido esse período, o sobrenadante das caixas de sedimentação, rico em argilas e matéria orgânica, é extravasado por gravidade, retornando para as áreas já mineradas. O decantado é constituído principalmente de diatomita. Esta é retirada manualmente com o auxílio de pás, colocada na carroceria de um trator e transportada para o pátio onde é espalhada para secagem ao sol. Ao atingir a umidade entre 10 e 20% é transportada de caminhão (280 km) para a usina de calcinação em Vitória da Conquista. Como esse processo de secagem ao sol depende muito das condições climáticas, fica muito difícil manter uma escala de produção na etapa de remoção da argila e secagem (França e Luz, 2002).

Como as diatomitas no Brasil normalmente ocorrem associadas a argilas, areia de quartzo e óxidos de ferro, vários pesquisados estudaram o seu beneficiamento visando a remoção dessas impurezas para obtenção de produtos, que, após calcinados, possam ser usados como agente de filtração (Sobrinho e Luz, 1979; Horn e Veiga, 1980; França e Luz, 2002 e França *et al.*, 2003).

Após o beneficiamento para remoção de argilas, a fase seguinte é a calcinação. A diatomita, com umidade entre 10 e 20%, é misturada com a barrilha (Na_2CO_3) a uma concentração de 2% em peso. Este é um fundente e tem a função de auxiliar na aglomeração das partículas de diatomita, bem como na escorificação das impurezas. A seguir, a mistura é alimentada ao forno de calcinação, onde a temperatura varia de acordo com o teor de material orgânico na diatomita. No caso de diatomitas com teores elevados de material orgânico, tem-se uma maior quantidade de gases de combustão, fazendo com que a temperatura no interior do forno aumente, prejudicando o processo de calcinação. Por isto, tem-se uma temperatura de calcinação que varia entre 800 e 1.000°C.

A calcinação promove a redução da área superficial, através da destruição da estrutura fina, formando aglomerados de partículas, principalmente se há o uso do fluxante carbonato de sódio (Na_2CO_3), que tem a função de diminuir o ponto de

fusão da sílica, ajudando a fundir as impurezas e a aglomerar as partículas de diatomita.

A densidade aparente da diatomita aumenta de 2,0 para 2,3, porém a área superficial é reduzida de valores na faixa de 10 a 30 m²/g para 0,5 a 5,0 m²/g, devido à aglomeração das partículas durante o processo de calcinação (Breese, 1994). Quando há a utilização de fluxante no processo de calcinação, essa aglomeração ocorre de maneira mais efetiva. O processo de calcinação também influencia na dureza da diatomita, que passa de valores entre 4,5 e 5,0 para 5,5 a 6, na escala Mohs.

A diatomita calcinada, proveniente do forno, passa por um resfriador cilíndrico, cai em um ventilador para ser desagregada e segue para a etapa de classificação pneumática. Os produtos obtidos são submetidos a ensaios específicos, dependendo do tipo de utilização a que se destinam.

4. USOS E FUNÇÕES

A composição química fundamental e a estrutura porosa das carapaças de algas diatomáceas conferem à diatomita um valor comercial e desempenho não encontrados em outros materiais particulados, utilizados em filtração ou como carga industrial.

A diatomita é mais utilizada em sua forma calcinada, abrangendo as indústrias alimentícia, de bebida, farmacêutica, têxtil e cosmética, mais fortemente. Dessa forma, as propriedades físicas da diatomita comercial são definidas durante o processo de calcinação.

A estrutura fina e porosa dos esqueletos das diatomáceas contribui para a baixa densidade e alto valor de área superficial do material, além de alta porosidade e permeabilidade, o que é responsável pela sua alta eficiência, quando usada como auxiliar de filtração.

Na indústria alimentícia a diatomita é utilizada como auxiliar de filtração, na composição de tortas. Nesse caso a diatomita deve apresentar uma granulometria entre 50 e 100 micrômetros, proporcionando a formação de tortas com altas taxas de filtração e dificuldade de entupimento. A cor da diatomita também é importante, pois, na maioria das vezes, as impurezas que conferem a coloração mais amarelada à diatomita calcinada são minerais de ferro, os quais são indesejáveis nesses processos, pois modificam o sabor dos alimentos.

A peculiaridade da estrutura particulada, a alta capacidade de absorção, inércia química e resistência a altas temperaturas são propriedades que permitem o uso da diatomita também como carga funcional em tintas, controle de cor no processo de fabricação de papel, abrasivos de ação moderada em compostos para polimento e suporte cromatográfico. Outras aplicações como carga ou aditivos incluem estabilizador de explosivos e carreador catalítico de fertilizantes e pesticidas.

Nessas aplicações, como carga industrial e auxiliar de filtração, são requeridos um alto valor de pureza e inércia da diatomita, para que não haja interferência nas propriedades dos produtos, como mudança de cor e sabor, respectivamente.

5. ESPECIFICAÇÕES

As especificações do material variam de acordo com o uso industrial. Serão citadas algumas propriedades de diatomitas para auxiliar de filtração, indústria alimentícia, de cosméticos, dentre outras.

Diatomita para auxiliar de filtração

A diatomita calcinada é utilizada como auxiliar filtrante poroso, para filtrações de alta ou baixa vazões, onde é necessário um bom rendimento e polimento do produto filtrado. Nos casos de filtrações a baixas vazões, a diatomita é mais utilizada na indústria alimentícia, nos processos de filtração de xaropes, glucose, vinhos, cervejas, refrigerantes, uísques, sucos, enzimas e proteínas, dentre outros.

Para as filtrações a altas vazões, faz-se necessária a formação de pré-capas, além do bom rendimento de filtração. Nesse caso, a diatomita calcinada é mais utilizada nos processos de filtração de aditivos de óleos, óleos de corte e lubrificantes, colas, adesivos, resinas, ceras, soluções de galvanoplastia, soluções de sulfato de titânio e óleos vegetais.

A diferença básica entre o meio filtrante de alta ou baixa vazão reside na granulometria e empacotamento do material. Algumas especificações de produto para os dois casos citados são mostradas, a seguir, nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Especificações de diatomita calcinada para auxiliar de filtração - baixas vazões.

Propriedade	Análise típica	Variação
Coloração	bege	Rosa
Alvura ISO (%)	69,0	-
Umidade (%)	1,0	máximo
SiO ₂ (%)	90,0	± 3,0
Al ₂ O ₃ (%)	6,0	± 3,0
Fe ₂ O ₃ (%)	1,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,2	± 0,1
Na ₂ O (%)	0,5	± 0,2
K ₂ O (%)	0,3	± 0,2
Perda ao fogo (%)	1,0	máximo
Densidade aparente livre (g/cm ³)	0,170	± 0,030
Wasserwert (L/h)	15	10 a 25
Granulometria - retido em 200 # (%)	8	± 3,0

Fonte: CIEMIL (2003)

Tabela 3: Especificações de diatomita calcinada para auxiliar de filtração - altas vazões.

Propriedade	Análise típica	Variação
Coloração	bege	Rosa
Alvura ISO (%)	64,7	-
Umidade (%)	1,0	máximo
SiO ₂ (%)	87,0	± 3,0
Al ₂ O ₃ (%)	5,0	± 2,0
Fe ₂ O ₃ (%)	1,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,2	± 0,1
Na ₂ O (%)	2,5	máximo
K ₂ O (%)	0,3	± 0,2
Perda ao fogo (%)	1,0	máximo
Densidade aparente livre (g/cm ³)	0,200	± 0,030
Filtrabilidade a vácuo (s)*	35	± 5
Granulometria - retido em 200 # (%)	10	± 3,0

Fonte: CIEMIL (2003)

*A grandeza filtrabilidade, a vácuo, mede o tempo necessário para que se filtre 1,0 L de água em uma torta de diatomita de 5,0 gramas.

Diatomita para carga industrial

A diatomita na função de carga industrial é muito utilizada na indústria de tintas, plásticos e cosméticos. Nesses casos, as especificações relativas aos teores de minerais de ferro são mais restritas, uma vez que o material de carga não pode afetar a coloração do produto final.

Na indústria de tintas, a diatomita é utilizada como agente tixotrópico para tintas à base de PVA (poli vinil acetato); na indústria de polímeros, é utilizada como carga de borracha, agente antibloqueio para plásticos PE (poliestireno). Na indústria de cosméticos e afins a diatomita é utilizada como carga na fabricação de produtos odontológicos e de beleza.

Outro ramo de aplicação da diatomita como carga é na indústria de abrasivos, quando é utilizada na fabricação de polidores para pintura, vidros, metais e jóias. Também pode ser utilizada como agente anti-empredrante, nas usinas de fertilizante e pesticidas.

A Tabela 4 ilustra as especificações da diatomita calcinada utilizada como carga industrial; as especificações são bem semelhantes para todos os casos de utilização citados. Nota-se que o material utilizado para carga industrial deve apresentar granulometria bem mais fina do que o utilizado como auxiliar de filtração.

Tabela 4: Especificações de diatomita calcinada para uso como carga industrial.

Propriedade	Análise típica	Variação
Coloração	branca	branca
Alvura ISO (%)	88,3	-
Umidade (%)	1,0	máximo
SiO ₂ (%)	93,0	± 3,0
Al ₂ O ₃ (%)	3,0	± 1,0
Fe ₂ O ₃ (%)	0,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,3	± 0,1
TiO ₂ (%)	0,2	± 0,1
Na ₂ O (%)	0,2	máximo
K ₂ O (%)	0,2	máximo
Perda ao fogo (%)	2,5	máximo
Densidade aparente livre (g/cm ³)	0,220	± 0,030
Absorção de óleo (%)	80	mínimo
Granulometria - retido em 325 # (%)	1,0	máximo

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A diatomita pode ser substituída por alguns materiais e minerais alternativos, porém, as suas peculiaridades ainda asseguram a aceitação desse produto em diversos usos industriais.

Alguns materiais e minerais podem ser utilizados como auxiliar de filtração, como a perlita expandida, que teve alguma incursão nos processos de filtração que requerem o uso de pré-capas, assim como nos mercados farmacêutico, de açúcar e alginato (material odontológico). Talco e argila calcinados também competem com a diatomita nas indústrias de tintas e papel. Outros materiais alternativos utilizados como carga industrial são a sílica granulada, mica, calcário, perlita e vermiculita expandidas (Meisinger, 1985).

A perlita é uma rocha vulcânica vítrea, que, sob rápida exposição à temperatura controlada, expande ou estoura formando um material esponjoso de baixa densidade aparente e considerado um agregado de baixo peso. Sua composição química geral é, também, baseada em alumínio e silício, podendo-se encontrar perlitas com uma composição base de 70-75% SiO_2 , 12-18% Al_2O_3 e 4-6% K_2O (Diekman, 1985). Quando a perlita começou a ser utilizada industrialmente, era aplicada apenas na indústria da construção civil, na fabricação de tijolos e placas isolantes. A baixa condutividade térmica, baixa densidade, alta absorção de som e resistência ao fogo promovem a fabricação de rebocos de maior vantagem e eficiência que os fabricados com areia convencional. Como a maioria das perlitas encontradas apresentam, usualmente, teores de sílica acima de 70% e alta capacidade de absorção, esse material comporta-se de maneira inerte em muitos ambientes, tornando-se um excelente material para ser utilizado com auxiliar de filtração e carga industrial (Dogan *et al.*, 1997).

Os Estados Unidos são um dos maiores produtores e consumidores de perlita expandida, sendo a sua utilização abrangente a diversos ramos da indústria, especialmente onde a diatomita sempre foi utilizada, como por exemplo: agregados para retenção de água na horticultura, isolante térmico contra baixas temperaturas, agregados de reboco e de enchimento de estruturas de alvenaria, agregados de concreto, auxiliar de filtração e carga industrial. Porém, o maior uso da perlita expandida é em produtos pré-moldados (Harben, 2002).

Embora o Brasil não produza perlita, a sua utilização vem crescendo, com as importações desse material, da Argentina e da Turquia. Os produtos comercializados no Brasil têm, praticamente, as mesmas funções citadas acima, no caso dos Estados Unidos. São comercializados produtos com três especificações:

i) grosso: granulometria de 3 a 10 mm e densidade de 0,08 a 0,1 g/cm³; ii) fino: granulometria abaixo de 10 mm e densidade de 0,09 a 0,12 g/cm³; e iii) extrafino: granulometria abaixo de 0,149 mm.

Outro material que pode substituir a diatomita expandida na construção civil e na agricultura é a vermiculita expandida, que também é um alumino-silicato da família das micas e com algumas propriedades semelhantes à diatomita calcinada. A vermiculita expandida apresenta valores de densidade aparente de 0,21 g/cm³, inércia química, baixa condutividade térmica e acústica, o que confere ao material, propriedades de isolante, dentre outros usos.

AGRADECIMENTOS

À Empresa CIEMIL – Comércio, Indústria e Exportação de Minérios Ltda, pelas informações fornecidas sobre especificações de diatomita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREESE, R. O. Y (1994). Diatomite. In: Industrial Minerals and Rocks, Ed. SMME, 6^a edition, Senior Editor: CARR, D. D., p.397-412.
- COSTA, J. L. (2004). Diatomita. Sumário Mineral, DNPM, p. 43.
- DIEKMAN, D. (1985). Overview and uses of perlite. Preprint N^o 85-350, 2p, SME, New York, NY.
- DOGAN M., ALKAN M. and ÇAKIR, Ü. (1997). Electrokinetic properties of perlite. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 192, p. 114-118.
- FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A. B. (2002). Beneficiamento de diatomita da Bahia. Série Rochas e Minerais Industriais N^o 7, 52p., CETEM/MCT.
- FRANÇA, S. C. A., MILLQVIST, M. T. e LUZ, A. B. (2003). Beneficiation of Brazilian diatomite for filtration application industry. Minerals & Metallurgical Processing, February, Vol. 20, N^o1, p. 42-46.
- HORN FILHO, F. X., VEIGA, M. M. (1980). Beneficiamento do diatomito de Canaveira do Estado do Ceará, Série Tecnologia Mineral N^o 8, Seção Beneficiamento N^o 6, 18p., CETEM/MCT.

- HORN FILHO, F. X. (1981). Beneficiamento do diatomito de Canavieira – Ceará. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 139p.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1997). Diatomite. In: Industrial Minerals Global Geology, p.161-167, Industrial Minerals Information Ltd, London.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1997). Perlite. In: Industrial Minerals Global Geology, p.280-288, Industrial Minerals Information Ltd, London.
- HARBEN, P. W. (1995). Silica and Quartz. In: Industrial Minerals Handybook, 2nd edition, p.156-161, Industrial Minerals Division, Metal Bulletin, PLC, New York.
- MEISINGER, A. C. (1985). Diatomite. In: Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, preprint from Bulletin 675, Washington D.C, USA.
- SOBRINHO, J. A. C. e LUZ, A. B. (1979). Beneficiamento de Diatomita do Ceará. Série Tecnologia Mineral n° 5, Seção Beneficiamento n° 5, 34p , PM/MME, Brasília, 1979.
- SOUZA, J. F. (1973). Perfil analítico da diatomita. Boletim n° 11, Ministério das Minas e Energia/DNPM, Rio de Janeiro.

19. Feldspato

Adão Benvindo da Luz¹
José Mario Coelho²

1. INTRODUÇÃO

Feldspato é o termo empregado para denominar um grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio. Os tipos comerciais de feldspatos de potássio devem conter, pelo menos, 10% K₂O e os de sódio 7% Na₂O (Harben, 2002).

As indústrias de vidro e de cerâmica são as principais consumidoras de feldspato. Essas demandam especificações físicas e químicas e um certo grau de uniformidade no suprimento do produto.

No Brasil, até o momento, os pegmatitos têm sido a principal fonte de feldspato. Outras fontes alternativas de feldspato, como nefelina sienito, têm sido estudadas em laboratório (Braga *et al.*, 1998), no entanto, não foram ainda viabilizadas comercialmente.

O crescimento no consumo de feldspato está dominado pelas indústrias de revestimento cerâmico e de colorifícios, visto que a indústria de vidro, em particular a de embalagem, tem apresentado um baixo crescimento, atribuído aos substitutos (PET e latas metálicas), bem como ao aumento contínuo da reciclagem de vidro. Esse aumento pela demanda de feldspato deve-se ao desenvolvimento do processo de produção de porcelanato que usa, na massa cerâmica, cerca de 60% de feldspato. O processo de produção do porcelanato tem, como vantagem, uma redução, no ciclo de queima, de 30-50 h para 60-70 min (Luz *et al.*, 2003).

A produção mundial de feldspato, em 2003, atingiu 10,4 milhões de toneladas, com destaque para a Itália (24%), a Turquia (16%), o Japão (7%), os Estados Unidos (8%), a França e a Tailândia (6%), totalizando cerca de 57 %. O Brasil produziu naquele ano 0,5% da produção mundial. Os principais estados

¹ Engº de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

² Engº de Minas/UFPE, D.Sc. Economia Mineral/UNICAMP, Professor Departamento de Geologia/UFRJ

produtores são de São Paulo, Minas Gerais, Paraíba e Rio Grande do Norte. Em 2003, o Brasil produziu 102 mil t de feldspato bruto e 53 mil t de beneficiado (Jesus, 2004), no entanto, segundo Bezerra *et al.* (1994), os dados do DNPM não incluem a produção garimpeira, estimada em 30% da oficial. Há até estimativas de que a produção anual de feldspato esteja por volta de 300 mil t/ano (Mota *et al.*, 2002).

No Brasil, as principais empresas produtoras são: Armil, Estrela do Sul, Cerâmus, Jundu, M.C.I, Gruppo Minerali, Nossa Senhora da Luz, Pignor, Quartzomex e Remina.

Com a implantação, prevista no Brasil, de várias fábricas de porcelanato e de cerâmica convencional, projeta-se uma demanda de feldspato para 2010 de aproximadamente 480 mil toneladas. O aumento esperado no consumo de feldspato no Brasil exigirá uma reestruturação da indústria cujos traços marcantes serão a regionalização da produção, visando a diminuição dos custos de frete, maior escala de produção e a internalização de tecnologia que permita um ganho maior de qualidade e de fatias importantes de mercado (Coelho *et al.*, 2001).

No Brasil, os segmentos industriais de vidro, cerâmica e coloríficos consomem 88% do feldspato beneficiado, sendo o restante consumido em louças sanitárias, de mesa e porcelanas elétricas. Os preços do feldspato variam segundo os diferentes segmentos industriais e são determinados pelas suas características granulométricas, teores de K_2O , Na_2O e Fe_2O_3 , dentre outros (Luz *et al.*, 2003). A Tabela 1 apresenta os preços internacionais praticados em 2003, em países selecionados. Os preços variam de acordo com o tipo de feldspato, sua análise química, granulometria, a reputação de consistência de qualidade do fornecedor, entre outros fatores. A Tabela 2 apresenta uma série histórica dos preços do feldspato bruto (ROM) na boca da mina no Brasil, de 1988 a 2000 (Ramos, 2003). Os preços correntes de 2001 a 2003 (US\$ 37, 22 e 49/t) (Jesus, 2004) indicam tendência de revalorização dos produtos minerais feldspáticos.

Tabela 1: Preços internacionais de feldspato – 2003.

Tipo	Preço
África do Sul	
Minério Bruto	US\$ 30 – 45/t
Tipo vidro moído	US\$ 55 – 65/t
Micronizado (ensacado e paletizado)	US\$ 90 – 135/t
Espanha (Feldspato K)	
Minério Bruto (100 - 700 μ m)	€ 40/t
Feldspato moído (< 74 μ m)	€ 60/t
Turquia (Feldspato Na)	
1 cm	US\$ 11 – 40/t
< 1 cm	US\$ 40 – 120/t
EUA (tipo cerâmico)	
170-200 malhas (Na)	US\$ 66 – 83/t
200 malhas (K)	US\$ 138/t

Fonte: Adaptado de Crossley (2003).

Tabela 2: Preço de feldspato bruto FOB/mina no Brasil.

Anos	Corrente (US\$/t)	Constante (US\$/t)
1988	13,43	19,50
1989	84,74	117,69
1990	54,36	71,62
1991	46,99	59,41
1992	61,38	75,31
1993	61,64	73,47
1994	51,52	59,84
1995	49,65	56,10
1996	40,79	44,77
1997	70,73	75,89
1998	68,73	72,58
1999	11,95	12,36
2000	16,87	16,87

Fonte: Ramos (2003).

A balança comercial deste bem mineral, em 2003, apresentou um déficit de US\$ 656 mil, resultado das importações de feldspato que totalizaram 931 t, com um valor de US\$ 665 mil e um preço médio de 704 US\$/t e das exportações de 54 t de feldspato no valor de US\$ 9 mil e um preço médio de US\$ 166/t (Jesus, 2004).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O grupo dos feldspatos é constituído de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, e raramente bário. Os feldspatos têm propriedades físicas muito similares entre si, no entanto, devido à sua composição química, se agrupam em: feldspato de potássico (ortoclásio, microclínio, sanidina, adularia), feldspato de bário (celsiana) e feldspato calco-sódico (SEGEMAR, 2000). O sódio pode substituir o potássio e na variedade sanidina, essa substituição pode chegar até 50% (Dana, 1970).

A albita e anortita formam uma série isomórfica contínua de soluções sólidas em diferentes temperaturas. Esta série é denominada de plagioclásio e varia desde a albita pura, à anortita pura. Segunda a composição relativa de cada um desses, recebe a denominação constante da Tabela 3 (SEGEMAR, 2000).

Há ainda um grupo de minerais quimicamente semelhantes aos feldspatos, denominados de feldspatóides, no entanto se diferenciam dos feldspatos por conterem menor quantidade de sílica. Os feldspatóides são aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, como elementos principais, porém com menores quantidades de outros íons (Dana, 1970). Os feldspatóides mais freqüentes são a leucita ($K(Si_2O_6)$) e nefelina $(Na,K)AlSi_3O_8$. Existem outros feldspatóides (sodalita, lazurita) que, por serem raros, não são discorridos no presente capítulo. A nefelina é a espécie mais comum dos feldspatóides, podendo ocorrer em rochas ígneas, tanto plutônicas quanto vulcânicas (SEGEMAR, 2000).

Tabela 3: Série dos plagioclásios (SEGEMAR, 2000).

Plagioclásios	% de Albita	% de Anortita
Albita $Na(AlSi_3O_8)$	100-90	0-10
Oligoclásio	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bitownita	30-10	70-90
Anortita $Ca(Al_2Si_2O_8)$	10-0	90-100

Os pegmatitos são considerados a principal fonte de feldspato, devido aos seus grandes cristais, pureza e abundância. Na província da Borborema, Nordeste, e na província Oeste, Estado de Minas Gerais, encontram-se os principais depósitos de pegmatitos do Brasil. Essas províncias fornecem feldspatos potássicos e algum feldspato sódico para as indústrias cerâmicas (Motta *et al.*, 2002).

Além dos pegmatitos existem outras fontes de feldspato:

- Alaskitos;
- Nefelina sienito;
- Granitos;
- Aplitos;
- Areia feldspática;
- Rochas intrusivas, tipo anortosito, parcialmente caulinizadas; e
- Filitos.

Alaskito.- É a principal fonte de feldspato nos EUA. Ocorre no distrito de Spruce Pine, Carolina do Norte. Segundo Kaufmann e Van Dyk (1994), o alaskito é um pegmatito granítico de granulometria grossa e composição mineralógica relativamente uniforme. Uma outra característica do feldspato contido nesses alaskitos é o predomínio da albita, feldspato sódico. Os alaskitos lavrados na região de Spruce Pine, Carolina do Norte-EUA, contêm cerca de 60 a 70% de feldspato, 25 a 30% de quartzo, 3 a 6% de moscovita, 2% de minerais de ferro, principalmente granada e pequenas quantidades de argilas (SEGEMAR, 2000). Análise química de um concentrado obtido em uma unidade de beneficiamento da Feldspar Corporation apresentou os resultados da Tabela 4 (Luz *et al.*, 2001).

Tabela 4: Análise química (%) de um concentrado de feldspato obtido por flotação de um alaskito, na Feldspar Corporation-Spruce Pine-Carolina do Norte.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Total
66,54	19,54	0,064	1,71	3,75	7,42	0,0278	0,0045	99,0564

Nefelina Sienito - É uma rocha ígnea alcalina, sem quartzo, constituída de feldspatos (microclínio e albita), feldspatóides (nefelina, sodalita), dolomita, monazita/zirconita e minerais portadores de ferro. A análise mineralógica de uma nefelina sienito, proveniente da pedreira Vigné, município de Nova Iguaçu-RJ, apresentou a mineralogia constante na Tabela 5 (Braga *et al.*, 1998).

Tabela 5: Composição mineralógica da nefelina sienito de Nova Iguaçu-RJ.

Minerais	Teor (%)
Feldspato alcalino	90,7
Pirita	3,2
Dolomita	3,1
Nefelina/sodalita	2,5
Monazita	0,2
Biotita	0,1
Limonita	0,1

Granitos - São rochas constituídas, essencialmente, de quartzo, feldspato e mica. Os feldspatos são minerais formadores de rochas, principalmente rochas ígneas ácidas, como o granito. Embora este possa conter entre 50 e 70% de feldspatos alcalinos, raramente é lavrado pelo seu conteúdo em feldspato. Poucos são os exemplos de feldspato obtido de granitos: na Geórgia-EUA é extraído feldspato do granito Shadydale no Condado de Jasper (13,9% Al_2O_3 ; 4,7% Na_2O ; 3,6% K_2O ; 0,9% CaO) (Harben, 2002). Em Jundiá (SP), o granito de mesmo nome (3,5% Na_2O ; 4,5% K_2O , 1,5% Fe_2O_3), que era utilizado *in natura* até pouco tempo, está sendo beneficiado pelo Gruppo Minerali SpA, com uma capacidade instalada de 120.000 t (Crossley, 2003).

Aplito - Conhecida como uma rocha de composição granítica, no entanto pode variar a composição, de um gabro a granito. Aplito é um termo textural que se refere a uma rocha ígnea de granulação fina, na qual os minerais constituintes apresentam uma textura de açúcar, com as faces dos cristais pobremente desenvolvidas. Existem vários exemplos, na Virgínia-EUA (condado de Hanover, Piney River), de produção comercial de feldspato, a partir de depósitos de aplito (Kaufmann e Van Dyk, 1994).

Areia Feldspática - Segundo Harben (2002), depósitos de areia de praia, de rio ou de dunas podem conter quantidades de feldspatos passíveis de serem aproveitados economicamente. Na localidade de Navas de Oro, Província de Segóvia, Espanha, a Companhia Minera de Rio Prión S. A. explora e beneficia areia feldspática de origem eólica, de idade quaternária, com 50% quartzo, cerca de 40% de feldspato potássico (menos de 8% de plagioclásio) e, como minerais pesados mais frequentes, a turmalina, granada e micas (Javier, 2002). No Brasil, na baixada fluminense, nos municípios de Seropédica e de Itaguaí-RJ, ocorrem depósitos de

areia feldspática com cerca de 25% de feldspatos potássicos e sódicos (4,24% K_2O ; 1,56% Na_2O); ultimamente esses materiais estão sendo estudados, em laboratório, visando seu aproveitamento para a indústria de vidro e cerâmica.

Rochas intrusivas parcialmente caulinizadas - Anortosito, que é uma rocha ígnea intrusiva de granulação grosseira composta principalmente por feldspato plagioclásio rico em cálcio. É produzida pela empresa Colorminas no Rio Grande do Sul (27,75% Al_2O_3 ; 4,0% Na_2O ; 0,66% K_2O ; 9,15% CaO).

Filitos - O filito é uma rocha metamórfica de granulação fina constituída de caulinita, sericita e quartzo, constitui-se em um bem mineral com várias aplicações industriais. Um dos principais usos do filito é na indústria cerâmica, onde é empregado como fundente, auxiliando na fusão da massa cerâmica para produção de pisos, louças sanitárias e de mesa. Segue Tabela 6 com especificações do filito Itapeva (IPT, 1981).

Tabela 6: Especificações químicas do filito Itapeva.

Cor	PF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Branca	3,66	71,72	16,29	1,05	0,50	-	1,44	0,11	4,62
Cinza	4,21	96,30	17,60	1,12	0,60	0,02	1,73	0,08	4,82
Creme	5,40	61,20	21,61	6,16	0,60	0,01	1,55	0,05	3,71
Rosado	5,22	62,62	17,99	6,83	1,00	-	1,17	0,11	4,82
Preto	5,15	66,60	17,70	1,85	0,60	0,03	1,96	0,011	5,11

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Na região nordeste, Paraíba e Rio Grande do Norte, e norte de Minas Gerais encontram-se as principais províncias pegmatíticas do País, no entanto, de modo geral, os métodos de exploração e lavra, até então empregadas, são ainda extremamente empíricos, predatórios e sem nenhuma técnica de engenharia de minas.

As técnicas de concentração empregadas nos pegmatitos do nordeste e norte de Minas Gerais são também muito rudimentares e consistem apenas de uma catação manual, na frente de lavra, no próprio local de detonação primária (Luz *et al.*, 2003).

O beneficiamento de feldspato geralmente envolve flotação e separação magnética para remover os minerais acessórios tais como mica, granada, ilmenita e quartzo. No caso de depósitos de pegmatitos e de areia feldspática, o quartzo ocorre como co-produto. Em algumas aplicações, a presença da sílica é vantajosa, no entanto em outras requer um feldspato bastante puro e moído (Saller, 1999).

Segundo Bayraktar e Çakir (2002), na Turquia, na região de Çine-Milas, o *run of mine* é normalmente britado em dois estágios e peneirado abaixo de 10 mm. O minério albitico britado e peneirado, se não foi lavrado seletivamente e/ou processado posteriormente, é denominado de “Standard” e tem a composição química típica apresentada na Tabela 7. Além da britagem e peneiramento, foi implantado, recentemente, uma unidade industrial usando flotação e separação magnética, visando a produção de feldspato de melhor qualidade, destinado à fabricação de porcelanato. Para obter concentrados de albita com maior alvura, para a indústria cerâmica e de vidro, emprega-se a separação magnética para remover os minerais que contém ferro, tais como biotita, granada e turmalina. Neste caso, vem sendo usado separador magnético, a seco, de alto gradiente, usando separador de rolos. No caso da presença de minerais de rutilo, a sua remoção só é possível por flotação.

Tabela 7: Composição química típica de um feldspato sódico, tipo *Standard*, da Turquia, região de Çine-Milas.

Composto	Teor (%)
Na ₂ O	8,50 – 10,60
K ₂ O	0,25 – 1,50
Fe ₂ O ₃	0,04 – 0,30
TiO ₂	0,20- 0,40

Fonte: Bayraktar e Çakir (2002).

A unidade de beneficiamento da Ogleby Norton, em Kings Mountain, Carolina do Norte-EUA, beneficia um pegmatito alterado, através da remoção da moscovita, usando espiral de Humphrey. A seguir, é feita remoção dos minerais de ferro por flotação com sulfonato de petróleo como coletor e, após, separação do feldspato e quartzo com amina (coletor), em pH ácido, regulado com HF (Luz *et al.*, 2001).

4. USOS E FUNÇÕES

As indústrias de cerâmica e vidro representam os principais campos de aplicação do feldspato. Usa-se também o feldspato como carga funcional e extensor, nas indústrias de tinta, plástico e borracha. Não se trata de um uso tradicional, mas se tem mostrado que, com o uso de feldspato, é possível melhorar o desempenho desses produtos (Kauffman e Van Dyk, 1994).

Cerâmica

Segundo ainda esses mesmos autores, na indústria cerâmica a quantidade de feldspato utilizada varia com o tipo de produto. A porcelana de mesa pode conter entre 17 e 20% de feldspato, cerâmica de piso entre 55 e 60%, revestimento de parede de zero a 11%, porcelana elétrica entre 25 e 35%.

O feldspato usado na indústria de cerâmica (revestimento de piso e parede, louça sanitária, porcelana elétrica, fritas, vidrado e esmalte), como fluxante, tem a função de formar uma fase vítrea no corpo, promovendo uma vitrificação e transluzimento. Os feldspatos são usados no vidrado vitrificado como fonte de álcalis e alumínio. Tanto para o vidro quanto a cerâmica, o feldspato contribui como fonte de SiO_2 (Harben, 2002).

A formulação de qualquer cerâmica tradicional é constituída de dois elementos principais: o material plástico, constituído de caulim e argila, e o material duro, constituído de sílica e feldspato. O constituinte plástico permite que o corpo cerâmico seja moldado, enquanto os constituintes duros permitem ao corpo cerâmico sua forma, após a queima (Motter, 2000).

Segundo esse mesmo autor, na indústria cerâmica o feldspato é representado por dois minerais: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), feldspato sódico, e ortoclásio ou microclínio, feldspato potássico. A anortita, feldspato cálcico, é raramente usado, pois trata-se de um mineral muito refratário. Na indústria cerâmica, os feldspatos sódicos e potássicos apresentam comportamento diferente, durante a queima. Os feldspatos sódicos são caracterizados por apresentar baixo ponto de fusão (em torno de 1.170°C) e por uma fusão abrupta, bem como retração (*shrinkage*) e fusibilidade dependentes da temperatura. A massa fundida do feldspato sódico tem viscosidade mais baixa. Por isto, na indústria cerâmica o feldspato sódico é mais propenso à formação de peças empenadas ou deformadas. Os limites térmicos para trabalhar são mais estreitos. Por outro lado, os feldspatos potássicos têm um ponto de fusão mais elevado (cerca de 1500°C) e seu comportamento cerâmico se dá de forma mais progressiva. A massa fundida

proveniente do feldspato potássico apresenta maior viscosidade e dessa forma os limites térmicos de trabalho são relativamente mais amplos.

Vidro

Na fabricação do vidro, o feldspato é usado como fonte de Al_2O_3 , Na_2O e/ou K_2O , e SiO_2 . Segundo Maia (2003), no processo de fabricação do vidro há uma classificação para os óxidos utilizados que diz respeito à função desses, no processo de produção do vidro e no seu uso :

- vidro-formadores (formadores da rede);
- estabilizadores;
- fundentes ou fluxos e
- acessórios.

Vidro-formadores são compostos cujos átomos formam arranjos tetraédricos gerando cadeias que podem se dispor de forma aleatória, formando o vidro. Estabilizadores são óxidos que conferem, ao vidro, um elevado grau de resistência química. Os fluxos ou fundentes têm a função de baixar a temperatura de fusão das matérias primas resultantes da blendagem, no processo de produção do vidro. Os fundentes são constituídos de óxidos que reagem no processo de obtenção do vidro, em temperaturas relativamente baixas.

Num vidro alcalino constituído de SiO_2 , Na_2O e CaO , o dióxido de silício é o vidro-formador, o Na_2O o fundente e o CaO o estabilizador. Há outros vidros em que os óxidos vidro-formadores são compostos do tipo óxido de germânio (GeO_2), ou óxido bórico (B_2O_3) ou pentóxido de fósforo (P_2O_5) (Maia, 2003).

Os álcalis (K_2O , Na_2O) contidos no feldspato substituem, parcialmente, o carbonato de sódio e têm a função de fundente. A alumina ajuda a trabalhabilidade do vidro fundido, aumenta a resistência do vidro à corrosão química, aumenta a sua dureza e durabilidade e inibe a desvitrificação (Harben, 2002).

Os óxidos acessórios são utilizados na fabricação do vidro em pequenas quantidades e com funções específicas. Por exemplo: alguns óxidos de metais (óxidos de ferro, de cromo, de cobre etc) são usados como corantes, para conferir ao vidro uma cor desejada.

5. ESPECIFICAÇÕES

Encontram-se, a seguir, as especificações de feldspato para diferentes aplicações como carga, indústria de vidro e cerâmica (Tabelas 8, 9 (com outros materiais), 10,11, 12, 13 e 14).

Tabela 8: Especificações de feldspatos usado como carga.

	Minspar 3	Minspar 4	Minspar 25	Minspar 7
Brilho (G.E. brightness)	89,6	91,4	91,5	92,2
Densidade aparente				
não compactado	0,70	0,64	0,64	0,61
compactado	1,12	0,96	0,96	0,88
Umidade	0,1	0,1	0,1	0,1
PH	8,7	9,3	9,3	9,3
Absorção de óleo (<i>rub out</i>) ASTM D-282-31	16 - 17	18 - 19	19 - 20	21 - 23
% em peso passante em:				
74 μm	99,6	100	100	100
44 μm	96	99,95	100	100
30 μm	87	94	99	100
20 μm	72	88	96	100
10 μm	41	60	70	90
5 μm	19	30	35	55
Tamanho médio (μm)	12	8	7	4,8
Área sup. específica (m^2/g)	0,8 - 0,9	1,0 - 1,2	1,2 - 1,4	1,5 - 1,6

Fonte: Harben (2002), dados da K-T Feldspar Corp., USA.

Tabela 9: Uma comparação de diversas fontes de alumínio para cerâmica e vidro.

	Nephelina sienito	Feldspato sódico	Feldspato potássico	Aplito com baixo teor de ferro	Escória de calumita
SiO ₂	61,40	67,54	67,04	63,71	38,8
Al ₂ O ₃	22,74	19,25	18,02	21,89	10,5
Fe ₂ O ₃	0,06	0,06	0,04	0,09	0,3
Cão	0,70	1,94	0,38	0,48	38,5
MgO	Traço	traço	Traço	traço	1,4
K ₂ O	4,95	4,05	12,10	2,37	0,5
Na ₂ O	9,54	6,96	2,12	5,60	0,4
P.F.	0,60	0,13	0,30	0,21	1,1

Fonte: Harben (2002).

Tabela 10: Especificações comerciais de feldspato para vidro e porcelana.

Produtos	Vidro F-20	Vidro C-20	Vidro G-40	Vidro Aplito	Porcelana NC-4	Porcelanana C-6	Porcelana G-200	Porcelana K-200
Análise química (%)								
SiO ₂	68,20	68,90	67,70	63,10	68,15	68,70	67,00	67,10
Al ₂ O ₃	22,00	18,75	18,50	22,00	19,00	18,50	18,30	18,30
Fe ₂ O ₃	0,10	0,07	0,1 máx	0,10	0,067	0,07	0,08	0,07
CaO	5,60	1,85	0,90	5,60	1,60	0,90	1,02	0,36
MgO	traço	traço	traço	Traço	traço	traço	traço	traço
K ₂ O	3,00	3,85	4,10	3,00	4,00	4,10	10,50	10,10
Na ₂ O	6,00	7,15	7,00	6,00	7,00	7,20	2,85	3,80
P.F	0,20	0,13	0,25	0,20	0,10	0,25	0,20	0,26
Granulometria (% peso retido acumulado)								
+ 16 malhas	0,1	0,4		0				
+ 20 malhas	8,2	8,0		1,5				
+ 30 malhas	12,0			15,0				
+ 40 malhas		49,0	1,75	50,0				
+ 50 malhas	85,5	81,0		97,0				
+ 100 malhas	98,8	96,1	61,0	100,0	(1)			(2)
+ 200 malhas			97,5					

Fontes: Redeker (1977); Feldspar Corp., USA.

(1) moído abaixo de 170, 200 ou 250 malhas (Tyler).

(2) moído abaixo de 120, 170, 200 ou 250 malhas (Tyler).

Tabela 11: Feldspato proveniente dos pegmatitos da Carolina do Norte.

Nome Comercial	Feldspato para Vidro		Feldspato para Porcelana			Areia Feldspática
	F-20	K-40	NC-4	K-200	Foot Spar	
Análise química (%)						
SiO ₂	68,00	67,10	68,15	67,10	68,70	79,20
Al ₂ O ₃	19,00	18,30	18,88	18,30	19,27	12,10
Fe ₂ O ₃	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
CaO	1,85	0,36	1,60	0,36	traço	0,52
MgO	traço	Traço	traço	traço	traço	traço
K ₂ O	3,75	10,10	4,50	10,10	3,69	2,62
Na ₂ O	7,15	3,80	6,70	3,80	7,91	4,80
Li ₂ O	-	-	-	-	0,08	0,35
P.F.	0,13	0,26	0,10	0,26	0,25	0,35
Composição mineralógica aproximada (% peso)						
Feldspato Potássico	22	60	26	60	22	16
Feldspato Sódico	61	32	57	32	67	41
Feldspato Cálcico	9	2	8	2	-	2
Quartzo	8	6	9	6	11	41
Granulometria (% peso retido acumulado)						
+ 20 malhas	0,1	-	-	-	0,1	moído
+ 48 malhas	42,0	-	-	-	n.d.	-
+ 100 malhas	85,5	56,15	(1)	(2)	35,1	
+ 200 malhas	97,2	90,05			75,1	
Dens.aparente	1,44	1,28-1,36	0,80-0,88	0,88-0,96	1,28	1,36-1,44
PCE*	9	-	9	-	-	-

*PCE: cone pirométrico equivalente

Fonte: Redeker (1977).

(1) moído abaixo de 170, 200 ou 250 malhas (Tyler).

(2) moído abaixo de 120, 170, 200 ou 250 malhas (Tyler).

Tabela 12: Análise (%) de feldspatos para cerâmica sanitária.

Nome do Produto	CA44 T200	CA57 T200	CM77 T200	FT200	EA2 BF	SPSB
SiO ₂	74	66	67	74,3	74	73
Al ₂ O ₃	15	20	19	14,5	15,5	16,6
Fe ₂ O ₃	0,4	0,55	0,36	0,35	0,4	0,34
TiO ₂	0,2	0,25	0,23	0,20	0,05	0,15
Na ₂ O	4,5	5,7	7,25	5,5	4,0	7,2
K ₂ O	4,5	6,8	4,1	2,8	5	1,3
CaO	0,4	0,5	0,6	0,5	0,2	0,8
MgO	0,2	0,4	0,5	0,1	0,05	0,1

Tabela 13: Análise (%) de feldspatos da Moinhos Estrela do Sul⁽⁴⁾.

Nome do Produto	Feldspato SERIE 1000 TR ⁽¹⁾	Feldspato SERIE 1000 OP⁽²⁾	Albita SERIE 1000 OP⁽³⁾
P.F.	< 0,30	< 0,30	< 0,30
SiO ₂	66,50	68,20	71,04
Al ₂ O ₃	18,60	17,50	18,10
Fe ₂ O ₃	0,08	0,08	0,09
Na ₂ O	3,28	2,90	1,45
K ₂ O	10,60	10,30	8,10
CaO	< 0,21	< 0,30	< 0,45
MgO	< 0,01	< 0,10	< 0,03

(1) Feldspatos potássicos empregados na fabricação de revestimentos cerâmicos, louça sanitária, fritas e esmaltes.

(2) Feldspatos potássicos empregados pelos coloríficos para produção de engobes e vidrados.

(3) Albita utilizada para produção de esmaltes, possui alta fusibilidade e alvura.

(4) Empresa estabelecida em Bragança Paulista-SP.

Tabela 14: Análises (%) dos feldspatos da Mineração Jundu Ltda.

Produto	F 20/18 G ⁽¹⁾	F 20/23 G ⁽²⁾	F 28/18 G ⁽³⁾	N 20/40 G ⁽⁴⁾
P.F.	0,70	0,530	0,580	-
SiO ₂	67,50	70,00	67,50	55,00
Al ₂ O ₃	18,00	17,00	18,00	20,00
Fe ₂ O ₃	0,10	0,19	0,10	4,00
Na ₂ O + K ₂ O	14,00	12,20	14,00	20,00
CaO	0,20	0,20	0,20	-
TiO ₂	0,010	0,010	0,010	-
MgO	0,10	0,10	0,10	-
P ₂ O ₅	0,20	0,20	0,20	-
Umidade	0,010	0,250	0,200	-

(1) Feldspato Tipo I 20 malhas (Granel)

(2) Feldspato Tipo IV 20 malhas (Granel)

(3) Feldspato Tipo III 28 malhas (Granel)

(4) Fonolito 20 malhas (Granel)

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Na indústria cerâmica, os principais substitutos do feldspato são areia feldspática e nefelino sienito. No Brasil, diversas substâncias minerais estão sendo utilizadas como fundente, em substituição ao feldspato: granito tipo Jundiá e filito. Na indústria de vasilhame de vidro vem sendo usado escória de alto forno, areia feldspática e nefelino sienito. Na indústria de vidro plano, está sendo usada a alumina calcinada e alumina hidratada (Coelho, 2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAYRAKTAR, I e ÇAKIR, U. (2002). Quality feldspar production at Çine Akmaden. *Industrial Mineral*, n.416, May, p.56-59.
- BRAGA, P. F. A.; SAMPAIO, J. A. e LEAL FILHO, L. S. (1998). Estudos de beneficiamento de feldspato em rochas alcalinas. *In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Água de São Pedro-SP. Anais*, p.509-518.
- COELHO, J.M. (2001) Impacto da reestruturação do setor de feldspato no Brasil sobre as empresas de pequeno porte: Importância de uma nova abordagem na análise de investimento. Campinas. Tese de doutorado em Ciências, Universidade Estadual de Campinas.
- COELHO, J. M.; SUSLICK, S B e FURTADO, R. (2001) Projeção da demanda de feldspato no Brasil. *In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis. Anais*, vol.1.
- CROSSLEY, P (2003). A feast of feldspar. *Industrial Minerals*, n. 432, Sept., p.36-49.
- DANA, J. D. (1970). Grupo dos Feldspatos. *Manual de Mineralogia*, vol..2, p.536-556, Editora ao Livro Técnico SA, Rio de Janeiro.
- HARBEN, P. W. (2002). Feldspar. *In: The Industrial Minerals HandyBook – A Guide to Markets, Specifications, & Prices*, 4th Edition, p.124-129.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Feldspar. *In: Industrial Minerals – A Global Geology*, p.168-174, *Industrial Mineral Information, Metal Bulletin PLC*, London.
- JAVIER F.; A. I; LEOPOLDO, J. C. e LUIS, J.C. A. (2002). Características de yacimiento feldspato de Navas de Oro (Segovia): Método de explotación y sistema de beneficio. CD ROM do XI Congreso Internacional de Industria, Minería y Metalurgia, 22p. Zaragoza, Espanha, 4-7 Junio.
- JESUS, C. A. G.(2004). Feldspato. *Sumário Mineral-DNPM*.

- KAUFFMAN, R. A. e VAN DYK, D. (1994). Feldspars. In: Industrial Minerals and Rocks, Donald D. Carr, Senior Editor, 6th Edition. SMME, Littleton, Colorado, p.473-481.
- LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M. e MACHADO, A. O. D. (2001). Relatório técnico de viagem aos Estados Unidos, no âmbito do projeto CTPETRO. 30p., RV-10/01-CETEM.
- LUZ, A. B.; LINS, F. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J. e COELHO, J. M. (2003). Pegmatitos do Nordeste – Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Série Rochas e Minerais Industriais, n.9, 49p.,CETEM/MCT.
- MAIA, S. B. (2003). Composição dos vidros e tipos principais. In: O Vidro e sua Fabricação. Samuel Berg Maia, Editor. Editora Interciência, 211p., Rio de Janeiro, Cap.3, p.21-30.
- MOTA, J. F. M.; COELHO, J. M.; CABRAL JR., M.; ZANARDO, A. e TANO, L. C. (2002). Raw materials for porcelainized stoneware tiles. *Tile & Brick Int.*, vol. 18, n.6, p.358-363.
- MOTTER, B. (2000). Feldspar for the sanitaryware industry. *Industrial Minerals*, n.390, March, p.81-87.
- RAMOS, L. J. (2003). Feldspato. *Balanço Mineral Brasileiro 2001*, DNPM.
- REDEKER, I. H. (1997). Flotation of feldspar, spodumene, quartz and mica from pegmatite in North Caroline, USA. p.566-572, Sonderdruck aus *Zeitschrift ERZEMETALL*, Band 30, H. 12. S. Dr Riedrer Verlag GMBH Stuttgart.
- SALLER, M. (1999). Feldspar and nepheline syenite reviewd. *Industrial Minerals*. n.385, Oct., p.43-51.
- IPT (1981). Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Mercado consumidor mineral do Estado de São Paulo. São Paulo: Secretaria Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia.
- SEGEMAR (2000). Feldspato y Mica, SEGEMAR-Serviço Geológico Minero Argentino, INTEMIN-Instituto de Tecnologia Minera, IGRM- Instituto de Geologia y Recursos Minerales, Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM n.5, março, 91 p.

20. Fluorita

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Carlos Adolpho Magalhães Baltar³

1. INTRODUÇÃO

A fluorita é a maior fonte comercial do elemento flúor, descoberto por SCHEELLE, em 1771, e isolado pela primeira vez em 1886, por H. MOISSAN (Fulton e Montgomery, 1994). O nome fluorita deriva do latim *fluere* (que significa fluxo).

A fluorita foi usada pelos antigos gregos e romanos para fins ornamentais como vasos, taças de bebidas e tampos de mesas. Vários povos antigos, incluindo os chineses e índios americanos, produziam esculturas ornamentais e figuras em grandes cristais de fluorita. A utilidade do mineral, como fundente, foi mencionada por Agrícola, na Europa, apenas no século XVI.

A mineração de fluorita iniciou-se em 1775, na Inglaterra. No entanto, a sua produção só teve impulso com o progresso da indústria siderúrgica, na qual o mineral é usado até hoje como fundente. O uso comercial da fluorita foi consagrado após sua utilização nas indústrias química, siderúrgica e cerâmica, durante a Segunda Guerra Mundial.

Em 1942, começou o emprego do fluoreto de hidrogênio (HF) como catalisador na produção de aquilato (*alkylate*), destinado à produção de gasolina com elevada octanagem, e à obtenção do gás Freon, usado nos sistemas de refrigeração.

A flotação seletiva, desenvolvida na década de 30, e o uso do processo de separação por meio denso constituíram suportes tecnológicos que favoreceram o aumento da produção comercial de fluorita. Tais avanços viabilizaram o beneficiamento de minérios de fluorita com dolomita e barita, enquanto as

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE

técnicas de briquetagem e pelotização permitiram o aproveitamento dos finos de fluorita na indústria metalúrgica.

A fluorita é utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos nas áreas da química, metalurgia, cerâmica, dentre outras. Destacam-se como principais produtores de fluorita: China (54%), México (14%), África do Sul (5%), Mongólia e Rússia (4%) etc. Na mesma ordem, esses países são detentores das maiores reservas de minérios de fluorita.

A produção brasileira de fluorita beneficiada em 2003 foi de 56 mil t, distribuída entre o grau ácido (61%) e o grau metalúrgico (39%). A demanda interna de fluorita depende das produções de ácido fluorídrico, aço e alumínio. De qualquer modo, a produção nacional não atende ao mercado interno; como consequência, no ano de 2003 o Brasil importou 8.795 t de fluorita grau ácido e 13.115 t grau metalúrgico (Peçanha, 2004). No Brasil os estados produtores são Santa Catarina com 80% e Rio de Janeiro com 20%.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Fluorita (fluoreto de cálcio, CaF_2) é um mineral de cor muito variável, uma clivagem perfeita, hábito predominantemente cúbico, traço incolor e brilho vítreo (Harben, 1995). Teoricamente, a fluorita pura (CaF_2) contém 51,1% de cálcio e 48,9% de flúor. Todavia, há sempre alterações na sua rede cristalina, onde o cálcio pode ser substituído por outros elementos, com mais frequência por cério e ítrio. Também podem ocorrer inclusões mecânicas, fluidas e sólidas. Vários minerais, tais como calcita, barita, quartzo, celestita, sulfetos e fosfatos são impurezas comuns em ocorrências de fluorita.

A fluorita ocorre com maior frequência em cristais isométricos bem desenvolvidos, formando cubos e octaedros. A forma cristalina do mineral exibe uma variação de cores tais como: verde, violeta, azul, amarelo, roxo, branco e incolor, possui uma densidade entre 3,0 a 3,6 e dureza 4 na escala de Mohs. Quando a fluorita ocorre em outras formas, a dureza varia entre 3,01 e 3,6 na mesma escala.

Outros minerais, criolita, fluorapatita, salaita (MgF) e vilialmita (NaF), contêm quantidades significativas de flúor. Entretanto, apenas os dois primeiros são passíveis de serem aproveitados economicamente como fonte natural de flúor. A criolita, um hexafluoralumínio de sódio (Na_3AlF_6), é um mineral raro

encontrado em quantidades comerciais somente na Groenlândia. No Brasil, ocorre associada à cassiterita na mina de Pitinga, no estado do Amazonas; entretanto não há notícias do seu aproveitamento econômico como subproduto da cassiterita. Devido à sua escassez na forma natural, o complemento para atender à sua demanda provém da criolita sintética, usada basicamente na produção de alumínio metálico por meio do processo Hall-Réroult. A fluoroapatita $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_3)_2$ constitui-se em uma fonte natural de fosfato para produção de fertilizante e contém flúor na proporção de 10:1 ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{F}$). Visto que a quantidade de P_2O_5 no fosfato comercial varia de 28 a 38%, o flúor contido pode ser de 3 a 4%. Como a quantidade de rocha fosfática produzida no mundo é superior a 100 milhões de toneladas, teoricamente cerca de 4 milhões de toneladas de flúor estão disponíveis em toda rocha minerada. Ao contrário da criolita, esta é uma fonte potencial de flúor. No entanto, a obtenção desse elemento com base em concentrados de fluorita ainda é a prática usada em todo o mundo (Harben, 1996).

2.2. Geologia

A fluorita ocorre segundo uma multiplicidade de ambientes geológicos, evidenciando que as deposições aconteceram sob condições físicas e químicas diversas. Em consonância com a perspectiva econômica, as mais importantes formas de ocorrência do mineral são:

- filões em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares;
- depósitos estratiformes em rochas carbonatadas;
- substituindo rochas carbonatadas ao longo dos contatos com rochas ígneas intrusivas;
- depósitos marginais em rochas carbonatíticas e alcalinas;
- concentrações residuais resultantes do intemperismo de depósitos primários.

No Brasil, as principais minas de fluorita em operação encontram-se no distrito fluorítico de Santa Catarina, compreendendo uma área da ordem de 2.000 km^2 . A geologia da área é constituída de granitos recortados por diques de riolito. Sobre essa estrutura estão depositados os sedimentos da Bacia do Paraná, caracterizados por arenitos, siltitos e folhelhos. Toda a seqüência está recoberta por basaltos e recortada por diques de diabásio. As mineralizações de fluorita ocorrem em forma de filões, formados pelo preenchimento de falhas preexistentes. Esses filões apresentam-se, geralmente, inclinados, com possanças e

comprimentos variados cortando todas as litologias, encaixando-se preferencialmente nos granitos e estreitando-se ao penetrarem as rochas sedimentares e os basaltos. Os filões de fluorita são caracterizados por uma variação de tonalidade que vai desde o verde escuro, nas laterais, passando para o verde claro, roxo, amarelo e incolor até o centro. Essa variação de cores é determinada pela composição química e temperatura do fluido mineralizante de origem hidrotermal (Bourne, 1994).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A fluorita é muito resistente ao intemperismo químico, o que contribui para uma maior estabilidade das condições de superfície. Paradoxalmente, suas características de maciez e clivagem favorecem o processo de decomposição em solos úmidos ou quando exposta à ação da água de superfície, em geral corrente. Como resultado, são encontradas jazidas constituídas de fragmentos de fluorita, misturados com argila, cuja lavra torna-se possível mediante uso de dragas ou *scrapers*. Assim, algumas jazidas de fluorita possibilitam a lavra a céu aberto.

Nas jazidas profundas e em filões, situações mais comuns, utiliza-se a lavra subterrânea, segundo o método *shrinkage*. O índice de mecanização depende do método de lavra e das dimensões do empreendimento mineiro.

No Brasil, todas as minas de fluorita fazem lavras subterrâneas, utilizando os métodos *shrinkage* e rebaixo de câmaras. Nas minas onde a encaixante não apresenta resistência mecânica, após o escoramento das galerias a lavra é feita pelo método de “corte e enchimento”. Em geral, a cada 50 m de profundidade são desenvolvidas galerias horizontais que acompanham a direção do filão de fluorita. Essas galerias servem para o trânsito de pessoal, escoamento de minério, instalação de redes de ar comprimido, água e energia elétrica, além de circulação da ventilação no subsolo. Após o desenvolvimento da galeria horizontal, a cada 80 m é preparado um bloco de lavra que se constitui em uma unidade de desmonte de minério, individualizada por duas chaminés. O desmonte do minério é feito de maneira ascendente, entre os dois níveis que delimitam o bloco, finalizado ao aproximar-se do nível superior. Mantém-se um pilar do minério *in situ* entre a face do desmonte e o nível superior, com 2,0 m de espessura. Após o desmonte do minério, procede-se ao transporte de 30% em volume do mesmo, correspondente ao empolamento. Esse procedimento cria um espaço vazio, no topo do bloco, que é utilizado para circulação do pessoal. O volume residual do minério desmontado

permanece estocado no interior do bloco, servindo de piso. Ao concluir o desmonte do minério no bloco de lavra, o material estocado é transportado para a superfície. Esse transporte é feito, horizontalmente, no nível da lavra, pelos comboios tradicionais de locomotiva a diesel e, verticalmente, por um guincho no poço.

3.2. Processamento

O processo, geralmente, utilizado em usinas de beneficiamento de fluorita consiste de duas etapas. A primeira tem por fim a produção de concentrado de grau metalúrgico e consta, basicamente, das operações de britagem, separação granulométrica (visando um produto com granulometria que atenda às especificações para o uso metalúrgico) e separação gravítica em meio denso. Essa operação é realizada com auxílio de equipamentos do tipo tambores de meio denso, hidrociclones de meio denso (equipamentos versáteis, usados no processamento das frações mais finas) ou o *dyna-whirlpool*. O meio denso utilizado é uma suspensão de ferro silício, preparada de modo a apresentar uma densidade intermediária entre a fluorita (3,0 a 3,6) e os minerais de ganga (em torno de 2,7). A densidade da polpa deve ser controlada de modo a proporcionar um concentrado com o teor adequado ao uso na metalurgia.

Em países com abundância de mão-de-obra e, portanto, de baixo custo, a fluorita grau metalúrgico pode ser obtida por catação manual. No passado, em Santa Catarina, esse método era utilizado para uma pré-concentração do minério, antecedendo a separação em meio denso (Klippel, 1999).

A etapa seguinte, para obtenção do concentrado grau ácido, consta de moagem, separação granulométrica e flotação. A alimentação da flotação tem, em geral, granulometria inferior a 150 μm . Quando há lama no minério, sobrevém a necessidade de deslamagem prévia do mesmo. No caso dos minérios com ganga silicatada, o processo é bastante simples. Usa-se um coletor derivado de ácidos carboxílicos e, geralmente, o silicato de sódio como dispersante e depressor para a ganga. Situação mais delicada acontece quando surgem minerais como calcita e barita. Esses minerais também flotam com coletores carboxílicos, dificultando a seletividade. Para a depressão da calcita, costuma-se usar amido ou quebracho. Para deprimir a barita, a solução é o aquecimento da polpa a temperaturas de até 90°C. Assim, é possível solubilizar os sais carboxílicos de bário formados na superfície do mineral (Fulton e Montgomery, 1994).

Quando há sulfetos no minério, a sua remoção é levada a efeito também por flotação, utilizando xantato como coletor, em uma etapa que antecede a

concentração da fluorita. A princípio, procede-se à remoção dos sulfetos de chumbo e em seguida a do zinco, que pode ser deprimido com cianeto ou dicromato de potássio. Entre os reagentes complementares do processo destacam-se:

- quebracho, utilizado como depressor dos minerais calcita e dolomita;
- silicato de sódio, para promover a dispersão da polpa e deprimir os óxidos de ferro e sílica;
- cromatos, amido e dextrina, em geral, para deprimir a barita;
- cianeto, empregado para deprimir os sulfetos residuais;
- óxido de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, reagentes mais utilizados no controle do pH.

A barita pode ser obtida como subproduto comercial, no processamento de fluorita por flotação. Isso acontece em poucas unidades industriais, em virtude do baixo teor de barita nos minérios de fluorita.

Com a escassez no suprimento do concentrado natural de fluorita, tipo compacto, os processos de aglomeração, pelotização e briquetagem dos concentrados de flotação tornaram-se mais empregados. Hoje são aglomerados tanto os concentrados finos da flotação, como também as frações mais finas, oriundas do peneiramento nas diversas etapas do processo de beneficiamento dos minérios de fluorita. Esse procedimento viabiliza o aproveitamento de finos desse mineral, para fins metalúrgicos.

Nas unidades industriais de processamento por flotação de minérios de fluorita, utilizam-se tanto células mecânicas convencionais como colunas de flotação, gerando concentrados de fluorita com teores elevados de CaF_2 .

3.3. Processamento de minérios de fluorita no Brasil

No Brasil, o processamento de minério de fluorita segue a rota tradicional. O minério *lump* é concentrado por meio denso com auxílio de um *tri-flow*, ou seja, um *dyna-wirtpool* com seção dupla, onde são obtidos produtos com granulometria entre 8 e 20 mm. O produto com teor de 82,6% de CaF_2 é o concentrado grau metalúrgico. O misto com teor de 34,8% de CaF_2 constitui a alimentação da flotação. O fluxograma da operação encontra-se ilustrado na Figura 1 (Sampaio *et al.*, 2001).

O concentrado de grau ácido é obtido por flotação. O processo consiste em uma etapa *rougher* e duas etapas de limpeza. Os reagentes utilizados são: *tall oil* (coletor), silicato de sódio e um amido de milho (depressores). O pH é regulado por meio de carbonato de sódio. O processo proporciona a obtenção de um concentrado com teor de 96% de CaF_2 e 2% SiO_2 . No fluxograma da Figura 2, estão ilustradas as diversas operações do processo de flotação (Sampaio *et al.*, 2001).

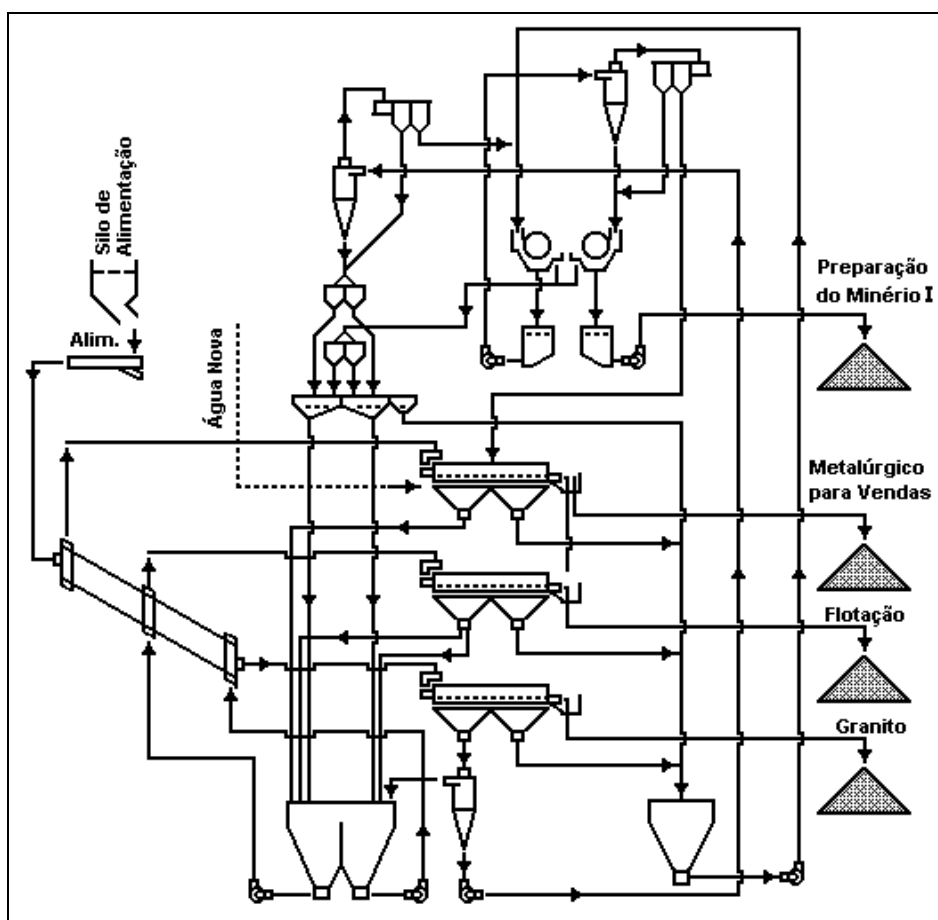


Figura 1: Fluxograma de concentração, em meio denso, de minério de fluorita (Sampaio *et al.*, 2001).

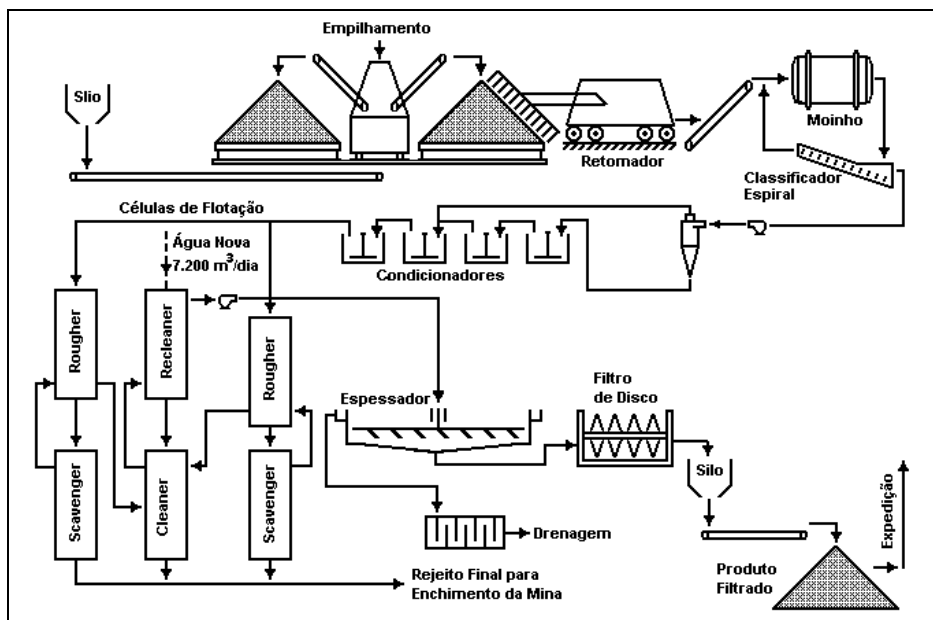


Figura 2: Fluxograma de concentração de fluorita de Santa Catarina por flotação (Sampaio *et al.*, 2001).

4. USOS E FUNÇÕES

A fluorita possui uma ampla variedade de utilização industrial, sendo considerada vital para a segurança e economia de um país (Miller, 2001).

Fluorita grau ácido

O concentrado de grau ácido é utilizado como fonte do elemento flúor, para obtenção de ácido fluorídrico (HF), matéria-prima para a obtenção de diversos produtos químicos genericamente designados de “fluoroquímicos”. Na produção do HF são utilizados concentrados de fluorita com as especificações ilustradas na Tabela 1. O concentrado de fluorita é solubilizado com ácido sulfúrico, resultando nos produtos finais CaSO_4 e HF, produzido em banho anidrido. O flúor elementar é obtido com base em ácido fluorídrico anidro, por meio de eletrólise.

A produção dos compostos fluorcarbonetos inclui os clorofluorcarbonos (CFCs), os hidrofluorcarbonos (HFCs) e os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs). Os EUA utilizam entre 55 e 70% do ácido fluorídrico na fabricação dos

fluorcarbonetos, enquanto proporções pouco menores são praticadas na Europa e Ásia. Os CFCs são caracterizados pela extrema inércia e estabilidade química, sendo bastante usados em refrigerantes, plásticos, solventes, lubrificantes e extintores de incêndio, entre outros. Com base nos fluoretos são fabricados gases tipo Freon com aplicação nos sistemas de refrigeração e muito utilizados pelas indústrias automobilística e de eletrodoméstico. Também são usados como propelentes de aerossóis empregados na fabricação de inseticidas, dentre outros. Quando usado na atmosfera, atinge sua camada superior e reage com o ozônio, formando o chamado “buraco de ozônio”.

A criolita e o fluoreto de alumínio são matérias-primas essenciais para obtenção do alumínio metálico pelo processo Hall-Héroult. A criolita é um mineral explorado na Groenlândia, cuja produção não atende à necessidade do mercado. Neste caso, a criolita sintética complementa a demanda comercial e é obtida segundo a reação:



A redução, que transforma a alumina em alumínio metálico, é realizada segundo um processo eletroquímico em sais fundidos, no qual a alumina é dissolvida em um banho de criolita na sua temperatura de fusão (1.010°C). Com a passagem da corrente elétrica através da solução (banho), o oxigênio migra para o anodo de carbono com o qual reage, gerando dióxido na superfície anódica. Ao mesmo tempo ocorre a redução do alumínio na superfície do catodo.

A alumina fundida é má condutora de eletricidade, daí a necessidade da mistura com a criolita, que, entre outras funções, melhora a condutividade elétrica do banho e reduz o ponto de fusão da mistura, possibilitando a redução do consumo de energia no processo, que se situa em torno de 13 000 kWh/t de alumínio metálico produzido. Para cada tonelada de alumínio metálico produzido são consumidas 12 kg de criolita. Em 2003, a produção mundial de alumínio metálico foi de 27,3 milhões de toneladas. Para tanto, foram consumidas 327.000 t de criolita. O fluoreto de alumínio também é utilizado no processo de redução da alumina, uma vez que, como a criolita, também aumenta a eficiência farádica do processo eletroquímico. O fluoreto de alumínio é ainda empregado na indústria cerâmica, para produção de material refratário e na obtenção de silicatos de alumínio.

Produção de outros fluoretos inorgânicos

Os hidrofluoretos de amônio (HF) são utilizados no: polimento de alumínio; como agente para opacificar vidros e também como agente auxiliar de limpeza na produção de óleo. Além dessas aplicações, destaca-se ainda, o uso desses produtos como: inseticidas, anti-sépticos, aditivos cerâmicos, fundentes, na galvanoplastia, entre outros.

Os fluoretos de potássio são usados principalmente como um composto de fluoridização, na produção de fluoraromáticos e como fundente, nos processos de soldagem. Recentemente, muitos produtores aperfeiçoaram seus produtos com o fim de buscar novas aplicações (Liancheng, 2001).

O hexafluoreto de enxofre, um dielétrico de alta estabilidade, é usado em transformadores de alta tensão e guias de válvulas de radares.

Os compostos triclorofluoreto (*chlorine trifluoride*), fluoreto de lítio, fluoreto de sódio e hexafluoreto de tungstênio são utilizados na metalurgia, na conservação de madeira, herbicidas, produtos de higiene bucal e na fluoretação de água, como agente preventivo das cáries dentárias.

O HF é usado diretamente na fabricação de cimento *portland* e em processos de alquilação do petróleo (*petroleum alkylation*), para produção de combustíveis de alta octanagem, utilizados principalmente na aviação e no automobilismo.

Além de produzir o HF, parte do concentrado de grau ácido é também consumido nas indústrias de refratários e soldas, como material de revestimento de hastes para fabricação de soldas e na fabricação de eletrodos, na decapagem de metais, esmaltes, esculturas e polimento em vidros, além de várias aplicações na área da galvanoplastia (Klippel, 1999).

Fluorita grau metalúrgico

O concentrado de grau metalúrgico é utilizado, principalmente, na indústria siderúrgica, com a função de promover a fluidização de escórias na produção de aço. O concentrado de fluorita é adicionado na proporção de 1 a 10 kg/t de aço produzido. Como a fluorita tem baixo ponto de fusão (1.270°C), a sua presença contribui para uma redução no ponto de fusão da escória, o que aumenta sua reatividade química.

A formação de uma mistura eutética, com baixa temperatura de fusão, promove a fluidez da escória. Para essa mistura, dirijam-se as impurezas do

minério de ferro. Além disso, facilita a transferência do enxofre e fósforo, presentes no aço para a escória. O consumo de fluorita por tonelada de aço produzido depende do tipo de forno utilizado. Desse modo, para fornos de soleira aberta o consumo é de 1,6 kg/t de aço produzido, 4,0 kg/t em fornos elétricos e 6,0 kg/t em conversor de oxigênio. Embora os processos reduzam o consumo de fluorita grau metalúrgico, a siderurgia destaca-se na classificação mundial de consumidores desse produto de fluorita. Com a mesma finalidade, a fluorita é utilizada na fundição de ferro-ligas especiais, na fundição de zinco, magnésio e outros, na qual atua como fundente na proporção de 7 a 9 kg/t do metal fundido (Bevilacqua, 1973).

A fluorita de grau metalúrgico é também usada na indústria cimenteira, onde é misturada às demais matérias-primas, com a função de possibilitar ao forno rotativo trabalhar a uma temperatura mais baixa; isso reduz o consumo de energia térmica, com conseqüente economia de combustível. A presença da fluorita também proporciona um aumento da produção de silicato tri-cálcico. Esse composto químico é responsável pelo amolecimento do *clinker*, o que implica em menor tempo de moagem e economia de energia elétrica (Miller, 2001).

Fluorita usada na indústria de vidros

A fluorita é empregada na fabricação de vidros em razão de algumas das suas propriedades, dentre as seguintes (Skillen, 1993; Bourne, 1994):

- opacificador quando aplicada em igual quantidade com os feldspatos, na manufatura do vidro cristal;
- baixo índice de refração e pequena dispersão favorecem a manufatura de vidro cristal;
- atua com auxiliar de fluxante na produção de certos de vidros transparentes;
- pela sua propriedade de formar complexos, como ferro-flúor, FeF_6 , é utilizada para conferir lustro e descolorir o vidro;
- em pequenas quantidades nos vidros soca-cal, atua como agente fluxante; além disso, o F_2 reduz a tensão superficial do vidro fundido e diminui a espuma do processo.

Muitos tipos de fibras de vidros contêm fluoretos que são às vezes adicionados como fluorita e servem para auxiliar o fluxante contido na composição da matéria-prima. Contudo, o aumento significativo da pressão

ambiente e outros fatores operacionais causados pelo emprego da fluorita limitam significativamente o uso desse insumo mineral na fabricação de vidros.

Fluorita usada na indústria cerâmica

A fluorita é um constituinte nas formulações de vidrados, cerâmica branca e vernizes, embora o seu potencial de uso ainda não tenha sido suficientemente explorado.

Nos esmaltes, o mineral encontra limitação como agente de embranquecimento do produto final. A presença de fluorita contribui para a formação de produtos finais voláteis na forma de composto gasoso SiF_4 . Acredita-se que esse fluoreto pode eventualmente destruir os refratários do forno, exigindo atenção especial para operações com temperaturas elevadas. Além disso, há formação de pontos negros no esmalte, se a temperatura de queima não for devidamente controlada.

Mesmo assim, é possível que a fluorita e outros compostos de flúor atinjam as características necessárias para uso nos esmaltes cerâmicos, embora o sucesso das aplicações esteja relacionado ao conhecimento técnico especializado sobre o comportamento desses insumos nos ambientes de sinterização. Desse modo, torna-se possível a utilização de até 15% de fluorita na monoqueima para esmaltes de pisos cerâmicos.

Na cerâmica branca, a fluorita possui seu maior potencial como auxiliar de fluxante, proporcionando redução na temperatura de queima e na porosidade do corpo cerâmico. Em geral, um auxiliar de fluxante é um terceiro componente que pode ser adicionado à mistura para tornar o fluxante primário mais efetivo. Por exemplo, a adição de cerca de 3% de dolomita, talco ou fluorita à mistura de cerâmica branca, contendo 25% de feldspato, resulta em uma substancial redução da temperatura de vitrificação. De fato, quantidades tão baixas quanto 2,5% são altamente efetivas na vitrificação de louças sanitárias e porcelanas para isolantes elétricos. Nessas aplicações, a granulometria da massa cerâmica é um fator importante. Misturas grossas tendem a promover a formação de pontos pretos (*pinholing*). Por essa razão, utiliza-se material moído a uma granulometria abaixo de 150 μm , ou mais fina (Skillen, 1993; Bourne, 1994).

A fluorita, quando adicionada à cerâmica de barro em concentrações menores que 3%, provoca um substancial aumento na contração e um decréscimo na porosidade, além de intensificar parcialmente a translucidez.

Nos vernizes cerâmicos, a fluorita atua na opacidade do verniz, além de ser também um fluxante na composição total da mistura. A opacidade é atribuída à formação de cristais de fluoretos, contraposta à geração de bolhas gasosas, as quais já foram consideradas agentes responsáveis pela opacidade. Não obstante, a fluorita não promove, por si só, a opacidade necessária ao verniz final e há, ainda, a necessidade da adição de outro agente para se obter a opacidade desejada.

Testes realizados com esmaltes de camadas simples demonstraram que o mineral somente atua como fluxante em concentrações até 4% e na faixa de 25 a 50%, (Skillen, 1993). Entre 4 e 25% não há efeito fluxante. O cálcio da fluorita combina facilmente com outros componentes da composição do esmalte, comparado ao cálcio do CaO usado para outros fins. Isso explica porque a composição de vernizes com fluorita funde em temperatura mais baixa e atinge a homogeneidade em tempo menor, quando comparada às composições de vernizes baseadas em CaCO₃. O uso de fluorita na manufatura de vernizes traz, no entanto, dois inconvenientes (Skillen, 1993; Bourne, 1994): a participação de flúor na manufatura do verniz; e atuação como forte agente redutor nas temperaturas de trabalho.

Essas características são evidentes durante a fusão, quando a evolução do gás flúor provoca corrosão nos revestimentos dos fornos diminuindo a sua vida útil. Além disso, o flúor causa efeito adverso na vitrificação. A ação redutora impõe controles operacionais especiais para assegurar uma atmosfera oxidante no interior do forno. Assim, quando se utilizam quantidades elevadas de fluorita, maior quantidade (até 11%) de nitrato deve ser incorporada à composição.

5. ESPECIFICAÇÕES

A fluorita comercial é produzida em três graus – ácido, metalúrgico e cerâmico. A maior demanda do mercado de fluorita se verifica na indústria de ácido. As especificações dos produtos de fluorita são escassamente definidas, ou seja, praticamente inexistentes. Desse modo, os consumidores dos produtos de fluorita estabelecem subjetivamente as especificações.

Fluorita grau ácido

O concentrado de fluorita para esse fim deve conter um teor de CaF₂, em geral, na faixa de 92-97%. Quanto às impurezas, os limites para sílica, carbonato de cálcio, arsênio, chumbo, enxofre, fósforo e outros constituintes deletérios são estabelecidos pelos consumidores. A umidade do concentrado utilizado nas

indústrias de ácido não deve ultrapassar 0,10%. A especificação granulométrica da fluorita, grau ácido, exige um produto abaixo de 200. Na Tabela 1 são resumidas as especificações dos concentrados de fluorita grau ácido, praticadas em vários países.

Tabela 1: Especificações de fluorita grau ácido em vários países (Harben, 1996).

Compostos e/ou Elementos	México	África do Sul	Marrocos	Espanha	China
CaF ₂ (%)	97,52	97,42	98,23	97,56	98,5
SiO ₂ (%)	0,89	0,34	0,57	0,98	0,80
CaCO ₃ (%)	0,79	0,96	0,66	0,75	2,0
S (total) (%)	0,036	0,011	0,022	-	-
S (elementar) (%)	0,013	0,008	0,014	0,013	0,1
As (ppm)	300	3	1	10	3
P ₂ O ₅ (ppm)	540	260	50	180	200
NaCl (ppm)	40	320	200	180	-

Fluorita grau metalúrgico

As especificações dos concentrados de fluorita grau metalúrgico exigem teores na faixa entre 60 e 85% de CaF₂ (Miller, 2001), muito embora sejam encontradas unidades industriais operando com teores de concentrados da ordem de 90% de CaF₂. Os teores de sílica devem ser no máximo de 15%. A fluorita, em contato com o SiO₂, forma o SiF₄ que, além de desperdiçar o flúor, é um composto tóxico. A granulometria deve estar abaixo de 35 mm, porém, com menos de 15% abaixo de 1,6 mm.

A indústria de fundição exige teores acima de 82,0% CaF₂ e máximo de 14,0% SiO₂; quanto à granulometria, o mercado utiliza produtos com, no mínimo, 90% de CaF₂ entre 5 e 20 mm e 20 e 40 mm (Klippel, 1999). Com o advento da briquetagem de finos de fluorita nas suas unidades industriais de processamento, tornou-se mais fácil o suprimento de fluorita grau metalúrgico, com padrões granulométricos entre 30 e 40 mm, exigidos pelos consumidores.

Nos Estados Unidos, esse produto de fluorita contém o chamado mínimo efetivo de 60% de fluorita, geralmente não mais que 0,30% de enxofre e 0,25 a

0,50% de chumbo. A percentagem efetiva (PE) é calculada segundo a seguinte equação.

$$PE = (CaF_2) - 2,5(\%SiO_2)$$

onde:

2,5 – fator multiplicativo;

(%SiO₂) - percentagem de sílica no concentrado, obtida por análise química;

(CaF₂) - percentagem de fluoreto de cálcio no concentrado, obtida por análise química.

Logo, um concentrado com 85% de CaF₂ e 6% de sílica resulta numa PE ou grau efetivo de 70%.

A especificação da fluorita grau metalúrgico fora dos Estados Unidos exige um mínimo de 80% de CaF₂ e um máximo de sílica de 15%.

Em decorrência da escassez no fornecimento da fluorita tipo *lump*, grau metalúrgico, o processo de briquetagem tornou-se cada vez mais usado, viabilizando o aproveitamento dos finos de fluorita como grau metalúrgico. Os briquetes são produzidos com diferentes dimensões e chegam até 5 cm nas suas maiores dimensões. Os ligantes usados no processo de briquetagem são melaço e cal. Esse procedimento permite eliminar a utilização de fornos para secagem dos briquetes.

Nos processos de aglomeração, principalmente de briquetagem dos finos de fluorita, há uma tendência ao uso de pequenas quantidades de pó do próprio aço a ser fundido. Por conseguinte, são produzidos os chamados briquetes diluídos. Estes contêm apenas 25% de CaF₂, comparados aos 90% dos briquetes obtidos com base nos concentrados grau metalúrgico. Usuários de briquetes diluídos mencionam a economia de fluorita, além do uso de aço considerado sucata. Tal fato justifica a preferência de alguns usuários em reduzir ou desistir da utilização desse mineral como fundente, nos processos metalúrgicos. Sabe-se que o flúor oriundo da fluorita pode promover a geração de gases que causam efeitos sérios e adversos à saúde.

Fluorita grau cerâmico

Há três produtos de fluorita considerados padrão para a indústria cerâmica. O primeiro, com teor de CaF_2 na faixa de 95 a 96%. O segundo, que contém teores de CaF_2 desde 85% até mais que 90%. Finalmente, um produto classificado como grau médio, com teor de CaF_2 variando de 93 a 94%. Essas especificações foram também estabelecidas pelos consumidores. Quanto às impurezas, devem ser consideradas: SiO_2 na faixa de 2,5 a 3,0% no máximo; óxidos de ferro, 0,12% no máximo, calcita com teor abaixo de 1%, e apenas traços dos sulfetos de Pb e Zn (Harben,1996).

Em algumas instâncias, consumidores de fluorita, grau cerâmico, exigem concentrados com, no máximo, 2,5 ou 3,0% de SiO_2 e menos de 0,12% em óxidos de ferro, além de controlarem o conteúdo de calcita e de limitarem, a traços, a presença de chumbo e zinco, chamados de sulfetos. Praticamente, cada usuário de fluorita, grau cerâmico, tem suas próprias especificações, para as quais foram ponderadas as necessidades de obtenção de determinados produtos. A granulometria do produto depende do seu destino final de aplicação, em geral, deve ter uma granulometria abaixo de 150 μm . A umidade limita-se a valores em torno de 1%. No entanto, algumas indústrias admitem produtos com até 2% de umidade.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Em seu principal mercado consumidor, a indústria química, a fluorita não tem concorrente no processo de obtenção do ácido fluorídrico e compostos derivados, já que para as outras fontes naturais do elemento flúor não há viabilidade econômica. No entanto, é possível uma eventual substituição de produtos que utilizam o HF.

Com relação aos demais usos (como nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas) também não existem notícias de possíveis materiais com potencial para substituir a fluorita (Klippel, 1999).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEVILACQUA, C. (1973). Perfil Analítico da Fluorita, DNPM.
- BOURNE, H. L. (1994). Glass raw materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p.543-550.
- FULTON, R.B. e MONTGOMERY, G. (1994). Fluorspar. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p.135-147.
- HARBEN, P. W. (1996). Industrial Minerals – A Global Geology. 462 p., p.175-185.
- HARBEN, P. W. (1995). The Industrial Minerals HandyBook II. 253p., p.183-186. Metal Bolletin PLC. London.
- KLIPPEL, A. F. (1999). O Sistema Toyota de Produção e a Indústria de Mineração: Uma experiência de gestão da produtividade e da qualidade nas minas da fluorita do Estado de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 193 p.
- LIANCHENG, L. (2001). Chinese fluorspar market – Tracking the transition. Industrial Minerals. October..
- MILLER, M. (2001). Fluorspar. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 28.2-28.11.
- PEÇANHA, R. M. (2004). Sumário Mineral, DNPM.
- SAMPAIO, J. A. . BALTAR, C.A.M.; SAVI, C. N. e CANCIAN, S. G. (2001). Fluorita – Nitro Química. In.: Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B. da e Lins, F.A.F, editores. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, p.49-60.
- SKILLEN, A. (1993). Fluorspar, stable but minor market. In: Raw Materials for glass & ceramics Industries. IM Glass & Ceramic Survey.

21. Gipsita

Carlos Adolpho Magalhães Baltar¹

Flavia de Freitas Bastos²

Adão Benvindo da Luz³

1. INTRODUÇÃO

O mineral gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que ocorre em diversas regiões do mundo e que apresenta um amplo e diversificado campo de utilizações. O grande interesse pela gipsita é atribuído a uma característica peculiar que consiste na facilidade de desidratação e rehidratação. A gipsita perde 3/4 da água de cristalização durante o processo de calcinação, convertendo-se a um sulfato hemidratado de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) que, quando misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica da forma estável reidratada.

A gipsita pode ser utilizada na forma natural ou calcinada. A forma natural é bastante usada na agricultura e na indústria de cimento. Enquanto a forma calcinada, conhecida como gesso, encontra várias utilizações na construção civil, como material ortopédico ou dental etc.

O gesso, inicialmente usado em obras de arte e decoração, é um dos mais antigos materiais utilizados pelo homem, conforme atestam algumas importantes descobertas arqueológicas (Peres *et al.*, 2001; Domínguez e Santos, 2001). O gesso foi encontrado em ruínas do IX milênio a.C. na Turquia; em ruínas do VI milênio a.C. em Jericó e na pirâmide de Keops (2.800 anos a.C.), entre outras descobertas. O alabastro (gipsita com hábito fibroso) foi utilizado pelas civilizações antigas para confecção de esculturas e outras obras de artes. A existência de jazimentos de gipsita no Chipre, Fenícia e Síria foi apontada pelo filósofo Teofratos, discípulo de Platão e Aristóteles, em seu “Tratado sobre a Pedra”, escrito entre os Séculos III e IV a.C. Na Europa, o uso do gesso na construção civil popularizou-se a partir do século XVIII, quando também passou a ser utilizado como corretivo de solos. O

¹ Eng. de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor do Depto de Engenharia de Minas/UFPE

² Eng. de Minas/UFPE, Indústria do Gesso-PE

³ Eng. de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM

primeiro estudo científico dos fenômenos relacionados à preparação do gesso foi publicado por Lavoisier em 1768. A partir de 1885, o emprego do gesso na construção civil foi estimulado pela descoberta de processo para retardar o tempo de pega.

Atualmente, os maiores produtores mundiais de gipsita são: Estados Unidos da América (17%), Irã (10%), Canadá (8%), México (7%) e a Espanha (6,8%). O Brasil possui a maior reserva mundial, mas só representa 1,4% da produção mundial (Lyra Sobrinho et al, 2004).

O Estado de Pernambuco, que possui reservas abundantes de gipsita na região do Sertão do Araripe, envolvendo os Municípios de Araripina, Bodocó, Ipubi, Ouricuri e Trindade, é responsável por 95% da produção brasileira. As jazidas do Araripe são consideradas as de minério de melhor qualidade no mundo e apresentam excelentes condições de mineração (relação estéril/minério e geomorfologia da jazida).

De acordo com informações do Sindusgesso (Sindicato das Indústrias de Extração e Beneficiamento de Gipsita, Calcários, Derivados de Gesso e de Minerais Não-Metálicos do Estado de Pernambuco), o Pólo Gesseiro de Pernambuco é formado por 18 minas em atividade, 69 unidades industriais de calcinação e 250 indústrias de pré-moldado, proporcionando cerca de 12 mil empregos diretos e cerca de 60 mil indiretos (Luz *et al.*, 2001). A produção do Pólo Gesseiro, em 2001, foi de 1,8 milhões de t/a, sendo que cerca de 1,3 milhões para a fabricação de gesso e cerca de 500 mil toneladas usadas na fabricação de cimento (Luz *et al.*, 2001).

Apesar de ter crescido nos últimos anos, o consumo *per capita* de gesso no Brasil é bastante baixo se comparado com o que ocorre em outros países da América do Sul (Tabela 1), sendo esse um indicador importante do potencial de crescimento de consumo no país, nos próximos anos.

Tabela 1: Consumo per capita de gesso em alguns países da América do Sul.

País	Consumo anual (kg/hab)
Chile	41
Argentina	21
Brasil	9,3

Fonte: Sindusgesso (2001).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Os minerais de sulfato de cálcio podem ocorrer na natureza nas formas di-hidratada (gipsita: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), desidratada (anidrita: CaSO_4) e, raramente, semi-hidratada (bassanita: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$). Esta é de difícil identificação e representa apenas cerca de 1% dos depósitos minerais de sulfato de cálcio (Jorgensen, 1994). A gipsita cristaliza no sistema monoclinico e pode se apresentar sob formas variadas:

- Espato Acetinado: variedade com aspecto fibroso e brilho sedoso;
- Alabastro: variedade maciça, microgranular e transparente, usada em esculturas;
- Selenita: cristais com clivagens largas, incolores e transparentes.

A composição química teórica da gipsita é apresentada na Tabela 2. A Tabela 3 mostra as principais características físicas do mineral.

Tabela 2: Composição química teórica do mineral gipsita.

Composto	Composição (%)
CaO	32,5
SO ₃	46,6
H ₂ O	20,9

Tabela 3: Propriedades físicas do mineral gipsita (Dana, 1976).

Propriedade física	Característica
Cor	Variável, podendo ser incolor, branca, cinza e outras (dependendo das impurezas)
Brilho	Vítreo, nacarado ou sedoso
Dureza (Escala de Mohs)	2
Densidade	2,3
Hábito	Prismático
Clivagem	Em quatro direções
Morfologia e tamanho dos cristais	Varia de acordo com as condições e ambientes de formação

Nas jazidas do Araripe, em Pernambuco, ocorrem cinco variedades mineralógicas de gipsita, conhecidas na região com os nomes de: cocadinha (Figura 1), rapadura, Johnson, estrelinha, alabastro e selenita, além da anidrita. A utilização de cada uma dessas variedades depende do produto que se deseja obter (Baltar *et al.*, 2004b).



Figura 1: Variedade de gipsita, utilizada para a produção de gesso β , conhecida no Araripe como cocadinha.

2.2. Geologia

Os minerais gipsita e anidrita ocorrem em várias regiões do mundo, sendo encontrados em depósitos de origem evaporítica, cuja formação resulta da precipitação de sulfato de cálcio a partir de soluções aquosas concentradas e condições físicas favoráveis. A evaporação e, conseqüente, concentração do sal é favorecida em ambiente quente e seco (Velho, *et al.* 1998). Os depósitos de gipsita costumam apresentar, além da anidrita, contaminantes como: argilas, quartzo, carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos e outros sulfatos (Jorgensen, 1994). Em geral, a produção é obtida a partir de minério com 80 a 95% de pureza.

As jazidas costumam apresentar camadas intercaladas de argilas, carbonatos, sílex e minerais evaporíticos tais como, halita e anidrita (Calvo, 2002). Em Pernambuco, as jazidas estão inseridas em domínios da Formação Santana, do Cretáceo Inferior, formada por siltitos, margas, calcários, folhelhos e intercalações de gipsita (Luz *et al.*, 2001). Devido à instabilidade da gipsita e da anidrita, as

espécies inicialmente formadas podem sofrer transformações em sua composição e textura quando submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura. A gipsita acumulada na superfície terrestre pode desidratar a determinada profundidade e transformar-se em anidrita. Por sua vez, a ocorrência de fenômenos geológicos, como movimento tectônico ou erosão, pode levar o depósito de anidrita a situar-se mais próximo à superfície, onde pode experimentar uma re-hidratação em contato com águas meteóricas e voltar à forma de gipsita, denominada secundária, com formas cristalinas distintas da anidrita e da gipsita original (Calvo, 2002).

A gipsita também pode ser encontrada em regiões vulcânicas, especialmente, onde o calcário sofreu ação dos vapores de enxofre. Nesse tipo de ocorrência, a gipsita aparece como mineral de ganga, nos veios metálicos, podendo estar associado a diversos minerais, sendo os mais comuns a halita, anidrita, dolomita, calcita, enxofre, pirita e o quartzo.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A gipsita é obtida a partir de lavra subterrânea ou a céu aberto, utilizando métodos e equipamentos convencionais. Um detalhe importante que deve ser considerado é que a gipsita absorve parte da força do explosivo dificultando o desmonte. Devido a isso, na perfuração, os furos costumam ser programados com diâmetros entre 50 -100 mm e com pequeno espaçamento a fim de possibilitar uma distribuição mais densa dos explosivos. É comum o uso de explosivos à base de nitrato de amônia e óleo combustível na proporção de 1 kg/t de material desmontado (Jorgensen, 1994).

No caso das empresas que utilizam a lavra subterrânea, o método empregado é o de câmaras e pilares. Este método é empregado em diversos países, sendo freqüente nos EUA, onde 20% das reservas de gipsita são lavradas por este método.

No Brasil, o método de lavra empregado é a céu aberto, através de bancadas simples (Figura 2). Esse tipo de extração é recomendado para minerar corpos com dimensões horizontais que permitam altas taxas de produção e baixos custos unitários de produção. O acesso à cava geralmente é feito através de uma rampa única. Na lavra da gipsita são empregados equipamentos como: rompedores hidráulicos, martelotes hidráulicos, *vagon drill*, tratores de esteira e pás mecânicas (Peres *et al.*, 2001).



Figura 2: Frente de lavra de gipsita da Mineração Campo Belo em Araripina-PE.

Na Mineradora São Jorge, em Ouricuri-PE, as bancadas são desenvolvidas com cerca de 20 m de altura e talude de inclinação de 15°. O trabalho é mecanizado e a recuperação na lavra é de 90%. A relação estéril/minério é de 1:2. A espessura média do capeamento é de 13 m (Luz *et al.*, 2001). O desmonte é feito por explosivo. O carregamento de explosivos segue um “plano de fogo” que determina um afastamento de 2,2 m e um espaçamento de 5 m. As cargas de coluna e de fundo, por furo, são de 78 kg e de 5 kg, respectivamente.

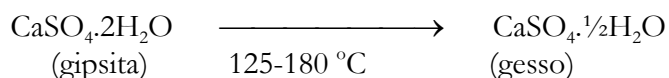
3.2. Processamento

O beneficiamento da gipsita, em geral, resume-se a uma seleção manual, seguida de britagem, moagem e peneiramento. É comum o uso de britadores de mandíbula e moinhos de martelo. Em alguns casos, a britagem é realizada em dois estágios, em circuito fechado com peneiras vibratórias a seco. O produto resultante das operações de cominuição deve apresentar uma distribuição granulométrica uniforme, a fim de evitar uma desidratação desigual para as partículas de gipsita.

A gipsita moída pode passar por uma secagem em secadores rotatórios, a uma temperatura de, no máximo 49 °C, com o objetivo de remover o excesso de umidade e facilitar o manuseio da gipsita (Velho *et al.*, 1998).

Para produção de gesso, quando há necessidade de um produto final de melhor qualidade, é possível remover minerais de ganga, descartando-se a fração granulométrica com maior concentração de contaminantes, em geral, as argilas ou areia. Em alguns casos, usa-se uma operação de lavagem. A separação em meio denso é utilizada, para purificar a gipsita, em instalações de beneficiamento existentes no Canadá e Estados Unidos (Kebel, 1994). O emprego de processos com custos elevados como flotação, por exemplo, torna-se inviável devido à concorrência de jazidas com elevado grau de pureza.

A gipsita tem a propriedade de perder e recuperar a água de cristalização. No processo de calcinação, a uma temperatura entre 125 °C e 180 °C, a gipsita perde parte da água de cristalização e assume a forma de hemidrato (gesso).



A desidratação total da gipsita ocorre em temperaturas acima de 180 °C e resulta nas diferentes formas de anidrita (CaSO₄) (Calvo, 2003):

- Entre 180 e 250 °C forma-se a anidrita III, também conhecida como anidrita ativa, um produto solúvel, instável e ávido por água, que pode absorver umidade atmosférica e passar à forma de hemidrato. Essa propriedade torna a anidrita III um produto com características apropriadas para uso como acelerador de tempo de presa (tempo de pega);
- Na faixa de temperatura entre 300 e 700 °C obtém-se a anidrita II, um produto totalmente desidratado, insolúvel, com natureza mineralógica semelhante à anidrita natural;
- Entre as temperaturas de 700 e 900 °C forma-se um produto inerte, sem aplicação industrial;
- A partir dos 900 °C ocorre a dissociação do sulfato de cálcio com formação do CaO livre.

O processo de calcinação pode ser realizado em diferentes tipos de fornos, os quais devem assegurar uma distribuição e desidratação regular do material. A calcinação pode ser obtida por via seca ou por via úmida. O processo pode ser direto (quando os gases de combustão entram em contato com a gipsita) ou indireto (em fornos tubulares dotados de cilindros concêntricos, onde os gases quentes circulam no cilindro interno e o minério no cilindro externo). O funcionamento pode ser intermitente (batelada) ou contínuo.

A calcinação da gipsita pode ocorrer em fornos sob pressão atmosférica ou em autoclaves, obtendo-se os tipos conhecidos como gesso β e gesso α , respectivamente, ambos com uma ampla variedade de aplicações industriais. O preço de hemidrato α é cerca de 6 vezes maior do que o do hemidrato beta (Regueiro e Lombardero, 1997).

O processo para produção de gesso β consiste, essencialmente, nas etapas de catação manual, britagem, moagem e calcinação em fornos sob pressão atmosférica. Esses fornos operam a uma temperatura entre 125 e 160 °C. Nessas condições, a água de cristalização é liberada, rapidamente, formando cristais mal formados e porosos, resultando em um produto que se caracteriza pela forma irregular e natureza esponjosa dos seus cristais. Dentre os tipos de gesso β , destacam-se os de fundição (tipo A) e os de revestimento manual (tipo B), sendo ambos produzidos no Brasil sem a adição de aditivos químicos (Baltar *et al.* 2004a). Os produtos dos tipos A e B são diferenciados pelo tempo de pega, definido como o tempo necessário para que o gesso (ao ser misturado com a água) complete seu ciclo de endurecimento. O tempo de pega que se deseja para o produto é controlado através do processo de calcinação.

No pólo gesseiro de Pernambuco são encontrados cerca de 400 fornos em atividades, com predominância de fornos dos tipos panela, marmitta vertical, marmitta horizontal e o rotativo de queima indireta (Figura 3). Em geral, os fornos são fabricados na própria região (Bastos e Baltar, 2003).



Figura 3: Forno do tipo rotativo horizontal de queima indireta utilizado no pólo gesseiro do Araripe.

Na empresa INGESEL, o minério passa, ainda na mina, por um processo de catação manual onde a espécie conhecida como “boro” (gipsita misturada com argila) é separada das espécies conhecidas como cocadinha, rapadura e estrelinha (denominadas em conjunto como minério A). O “boro” é britado, e rebritado, antes de ser utilizado como “gesso” agrícola. O minério tipo A passa por um britador de mandíbula, por um moinho de martelos e, em seguida, é calcinado em forno rotativo, de queima indireta, para produção de gesso β .

Por sua vez, o gesso α é obtido quando a calcinação é realizada em equipamentos fechados a uma pressão maior que a atmosférica (autoclave). Nessas condições, a modificação da estrutura cristalina do gesso resulta em um produto mais homogêneo e menos poroso (Phillips, 1986). Como consequência, após a mistura com água, obtém-se um produto mais duro, com maior resistência mecânica e menor consistência. A menor consistência possibilita a trabalhabilidade da mistura com uma menor relação água/gesso. O gesso α é caracterizado por apresentar cristais compactos, regulares e resistentes. O hemidrato α , sendo um produto de melhor qualidade, tem maior valor comercial e é utilizado em aplicações mais nobres do que o hemidrato β . O processo de calcinação em autoclave pode ser a seco (Mineradora São Jorge) ou a úmido (Supergesso).

Na Mineradora São Jorge, o minério é colocado em um pátio (Figura 4) onde passa por um processo de catação manual, com base no número de faces contaminadas. O material com mais de uma face contaminada (cerca de 1/3 da massa do minério) é utilizado na fabricação de cimento. Enquanto o material selecionado, com maior grau de pureza, é reduzido manualmente com o auxílio de marreta, a uma granulometria entre 7,5 e 20 cm. Depois passa por uma lavagem e segue para a etapa de calcinação a seco, em autoclave com 11 m³ e capacidade para 5 toneladas de minério (Luz *et al.*, 2001). Após a calcinação, o minério é moído e ativado pela adição de produtos químicos em misturador.



Figura 4: Pátio de catação manual da gipsita da Mineradora São Jorge em Ouriciri-PE.

Por sua vez, na Supergesso adota-se o processo de calcinação a úmido. A gipsita é britada e moída antes da calcinação. Uma polpa com 45% de gipsita e 55% de água é formada e aquecida em tanque de preparação a 75 °C, por um sistema de serpentinas de óleo. Em seguida, a polpa aquecida alimenta a autoclave, com temperatura que varia de 108 a 120 °C, onde é feita a adição de produtos químicos.

Nos processos a seco, em ambos os casos (produção de gesso α ou gesso β), depois da calcinação, o gesso é transferido para um silo de repouso, onde ocorre o resfriamento. A seguir, se houver necessidade, o produto é moído e misturado a aditivos, antes do ensacamento.

Os aditivos utilizados são perlita, vermiculita, areia ou calcário e/ou produtos químicos, que são usados em pequenas proporções para modificar propriedades específicas do produto. Os aditivos podem ter diferentes funções (Domínguez e Santos, 2001; Peres *et al.*, 2001):

- 1) modificador de tempo de pega (acelerador ou retardador): usados para adequar o tempo de pega (também conhecido como tempo de presa). Esses aditivos também costumam ter influência sobre outras propriedades do gesso, como a expansão de presa, ou seja, a expansão da massa durante a hidratação do hemidrato (Phillips, 1986). Como exemplos de aditivos comumente usados com essa finalidade, podem ser citados o sulfato de potássio (acelerador) e o bórax (retardador);
- 2) espessantes: usados para aumentar a consistência da pasta de gesso. O amido pode ser utilizado com essa finalidade;
- 3) retentores de água: usados com o objetivo de garantir uma recristalização homogênea e eficiente da pasta de gesso. Reagentes derivados de ésteres de celulose costumam ser utilizados com essa finalidade;
- 4) fluidificantes: usados para possibilitar a redução da quantidade de água durante o empastamento. A redução da relação água/gesso contribui para o aumento da resistência mecânica da peça obtida após o endurecimento da pasta. O carbonato de cálcio, adicionado em pequena quantidade, pode exercer essa função;
- 5) impermeabilizantes: são produtos que provocam a obstrução dos poros da massa de gesso proporcionando um certo grau de impermeabilidade à água;
- 6) umectantes: usados para evitar o surgimento de grumos indesejáveis, durante a preparação da pasta de gesso;
- 7) aerantes: usados em situações onde se deseja incorporar ar nas pastas de gesso;

- 8) reforçadores de aderência: aditivos à base de polímeros sintéticos solúveis em água são usados quando há necessidade de aumentar a aderência das pastas de gesso.

4. USOS E FUNÇÕES

Devido às suas características peculiares, a gipsita, nas formas natural e calcinada, encontra aplicação em uma série de atividades industriais.

A forma natural da gipsita é amplamente utilizada na fabricação de cimento *portland* e na agricultura. Na indústria cimenteira, a gipsita é adicionada ao *clínquer* durante a moagem, na proporção de 2 a 5%, para retardar o tempo de pega do cimento. Na agricultura, a gipsita pode atuar como: (i) agente corretivo de solos ácidos, como fonte de cálcio; (ii) como fertilizante em culturas específicas como amendoim, batatas, legumes e algodão e (iii) como condicionador de solos, aumentando a permeabilidade, a aeração, a drenagem, a penetração e retenção da água (Velho *et al.*, 1998).

O campo de utilização do hemidrato (gesso) pode ser dividido em dois grandes grupos: o gesso para construção civil e o gesso industrial.

O gesso empregado na construção civil é obtido a partir de um minério com grau de pureza superior a 75% (Dominguez e Santos, 2001). A calcinação produz um hemidrato β que, dependendo do processo, pode ser do tipo A (gesso de fundição) ou do tipo B (gesso de revestimento). A partir desses tipos de gesso são obtidos diferentes produtos:

- (1) gesso de fundição utilizado para a confecção de pré-moldados (fabricados simplesmente com gesso ou como placas de gesso acartonado);
- (2) placas para rebaixamento de tetos, com produção artesanal (Figura 5) ou em plantas modernas com máquinas automáticas com sistemas de alimentação de pasta;
- (3) blocos para paredes divisórias;
- (4) gesso para isolamento térmico e acústico (produto misturado com vermiculita ou perlita);
- (5) gesso para portas corta fogo;

- (6) gesso de revestimento de aplicação manual, utilizado para paredes e tetos, geralmente em substituição de rebocos e/ou massas para acabamento;
- (7) gesso de projeção, para aplicação mecanizada de revestimento de parede;
- (8) gesso com pega retardada, para aplicação de revestimento manual;
- (9) gesso cola, para rejunte de pré-moldados em gesso;



Figura 5: Fábrica de placas com produção artesanal no pólo gessoiro de Araripe.

O gesso industrial é um produto de maior pureza e valor agregado, podendo ser obtido a partir dos hemidratos α ou β , dependendo da aplicação (Regueiro e Lombardero, 1997):

- (1) Cerâmica: A pasta obtida a partir da rehidratação do hemidrato α (ou mistura de hemidratos α e β) tem importante uso na produção de moldes e matrizes para enchimento com barbotinas na produção de porcelana, cerâmica sanitária, grés etc. Na preparação dos moldes costuma-se formar uma mistura com 78 a 90 partes de água para 100 partes de gesso;
- (2) Indústria do Vidro: O gesso é utilizado como fonte de cálcio e de enxofre em substituição ao sulfato de sódio;

- (3) Carga Mineral: O gesso tem sido utilizado como carga de alta qualidade ou diluente na fabricação de papel, plásticos, adesivos, tintas, madeira, têxteis e alimentos entre outros materiais. Algumas das características do gesso são importantes para esse uso como: inércia química; pouca abrasividade; baixo preço; baixo peso específico; alto índice de refração; absorção de óleo adequada; elevado grau de brancura; poder opacificante; baixa demanda de ligantes e compatibilidade com pigmentos e outras cargas minerais (Rivero, 1997). Em geral, o gesso carga é produzido a partir do hemidrato do tipo β . No caso do uso na indústria do papel, o gesso confere ao papel uma estrutura aberta e porosa, o que resulta em elevada absorção de tinta e rápida secagem. O uso da gipsita como carga mineral, em outros países, representa um importante mercado consumidor para o produto beneficiado (Jorgensen, 1994; Keibel, 1994);
- (4) Indústria Farmacêutica: O gesso possui características favoráveis ao uso farmacêutico, como facilidade de compressão e desagregação. Por isso, é utilizado como diluente em pastilhas prensadas e cápsulas ou na preparação de moldes (Velho *et al.*, 1998). O gesso para uso farmacêutico tem elevado valor comercial, devendo atender às normas e especificações exigidas para produtos de alimentação e remédios (Fernández, 1997);
- (5) Decoração: Utilizado para confecção de elementos decorativos como estatuetas e imagens, sendo obtido a partir do gesso beta de fundição;
- (6) Escolar (giz): Utilizado em salas de aula e produzido a partir do gesso β de fundição, com o uso de aditivos;
- (7) Ortopédico: Obtido a partir do gesso α , após a adição de produtos químicos;
- (8) Dental: Usados para confecção de moldes e modelos. Pode ser dos tipos III e IV. Ambos obtidos a partir do gesso α , após a adição de produtos químicos. O gesso dental do tipo IV constitui-se no produto mais nobre do gesso, apresentando elevada resistência mecânica, excelente trabalhabilidade, baixa consistência e menor expansão;
- (9) Bandagens de alta resistência: Produto obtido a partir do gesso alfa;
- (10) Outros Usos: Indústria automobilística, fabricação de fósforos, fabricação de cerveja, indústria eletrônica etc.

A obtenção de cada uma dessas variedades de produto requer condições específicas com relação ao tipo de gipsita, tipo de forno, condições de calcinação e tratamento posterior.

No pólo gesseiro da região do Araripe, o gesso de fundição (tipo A) e de revestimento (tipo B) são produzidos sem a adição de produtos químicos. A partir do gesso β dos tipos A e B, considerados gessos básicos, são produzidos outros tipos de gessos para aplicações específicas: gesso cola; gesso projetado; gesso com pega retardada; gesso cerâmico; argamassa auto nivelante; giz. Além dos gessos cerâmico, ortopédico e dental, obtidos a partir do gesso α (Baltar *et al.*, 2004a). Em cada caso, o processo envolve o uso de aditivos (agregados, produtos químicos, corantes etc.).

No Brasil, 34% da gipsita produzida, em 2003 (Lyra Sobrinho *et al.*, 2004), foram consumidas *in natura* pela indústria cimenteira, enquanto 61% foram utilizadas nas calcinadoras para a produção de gesso e 5% para gesso agrícola. A Tabela 4 mostra as aplicações do total do gesso produzido em 2001 (Luz *et al.*, 2001).

Tabela 4: Principais usos comerciais do gesso no Brasil.

Usos	Consumo (%)
Pré-moldado	61
Revestimento	35
Moldes cerâmicos	3
Outros usos	1

Fonte: Sindusgesso (2001)

5. ESPECIFICAÇÕES

5.1. Gesso para construção civil

A utilização do gesso na construção civil é regulada pela norma NBR – 13207: Gesso para Construção Civil, de outubro de 2004. Para a aplicação dessa norma é necessário consultar:

- NBR 12127 – Gesso para construção – Determinação das propriedades físicas do pó – Método de ensaio.

- NBR 12128 – Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas da pasta – Método de Ensaio.
- NBR 12129 – Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas da pasta – Método de Ensaio.
- NBR 12130 – Gesso para construção - Determinação de água livre e de cristalização e teores de óxido de cálcio e anidrido sulfúrico – Método de ensaio.

A norma define gesso para construção como: “Material moído em forma de pó, obtido da calcinação da gipsita, constituído predominantemente de sulfato de cálcio, podendo conter aditivos controladores de tempo de pega”. A Tabela 5 apresenta as exigências da NBR – 13207, com relação às propriedades químicas do gesso para uso em construção. As Tabelas 6 e 7 apresentam as especificações relacionadas às propriedades físicas e mecânicas.

Tabela 5: Especificações químicas para uso de gesso na construção de acordo com a NBR-13207.

Determinações	Limites (%)
Água livre	1,3 (máx.)
Água de cristalização	4,2 – 6,2
Óxido de cálcio (CaO)	39,0 (mín)
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	53,0 (mín)

Tabela 6: Exigências com relação às propriedades físicas e mecânicas do gesso para uso em construção.

Determinações físicas e mecânicas	Norma	Llimite
Resistência à compressão (MPa)	NBR-12129	> 8,40
Dureza (MN/m ²)	NBR-12129	> 30
Massa Unitária (kg/m ²)	NBR-12127	> 700

Tabela 7: Exigências com relação às propriedades granulométricas do gesso para uso em construção.

Classificação do gesso	Tempo de pega (min) (NBR – 12129)		Módulo de finura (NBR – 12127)
	início	fim	
Gesso fino para revestimento	> 10	> 45	< 1,10
Gesso grosso para revestimento	> 10	> 45	> 1,10
Gesso fino para fundição	4-10	20-45	< 1,10
Gesso grosso para fundição	4-10	20-45	> 1,10

O gesso cola utilizado na construção civil é definido pela ABNT como um gesso “destinado à colagem entre si de elementos pré-moldados de gesso na execução de fechamentos (paredes e tetos), construído essencialmente de gesso e pequenas quantidades de aditivos (retentores de água, reguladores de pega, agentes de consistência, entre outros), podendo conter também cargas inativas”. As Tabelas 8, 9 e 10, a seguir, apresentam as especificações para o gesso cola.

Tabela 8: Especificações de granulometria para o gesso cola.

Peneira ABNT (nº)	Abertura (mm)	Material passante (%)
40	0,42	100
80	0,18	> 95

Tabela 9: Especificações químicas para uso de gesso cola na construção civil.

Composto	Limites (%)
Anidrido Sulfúrico (em SO ₃)	> 50
Óxido de Cálcio (em CaO)	> 35

Tabela 10: Especificações com relação às propriedades físicas e mecânicas da pasta do gesso cola para uso em construção civil de acordo com a NBR 12128.

Determinações		Limites
Tempo de Pega (min)	início	> 60
	fim	> 80
Consistência (mm)	30 – 36	
Retenção de água (%)	> 90	
Resistência à tração no arrancamento (MPa)	> 0,3	

5.2. Gipsita para agricultura

A Tabela 11 mostra as especificações pelo Ministério da Agricultura, para uso agrícola da gipsita.

Tabela 11: Especificações para o uso agrícola da gipsita, de acordo com o Ministério da Agricultura.

Determinações	Limites
Passante em peneira de 10 malhas	95% (mín.)
Passante em peneira de 50 malhas	50% (mín.)
Teor de cálcio	16% (mín.)
Teor de enxofre	13% (mín.)

5.3. Gessos especiais

Atualmente, no Brasil, ainda não há normas oficiais para os usos especiais do gesso. As Tabelas 12 a 14 apresentam exigências internacionais para o uso de gesso dental, farmacêutico e carga mineral na fabricação de papel, plásticos, adesivos e outros.

Tabela 12: Especificações exigidas para o gesso dental (Rivero, 1997).

Propriedade	Limite
Pureza	100%
Expansão de presa	< 0,3%
Resistência à compressão	> 20,5 MN/m ²
Tempo de pega	2 – 20 minutos (*)
Granulometria	> 600 µm, 0,25% (máx.)

(*) depende da utilização

O gesso dental deve ainda resistir ao teste da água fervente, por 1 hora, sem deixar gretas ou fissuras e não pode causar reações tóxicas sobre os usuários.

Tabela 13: Especificações exigidas para o gesso utilizado para fins farmacêuticos (Rivero, 1997).

Propriedade	Exigência
Pureza	99% (mín.)
Cor (alvura ISO)	89% (mín.)
Granulometria (µm)	> 150: 2,5% (máx.) 150 a 75: 10-25% < 75: 72,5-90%
Composição química	As: < 3 ppm Se: < 30 ppm F: < 30 ppm Fe: < 100 ppm Pb: < 10 ppm metais pesados: < 10 ppm

Tabela 14: Especificações exigidas para o gesso utilizado como carga mineral em diversas aplicações industriais (Rivero, 1997).

Propriedade	Exigência
Pureza	98,7% (mín.)
Alvura (ISO)	> 91%
Índice de refração	1,54
Peso específico (g/cm ³)	2,6
Abrasividade (mg)	10 a 14
Fe ₂ O ₃ (%)	0,06 (máx.)
SiO ₂ (%)	0,14 (máx.)
Granulometria (µm)	> 53 (1% max.)

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

O consumo de gipsita para fabricação de cimento é restrito à região nordeste, exceto no caso da produção de cimentos especiais. Isso se deve ao elevado custo do frete motivado pela grande distância que separa o pólo gessífero do Araripe das fábricas de cimento de outras regiões do país.

Nas fábricas de cimento das regiões sul e sudeste, a gipsita natural é substituída pelo fosfogesso, um subproduto obtido nos processos de produção de ácido fosfórico, nas indústrias de fertilizantes fosfatados. Algumas empresas da região sudeste utilizam o sulfato de sódio proveniente das salmouras obtidas em salinas (Lyra Sobrinho *et al.*, 2004).

No uso agrícola, a gipsita (CaSO₄ · 2H₂O) pode ser substituída pelo calcário (CaCO₃), nas camadas superficiais (até 20 cm) do solo. Nas camadas mais profundas (20 a 40 cm) é necessário o uso da gipsita, devido à sua maior solubilidade se comparada ao calcário.

Por sua vez, o uso da gipsita/gesso como carga mineral em papel, plásticos, adesivos, tintas e outras aplicações industriais têm a concorrência do caulim e do carbonato de cálcio, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTAR, C.A.M.; BASTOS, F. de F e LUZ, A. B.(2004). Diagnóstico do pólo gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de gipsita para fabricação de cimento. In.: IV Jornadas IBEROAMERICANAS DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, Anais. Tegucigalpa, Honduras.
- BALTAR, C.A.M.; BASTOS, F.F. e BORGES, L.E.P.(2004). Variedades mineralógicas e processos utilizados na produção dos diferentes tipos de gesso. In.: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Florianópolis.
- BASTOS, F. F. e BALTAR, C.A.M.(2003). Avaliação dos processos de calcinação para produção de gesso Beta. In XLIII Congresso Brasileiro de Química, Anais. Ouro Preto-MG, p. 329.
- CALVO, J.P.(2003). Yeso.. Curso Internacional de Técnico Especialista em Rocas y Minerales Industriales. Ilustre Colégio Oficial de Geólogos, Madrid, 16p..
- DANA – HURLBUT (1976). Manual de Mineralogia. Editora da Universidade de São Paulo.
- DOMÍNGUEZ, L.V. e SANTOS, A.G (2001). Manual del Yeso. Madrid: Asociación Técnica y Empresarial del Yeso (ATEDY), 267 p.
- FERNÁNDEZ, L.R. (1997). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 36, 6, p. 591-598.
- JORGENSEN, D.B. (1994). Gypsum and Anhydrite. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6ª Edição. Carr, D.D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 571-581.
- KEBEL, H.L. (1994). Gypsum Plasters and Wallboards. In: Industrial Minerals and Rocks. 6ª Edição. Carr, D.D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 325-336.
- LIRA Sobrinho, A.C.P.; AMARAL, A.J.R. e DANTAS, J.O.C.(2004). Gipsita. Sumário Mineral DNPMP, p. 80-81.

- LUZ, A.B.; BALTAR, C.A.M.; FREITAS, E.J.G. e SILVA, A.P. (2001). Mineração São Jorge. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B. e Lins, F.A.F. (Editores). 241-249 (2001).
- PERES, L.; BENACHOUR, M. e SANTOS, W.A. dos (2001). O Gesso: Produção e Utilização na Construção Civil. Edições Bagaço. Recife, 156p.
- PHILIPS, R.W. (1996). Materiais Dentários de Skinner. Editora Guanabara, 8ª edição. Capítulo 4. p. 45-56.
- REGUEIRO, M. y G-B e LOMBARDER, M.B (1997). Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de Espanha, Madrid. p. 67-68.
- RIVERO, L.F.(1997). Fabricación de productos de base yeso y sus aplicaciones industriales. Boletim de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 36 (6) 591-598.
- VELHO, J.; GOMES C. e ROMARIZ, C.(1998). Minerais Industriais. Universidade de Aveiro, 591p.

22. Grafita

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Paulo Renato Perdigão Paiva³
Achilles Junqueira Bourdot Dutra⁴

1. INTRODUÇÃO

O primeiro uso do mineral grafita está perdido na mística do tempo. O homem primitivo usava grafita para desenhar nas paredes das cavernas e os egípcios para decorar objetos cerâmicos. Já no ano 1400, encontram-se notícias da manufatura de cadinho de grafita no distrito de Haffnerzell, na Bavária. Na Idade Média, a grafita foi confundida com outros minerais, especialmente, galena e molibdenita. Somente em 1779, SCHEELE determinou a composição do mineral, demonstrando que o mesmo poderia se oxidar e produzir dióxido de carbono. Em 1789, T. WERNER designou o nome de grafita a esse mineral, derivado do grego *graphein*, que significa escrever. Durante o século XVIII ainda se acreditava que a grafita fosse um composto constituído de ferro e carbono, quando, então, J. BERZELIUS demonstrou que o mineral usado para escrever era formado de carbono puro. O termo *plumbago*, do latim *plumbum*, que significa chumbo, de onde, supostamente, a grafita teria origem, foi mais uma identificação incorreta do mineral (Taylor Jr., 1994).

A grafita natural, oriunda de metamorfismo do carbono orgânico ou de rocha carbonatada, chega ao mercado em três variedades: flocos cristalinos, microcristalina ou amorfa e em veios cristalinos ou *lump*. Todos esses tipos de grafita são identificados por meio de características físicas e químicas, cujas propriedades básicas são: maleabilidade, absorvência, inércia química, elevadas condutividades térmica e elétrica, bem como excelentes propriedades refratárias, dentre outras.

¹ Eng^o de Minas/UFPE; D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFRJ; D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng^o Metalurgista/UFOP; M.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ., Bolsista do CETEM/MCT

⁴ Eng^o Metalúrgico/PUC-Rio; D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ

A grafita em flocos cristalinos ocorre, usualmente, em leitões ou pacotes nas rochas metamórficas. Em alguns depósitos surgem em veios ou lentes maciças. Trata-se da grafita mais lavrada no mundo e, geralmente, possui melhor condutividade e resistência à corrosão que a grafita amorfa.

A grafita amorfa resulta do metamorfismo termal do carvão. Seu baixo índice de cristalização, em partículas muito pequenas, é responsável pela sua aparência amorfa, todavia trata-se de uma substância altamente cristalina, visível apenas ao microscópio. Essa forma é menos pura que a grafita cristalina, sua correlata.

A grafita em veios cristalinos é a forma mais rara; no entanto, quantidades expressivas são encontradas no Sri Lanka. Trata-se de uma forma altamente cristalina e seu teor de carbono chega até 97%.

As reservas mundiais de grafita somam cerca de 390 milhões de toneladas, das quais 56% estão localizadas na China e 27% no Brasil. A produção mundial de grafita é cerca de 800 mil t/ano. Destacam-se como maiores produtores China, Índia, Brasil, México e República Tcheca, que respondem por 85% da produção mundial (Duarte, 2004).

A demanda de grafita no Brasil é a seguinte: indústria siderúrgica e fundição 80,0%; baterias 6,5%; refratário 6,0%; tintas e vernizes 2,0% e outros 5,5%. Em termos de exportações, os principais países de destino de bens primários de grafita são: Estados Unidos (27%), Bélgica (27%), Holanda (11%) e Venezuela (7,0%) (Duarte, 2004).

Em termos mundiais, o crescimento do consumo de grafita está vinculado aos avanços tecnológicos da indústria, referentes às novas aplicações. Por exemplo, a demanda de grafita, nos EUA, está distribuída da seguinte forma: refratários, 22%; lubrificantes, 5%; lona de freio, 21%; revestimento de moldes, 8%; outros 44% (células a combustíveis, etc.) (Kalyoncu, 2001).

Quanto às aplicações, a grafita é usada na manufatura de tijolos refratários para a indústria metalúrgica e, quando em flocos, é aplicada, de forma intensa, na fabricação de cadinhos. Uma mistura de óleo e grafita é usada como lubrificante e uma mistura com argila e grafita é empregada na fabricação do grafite do lápis. Também é utilizada na proteção de pinturas de estruturas metálicas. Outras aplicações destacam-se: fundição, baterias, eletrodos, revestimento de fricção e células a combustíveis.

O preço da grafita está ligado, entre outros fatores, às suas propriedades: condutividade, inércia química e baixa densidade. Além disso, a quantidade, tipo das impurezas e o teor de cinzas são fatores também determinantes nos preços dos produtos de grafita. O teor de grafita varia de depósito a depósito; como resultado, as proporções entre grafita microcristalina e carbono também variam. Adicionalmente, há também uma tendência pela procura de produtos mais leves e resistentes, bem como mais duradouros. Desse modo, o mercado apresenta-se promissor. Estima-se que a demanda de grafita com alta qualidade e alto teor de carbono está avaliada em 100 mil t/ano, para aplicações apenas em baterias e células a combustíveis (Crossley, 2000).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O carbono elementar existe em três formas alotrópicas na natureza – carbono amorfo, grafita e diamante, as quais são empregadas industrialmente. Em geral, o carbono é quimicamente inerte e infusível à pressão atmosférica. O diamante e a grafita resistem à oxidação, mesmo em temperaturas elevadas. Algumas aplicações industriais dependem da inércia química do carbono.

As três formas do carbono (vegetal, grafita e diamante) são distinguidas por testes químicos e físicos. A densidade do carvão vegetal varia de 1,3 a 1,9. A densidade do cristal de grafita varia entre 2,1 e 2,3 e do diamante 3,5. A dureza Moh da grafita varia de 1 a 2,9.

A grafita natural raramente é encontrada na forma pura; sempre há uma parcela de impurezas na sua composição. Em termos de cinzas, tais impurezas compreendem valores de 10 a 20% em massa. Em alguns casos, ocorrem também água, betumes e gases, em até 2%.

A diferença básica entre as estruturas cristalinas da grafita e do diamante é que, na grafita, há um arranjo atômico em camadas, segundo uma rede de planos hexagonais. A estrutura do cristal consiste no arranjo de ânions C^+ com a metade dos triângulos em cada camada ocupada por cátions C^{4+} . Cada íon na rede planar está cercado por três íons, numa distância da ordem de 1,42 Å. A distância entre os planos são maiores que o dobro, isto é, 3,35 Å, porque são mantidas por forças de *van der Waals*. A diferença entre as intensidades das ligações nas duas direções responde pelas propriedades anisotrópicas da grafita, incluindo também propriedades como condução térmica (Bonissel, 2001).

Tais fatos justificam também outras propriedades específicas da grafita como:

- densidade mais baixa, comparada a do diamante;
- maior facilidade em dividir-se em lâminas finas;
- pronunciada anisotropia óptica.

Em contraste com o diamante, o tipo de ligação na grafita assume o caráter metálico, conferindo ao mineral características como brilho submetálico, boa condutividade elétrica, dentre outras. Em termos de estabilidades química e térmica, a grafita e o diamante apresentam características muito similares.

O mineral, grafita natural, encontra-se nas formas: laminadas, agregadas em flocos (*flakes*) e disseminadas em rochas xistosas. O mineral também ocorre em veios e exibe uma estrutura folheada ou fibrosa. A grafita é um mineral preto lustroso que cristaliza no sistema hexagonal, com simetria romboédrica. Os cristais têm a forma tabular de seis faces, que são normalmente estriadas. As folhas têm clivagem basal perfeita e são opacas. Quando bem cristalizadas, apresentam brilho metálico, enquanto o material amorfo é preto terroso.

A grafita é um excelente condutor de calor e eletricidade. Seu ponto de fusão é da ordem de 3.550°C na pressão de 88 kg/cm². O mineral sublima entre 3.300 e 3.500°C na pressão de 1.033 kg/cm². Na temperatura de 3.726°C, ocorre o segundo ponto triplo sob pressão de, aproximadamente, 100.000 atm. A oxidação térmica na presença de oxigênio inicia-se na temperatura de 300°C (Taylor, 1994).

2.2. Geologia

A grafita natural representa a ocorrência do elemento químico carbono na sua forma nativa. O mineral pode ser classificado em três tipos comerciais: grafita em flocos, em veio cristalino e amorfa, por fim, subdivididos em vários “graus” baseando-se no teor de carbono, tamanho da partícula e tipos de impurezas. A grafita natural tem a sua equivalente comercial que é a grafita sintética. Neste contexto, tem-se a grafita primária ou eletrografita, a secundária e, por último, a fibrosa.

Grafita em flocos - Como o próprio nome indica, tem a morfologia de flocos. Os ambientes geológicos típicos incluem o contato ou metamorfismo regional em depósitos de calcários ou argilas com material orgânico. Os flocos podem ocorrer segundo distribuição homogênea em todo o corpo do minério ou concentrados em lentes na forma de pacotes. A concentração de carbono no

minério pode variar entre 5 e 40%. No entanto, esse teor pode ainda variar o suficiente para, meramente, colorir a rocha, como acontece com os veios existentes nos mármore. As impurezas são, usualmente, minerais comuns de rochas metassedimentares, tais como: quartzo, feldspato, mica, anfibólio e granada. Todos possuem facilidade de remoção, desde que não seja necessária uma moagem muito fina do minério. Lentes de rochas contendo grafita podem atingir a espessura de 35 mm ou mais. Em termos de diâmetro dos flocos de grafita, pode variar desde 1 mm a mais de 2,5 cm, com média de 0,25 cm. Os flocos de grafita diferem em dureza e densidade, entre os jazimentos e, até mesmo, dentro do próprio jazimento.

Grafita em veio cristalino - Esta é a única forma natural do carbono, também chamada de *lump* ou grafita altamente cristalina, encontrada em veios cristalinos bem definidos ou acumulada em pacotes ao longo dos contatos intrusivos entre pegmatitos e calcário. Essa forma de grafita exhibe uma morfologia acicular com cristais orientados perpendicularmente à rocha encaixante. As impurezas incluem: quartzo, feldspato, pirita, piroxênio, apatita e calcita. Esses depósitos, relativamente raros, fornecem grafita maciça, cujos grãos podem ocorrer segundo vários tamanhos, desde aquele do minério *lump*, até os microcristais, como a grafita em flocos e pulverizada, encontrada nas adjacências ao veio cristalino.

Grafita amorfa - O termo amorfo é uma designação incorreta, vez que se trata de um material com uma estrutura verdadeiramente microcristalina. A grafita amorfa possui, caracteristicamente, uma aparência preta terrosa e macia ao tato. Certos depósitos dessa forma do mineral foram formados por metamorfismo de contato, enquanto outros são provavelmente resultados da dinâmica (regional) do metamorfismo. A grafita amorfa pode ser encontrada com teor de carbono que varia entre 75 e 90%, e seu tamanho pode variar desde 75 mm até 5 μ m. Todavia os depósitos viáveis economicamente exigem um teor mínimo de carbono da ordem de 8%. A natureza e a quantidade das impurezas dependem da rocha que deu origem ao jazimento. O teor de carbono contido em tais depósitos amorfos tem relação com a quantidade de sedimentos destes depósitos.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

No Sirilanka, a grafita *lump* que ocorre em veios estreitos e profundos é lavrada por métodos subterrâneos. O minério é praticamente lavrado por *overhand*

stopping and filling, usando, quando necessário, suportes especiais para as paredes. A perfuração manual é usada para realizar lavra seletiva e evitar produção de finos, bem como produtos de contaminação. O minério lavrado é transportado por caminhões até a superfície, para catação manual e classificação.

Os minérios de grafita em veio cristalino são lavrados a céu aberto e por método subterrâneo. Em alguns casos, a catação manual é usada para separar a grafita tipo *lump*, para obtenção de concentrados de vários teores de carbono com pureza entre 90 e 99%. A granulometria da grafita nos depósitos de veio cristalino varia desde 10 cm até 3 μm .

Leitos de grafita amorfa também são usualmente lavrados por método subterrâneo; contudo, os leitos são mais espessos que os de *lumps* amorfos e cristalinos. O minério, desmontado por explosivos, é transportado à superfície por métodos convencionais.

Depósitos de grafita em flocos são lavrados por métodos subterrâneo e a céu aberto. Usualmente, os depósitos subterrâneos são de rocha fresca e requerem desmonte por explosivos. Muitas das lavras a céu aberto estão limitadas à parte intemperizada do depósito e empregam o mínimo de explosivos e equipamentos convencionais de escavação, como escavadeiras, tratores etc.

3.2. Processamento

Os minérios de grafita encerram teores de carbono que variam desde 5% até valores superiores a 15%. As principais impurezas consistem em: silicatos, silimanita, óxidos de ferro, pirrotita, biotita, granada, caolinita, alumina, minerais sulfetados. A granulometria de liberação da grafita e as impurezas dos minérios imprimem, não só, a rota de processamento do minério bruto, como também influem significativamente nas etapas de purificação dos concentrados.

A concentração dos minérios de grafita em flocos é feita, em geral, por meio de flotação, que permite obter concentrados finais de grafita com teores de carbono variando entre 80 e 95%. Concentrados com teores de carbono acima de 98% são obtidos por meio de operações adicionais de purificação, em geral, processos químicos. A granulometria do produto final, que depende da sua aplicação, varia desde alguns milímetros até menos de 3 μm .

Neste contexto, o processamento de minério de grafita inicia-se com as operações de britagem e moagem seguidas das etapas de concentração e purificação. Ainda se observa o emprego do método de catação manual para a

concentração da grafita com granulometria de liberação muito grossa, todavia, tratam-se de situações raras, específicas do Sirilanka e Coréia.

Constata-se que os métodos de concentração gravítica e separação magnética são usados no processamento de minério de grafita, como etapas auxiliares de beneficiamento. Mesmo assim, a flotação é o processo de concentração de grafita mais usado em todo o mundo. O mineral responde muito bem a esse processo, segundo uma variedade de coletores (óleos não polares), como querosene e óleo combustível. Geralmente, são usados como espumantes, óleo de pinho ou álcool. Em muitos aspectos físico-químicos de superfície, a grafita responde à flotação de modo similar ao carvão e à molibdenita, minerais que possuem flotabilidade natural. A adição de silicato de sódio auxilia na seletividade do processo, evitando a flotação da ganga silicatada. Mesmo assim, são obtidos concentrados com teores entre 85 e 90% de carbono, ainda que, usando estágios de remoagem e flotação em multi-estágios (Wakamatsu e Numata, 1991). Os mesmos pesquisadores também concluíram que na região de pH abaixo de 4, a grafita pode ser deprimida com maior facilidade, a despeito da sua flotabilidade natural. Todavia, para valores de pH acima de 9, o índice de flotabilidade da grafita é muito elevado.

O beneficiamento de minérios de grafita compreende flotação, separações magnética, eletrostática e gravítica, processos de concentração, não de purificação. Quando a flotação ocorre associada a outros processos, em geral químicos, atua como coadjuvante no processo de purificação. Mesmo assim, o sucesso fica condicionado ao índice de pureza exigido ao produto final e ao desempenho do processo adicional de purificação.

No caso da grafita, há sempre a necessidade de um produto final com teor da ordem de 99%, em termos de carbono. Por meio de flotação, não se conseguem obter concentrados com tal pureza exigida pelo mercado. Mesmo com os avanços na tecnologia de reagentes e otimização de processo, empregando várias etapas de limpeza e ainda considerando a flotabilidade natural da grafita, são raros os casos de sucesso com recuperações aceitáveis. Neste aspecto, outras operações associadas à flotação proporcionam melhor desempenho ao processo, como estas enumeradas a seguir.

- Processo de atrição, seguido de flotação seletiva em concentrados finos de grafita permite obter um produto final com teor de carbono acima de 94%, com base em minério com teor de 88% (Xianjun e Forssberg, 2001).

- Para minérios com cerca de 10 a 15% de carbono, cujas impurezas consistem em pirrotita, biotita, quartzo/feldspato, emprega-se uma combinação de separações gravítica e magnética, seguidas de flotação, para se obter um concentrado com 94% de carbono e recuperação de 90% (Pugh, 2000).
- A utilização de células convencionais de flotação comprovou ser possível obter pré-concentrados com teores de carbono de até 79% e recuperação de 80%, utilizando cinco etapas de limpeza, para eliminar as seguintes impurezas do minério: ortoclásio, quartzo, plagioclásios, biotita, granada, silimanita, caolinita, dentre outras. Para o mesmo minério, o processamento por meio de colunas de flotação viabilizou a obtenção dos mesmos resultados com apenas dois estágios de limpeza e maior flexibilidade operacional (Acharya, 1996).

É habitual utilizar processos químicos, como a lixiviação, para purificação dos concentrados. Em alguns casos, especificamente, para remoção de impurezas provenientes de minerais sulfetados, o sucesso da lixiviação está condicionado à ustulação com NaOH. Todavia, cada minério consiste numa situação à parte e um cuidado especial deve ser dado às suas peculiaridades (Lu e Forssberg, 2002).

3.3. Processamento de Minério de Grafita no Brasil

A concentração do minério de grafita no Brasil não difere muito da prática convencional utilizada em todo o mundo. O processo consiste de sucessivos estágios de moagem e flotação. A moagem é feita em moinhos de barras e bolas que possibilitam atingir a granulometria de liberação da grafita. Em seguida, o minério é submetido a um processo de flotação em células convencionais. Desse modo, pode-se obter concentrados com teores de 98% de carbono.

Ainda assim, várias aplicações industriais exigem teores de carbono superiores a 98%. Para tanto, o concentrado obtido por flotação, com teor mínimo da ordem de 95% de carbono, é submetido a um processo químico de purificação, por meio do qual obtém-se um produto final com teor de carbono em torno de 99,95%. Na fase seguinte, o concentrado de grafita passa pelas etapas de lavagem, filtragem e secagem. Finalmente, esse produto é submetido aos estágios de peneiramento e moagem, em moinhos de martelo ou a jato, para adequação da granulometria às exigências do mercado (www.grafite.com).

4. USOS E FUNÇÕES

A grafita tornou-se um sinônimo de qualidade e *performance* nos equipamentos esportivos, na nova geração de bens elétricos e eletrônicos. Assim, a sua demanda acentuada pelos mercados mais tradicionais, entre outros, refratários, materiais de engenharia, lubrificantes e lápis, incentivaram os investimentos em alta tecnologia. Como resultado, no caso dos refratários, laminados e peças automotivas, o mercado cresceu significativamente. Esses fatos justificam os investimentos na busca de novas aplicações para os produtos de grafita, cada vez mais com melhor qualidade. No Quadro 1 estão ilustradas as diversas formas e principais aplicações da grafita (Crossley, 2000).

Quadro 1: Diversas formas e principais aplicações da grafita.

GRAFITA NATURAL/FORMAS
Flocos cristalinos
Refratários, baterias; escova de carbono; catalisador; cobertura; cadinho; laminado; material de fricção; células a combustíveis; lubrificantes; lápis; plásticos e resinas
Microcristalina ou amorfa
Aditivos de carbono; coberturas; material de fricção; lubrificantes; lápis; refratários
Veio cristalino ou <i>lump</i> - Baterias; lubrificantes
GRAFITA TRATADA/FORMAS
Esfolheada/Expandida
Baterias; coberturas; laminado; gaxetas; isolantes; lubrificantes; pintura; vedação.
Coloidal
Baterias; filme resistente de carbono; catalisadores; suspensões condutivas; lubrificantes; ligas metálicas; agente liberador de molde.
GRAFITA SINTÉTICA
Baterias; aditivos de carbono; eletrodos; células a combustíveis; sistemas de aquecimento.

Os maiores consumidores de grafita em todo mundo estão inseridos nas indústrias de aço, refratários e fundição, os chamados mercados tradicionais. A grafita em flocos é usada em maiores proporções na manufatura de cadinhos para a indústria de fundição, facilitando o manuseio de aço fundido e outros metais. Na confecção de cadinhos, os flocos maiores ligam-se mais facilmente à argila, fazendo o mesmo suportar muito bem a pressão térmica. O cadinho tradicional

de argila-grafita enfrenta o desafio do seu correlato, o cadinho de carbetto de silício-grafita, que contém apenas 30% de grafita. Esse produto permite a utilização de uma mistura de grafita de várias origens. Quando misturada com agentes ligantes, como argila refratária, talco, areia ou mica, a grafita provê um polimento final à superfície do molde fundido.

Uma inovação recente é a utilização de grafita em flocos, na manufatura de tijolos refratários em combinação com magnesita, magnesita-carbono (mag-carbon). Esse tipo de tijolo tornou-se um refratário com vida longa, particularmente nos ambientes severos do forno elétrico a arco refrigerado a água e do BOF (*basic oxygen furnace*). O carbono contido no tijolo resulta, em geral, de uma mistura ponderada de grafitas com um mínimo de 85% de carbono e uma pequena quantidade de grafita em flocos. Impurezas, como sílica, alumina e ferro, são evitadas, por favorecerem reações com o óxido de magnésio, formando compostos de baixo ponto de fusão.

Alumina combinada com grafita tem aplicação nos refratários para controlar e proteger o fluxo do metal nas operações contínuas de fundição. A grafita proporciona resistência à corrosão e ao choque térmico, bem como um bom condutor de calor, não molhável pelo metal fundido. Também é utilizada como moderador nos reatores atômicos e como uma substância adequada para a produção de componentes de foguetes. Uma mistura de grafitas, natural e sintética, é usada no revestimento de freios. A grafita em flocos é aplicada como lubrificante, devido à sua maciez, à baixa fricção, inércia e resistência ao calor. Grafita amorfa com baixo teor de carbono, 50 a 55%, é usada em certas tintas para proteger as superfícies metálicas ou como agente anti-estático na tinta para piso.

Grafita expandida

Esta forma da grafita é produzida pela oxidação dos flocos cristalinos do mineral, com auxílio do ácido crômico, seguido da adição de ácido sulfúrico. Isso permite o enfraquecimento das ligações gama entre as placas de grafita e concede, após aquecimento, uma expansão de até 700%. O produto final assemelha-se à vermiculita expandida. Esse produto de grafita é empregado como agente isolante na fundição de aço, para isolar lingotes aquecidos e diminuir a perda de calor. Também é aproveitada, com elevado desempenho, como material de vedação nos equipamentos que trabalham com alta pressão e com fluidos radioativos ou corrosivos.

Grafita sintética

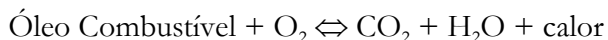
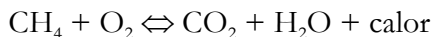
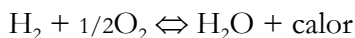
A grafita sintética, dita primária, é essencialmente carbono puro, cuja manufatura consiste na grafitização do coque de petróleo, um resíduo da destilação de petróleo contendo cerca de 95% de carbono. O coque mais o carvão betuminoso e uma pequena quantidade de óleo de petróleo são aquecidos e submetidos à extrusão, formando uma barra verde, apresentação usual do produto final. Em seguida, o produto é aquecido numa faixa de temperatura de 800 a 1.000°C para converter o piche em coque e permitir a sua contração. O produto resultante, sob a forma de bolo, é impregnado com carvão betuminoso ou piche de petróleo para reduzir a porosidade. A grafitização é realizada em um forno tipo Acheson, numa temperatura que vai de 2.600 a 3.000°C. Esta operação tem por finalidade ordenar os átomos de carbono na rede cristalina da grafita.

A grafita sintética, dita secundária, é produzida pelo tratamento a quente, temperatura de 2.800°C, do coque de petróleo calcinado sem aditivos. O produto é similar à grafita natural em termos de pureza, entretanto com menor densidade, maior resistência elétrica, e porosidade mais elevada. A grafita fibrosa é obtida por meio de pirólise de piche e fibra ou outra matéria-prima com carbono fibroso, numa faixa de temperatura entre 700 e 1.400°C, seguido de aquecimento até 2.800°C em forno elétrico. A denominação grafita fibrosa deve-se ao fato de serem obtidos filamentos extremamente fortes e elásticos.

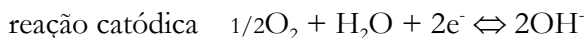
A grafita sintética tem propriedades comparadas àquelas da grafita natural, ambas, com seus próprios mercados. Em geral, a grafita sintética é caracterizada pela pureza mais elevada e mais baixa cristalinidade que sua correlata natural, propriedades necessárias às várias aplicações como na fabricação dos eletrodos de fornos elétricos a arco, de baterias alcalinas, entre outras. Na fabricação de eletrodos são consumidos, aproximadamente, três quartos da grafita sintética produzida em todo o mundo e são exigidas fácil maquinabilidade e elevadas: condutividade elétrica, resistência térmica e ao choque térmico, bem como baixo coeficiente de expansão. Outras características incluem: resistência à corrosão para uso em processos químicos, moderadores e refletores em reatores térmicos de usinas nucleares; a fibra de grafita é usada na manufatura de um grupo de produtos para aviões e até raquetes de ténis. A produção mundial de grafita sintética, cerca de 1,5 milhões de toneladas, está restrita aos países desenvolvidos, os quais não dispõem de reservas de grafita natural.

Células a combustível

As reações químicas dos sistemas convencionais de combustão, o mais familiar o do automóvel, produzem calor que pode ser usado para geração de energia elétrica. Dentre outras reações podem ser mencionadas:



Esses processos convencionais de queima de combustível possuem um rendimento máximo da ordem de 40%. Observa-se a geração direta da energia elétrica por meio da combustão, sem a etapa de geração de calor. Assim, explorou-se a natureza oxirredução das reações de combustão, por meio das células a combustível, nas quais a energia liberada pela combustão é aproveitada diretamente na forma de energia elétrica, com um rendimento da ordem de 75%. As reações relacionadas ao processo de combustão ocorrido nessas células a combustível são:



Nas células a combustível é usado o KOH como eletrólito impregnado de amianto, o que permite a operação numa temperatura de 200°C. As células a combustível possuem, entre outras, a vantagem de pesar cerca de 10 vezes menos que a correspondente bateria de chumbo, com a mesma capacidade de fornecimento da energia elétrica. Suas desvantagens estão ligadas ao custo e à vida útil dos eletrodos.

Na verdade, uma célula a combustível é um gerador de energia que produz eletricidade por meio de uma reação eletroquímica entre hidrogênio e oxigênio, sem combustão, liberando energia elétrica e água como subproduto. Ela é semelhante a uma bateria que pode ser recarregada enquanto sua energia é utilizada de alguma forma. A célula a combustível usa hidrogênio e oxigênio, em vez de recarga com eletricidade, como acontece nas baterias alcalinas dos veículos automotores.

A ruptura das moléculas de hidrogênio resulta na liberação de prótons e elétrons no anodo de grafita da célula. Os prótons são conduzidos pelo eletrodo enquanto os elétrons viajam por meio de um circuito externo e geram energia na forma de eletricidade. No eletrodo de grafita, os elétrons e prótons combinam-se com o oxigênio do ar e produzem água. Semelhante a uma máquina, a célula permanece provendo energia, desde que, seja mantido o suprimento de hidrogênio. Ao contrário de uma máquina normal, há geração apenas de água, aquecimento e eletricidade – no processo não há poluição. Alguns países investem, de forma intensa, no aperfeiçoamento dessas células, buscando a viabilidade econômica para popularizar o seu uso comercial. Mesmo assim, o custo das células continua elevado. Espera-se, a curto prazo, que os automóveis sejam movidos com essa forma de energia, evitando poluição do meio ambiente, basicamente na forma sonora e por agentes químicos.

As células a combustível foram usadas pela primeira vez na década de 1960, em programas espaciais. Naquela época, não se cogitava a possibilidade de usar esse produto nos veículos automotores, pois os custos relativos à produção dessa forma de energia eram proibitivos. Nos dias atuais, a busca por uma forma de energia limpa e renovável tornou essa alternativa uma opção com viabilidade mais concreta. A grafita forma a parte crucial da tecnologia dessas células, e alguns prognósticos mostram que o consumo desse material para confecção dos eletrodos dessas células pode atingir uma demanda de 80 mil t/ano, com início previsto ainda nesta década (Crossley, 2000).

Não só a grafita como também vários materiais podem ser empregados na manufatura de células a combustível. Dentre eles, destacam-se os minerais industriais. Assim, são utilizados na fabricação dessas células: boratos, zirconita, lítio, grafita, zeólita, dentre outros. Tais materiais possuem propriedades como: alta condutividade, resistência à corrosão, estabilidade térmica, baixa deformação, retardante de chama, entre outras.

Os produtos de grafita obtidos com base em grafitas natural e sintética, usados nas células a combustível reduzem o peso, o custo e o tamanho das mesmas com significativo aumento no desempenho.

Baterias

Na manufatura de baterias modernas, as especificações são rigorosas. No caso das baterias alcalinas de longa duração, exige-se um mínimo de 98% de carbono na grafita além de ser um produto livre de impurezas metálicas e granulometria abaixo de 5 μm . Dessa forma, se consegue o elevado índice de

condutividade exigido para o produto. Tais exigências favoreceram a utilização mais intensa da grafita sintética, comparada à grafita natural.

Na produção de baterias alcalinas o item mais exigido nas especificações é a condutividade elétrica. Neste setor, constata-se uma predominância do uso de grafita sintética. Os avanços nas tecnologias de purificação da grafita natural conferiram maior condutividade elétrica ao produto, tornando-o competitivo nesta área de aplicação. Hoje a decisão pelo uso da grafita sintética ou natural, na fabricação de baterias, tornou-se um estudo comparativo de avaliação entre preço e desempenho. Pode-se afirmar que é possível obter grafita natural com igual pureza e teor de carbono da grafita sintética; entretanto, o custo é sempre uma variável a ser considerada. Sabe-se que, para pequenas perdas na qualidade e desempenho é vantajosa a utilização da grafita natural. A grafita natural expandida pode atingir a performance da grafita sintética, todavia, seu custo de obtenção é o dobro comparado ao da grafita sintética (Kalyoncu, 2001).

Aumentou de forma significativa a utilização de outros componentes, que não grafita, para produção de baterias alcalinas, considerando-se sempre os itens qualidade e desempenho. Neste contexto, o crescimento do mercado de bateria de lítio pode transformar-se numa ameaça para o emprego da grafita, na fabricação de baterias alcalinas. Tais evidências são claras na produção de “energia móvel” – sistemas usados nos bens de uso portátil como telefones, computadores, câmaras, dentre outros.

5. ESPECIFICAÇÕES

A grafita exibe propriedades metálicas e não metálicas que proporcionam ao mineral especificações peculiares e, como resultado, uma gama de aplicações industriais. As propriedades metálicas incluem, entre outras, as condutividades térmica e elétrica elevadas. Dentre as não metálicas destacam-se: inércia química e resistência térmica elevada, lubrificante. A combinação entre essas e outras propriedades conferem à grafita variação muito intensa nas suas aplicações.

Assim, a combinação entre condutividade e elevada estabilidade térmica torna a grafita um produto com multi-aplicação, tais como: refratários, baterias, células combustíveis, entre outros. Pode-se afirmar, ainda, que a combinação lubrificante e condutividade térmica proporciona à grafita especificações peculiares, tornando-a um excelente agente lubrificante. Como resultado, tem-se um material que atende com elevado desempenho à lubrificação das interfaces de atrição. Igualmente, o mineral é usado na manufatura de escovas de motores.

Neste caso, a grafita permite a transferência da corrente elétrica e promove a lubrificação natural das interfaces de atrito.

As Tabelas 1 e 2 ilustram as especificações da grafita e o uso dos seus principais produtos.

Tabela 1: Teor de cinza e de outras impurezas contidas na grafita de diversas origens, valores em percentagens, bem como algumas especificações química e física da grafita de Liumão, China (Crossley, 2000).

Compostos	Madagascar	México	Índia	Compostos	China	Noruega	Canadá
Cinza	12	3,8	11,8	Cinza	16,9	8,8	23,5
SiO ₂	44,6	51	56	SiO ₂	49,7	56,7	64,8
Al ₂ O ₃	32,8	14,5	20,3	Al ₂ O ₃	19,7	15,6	13,9
Fe ₂ O ₃	18,8	29,5	14,9	Fe ₂ O ₃	19,2	10,5	12,3
TiO ₂	0,5	0,7	1,1	TiO ₂	1,6	1,1	0,4
Cão	0,2	1,5	1,5	CaO	1,9	3,5	3,7
MgO	2,3	1,5	3	MgO	4,2	6,1	1,4
Na ₂ O	0,1	0,6	0,5	Na ₂ O	0,7	3,5	0,6
K ₂ O	0,7	0,7	2	K ₂ O	2,6	2,4	2

Especificações da grafita de Liumão (China)

Especificações químicas				
Compostos	(%)	(%) Típico	Compostos	(%) Típico
Carbono fixo	95,0 (min.)	95,66	MgO	0,09
Cinza	5,0 (max.)	4,79	Fe ₂ O ₃	0,96
Voláteis	-	0,55	Al ₂ O ₃	0,76
Cão	6,0 (max.)	0,54	SiO ₂	2,41

Especificações físicas: granulometria abaixo de 150 µm e umidade de 0,3%.

Tabela 2: Especificações da grafita, considerando suas aplicações e comércio dos seus diversos produtos (Harben, 1996).

Especificações da grafita baseadas em suas aplicações		
Aplicações	Teor de C (%)	Tam. médio dos flocos
Fundição		
Metalurgia de moldagem (F)	80-90	75 μm
Negro de moldagem (A)	40-70	55 a 74 μm
Sinterização	98-99	APS 5 μm
Refratários		
Cadinho, moldes, painéis de fundição	85-95	+100 μm
Tijolos refratários (A)	70-80	-20 mm +20 μm
Tijolos refratários (F)		-150 +180 μm
Tijolos magnésita-carbono (F)		-710 +150 μm
Refratários Al Grafita (F)		-600 +150 μm
Outras		
Revestimento de freios	98 (min)	-75 μm
Baterias, pilhas secas	88 (min)	85% -75 μm
Baterias alcalinas	98 (min)	-75 +5 μm
Escova de carvão	95-99	-50 μm
Revestimento condutor (A)	50-55	-
Explosivos	-	-150 μm
Grafita expandida	90 (min)	- 2 mm +250 μm
Grafita laminada	90 (min)	-
Lubrificantes	98-99	-106 +55 μm
Moderador de nêutron	99	-
Lápis	80-82	Extra fino
A – Grafita amorfa F – grafita em flocos.		
Especificações comerciais da grafita		
Origem	Tamanho do cristal	Teor de C (%)
Madagascar		
Flocos grossos	75% +350 μm	85-89
	97% +245 μm	92-94
Flocos médios	25% +350 μm	80-84,9
	97% +175 μm	90-92,5
Flocos finos	25% +350 μm	75-80
	75% +245 μm (máx)	89-90
	95% +175 μm (min)	-
Flocos extra finos	-	70-75 e 85-90
China		
Flocos grossos	80% 295 μm	85-90
Flocos médios	80% 175 μm	85-90
Flocos pequenos	50% 175 μm	80
Noruega		
Flocos grossos	+150 μm	85-95
Flocos médios	+100 μm	85-95
Flocos pequenos	74 μm	80-95
Srilanka		
Lumps grossos	10 mm	92-99
Poeira de rebarba	-5 mm	80-99
Pó	+74 μm	70-99

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os materiais alternativos para grafita dependem da sua aplicação. Assim, para o caso das baterias alcalinas, o produto encontra no lítio um forte concorrente.

Quanto à reciclagem de grafita, as oportunidades são limitadas, visto que o produto se degrada durante o seu uso, como acontece com os refratários, revestimento de freios, entre outros. Entretanto, existe possibilidade de reciclagem para a grafita utilizada em eletrodos. Neste caso, o produto é britado e reutilizado na reforma de eletrodos ou como um substituto da grafita sintética.

Novas Aplicações e Perspectivas

Uma das perspectivas para a utilização da grafita está na construção de asfalto eletricamente condutor, com a finalidade de aquecimentos de pistas de alguns aeroportos e pontes em regiões frias.

O advento do automóvel híbrido utilizando célula a combustível de grafita constitui a maior demanda futura da grafita, estimada em 100.000 t/ano.

Os avanços na tecnologia de purificação da grafita natural concederam ao produto especificações peculiares, tornando-o competitivo nas aplicações de alta tecnologia. Como resultado, hoje a grafita natural é utilizada na manufatura de baterias alcalinas. Outrora, esse mercado era exclusividade da grafita sintética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARYA, B. C.; RAO; D. S.; PRAKASH; P. S.; REDDY, R. e BISWAL, S. K. (1996). Technical note processing of low grade graphite ores of Orissa, India. *Minerals Engineering*, Vol. 9, n. 11, November, p. 1165-1169.
- BONNISSEL, M. L. Luo e TONDEUR, D. (2001). Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*, Vol. 39, n. 14, November, p. 2151-2161
- CROSSLEY, P. (2000). Grafite – High-tech supply sharpens up. *Industrial Minerals*. November.

- DENDYNK, T. V. e TATIARINOVA, A. (1994). T. Technology for the beneficiation of graphite-bearing dusts from integrated iron-and-steel works. Powder Technology, Vol. 81, July, p. 17-23.
- DUARTE, M. A. (2004). DNPM/MG – Sumário Mineral.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p. 193-203.
- HARBEN, P. W. (1996). The Industrial Minerals Handy Book. A guide to markets, specifications and prices. Second Edition, 252p., p. 74-77.
- KALYONCU, R. S. (2001). Graphite. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Em <http://minerals.usgs.gov/minerals>.
- LU, X.J. e FORSSBERG, E. (2002). Preparation of high-purity and low- sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. Minerals Engineering, Vol. 15, August, p. 755-757.
- PATIL, D. P.; BHASKAR, K. U.; JAKHU, M. R. e RAO, T. C. (1997). Removal of graphite from lead rougher concentrate using water-only cyclones. International Journal of Mineral Processing, Vol. 49, n. 1-2, February, p. 87-96.
- PUGH, R. J. (2000). Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. Minerals Engineering, Vol. 13, n. 2, February, p. 151-162.
- RUSTU, K. S. (2001). U.S. Geological Survey, Minerals Yearbook - 2001, Graphite, <http://minerals.usgs.gov/minerals>
- TAYLOR JR., H. A. (1994). Graphite. In: Industrial minerals and rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 561-570.
- WAKAMATSU, T. e Y. NUMATA. (1991). Flotation of graphite. Minerals Engineering, Vol. 4, n. 7-11, p. 975-982.
- XIANJUN, L e FORSSBERG, E. (2001). Flotation selectivity and upgrading of Woxna fine graphite concentrate. Minerals Engineering, Vol. 14, n. 11, November, p. 1541-1543.

23. Magnesita

Luís Rodrigues Armôa Garcia¹
Paulo Roberto Gomes Brandão²
Rosa Malena Fernandes Lima³

1. INTRODUÇÃO

A magnesita é um mineral industrial que apresenta uma série de aplicações em diversos segmentos da indústria. O Brasil, mesmo não sendo um dos maiores países em reservas e produção, mostra uma posição importante em relação a ambas. A produção brasileira provém quase exclusivamente de Brumado, no sul da Bahia. A principal aplicação da magnesita no Brasil está na produção de refratários, sendo a magnésia cáustica o segundo uso industrial.

O magnésio é o oitavo mais abundante dentre os elementos que formam a crosta terrestre, constituindo 2% da mesma e ocupando, ainda, a terceira posição dentre os elementos dissolvidos na água dos mares. Embora seja encontrado em mais de 60 minerais, somente dolomita, magnesita, brucita, periclásio (MgO), carnalita e olivina (forsterita) são de importância comercial. Magnésio e seus compostos são também extraídos a partir de água do mar e salmouras de poços e lagos. A produção comercial a partir de magnesita, no entanto, é no presente a mais econômica.

A principal utilização do magnésio, normalmente sob a forma de óxido, é como material refratário em revestimento de fornos para a produção de ferro e aço, metais não-ferrosos, vidro e cimento. Óxido de magnésio e outros compostos são ainda usados em agricultura, indústria química e na construção. Em ligas com o alumínio, o magnésio é usado em componentes estruturais de automóveis, máquinas e latas para bebidas.

A maior parte da produção mundial de magnesita provém da China, Coréia do Norte, Rússia e Turquia. Juntos, estes quatro países responderam por 60% da produção mundial deste insumo mineral no ano de 2001. O Brasil tem a

¹ Eng. Geológica/UFOP, D.Sc./UFMG, Pesquisador do CDTN - CNEN

² Eng. de Minas/UFMG, Ph.D./UBC, Canadá, Professor Deptº de Engenharia de Minas/UFMG

³ Eng. de Minas/UFOP, D.Sc./UFMG, Professora Deptº de Engenharia de Minas/UFOP

totalidade de suas grandes reservas conhecidas de magnesita concentradas no nordeste do país, mais especificamente nos estados da Bahia e Ceará. No município de Brumado-BA, na Serra das Éguas, estão as maiores reservas e as mais produtivas minas conhecidas em nosso país, que respondeu por cerca de 3% da produção mundial em 2001.

Fontes, a partir das quais compostos de magnésio podem ser recuperados, variam de grandes a virtualmente ilimitadas e são distribuídas globalmente. A abundância na oferta, a retração na demanda e a globalização das relações comerciais fazem com que seja cada vez mais importante a qualidade do bem mineral que se promove; evidentemente, a magnesita não foge destas regras.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

A magnesita pertence à família dos carbonatos do grupo da calcita, minerais que têm como unidade aniônica fundamental da estrutura o grupo $(\text{CO}_3)^{2-}$. A ligação desta unidade com os elementos catiônicos é essencialmente iônica (Palache, Berman e Frondel, 1963).

O nome magnesita é uma alusão à sua composição. Contém 47,81% de MgO e 52,19% de CO_2 . Em termos elementares, a composição é a seguinte: 28,83% magnésio; 14,25% carbono; 56,93% oxigênio. O peso molecular da fórmula MgCO_3 é 84,31 gramas. O ferro pode substituir o magnésio em grande extensão, porém magnesitas naturais, como regra, são pobres neste elemento. Magnesita com cerca de 9% de FeO é denominada breunnerita; quando ainda mais rica em ferro, transacional para siderita, é a pistomesita. Pequenas quantidades de Ca e Mn são também encontradas, porém, miscibilidade com CaCO_3 e MnCO_3 é limitada (Kostov, 1968).

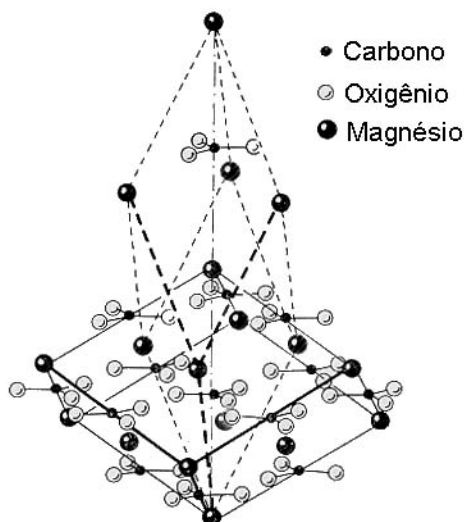
A magnesita é isoestrutural com a calcita, ocorrendo no sistema cristalográfico romboédrico ou trigonal, sendo ditrigonal-escalenoédrica, $R\bar{3}c$, com $a = 4,637\text{Å}$, $c = 15,023\text{Å}$ e $Z = 2$ (Kostov, 1968). Na Tabela 1 mostram-se dados de refinamento de estrutura por raios-X, para a magnesita, adaptada de Reeder (1983) e incluindo um dado de Zemmann (1989).

Tabela 1: Dados de refinamento de estrutura por raios-X para a magnesita.

a (Å)	c (Å)	M-O (Å)	O ₁ -O ₂ (Å)	O ₁ -O ₆ (Å)	Volume octaedral (Å ³)	Composição
4,6328	15,0129	2,1018	2,9252	3,0188	12,36	(1)
4,637	15,023	2,105	2,931	3,022	12,42	(2)
4,635	15,019	-	-	-	-	(3)*

Composição das magnesitas utilizadas: (1) Mg_{0,99}Fe_{0,01}CO₃; (2) MgCO₃ (sintética); (3) magnesita de Brumado com 0,1% CaO, 0,6% FeO, 0,7% MnO (* Dado de Zemann, 1989).

A Figura 1 ilustra as relações entre a verdadeira célula unitária romboédrica aguda e a célula morfológica (ou de clivagem). Observe-se que a altura da célula unitária é o dobro da altura da célula morfológica (Reeder, 1983).

**Figura 1: Estrutura da magnesita. Fonte: adaptada de Kostov (1968).**

A magnesita tem como raios de difração de raios-X mais intensas as seguintes: 2,737Å com 100%, 2,101Å com 90%, 1,935 com 60%, 1,697Å com 100%, 1,252Å com 60% e 1,336Å com 70%, (Kostov, 1968).

Mostra clivagem $\{10\bar{1}1\}$ perfeita, tem dureza 4 e densidade 3,00. É incolor a branca e seu índice de refração varia de acordo com o seu teor de ferro. Opticamente é um mineral uniaxial negativo, em acordo com o arranjo em leitos dos grupos planares CO₃ paralelos a $\{0001\}$ (Kostov, 1968).

2.2. Geologia

A magnesita ocorre em muitos ambientes geológicos, tanto passados como atuais. Redlich (1909), citado em Pohl e Siegl (1986), baseado nas ocorrências conhecidas na Áustria, descreveu tipos de depósitos de magnesita agrupando-os em três tipos básicos. Posteriormente, foi agregado a esse grupo um quarto tipo estabelecido por Ilic (1968), também citado em Pohl e Siegl (1986). Assim, embora reconhecendo que uma classificação quase sempre implica em simplificações, e que os quatro diferentes tipos nem sempre podem ser diferenciados claramente, Pohl e Siegl (1986) apresentam as seguintes características distintas para esses quatro tipos.

Tipo Veitsch (depósitos de magnesita macrocristalina): São caracteristicamente formados por grandes, porém curtas, lentes de magnesita em sedimentos marinhos clásticos de plataforma, de idade Proterozóica-Paleozóica, consistindo de dolomitos, calcários, folhelhos, arenitos, conglomerados e, não raramente, rochas metavulcânicas básicas. Podem ser levemente ou fortemente deformados, com grau de metamorfismo variando de muito baixo, passando pelo fácies xisto-verde, até anfíbolito alto. As reservas podem ser muito grandes, tipicamente da ordem de dezenas de milhões de toneladas (nos depósitos da Áustria), até a ordem de 1 bilhão de toneladas (depósitos da China). Muitas estruturas sedimentares têm sido observadas nas rochas magnesíticas deste tipo. Sinais de dolomitização progressiva e magnesitização são observados no depósito de Veitsch, Áustria.

Os depósitos do tipo Veitsch são caracterizados por um elevado conteúdo de ferro, manganês da ordem de um décimo do seu teor em ferro, baixa alumina, e sílica e cal variáveis em função do conteúdo de quartzo, talco e dolomita. A textura é tipicamente granuloblástica, com cristais milimétricos a centimétricos.

Grandes depósitos deste tipo ocorrem mundialmente, embora sejam relativamente escassos na América do Norte, na África e na Austrália continental. As maiores jazidas conhecidas encontram-se na Áustria, Espanha, Eslováquia, China, Coreia, Rússia e Brasil. Muitos dos depósitos têm uma notável semelhança uns aos outros, o que pode indicar um mecanismo comum de formação (Duncan e McCracken, 1994). Nesses grandes depósitos, a magnesita é intimamente associada, tanto espacial como cronologicamente, com atividade intrusiva de material magmático (Bain, 1924; Bodenlos, 1954; Duncan e McCracken, 1994, mencionando Siegfus, 1927). Ainda de acordo com Duncan e McCracken (1994), tem sido sugerido que atividade ígnea seja a fonte original de soluções portadoras de CO₂. Bodenlos (1954) sugere, para a etapa principal de mineralização dos depósitos da Serra das Éguas, temperaturas de formação na faixa de 200 a 300°C, ou mais altas. Já Schroeder (1948), mencionado por Duncan e McCracken (1994),

sugere para os depósitos de magnesita de Stevens County, Washington, USA, temperaturas de formação da ordem de 300 a 500°C.

Tipo Kraubath (depósitos de magnesita microcristalina): Veios, “stockworks”, corpos irregulares e capeamentos de magnesita criptocristalina são freqüentemente associados com zonas de fraturas afetando rochas ultramáficas que compreendem principalmente dunitos, peridotitos e serpentinitos. Essas rochas freqüentemente fazem parte de uma suíte ultramáfica de ofiolitos. Esta magnesita pode conter pequenas concentrações de cálcio e traços de ferro e manganês substituindo o magnésio. O baixo teor em ferro das magnesitas deste tipo é uma característica contrastante com relação às magnesitas do tipo Veitsch. As principais ocorrências deste tipo encontram-se na Grécia, Turquia, ex-Iugoslávia (Sérvia), Austrália e Estados Unidos.

Tipo Greiner: A magnesita resulta da alteração hidrotermal sobre rochas básicas-ultrabásicas, devida à ação de soluções carbonatadas, em condições de baixo metamorfismo, que provoca a transformação dos silicatos magnesianos em carbonato de magnésio com conseqüente liberação de sílica. A exploração do depósito de Deloro Township, em Timmins, Ontário, Canadá, resultou em um conhecimento mais detalhado deste tipo de magnesita caracterizado por concentrações relativamente altas de ferro, pouco cálcio, mas cerca de 25% de sílica.

Tipo Bela Stena: Consiste em corpos de magnesita lentiformes ou de formato irregular, ocorrendo dentro de sedimentos lacustrinos clásticos de idade Terciária. Falhamento sinsedimentar da bacia dos lagos, proximidade de atividade vulcânica, atividade hidrotermal, e, raramente, também evaporação, se combinam para produzir rápidas variações de fácies tanto lateral como verticalmente. Nestes depósitos as reservas de magnesita são da ordem de poucos milhões de toneladas, podendo, porém, atingir valores da ordem de até 400 milhões de toneladas. Raramente, no entanto, alcançam as atuais necessidades de qualidade. Os principais depósitos do tipo encontram-se na ex-Iugoslávia (Sérvia), Grécia e Turquia.

Outros tipos de depósito de magnesita: Além dos tipos apontados, Pohl e Siegl (1986) ressaltam, também, a ocorrência de magnesita em ambientes sedimentares recentes. Tal é o caso da formação de magnesita em evaporitos marinhos, em sabkhas e em lagos salgados continentais e costais (playas), em regiões áridas e semi-áridas. Embora importantes do ponto de vista do entendimento da formação da magnesita, essas ocorrências são de quantidade e qualidade sub-econômicas. Embora a magnesita ocorra em uma ampla variedade de ambientes geológicos, conforme explanado anteriormente, somente dois tipos principais de depósitos são explorados atualmente. Esses incluem as magnesitas criptocristalinas

associadas com rochas magmáticas ultramáficas, as quais são usualmente a fonte de magnésio, bem como as hospedeiras dos depósitos (o “Tipo Kraubath”) e as magnesitas macrocristalinas formando lentes localizadas ou stocks dentro de carbonatos de plataformas marinhas antigas (o “Tipo Veitsch”).

2.3. Produtores e Reservas

A maior parte da atual produção mundial de magnesita provém da China, Coréia do Norte, Rússia e Turquia. Juntos estes quatro países responderam por 63% da produção mundial deste insumo mineral no ano de 2000. A Tabela 2 mostra a produção e as reservas mundiais conhecidas de magnesita.

Fontes, a partir das quais compostos de magnésio podem ser recuperados, variam de grandes a virtualmente ilimitadas e são distribuídas globalmente. Jazidas identificadas de magnesita totalizam 12 bilhões de toneladas. Fontes de brucita, dolomita, forsterita e evaporitos contendo magnésio são enormes e estima-se que salmouras contendo magnésio constituam uma fonte de bilhões de toneladas. Com o aumento do custo dos combustíveis, há uma distinta vantagem, no entanto, na conversão de magnesita natural em MgO, ao invés de se produzir magnésia a partir da água do mar ou salmouras (Duncan e McCracken, 1994).

Tabela 2: Produção mundial de magnesita, reservas e reserva base.

País	Produção		Reservas	
	2000	2001 ^e	Reserva	Reserva Base
China	721	720	750.000*	1.000.000*
Rússia	288	250	650.000	730.000
Coréia do Norte	288	300	450.000	750.000
Turquia	576	570	65.000	160.000
Brasil	89	90	45.000	65.000
Grécia	187	190	30.000	30.000
Índia	105	100	14.000	55.000
Eslováquia	245	250	20.000	30.000
Áustria	216	210	15.000	20.000
Espanha	144	150	10.000	30.000
Austrália	101	100	ND	ND
Outros países	131	130	430.000	490.000

Fonte: adaptada de USGS Mineral Commodity Summaries, January 2002.

Dados em mil toneladas métricas de magnésio contido.

ND = dado não disponível; e = estimado; * = dado em jan. 2001

Segundo Duncan e McCracken (1994), o maior depósito de magnesita da China está localizado a aproximadamente 65km ao sul/sudeste da cidade metalúrgica de Anshan, na província de Liaoning, um distrito da antiga Manchúria. Os depósitos da Rússia estão localizados no sul dos montes Urais e no leste da Sibéria, nas montanhas Savan. A Coréia do Norte tem suas reservas principais na província de Kankyó. A Turquia tem seus principais depósitos de magnesita cristalina na região do Mar Negro, além de importantes reservas de magnesita criptocristalina nas regiões de Eskisehir e Kutaya. Na Grécia é em Vavdos, península de Khalkidiki, na Thessalonika, que se localizam os depósitos de magnesita criptocristalina. Os mais importantes depósitos da Áustria estão localizados em Semmering, Veitsch, Breitenau Trieben, Radentheim e Dientin. A Espanha tem, na província de Navarra, próximo da fronteira com a França, os seus principais depósitos. A Índia tem seus depósitos maiores em Salem, um distrito do estado de Madras e no distrito de Almora, em Uttar Pradesh. Em Kosice, Jelsava e Lobinobana estão as principais reservas da Eslováquia. A Austrália tem depósitos de magnesita criptocristalina em Kunwarara em

Queensland, Fifield e Young em New South Wales e Ravensthorpe em Western Australia..

O Brasil tem a totalidade de suas grandes reservas de magnesita conhecidas até o momento, concentradas no nordeste do país, mais especificamente nos estados da Bahia e Ceará (Bodenlos, 1950, 1954). A Tabela 3 mostra dados sobre as reservas brasileiras.

Tabela 3: Reservas de magnesita do Brasil (2000).

Estado/Município	Reservas em toneladas		
	Medida	Indicada	Inferida
Bahia			
Brumado	352.615.406	275.953.641	91.102.190
Sento Sé *	29.532.472	21.431.940	-
Subtotal	382.147.878	297.385.581	91.102.190
Ceará			
Iguatu	54.872.777	58.501.990	857.948
Jucás	5.174.905	-	-
Orós	13.556.215	-	-
Subtotal	74.296.045	58.501.990	857.948
Total geral	456.443.923	355.887.571	91.960.138

Fonte: adaptada de Anuário Mineral Brasileiro 2001 – DNPM; * = Dados de Oliveira (1997)

Como se verifica na Tabela 3 no município de Brumado-BA, na Serra das Éguas, estão as maiores reservas conhecidas no Brasil deste bem mineral, até o presente. Ali também estão as mais produtivas minas conhecidas em nosso País. Embora essas ocorrências sejam conhecidas desde as últimas décadas do século 19, a efetiva produção das minas só começou em 1945 através da empresa Magnesita S.A. Também o município de Sento Sé-BA possui reservas consideráveis de minérios de magnesita (Oliveira, 1997).

A Figura 2, adaptada de Pohl e Siegl (1986), ilustra a distribuição dos depósitos de magnesita em todo o mundo, conhecidos até 1986. Faz-se uma tentativa de mostrar, também, o tamanho das reservas e, ainda, o tipo do depósito.

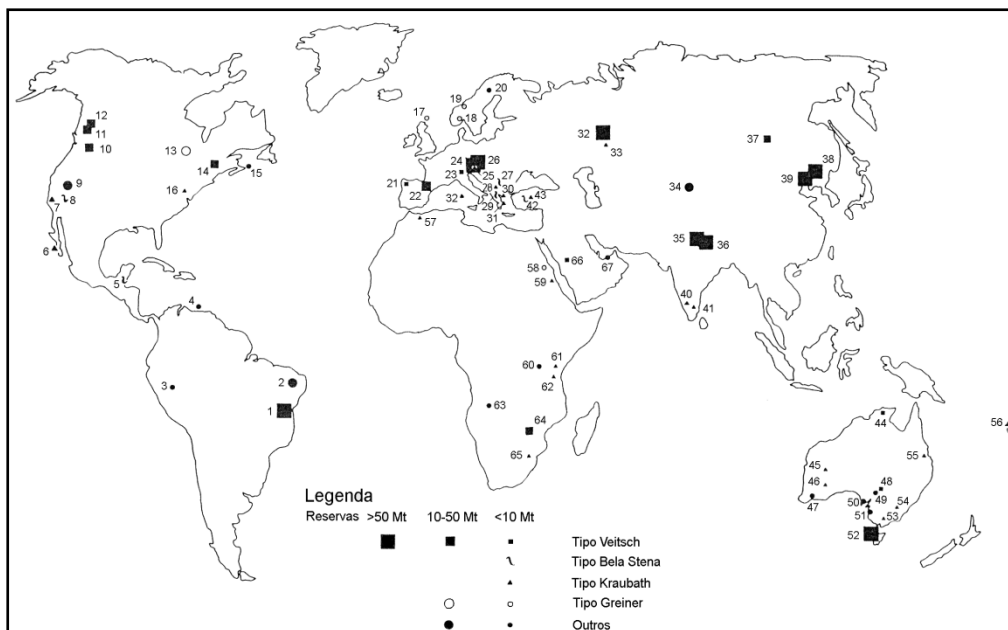


Figura 2: Localização de depósitos de magnesita no mundo.

Fonte: Adaptada de Pohl e Siegl (1986).

Relação dos depósitos assinalados na Figura 2:

Américas do Sul e Central: 1 = Brumado, Serra das Éguas, Brasil, 2 = Iguatu, Brazil, 3 = Alto Chapare, Bolívia, 4 = Isla Margarita, Venezuela, 5 = Guatemala, 6 = Sta. Margarita Island, México.

América do Norte: 7 = Coast Ranges, Calif., 8 = Kern County, Nev., 9 = Gabbs, Nev., 10 = Stevens County, Wash., 11 = Marysville, B.C., 12 = Radium Hot Springs, B.C., 13 = Deloro, Ont., 14 = Kilmar, Que., 15 = Cape Breton Island, New Scotland, 16 = Maryland, USA..

Europe: 17 = Shetlands, UK, 18 = Snarum, Noruega, 19 = Trondheim, Noruega, 20 = Norbotten, Suécia, 21 = Pacios, Espanha, 22 = Eugui, Espanha e Pirineus, 23 = Ortler, Itália, 24 = Graywacke Zone, Áustria, 25 = Kraubath, Áustria, 26 = Eslováquia, 27 = Bela Stena, Sérvia, 28 = Sérvia, 29 = Servia Basin, Grécia, 30 = Vavdos, 31 = Euboea, Grécia, 32 = Elba, 33 = Ural, Rússia..

Ásia: 34 = Achin., Afeganistão, 35 = Kumaun, Himalaia, Índia, 36 = Kharidunga, Nepal, 37 = Ust Kara, Mongólia, 38 = Shandung, China e Khingan, Lioa Tung, Manchuria, 39 = Yongyang e Namgye, Coréia do Norte, 40 = Mysore, 41 = Salem, Índia, 42 = Bozkurt, 43 = Eskisehir, Turquia.

Austrália: 44 = Huandot, N.T., 45 = Lawlers, 46 = Bulong, 47 = Ravensthorpe, W.A., 48 = Balcanoona, 49 = Copley, 50 = Eyre Peninsula, 51 = Coorong Lagoon, S.A., 52 = Arthur e Savage River, Tasmania, 53 = Heathcote, Vic., 54 = Thuddrunga, N.S.W., 55 = Mt. Redcliffe, Qld., 56 = Nova Caledônia.

África: 57 = Beni Bousera, Marrocos, 58 = Eastern Desert, Egito, 59 = Sol Hamid, Sudão, 60 = Lake Natron, Tanzania, 61 = Mtito Andei, Kenia, 62 = Pare Mts., Tanzania, 63 = Bié, Angola, 64 = Barton Farm, Zimbabwe, 65 = Barbeton, África do Sul, 66 = J. Rokham, Arábia Saudita, 67 = Sabkhas de Abu Dhabi.

2.4. A Magnesita da Serra das Éguas

Histórico

A primeira referência sobre Brumado, então conhecida como Bom Jesus dos Meiras, se encontra em um artigo de Dom Pedro Augusto de Saxe Cobourg Gotha, apresentado por M. Daubrée à Academia de Ciência de Paris em 1889, publicado nos Comptes Rendus. Neste artigo o autor faz o estudo cristalográfico de um magnífico cristal de hematita especular, pertencente à coleção do Museu Nacional do Rio de Janeiro.

Siedel (1914) descreve um conjunto de minerais da coleção do Museu de Mineralogia da Universidade de Marburgo, oriundos do distrito de Bom Jesus dos Meiras, estado da Bahia, Brasil. Neste trabalho, o autor determina parâmetros cristalográficos dos seguintes minerais: berilo (nas variedades de água-marinha e esmeralda), topázio, rutilo, turmalina, quartzo, clinoanfíbólio (tremolita-actinolita), epidoto, zircão, magnesita e caulinita.

Arlt e Steinmetz (1915) descrevem uma coleção de minerais composta por berilo e outras fases paragenéticas oriundas do distrito de Bom Jesus dos Meiras, estado da Bahia, Brasil. Uma descrição morfológica detalhada, incluindo o cálculo de constantes cristalográficas foi realizada em amostras dos seguintes minerais: quartzo, rutilo, hematita, martita, pirita, magnesita, dolomita, xenotima, monazita, berilo, turmalina, topázio, espodumênio, granada, albita e titanita. Segundo os autores dois processos estariam relacionados à gênese das fases minerais descritas.

O primeiro trabalho sistemático sobre os depósitos de magnesita da Serra das Éguas está contido no boletim 975-C do United States Geological Survey (USGS), de autoria de Alfred J. Bodenlos, publicado em 1954. Este trabalho bem documentado traz desde a história do descoberta dos depósitos de magnesita, a geografia do local, a geologia dos diversos jazimentos e minas, hipóteses da origem, quimismo da magnesita, até as reservas dos depósitos, além de considerações econômicas.

As ocorrências da Serra das Éguas, embora pouco divulgadas, são conhecidas desde o final do século 19, principalmente em função de uma variada gama de minerais não usuais, além da magnesita, conforme bem descrevem Cassedane e Cassedane (1978) e Barbosa *et al.* (2000). Não se tinha, no entanto, noção da imensa reserva de magnesita ali à espera de descobridores.

Conforme Leonardos (1943), dois franceses residentes no Brasil, Georges Louis Minviele e Miguel Pierre Cahen, interessados na produção de magnésio metal, o procuraram na Divisão de Fomento da Produção Mineral, no Rio de Janeiro, em 1939, para que este lhes dissesse onde poderiam encontrar magnesita. Foram informados das ocorrências de Jequié e sobre as da Serra das Éguas, insuficientemente estudadas. Dirigindo-se estes senhores a Serra das Éguas, ali constataram não só a presença, mas o grande volume de magnesita na região. De volta ao Rio, fundaram a Sociedade Magnesita Limitada, transformada, depois, em Magnesita S.A., autorizada a funcionar pelo decreto número 6220 de quatro de setembro de 1940. Hoje a Magnesita S.A. é detentora de praticamente todos os direitos minerários na Serra das Éguas, e a maior produtora e comercializadora, no Brasil, de magnesita para diversos fins, além de talco, que também é encontrado na região.

Localização

Segundo Oliveira e Fragomeni (1980), a Serra das Éguas é uma feição marcante na morfologia do centro-sul baiano, com altitudes de pouco mais de 1000 m. Possui uma extensão de aproximadamente 18km, por 10km de largura. Sua forma é grosseiramente ovalada dispendo-se seu eixo maior na direção N20°E, ocupando uma área de cerca de 142 km². Situa-se no Município de Brumado, Estado da Bahia, entre as seguintes coordenadas geográficas: 14° 03' 47" a 14° 16' 28", latitude Sul e 41° 37' 30" a 41° 47' 01", longitude Oeste.

Brumado dista de Salvador cerca de 600km e o acesso a partir desta capital é feito através de rodovias asfaltadas, sendo os primeiros 110 km pela BR-324 até Feira de Santana, daí até Vitória da Conquista, via BR-116. O restante do trajeto é feito por rodovia estadual, por 130 km (GeoEstrutural, 2002).

O clima da região é do tipo estepe tropical, quente e seco, com chuvas de verão, tendendo a semi-árido, caracterizado notadamente pela má distribuição das chuvas no espaço e no tempo. As precipitações médias anuais estão em torno de 600mm, podendo, entretanto, não chover durante um ano todo. A vegetação é do tipo caatinga hipoxerófitas, com arbustos espinhentos e árvores de pequeno porte ao longo dos leitos dos riachos, superadaptada às condições climáticas. Na Serra das Éguas desenvolve-se um microclima típico das elevações do sertão baiano. As temperaturas são mais amenas e o ar mais úmido, aparecendo uma vegetação de matas, com árvores de porte nas ravinas e de campos gerais nas superfícies mais

aplainadas das maiores altitudes. Este microclima, com presença de campos, muito conveniente à criação de equínos e envolvendo a elevação de brumas matinais, foi o responsável pelas toponímias locais: Serra das Éguas e Brumado (Oliveira e Fragomeni, 1980).



Figura 3: Mapa de localização da área de Brumado.

Fonte: adaptado do Ministério dos Transportes (2003).

A rede de drenagem é praticamente temporária, sendo o principal curso d'água o Rio do Antônio, o qual se torna intermitente nos períodos de estiagem e sujeito a cheias repentinas na época das chuvas. Os demais riachos apresentam-se secos no decorrer do ano, com água apenas enquanto duram as chuvas, exceção feita aos poucos córregos que drenam nascentes perenes nas encostas da Serra (Oliveira e Fragomeni, 1980).

Aspectos da geologia regional

Mascarenhas (1976), inclui as ocorrências de magnesita da Serra das Éguas dentro do contexto de um “Greenstone Belt”. Trata-se do “Greenstone Belt” de Brumado, com uma área de afloramento de cerca de 2.000 km², distribuídos em

zonas independentes dentro do Complexo Metamórfico-Migmatítico que representa, juntamente com o Complexo Granulítico, o denominado “embasamento cristalino” na região. O mesmo autor acredita que a idade de formação das estruturas do tipo “Greenstone Belts” da Bahia deve-se situar entre 3.000 m.a. e 2.700 m.a., o que as coloca no Arqueano Médio a Superior.

Simplificadamente pode-se observar na área dois conjuntos maiores, litoestratigraficamente distintos, pertencentes ao Arqueano inferior a médio: o atual embasamento caracterizado por gnaisses e migmatitos, localmente ricos em restos paleossomáticos anfibolíticos, com quartzitos subordinados, e uma assembléia singular de rochas metamórficas, o Grupo Serra das Éguas. Este último tem três unidades bem distintas, constituídas por anfibolitos, mármore dolomíticos e actinolita-tremolita-mármore, na base; mármore magnésicos, actinolita-mármore e rochas cálciossilicáticas, na porção intermediária e, finalmente, quartzitos, dolomita-quartzitos e quartzitos ferruginosos no topo. Esta seqüência é tipicamente de caráter vulcanogênico, havendo sido determinadas pelo menos duas fases de vulcanismo básico-ultrabásico constituintes da Unidade Inferior. A Unidade Média é de natureza químico-sedimentar, podendo-se admitir uma contribuição epiclástica na Unidade Superior (Oliveira, Fragomeni e Bandeira, 1997). A Figura 4 ilustra esquematicamente a coluna estratigráfica simplificada do Grupo Serra das Éguas.

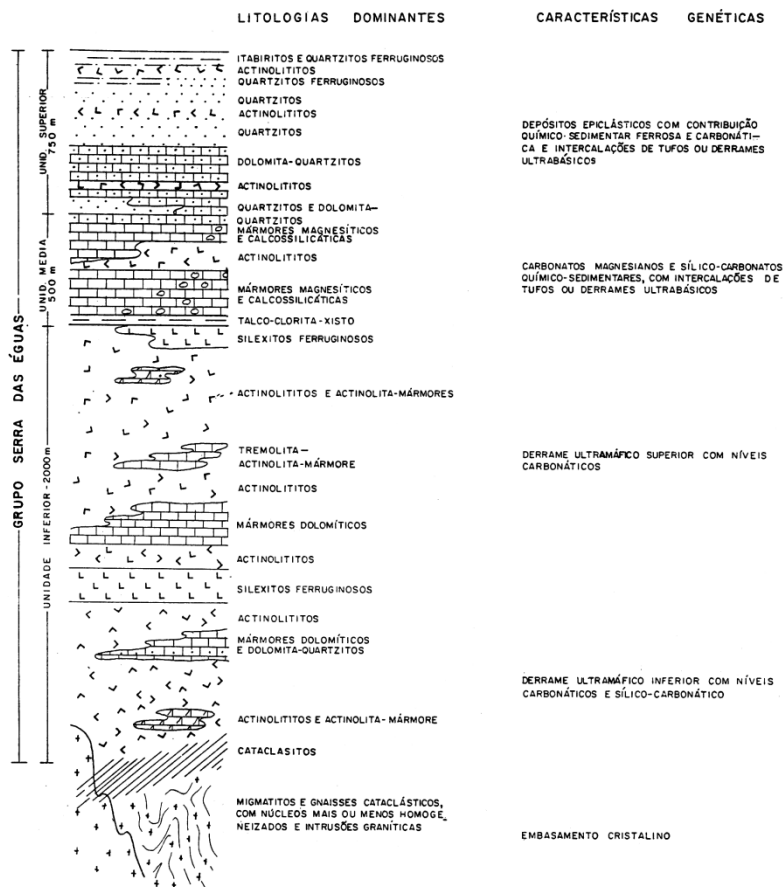


Figura 4: Coluna estratigráfica simplificada do grupo Serra das Éguas.
Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

As minas

Os principais depósitos da Magnesita S.A., na Serra das Éguas, são:

- Conjunto Mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba
- Mina Pirajá
- Mina Pedra de Ferro-Catiboaba

Estes são os únicos depósitos conhecidos, até o momento, com minério apropriado para a fabricação de sinter, baseado nas exigências mercadológicas atuais.

As demais minas, como Boa Vista, Covil das Onças, Bate-Pé, Cabeceiras, Cordeiro, etc., apresentam minério pobre, utilizado em mistura, em proporções variáveis com um dos tipos de minério das minas acima mencionadas.

A Figura 5 ilustra a localização das principais minas no contexto Serra das Éguas, enquanto a Figura 6 é a legenda para as simbologias utilizadas.

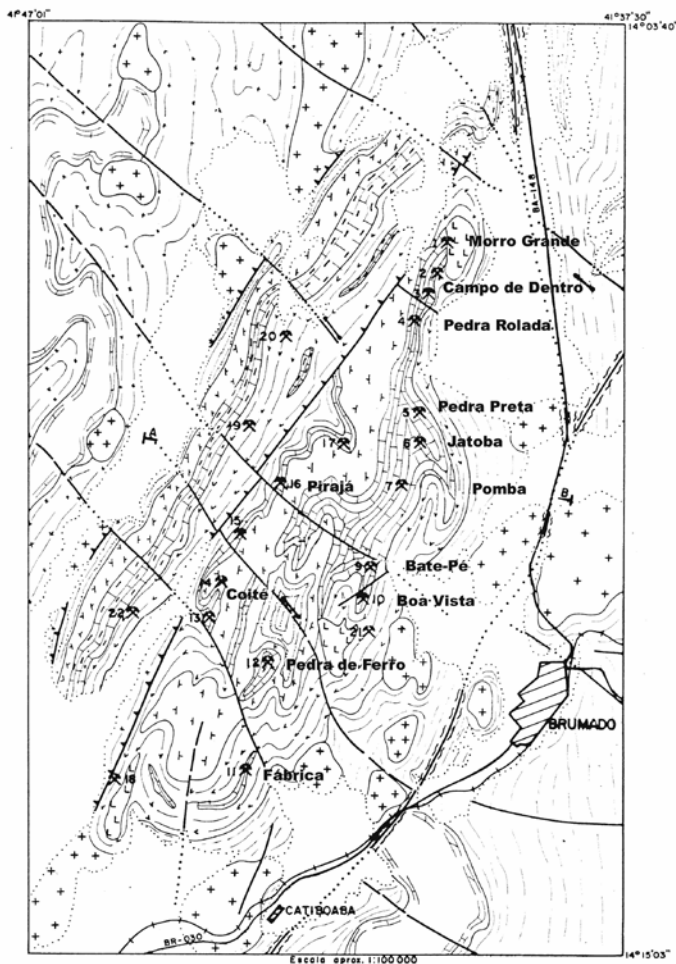


Figura 5: Esboço geológico com localização do conjunto mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba.

Fonte: adaptado de Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

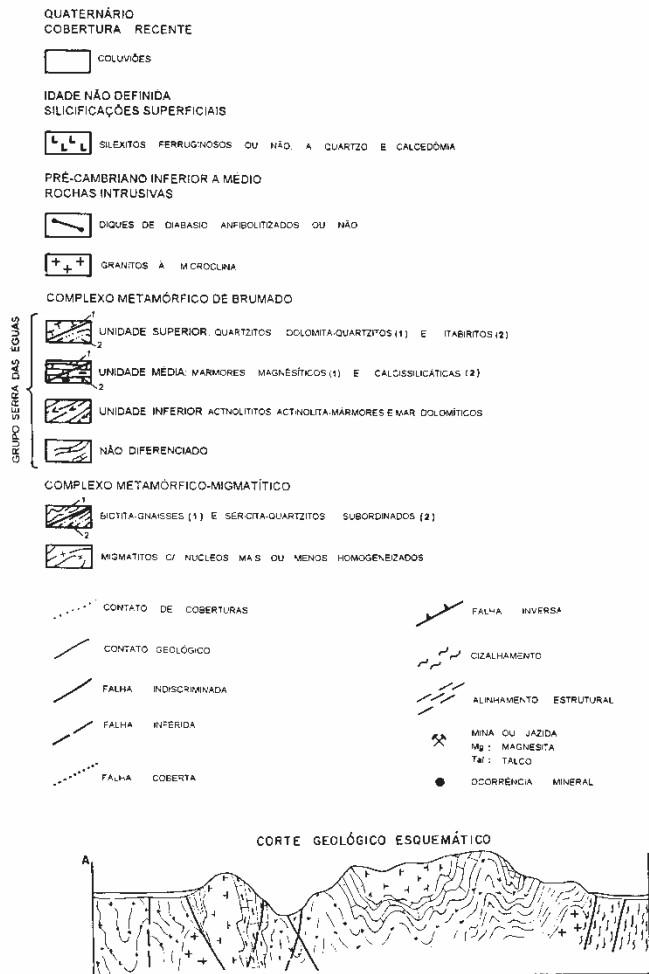


Figura 6: Legenda para a Figura e corte geológico esquemático.
 Fonte: adaptado de Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

O conjunto mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba

Segundo Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997) o conjunto é formado por três minas que, apesar de possuírem minério com características próprias, constituem um único jazimento com 2.400 m de extensão por cerca de 600 m de largura, com o eixo principal na direção NE-SW (20°). No extremo nordeste do jazimento, tem-se a mina de Pedra Preta, a mais conhecida e tradicional da Serra das Águas, mostrada em um corte geológico na Figura 7.

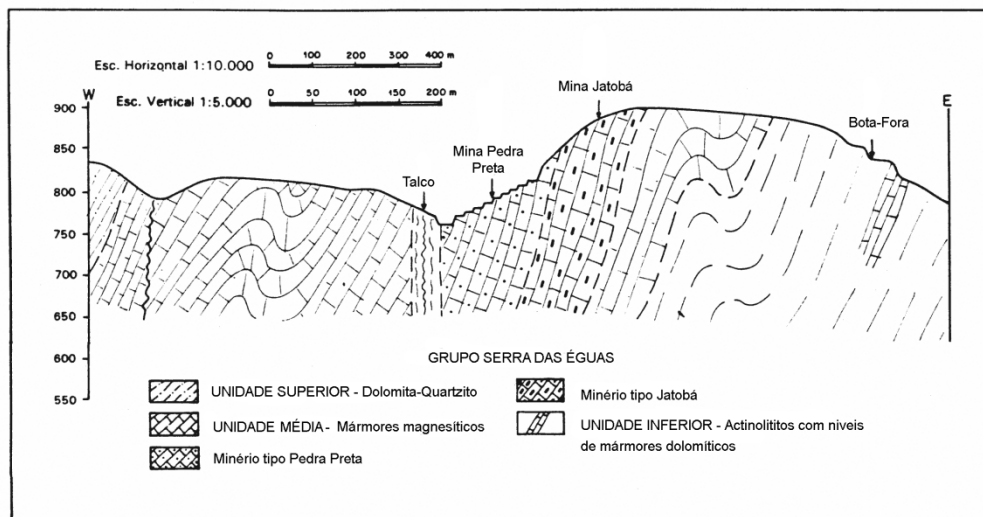


Figura 7: Corte geológico esquemático da mina de Pedra Preta.

Fonte: adaptado de Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

O minério é de cor avermelhada, grã grossa, apresentando nítidos sinais de recristalização. À medida que se caminha na direção SW, rumo a Jatobá, o minério sofre forte branqueamento e a granulometria se torna mais fina, culminando com o minério rosa claro de alta pureza da mina do Pomba.

Na mina de Pedra Preta, faz-se uma seleção manual que tem por objetivo eliminar o minério contaminado com ferro e talco. Para o minério de Jatobá e Pomba, a eliminação do talco é feita através de uma usina de concentração que utiliza flotação como meio de purificação.

Neste conjunto se produzem três principais tipos de minério:

- PP-01 – para a produção de sínter M-10 – Pedra Preta
- PP-02 – para a produção de sínter M-20 – Pedra Preta
- PP-03 – para a produção de sínter M-30 – Pomba e Jatobá

As principais características químicas utilizadas como indicadores tipológicos dos três minérios, bem como dos estéreis, são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Características químicas dos minérios e estéreis.

Tipo/Elemento	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)
PP-01	< 6,0	< 4,5	< 4,0	< 1,2	< 1,0	> 85,0
PP-02	< 3,0	< 3,5	< 3,0	< 1,2	< 1,0	> 90,0
PP-03	< 20,0	< 7,5	-	< 3,5	< 2,0	> 60,0
Estérel silicoso	> 20,0	< 7,5	-	< 3,5	< 2,0	> 60,0
Estérel ferruginoso	< 20,0	> 7,5	-	< 3,5	< 2,0	> 60,0
Estérel sílico-ferruginoso	> 20,0	> 7,5	-	< 3,5	< 2,0	> 60,0

Fonte: GeoEstrutural (2002).

Considerando-se o minério bruto “in situ” do conjunto de minas, tem-se as seguintes reservas:

- Mina Pedra Preta: 35 milhões de toneladas
- Mina Jatobá: 9,5 milhões de toneladas
- Mina Pomba: 23,5 milhões de toneladas
- Total: 68 milhões toneladas

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Como relatam Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997), a extração do minério é feita através do método clássico de lavra a céu aberto, em bancadas múltiplas com plataformas de trabalho dimensionadas em função da produção e da conveniência dos equipamentos. A mineração se desenvolveu segundo um planejamento global, envolvendo todo o conjunto mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba, objetivando a integração das três cavas hoje existentes, cujo resultado final será uma única grande cava, com cerca de 2.500 m de extensão. A cava final terá 256 m de altura por cerca de 600 m de largura.

Após desmonte, o “run-of-mine” alimenta uma estação de britagem com capacidade de 600 t/h e que fornece material em três granulometrias diferentes, que são:

- Acima de 70,0mm – gráudo
- Entre 70,0mm e 28,6mm – cascalho
- Abaixo de 28,6mm – fino (refugo)

A Figura 8 ilustra a produção do minério para o sinter M-10. Observe-se que o material fino (abaixo de 28,6 mm) é descartado como refugo.

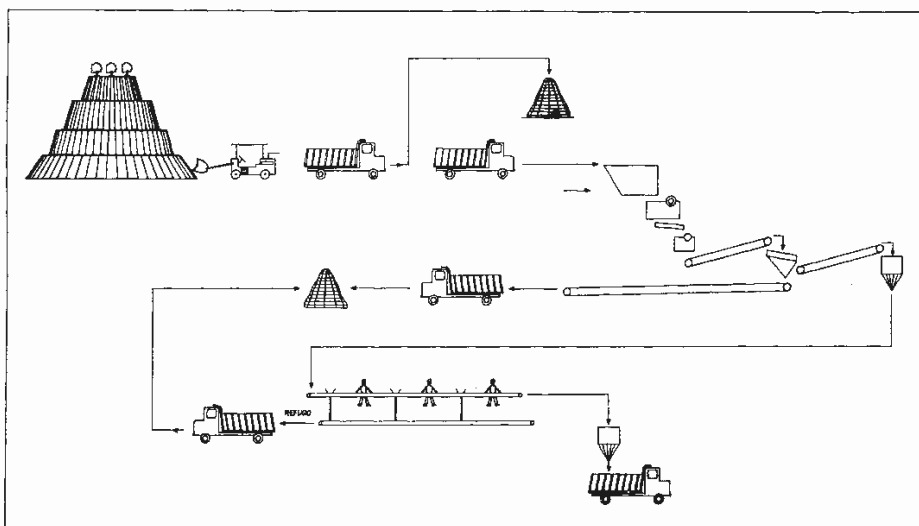


Figura 8: Fluxograma da produção do minério para o sinter M-10.

Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

Os minérios cascalho e gráudo, depois de passarem por uma etapa de catação manual, para a separação de fragmentos contaminados com talco e hematita, vão para uma pilha de homogeneização e daí para uma pilha "pulmão", que alimenta diretamente os fornos verticais de sinterização de M-10 em Pedra Preta.

Na britagem para a produção de M-20, o minério é selecionado e levado para uma pilha, de onde é transportado para as instalações de Catiboaba, a uma distância de 15km. Em Catiboaba, antes de alimentar os fornos, o minério é rebritado, seguindo para uma pilha formada com material na faixa de 7-9 mm, e daí para os silos que alimentam correias que abastecem os fornos (Figura 9).

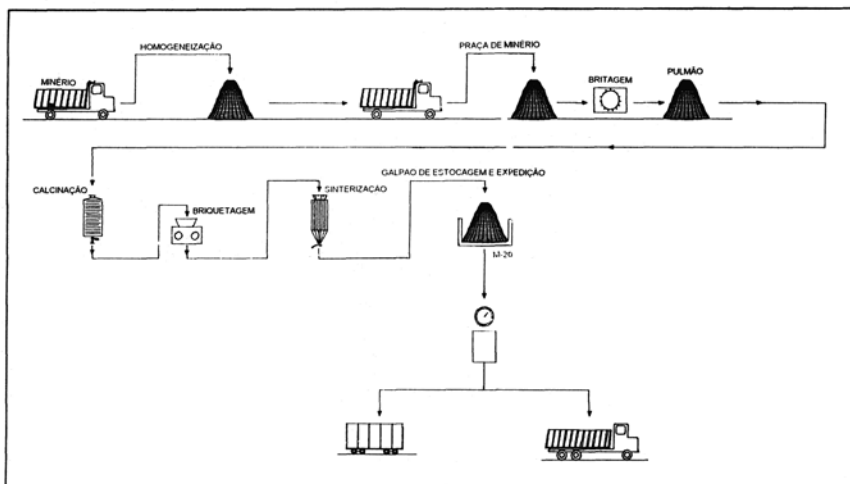


Figura 9: Fluxograma da produção do minério para o síter M-20.

Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

O minério para a produção de M-30, após passar pela instalação de britagem na mina, segue por caminhões até a usina de concentração de Catiboaba. Este minério possui talco e hematita em abundância tal que o faz ficar com seus teores de sílica e ferro acima dos limites definidos para PP-01 e PP-02, mas podendo, ainda, ser utilizado para mistura e/ou tratamento seletivo (flotação). Ver Figura 10.

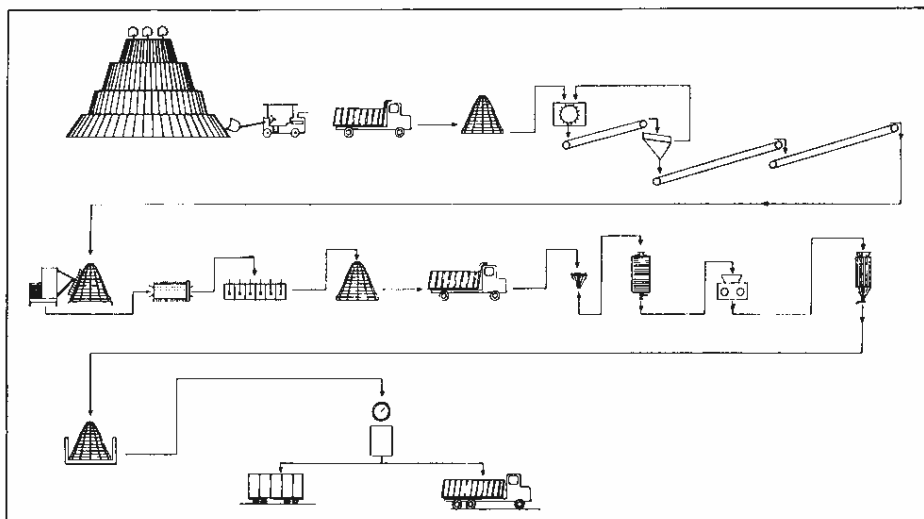
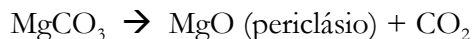


Figura 10: Fluxograma da produção do minério para o síter M-30.

Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

A magnesita submetida a tratamentos térmicos entre 1800°C a 2100°C resulta no produto que se denomina comercialmente “magnesita calcinada à morte (*dead burned magnesite*) ou, mais corretamente, sínter magnesiano ou magnésia sinterizada. Teoricamente a reação que ocorre nos fornos é:



O material assim obtido é isento de CO₂, não é reativo e o peso específico é bem elevado devido à densificação que ocorre durante o processo, com a eliminação do CO₂.

4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

A magnesita é considerada, em geral, de interesse econômico quando o teor mínimo de MgO na base calcinada atinge o patamar de 85%, além, naturalmente, de outras exigências relativas a sílica, óxido de ferro, cal e alumina, cuja soma não deve exceder, na sua totalidade, a faixa dos 10%, para os produtos menos nobres. É, na sua quase totalidade, destinada à obtenção dos seguintes produtos:

- Sínter magnesiano;
- Magnésia eletrofundida;
- Magnésia cáustica;
- Magnésio metálico;
- Compostos de magnésio.

Sínter Magnesiano (ou magnésia calcinada à morte): resulta do processo de calcinação e sinterização da magnesita, sob condições elevadas de temperatura, em geral da ordem de 1800°C a 2000°C. Trata-se de um produto de alta pureza, em geral acima de 90% de MgO, largamente usado na fabricação de produtos refratários básicos que são utilizados no revestimento das paredes internas e abóbadas de caldeiras, de fornos elétricos, fornos de soleira aberta, fornos rotativos, conversores a oxigênio, etc., das indústrias do aço, do cimento e do vidro.

Magnésia Eletrofundida: é obtida em fornos elétricos a arco voltaico, em temperaturas entre 2800 a 3000°C. A massa específica mostra-se próxima da teórica para o periclásio, isto é, cerca de 3,7g/cm³; portanto, a porosidade aparente é próxima de zero. O grau de pureza é sempre acima de 95% de MgO, às vezes atingindo 99%.

Magnésia Cáustica (ou magnésia reativa): assim como o sínter magnesiano, resulta do processo de calcinação da magnesita em fornos convencionais a temperaturas de 800°C a 1000°C, com teor de MgO variando de 85% a mais de 90%. Esse

derivado de magnesita tem sua maior aplicação nos seguintes campos: fabricação do cimento sorel; na agricultura como fertilizante e na agropecuária como nutriente; como absorvente e catalisador; como isolante térmico, na indústria do petróleo; como agente clareante e como substituto da bentonita na lama de perfuração e na indústria do papel; na fabricação da borracha sintética, como agente vulcanizante e catalisador.

Na Tabela 5 mostram-se, sinteticamente, as especificações dos produtos obtidos a partir da magnesita crua e suas principais aplicações.

Tabela 5: Especificação do produto obtido a partir de magnesita crua em função de sua aplicação.

Matéria-prima natural	Produto obtido						Aplicação
	Por calcinação	Por calcinação e sinterização	Especificação química (%)				
			MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	
Magnesita (na base calcinada) MgO ≥85,0%	Magnésia cáustica		87-92	2,0-2,5	1,0-4,0	-	Indústrias química, metalúrgica, cosméticos e farmacêutica, cerâmica, papel, agropecuária, etc.
Fe ₂ O ₃ ≤4,5%		Sínter magnesiano	> 92,0	≤ 2,0	≤ 0,6	3,5-5,0	Indústria de refratários: refratários básicos, moldados e não moldados
		Sínter M-10	93-95	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 2,0	
		Sínter M-20	≥ 95,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 2,0	
		Sínter M-30	> 95,0	≤ 1,0	< 1,0	< 1,0	

Fonte: modificada, a partir de Queiroz (1997).

O magnésio metálico é outro produto da magnesita, de grande importância na obtenção de ligas aluminosas e de magnésio, com vasto campo de aplicação na indústria aeroespacial, maquinaria e ferramentas em geral.

Compostos de magnésio, como cloretos, iodetos, fosfatos, sulfatos, óxidos, carbonatos, etc., têm uma vasta linha de aplicações nas indústrias química, têxtil, cerâmica, de cosméticos, farmacêutica e metalúrgica.

A Tabela 6 mostra as características físicas e químicas dos quatro tipos de sinter de magnésia produzidos pela Magnesita S.A. As fases denominadas acessórias são M_2S (forsterita), CMS (monticellita) e MF (magnésio-ferrita).

Tabela 6: Características típicas dos sinteres produzidos pela Magnesita S.A.

Características	Sinter					
	M-10		M-20		M-30 B	
	Esp.	Tip.	Esp.	Tip.	Esp.	Tip.
SiO ₂ (% ponderal)	≤1,80	1,29	≤1,50	1,16	≤0,30	0,25
Al ₂ O ₃ (% ponderal)	≤0,60	0,35	≤0,50	0,32	≤0,12	0,05
Fe ₂ O ₃ (% ponderal)	≤2,90	2,11	≤2,50	1,82	≤0,50	0,41
MnO (% ponderal)	≤1,00	0,94	≤1,00	0,91	≤0,16	0,12
CaO (% ponderal)	≤0,70	0,44	≤0,60	0,43	≤0,90	0,77
MgO (% ponderal)	≥94,00	94,88	≥95,00	95,37	≥98,00	98,40
B ₂ O ₃ (% ponderal)	–	0,007	–	0,007	–	0,007
Densidade aparente (g/cm ³)	≥2,98	3,06	≥3,24	3,30	≥3,30	3,34
Porosidade aparente (%)	≤15,0	11,9	≤7,0	3,3	≤3,0	1,7
Tamanho médio do cristal de MgO (%m)	–	70,0	–	80,0	≥100,0	120,0
Fases acessórias	M ₂ S, CMS, MF		M ₂ S, CMS, MF		M ₂ S, CMS, MF	

Fonte: Magnesita S.A., Especificações de matérias-primas (1998).

Esp. = Especificação; Tip. = Valor Típico.

OBSERVAÇÕES FINAIS

Como se mostrou neste artigo, a magnesita é um mineral industrial típico, com aplicações práticas bastante diversas. As reservas brasileiras são consideráveis e um aumento significativo da produção é esperado, caso as condições econômicas sejam favoráveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Magnesita S.A. pelo fornecimento de informações, importantes para este trabalho, a partir de relatórios internos e publicações de seus funcionários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO (2001). Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, Internet: <http://www.dnpm.gov.br/amb2001.html>.
- ARLT, H. e STEINMETZ, H. (1915). Über ein neues Mineralvorkommen aus Brasilien: Zeitsch. Krist . u. Min., Band 54, p.590-606.
- BARBOSA, C.P.; FALSTER, A.U.; SIMMONS, W.B.; WEBBER, K.L.; NIZAMOFF, J. e GAINES, R.V.(2000). Minerals of the Brumado Magnesite Deposits, Serra das Éguas, Bahia, Brazil. *Rocks & Minerals*, vol. 75, no.1, p.32-39, jan./fev.
- BODENLOS, A.J. (1950). Magnesite deposits of Central Ceará, Brazil (Geological Survey Bulletin 962-C).Washington, DC: U. S. Government Printing Office, 36p.
- BODENLOS, A. J. (1954). Magnesite deposits in the Serra das Éguas, Brumado, Bahia, Brazil (Geological Survey Bulletin 975-C). Washington, D.C.: U. S. Government Printing Office, 63p.
- CASSEDANE, J.P; e CASSEDANE, J.O. (1978). Famous mineral localities: the Brumado district, Bahia, Brazil. *The Mineralogical Record*. vol.9, no. 3, p.196-204. May-June.
- DUNCAN, L.R. e McCracken, W.H. (1994). Magnesite and Magnesite. In: Carr, D. D. (Ed). *Industrial Minerals and Rocks*, 6th ed. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p.643-654.
- GEOESTRUTURAL CONSULTORIA E PROJETOS, (2002). Reavaliação do modelo geológico dos magnesititos da mina Pedra Preta, Brumado, BA, Magnesita S.A., 18p.
- ILIC, M. (1986) Problems of the genesis and genetic classification of magnesite deposits. *Geol. Carpathica*, vol. 19, n. 1, p. 284-292. 1968 apud Pohl, W.; Siegl, W. Sediment-hosted magnesite deposits. In: Wolf, K. H. (Ed.) *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, Part IV, v. 14. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., cap. X, p. 223-310.
- KOSTOV, I. (1968). *Mineralogy*. 1st. English ed., Edinburgh: Oliver and Boyd, 587p.
- LEONARDOS, O.H. (1943). Magnesita no Brasil. *Mineração e Metalurgia*, vol.7, no. 37, p.35-38.

- MAGNESITA S.A. (1998). Especificações de matérias-primas números 0176, 0419 e 0420, edição de 21/08/1998. Documentos internos consultados com autorização da Magnesita S.A.
- MASCARENHAS, J.F. (1976). Estruturas do tipo “Greenstone Belt” no leste da Bahia. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, 1976, Ouro Preto. Anais do 29º Congresso Brasileiro de Geologia, vol. 4, Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, 1976. p.25-49.
- MINERAL DATABASE, THE. Mineral Search. Site da Internet, 2004, <http://www.mindat.org>.
- MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES, (2003). Mapas, Internet, 2003, <http://www.transportes.gov.br/bit/mapas/mapdoc/ufs/ba.pdf>.
- OLIVEIRA, V.P. (1997). Depósitos de magnesita de Sento Sé, Bahia. *In*: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T.; Coelho, C.E.S. (Coord.) Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol. IV-C., cap.19, p.235-242.
- OLIVEIRA, V.P. e FRAGOMENI, L.F.P. (1980). Geologia da Serra das Éguas, Brumado – Bahia. Magnesita S.A., Departamento de Mineração, 57p. Relatório interno.
- OLIVEIRA, V.P., FRAGOMENI, L.F.P. e BANDEIRA, C.A. (1977). Depósitos de magnesita de Serra das Éguas, Brumado, Bahia. *In*: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T.; Coelho, C.E.S. (Coord.) Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol.IV-C., cap.18, p.219-234.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. e FRONDEL, C. (1963). Dana’s System of Mineralogy, 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., vol. II, 1124p.
- POHL, W. e SIEGL, W. (1986). Sediment-hosted magnesite deposits. *In*: Wolf, K. H. (Ed.) Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, Part IV, v. 14. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., cap. X, p.223-310.
- QUEIROZ, E.T. (1997). Geologia da magnesita. *In*: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T.; Coelho, C.E. S. (Coord.) Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol.IV-C., cap.17, p.205-218.
- REDLICH, K.A. (1986). Die typen de Magnesitlagerstätten. *Z. Prakt. Geol.* no.17, p.300-310, 1909, apud Pohl, W.; Siegl, W. Sediment-hosted magnesite deposits. *In*: Wolf, K. H. (Ed.) Handbook of strata-bound and stratiform ore

deposits, Part IV, vol.14. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., cap.X, p.223-310.

REEDER, R.J. (1983). Crystal chemistry of the rhomboedral carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry (Reviews in Mineralogy, vol11). Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, cap.1, p.1-47.

SIEDEL, P. (1914). Beiträge zur Kenntnis einiger Mineralien aus Villa do Bom Jesus dos Meiras, Brasilien: Neues Jahrb., Beilage-Band 38, p.759-804.

USGS Mineral Commodity Summaries (2002), Magnesium compounds, p.100-101. Site da Internet, 2002, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/401302.pdf>.

ZEMANN, J. (1989). Crystal chemistry of magnesium carbonates and related compounds. In: Möller, P. (Ed.) Magnesite: Geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-Carbonates (Monograph Series on Mineral Deposits, no.28). Berlin-Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, cap.8, p.241-257.

24. Manganês

João Alves Sampaio¹
Mônica Calixto de Andrade²
Achilles Junqueira Bourdot Dutra³
Marcio Torres Moreira Penna⁴

1. INTRODUÇÃO

O manganês encontra-se na natureza combinado com outros elementos, formando minerais, na sua maioria óxidos. Embora esteja amplamente disperso nas rochas, não há conhecimento de sua ocorrência na forma metálica. São conhecidos mais de cem minerais de manganês; entretanto, pouco mais de uma dezena, constituem minerais de minério. De um modo geral, eles ocorrem na natureza nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (Harold e Taylor, 1994).

O dióxido de manganês foi considerado um composto de ferro até 1774 quando C. W. Schule o reconheceu pela primeira vez como elemento químico. No mesmo ano, o engenheiro de minas sueco, J. G. Gahn, tornou-se o primeiro pesquisador a isolar o elemento químico, Mn. No início da segunda metade do século XIX, o metal ganhou importância econômica para a indústria metalúrgica, entretanto, apenas no final do mesmo século surgiram as chamadas ligas de alto manganês.

Vale notar que a quase totalidade dos depósitos mais importantes de manganês podem ser classificados em dois tipos: depósitos de sedimentação marinha e depósitos secundários de enriquecimento residual.

Os habitantes do Egito antigo já usavam compostos desse elemento químico na produção de vidro. Atualmente, muitas aplicações são reservadas ao manganês nos setores metálico e não-metálico. Dentre uma variedade de usos, o manganês é um componente chave nas ligas com outros metais, especialmente,

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

³ Eng^o Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ

⁴ Eng^o de Minas/UFMG, Engenheiro do CDM/CVRD

com o ferro na produção de aço. Ainda nesse mesmo setor, o manganês é usado em combinação com outros metais na produção de ligas de: cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo. Sabe-se que a indústria de aço consome cerca de 92% (25 milhões de toneladas por ano) da produção total do minério de manganês em todo o mundo. O percentual remanescente, 8% (2 milhões de toneladas por ano) é consumido por uma gama de indústrias. No Brasil, o uso é também liderado pela metalurgia, seguindo-se a fabricação de pilha (10%) e a indústria química (5%) (Costa, 2004).

O manganês chega ao mercado em duas formas: no estado natural e tratado. Este último é beneficiado com o objetivo de ser empregado em diversos produtos, tais como: baterias, agricultura (fertilizantes, fungicidas, rações), agente de secagem de pintura, agentes oxidantes para corantes, aromatizantes e agente de vedação, bem como aplicações no meio ambiente (tratamento de água, controle da poluição do ar, aditivos de combustão) e na hidrometalurgia (urânio e zinco), entre outros.

O uso não metalúrgico do manganês compreende uma variedade de aplicações. Assim, o metal é usado como agente corante em vidros, produtos da cerâmica vermelha, e, no caso dos óxidos de manganês, são utilizados como oxidantes na manufatura de cloro, cromo e oxigênio; desinfetante, como em algumas aplicações do permanganato de potássio; agente de secagem de tintas; corante ou descorante (agente de branqueamento) do vidro, devido às propriedades oxidantes do metal; componentes de pilhas e baterias.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O manganês é o elemento químico do grupo dos elementos de transição. Também é encontrado em mais de uma centena de minerais, desde aqueles em cujas composições é predominante, àqueles onde o metal participa em pequenas quantidades. O metal está distribuído em diversos ambientes geológicos e disperso em uma variedade de rochas sob a forma de óxidos, dentre os quais destacam-se: dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Os dióxidos constituem as mais importantes fontes comerciais do metal, destacando-se a pirolusita (MnO_2), a psilomelana e a manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na Tabela 1 estão relacionados os principais minerais de manganês. Em seguida, algumas informações sobre os mesmos.

Tabela 1: Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas (Sampaio e Penna, 2002; Harben, 1996).

Minerais	Fórmula química	Composição Química (%)				
		Mn	MnO	MnO ₂	CO ₂	H ₂ O
Braunita	2Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72	62,0	32	-	-
Jacobsita	MnFe ₂ O ₄	24	-	-	-	-
Manganita	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO ₂ -γ	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO ₂ .nH ₂ O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO ₂ -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO ₃	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn,Ca,Fe,Zn)SiO ₃	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn ²⁺)(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺ ,Mg).3H ₂ O	-	-	-	-	-

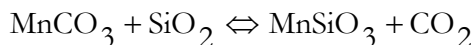
Pirolusita - usualmente formado pela oxidação de outros minerais também de manganês, é o de maior importância comercial.

Psilomelana - o segundo mais importante sob o aspecto comercial, é um óxido hidratado contendo de 45 a 60% de Mn, porém com quantidades variáveis de bário e potássio. É muito comum sua presença em depósitos secundários, apresentando-se como uma forma coloidal de MnO₂ que supostamente absorveu impurezas, incluindo água, além de sódio, potássio e bário.

Rodocrosita é um carbonato (CaCO₃) de manganês com quantidades variáveis de ferro, cálcio e carbonatos de manganês. É muito encontrado como uma substituição metasomática de calcário nos veios, em filões de prata.

Rodonita - é um silicato de manganês, em cuja estrutura cristalina ocorrem cálcio, na forma de CaSiO₃ no máximo 20% em peso; Fe²⁺ substituindo o Mn em até 14% em peso; zinco, em substituição à formação de um tipo de rodonita, também chamada de fowlerita, Ca(Zn,Mn)₄(Si₅O₁₅). A rodonita ocorre em depósitos de

manganês, como resultado de atividades metamórficas. O mineral, ausente de impurezas, pode ser formado com base em rodocrosita que ao reagir com sílica produz rodonita e dióxido de carbono, segundo a reação:



Manganita - formado pela redução de pirolusita, o mineral ocorre em veios e está, invariavelmente, associado a outros minerais de manganês.

Braunita e manganita - ocorrem, em menores quantidades, em muitos depósitos de manganês. A braunita contém até 10% de SiO_2 , que a transforma em um oxisilicato, o único com alguma importância comercial.

Litiofilita - (LiMnPO_4) é um óxido de manganês com quantidades variáveis de outros metais, como cobalto, níquel e cobre.

Nsutita - ($\text{MnO}_2 \cdot \gamma$) é um composto não estequiométrico e poroso, comumente empregado na fabricação de baterias, conferindo-lhes melhor rendimento. O nome provém da região de Nsuta, no Gana.

Todorokita, nome com origem em Todoroki, mina de manganês no Japão onde o mineral foi encontrado em nódulos de manganês.

Vários outros minerais de manganês são encontrados em quantidades relativamente pequenas em muitos depósitos. Em particular, hausmannita, que é um mineral primário de manganês contido em veios associados às rochas ígneas.

2.2. Geologia

Os depósitos sedimentares são os mais importantes em termos de minérios de manganês e são os mais encontrados em todo o mundo.

Os chamados depósitos residuais foram formados de diferentes maneiras. Assim, têm-se os depósitos de manganês resultantes de alterações de outros pré-existentes ou da concentração de minerais de manganês, quando outros minerais foram removidos por algum tipo de intemperismo e/ou processos químicos. Exemplos desses depósitos são: Nsuta em Gana; Moanda no Gabão e nódulos em argilas residuais nos Estados Unidos. No caso de Gana, isso é verdadeiro apenas para a parte superficial do depósito. Em profundidade, encontra-se o minério carbonatado, provavelmente, de origem marinha.

Os depósitos sedimentares, usualmente estratiformes ou lenticulares, são encontrados em todo mundo e foram formados em vários ambientes geológicos. Entretanto, em um número limitado deles, existem minérios com teores elevados de manganês em quantidades suficientes para serem aproveitados, economicamente, em escala industrial. Nesses depósitos, encontrados na Rússia, África do Sul e Austrália, os minerais de manganês, em geral na forma de óxidos, foram formados por meio de processos de dissolução das rochas pré-existentes. Os chamados depósitos residuais foram formados por alteração de depósitos existentes ou pela concentração de minerais de manganês, quando outros minerais foram removidos da rocha por meio de algum processo.

Alguns depósitos sedimentares e residuais sofreram metamorfismo, resultando em corpos mineralizados de elevado teor, os quais são encontrados, com mais frequência, em mármore, quartzitos, xistos e gnaisse.

Devido à complexidade no processo de formação dos depósitos de manganês, especialmente as condições químicas, uma variedade de impurezas está sempre associada aos minérios desses depósitos. Isso resultou no desenvolvimento de processos especiais de concentração que promovem a obtenção de concentrados de minerais de manganês com elevado teor e baixo conteúdo de impurezas, atendendo as especificações do mercado.

No Brasil, as reservas de manganês, incluindo as medidas, indicadas e inferidas, concentram-se nos Estados do Mato Grosso (33%) e Pará (15%). As reservas remanescentes encontram-se distribuídas nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Bahia, Goiás, Amapá, São Paulo (Costa e Figueredo, 2001).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A maioria dos minérios de manganês lavrados é de origem sedimentar. Como esses minérios são intemperizados, especialmente, em zonas lateríticas, as frações resistentes dos minérios ocorrem com frequência em nódulos e cascalho de superfície intercalados com argila. Virtualmente todos os depósitos de minério de manganês são constituídos de pequenos leitos ou lentes e a zona mineralizada se estende por áreas relativamente grandes. Os depósitos podem ser lavrados a céu aberto, com auxílio de escavadeira mecânica, *rippers*, *draglines* ou outros equipamentos, frequentemente sem a utilização de explosivos. Caminhões fora de

estrada são os mais utilizados no transporte do minério, desde a mina até a usina de beneficiamento.

3.2. Processamento

Há uma série de fatores que devem ser considerados para viabilizar o aproveitamento econômico de um depósito de manganês. Dentre eles, sobressaem-se: a dimensão do depósito, teor de manganês, impurezas associadas à mineralização do manganês, e receptividade do minério aos processos de concentração. Devido à diversidade e complexidade inerentes à formação dos minérios de manganês, as impurezas associadas ao minério podem ser classificadas em:

- metálicas – ferro, chumbo, zinco, níquel, cobre, cobalto, arsênio e minerais de prata;
- não-metálicas – enxofre, fósforo, álcalis e minerais alcalinos terrosos;
- gangas – sílica e alumina;
- voláteis – água, dióxido de carbono e material orgânico.

Vale lembrar que antes da Segunda Guerra Mundial, em poucas instalações de beneficiamento de minérios de manganês constavam operações, além de lavagem, classificação e concentração por processos gravíticos. Muito raro, encontrava-se o processamento do minério por flotação e separação magnética. Hoje, as aplicações dos produtos de manganês exigem um teor mais elevado do metal e uma quantidade cada vez menor de impurezas. Tais exigências, resultaram na prática de beneficiamento dos minérios, com circuitos de concentração mais complexos. Além disso, os depósitos de manganês são distintos em vários aspectos, demandando processo especial de beneficiamento. Não há, para os minérios de manganês, um processo singular de concentração aplicável, pelo menos para a maioria deles, como acontece como os minérios de cobre, processados por flotação.

Em geral, o fluxograma das unidades de concentração para minérios de manganês consiste em uma grelha para remoção de material orgânico (pedaços de madeira) e outros materiais de mesma dimensão. Logo depois, o minério segue para uma estação de britagem, em britador de mandíbulas ou de rolos para uma redução granulométrica até 80 mm. O minério britado segue para o estágio de atrição em troméis cegos ou em lavadores de cascalho (*log washer*), para desagregar

a fração argilosa do minério. A fração constituída de nódulos de manganês, resistente ao processo de lavagem, é removida por separação granulométrica realizada em peneiras rotativas ou vibratórias. A fração grossa, acima de 6 mm, constitui o concentrado granulado (*lump*), preferido para fins metalúrgicos. Em geral, com faixa granulométrica entre 18 e 6 mm, contém silicatos ou bauxita.

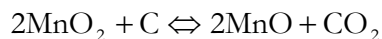
O material abaixo de 6 mm é, geralmente, descartado ou, alternativamente, classificadores de arraste, ou tipo Akins, são usados para aproveitar a fração entre 6 e 1 mm como concentrado. A fração abaixo de 1 mm é confinada em bacias de rejeito. Em alguns casos, a separação gravítica e a flotação são utilizadas para recuperar o manganês presente nessa fração abaixo de 1,0 mm. Dentre os equipamentos gravíticos usados para concentrar o minério destacam-se: jigues, mesas vibratórias, espirais de *Humphreys*, *Dyna-Whirpool*, entre outros.

Obtenção do dióxido de manganês eletrolítico (EMD)

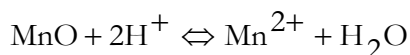
O dióxido de manganês eletrolítico é um componente essencial na fabricação de pilhas secas ou de Leclanché. Em decorrência do avanço no desenvolvimento de equipamentos eletrônicos, em que o peso e o volume das pilhas secas são fixados e as suas capacidades expandidas, ocorre uma substituição do dióxido de manganês, na forma natural, pelo correspondente sintético, em particular, o dióxido de manganês eletrolítico (EMD). Dependendo do tipo e uso, essa substituição pode ser parcial ou total.

A preparação do EMD, com base em pirolusita, compreende quatro estágios: ustulação redutora, lixiviação, eletrólise e pós-eletrólise, como descritos a seguir.

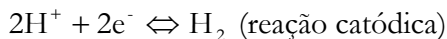
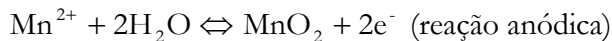
Inicialmente procede-se uma redução parcial do dióxido natural de manganês, segundo a reação:



Na etapa de lixiviação, o minério em pó é misturado com ácido sulfúrico para dissolução do manganês.



Na etapa de eletrólise ocorrem as reações:



Na última etapa, pós-eletrólise, adiciona-se calcário em pó para neutralizar o excesso de ácido e purificar a solução de manganês. Cabe lembrar que a natureza do eletrólito influi nas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas do produto resultante. Finalmente, o precipitado é pulverizado, seco e repulverizado, como ilustrado no fluxograma da Figura 1.

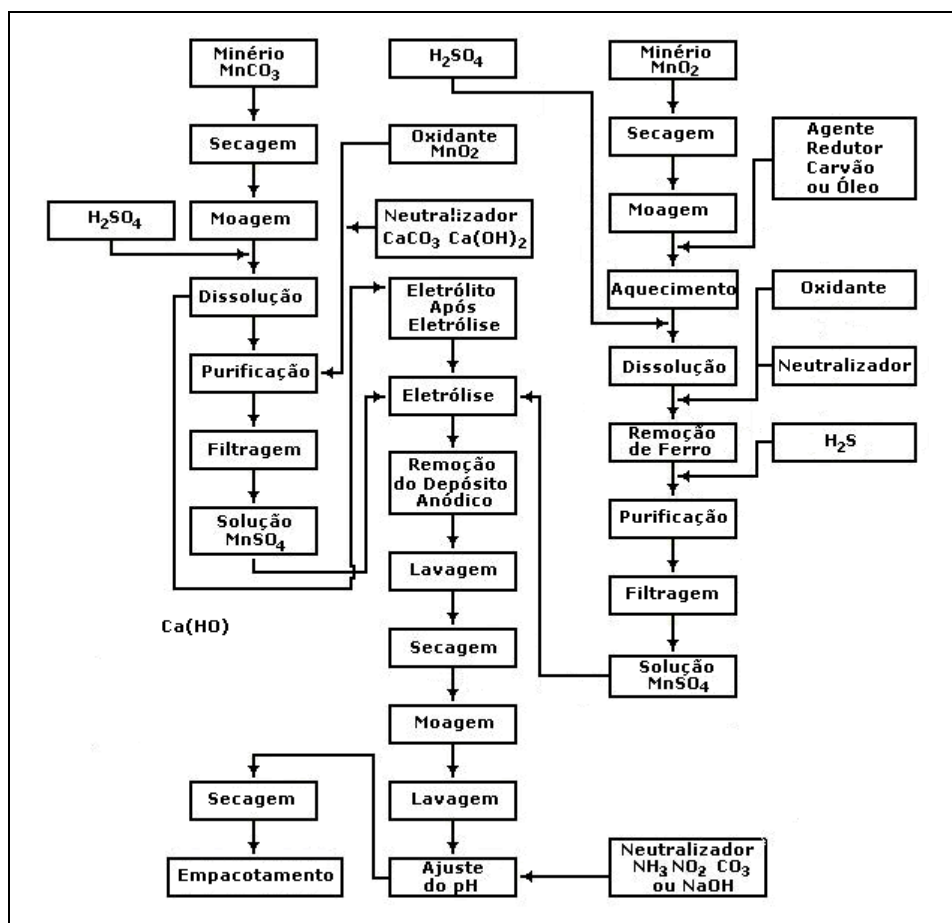


Figura 1: Fluxograma do processo de obtenção do EMD.

Processamento de minérios de manganês no Brasil

O beneficiamento de minério de manganês no Brasil resume-se, praticamente, à mina do Azul, em Carajás, de propriedade da Companhia Vale do Rio Doce – CVRD. A composição mineralógica quantitativa está ilustrada na Tabela 2. O processo segue a regra geral de beneficiamento de minério de manganês, isto é, britagem e classificação, conforme consta no fluxograma da Figura 2.

Tabela 2: Composição mineralógica qualitativa e composição química do minério do manganês da mina do Azul em Carajás, PA (Paixão *et al.*, 1995).

Composição Mineralógica Quantitativa			
Minerais	F. Química	Minerais	F. Química
Litioforita	$(Li,Al)Mn_2(OH)_2$	Caulinita	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_8$
Todorokita	$(Mn,Ca)Mn_5O_{11}.4H_2O$	Hematita	Fe_2O_3
Criptomelana	KMn_8O_{16}	Quartzo	SiO_2
Nautita	$MnO_2-\gamma; Mn(O.OH)_2$	Anatásio	TiO_2
Gibbsita	$Al(OH)_3$		

Composição Química do Minério			
Compostos	(%)	Compostos	(%)
Mn (T)	52,0-53,0	ZnO	0,08-0,10
MnO ₂	78,8-80,0	NiO	0,08-0,10
F ₂ O ₃	2,5-4,2	Na ₂ O	0,05-0,6
SiO ₂	1,4-2,0	V ₂ O ₅	0,05-0,06
Al ₂ O ₃	4,3-5,0	BaO	0,04-0,06
K ₂ O	0,8-1,2	CuO	0,04-0,06
P ₂ O ₅	0,20-0,22	CoO	0,03-0,04
CaO	0,20-0,30	PbO	0,02-0,03
MgO	0,15-0,20	As	0,003-0,004

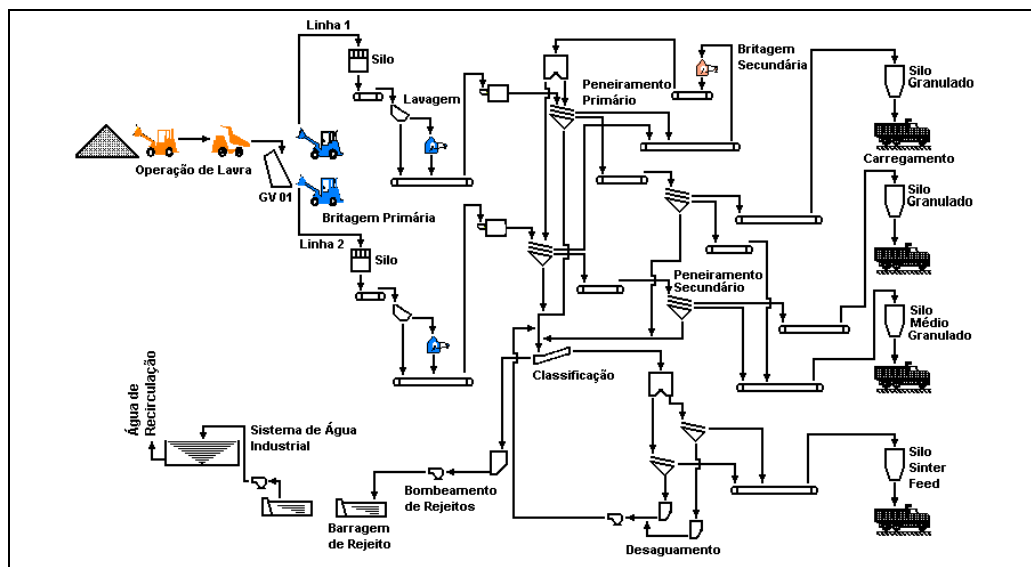


Figura 2: Fluxograma de beneficiamento de minério de manganês mina do Azul em Carajás, PA, da Companhia Vale do Rio Doce – CVRD (Sampaio e Penna, 2001).

4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

Os produtos de manganês são classificados de acordo com a utilização comercial dos mesmos. Assim, são conhecidos três tipos principais de produtos: grau metalúrgico, grau bateria e grau químico, cujo uso depende, em geral, do teor de manganês no produto.

Produto tipo metalúrgico

Esse produto contém entre 38 e 55% de Mn. Aqueles com 48% de Mn são considerados como padrão pela indústria, e em relação a eles são baseados os preços dos demais. Outros aspectos importantes relativos à qualidade dos produtos, incluem: a razão Mn/Fe, preferencialmente em torno de 7,5/1, conduzindo a um metal padrão ferro-manganês, com teor de 78% de Mn. Outro aspecto é o teor de impurezas tais como: alumina, sílica e óxido de cálcio. A Tabela 3 ilustra as especificações para o tipo metalúrgico.

Tabela 3: Especificações para um típico minério de manganês grau metalúrgico.

elemento/composto	teor (%)	elemento/composto	teor (%)
Mn	48 (mín.)	As	0,18 (máx.)
Fe	6 (máx.)	P	0,19 (máx.)
Al ₂ O ₃	7 (máx.)	Cu = Pb + Zn	0,30 (máx.)
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	11 (máx.)		

Grau bateria

As especificações de concentrados de manganês para uso químico e na confecção de baterias são similares àquelas aplicadas ao tipo metalúrgico. Todavia, reportam-se, com maior frequência, aos teores de MnO₂, correspondente a 63% de Mn. Um concentrado típico contém entre 70 e 85% de MnO₂, isto é, entre 44 e 55% de Mn, conforme especificados na Tabela 4.

O manganês, combinado com a grafita, é utilizado na confecção de catodos usados nas baterias alcalinas. O motivo pelo qual os concentrados de manganês são usados para esse fim, até hoje não é um assunto completamente entendido. Para confirmar se um determinado minério ou concentrado de manganês pode ser usado *in natura*, isto é, sem tratamento químico, como insumo básico na fabricação de baterias, é necessário a realização de longos testes de validade desses dispositivos. Desta forma, torna-se possível avaliar o desempenho das baterias, bem como a aplicabilidade do produto para esse fim. No final das análises não há explicação convincente por que apenas alguns tipos de minérios de manganês podem ser usados na fabricação de baterias e outros não.

Minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de MnO₂ entre 70 e 80%, são usados na forma natural para fabricação de baterias. O zinco é usado como anodo de metal nas baterias alcalinas e o minério de manganês como catodo. Nessa aplicação o produto de manganês não deve conter impurezas como cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de no máximo 4% de óxido de ferro. Diferentes padrões de minérios são considerados como ótimo, e suas composições variam conforme ilustrado na Tabela 4.

O EMD, embora mais caro que o minério natural devido ao seu processamento adicional, é um dióxido com elevada pureza e, portanto, contém

maior quantidade de oxigênio por unidade de volume. Tal característica provoca um aumento na reatividade do produto, motivo pelo qual há uma expansão na capacidade energética da pilha alcalina. Essa é a razão maior do intenso uso do EMD na fabricação de baterias. Na Tabela 4 estão ilustradas as especificações para um caso típico do EMD.

Tabela 4: Especificações para os produtos de manganês usados na fabricação de baterias e para um caso típico de dióxido eletrolítico de manganês.

Produtos de manganês usados na fabricação de baterias.			
elemento/composto	teor (%)	elemento/composto	teor (%)
MnO ₂	75-85	Fe	0,2-0,3
Mn	48-58	SiO ₂	0,5-5,0
H ₂ O	3-5	Impurezas metálicas	0,1-0,2
Dióxido de manganês eletrolítico – EMD			
MnO ₂	85 (mín.)	SiO ₂	0,5 (máx.)
Mn	58	Metais Pesados	0,3 (máx.)
H ₂ O	2 (máx.)	Pb	0,2 (máx.)
Fé	0,3 (máx.)	PH	6-7
Granulometria: 65% < 74 µm e 90% < 150 µm			

Numa pilha alcalina de manganês, a solução eletrolítica de hidróxido de potássio lhe confere o nome de alcalina. O dióxido de manganês eletrolítico atua como um despolarizador ou purificador (*scavenger*) para remover produtos da solução eletrolítica que podem inibir ou parar a corrente elétrica.

Embora o segmento de mercado para uso não metalúrgico seja pequeno em comparação ao de uso metalúrgico, ele é constituído de uma grande variedade de produtos e aplicações que empregam minérios de manganês de teores elevados (48 a 52% de Mn). O segmento não metalúrgico, basicamente, pode ser dividido em três grupos gerais de mercado.

O primeiro grupo leva em consideração o preço final do produto, considerado o fator mais importante, em detrimento da qualidade, geralmente de importância secundária. Os produtos passam por uma mínima transformação que pode incluir secagem e moagem, quando o minério natural de manganês exige. Trata-se da fabricação de corantes e nas oxidações químicas de Mn⁴⁺ a Mn²⁺ para uso, em geral, na alimentação de animais e na indústria de fertilizantes ou como

insumo para produzir pó e sulfato/oxi-sulfato de manganês granulado, que também é empregado nas indústrias de alimentação e fertilizantes.

No segundo grupo, encontram-se os produtos de manganês reservados à produção de permanganato de manganês, manganês eletrolítico ou metálico, produtos de baterias, incluindo óxidos naturais e sintéticos de manganês, ou mais comumente, a eletrólise do sulfato de manganês para gerar MnO_2 . Os preços dos produtos devem ser competitivos, todavia, a qualidade e a performance devem ser de primordial interesse.

Finalmente, o terceiro grupo, o de produtos químicos especiais, é caracterizado por um volume de moderado a pequeno e com valor agregado ao produto.

Os produtores de concentrados de minerais de manganês para uso em baterias não têm suprido a demanda do mercado e o EMD provê a compensação na demanda. Sabe-se que a capacidade energética da célula é proporcional ao teor de MnO_2 , sempre mais elevado nos EMDs do que nos minérios de manganês. Essa é a razão pela qual o óxido sintético de manganês, com teores de MnO_2 na faixa de 90 a 95%, possibilita maior capacidade energética à célula de manganês.

Uma análise típica de uma bateria fabricada com EMD revelou: MnO (92%), Mn (60%), H_2O (1,52); com vários contaminantes, tais como ferro, cobalto e cromo.

Com essa composição, são produzidas pilhas primárias não recarregáveis, dos tipos: zinco/dióxido de manganês (alcalina); zinco/dióxido de manganês (Leclanché), lítio/dióxido de manganês, entre outras.

Grau químico

Os concentrados de manganês do tipo químico possuem o menor teor (35%) de Mn . Mesmo assim, há uma variedade de produtos químicos obtidos com base em minérios com esse teor. Esses produtos estão distribuídos em mercados pequenos, tais como: aditivos para combustível, inibidores de fumaça, tratamento de solda e metal, entre outros.

Os mais importantes produtos obtidos com base no minério grau químico incluem permanganato de potássio e sulfato de manganês. O permanganato de potássio, $KMnO_4$, devido às suas propriedades oxidantes, é utilizado nos processos químicos de purificação. Assim, o produto é utilizado no controle da

poluição e tratamento de água, com a finalidade de eliminar gosto, odor, ferro, entre outros. No controle de odores, destaca-se o emprego do produto nas estações de tratamento de esgotos. Na mineração e na metalurgia, o MnO_2 (pirolusita) é utilizado como auxiliar na separação de molibdênio/cobre e para remover impurezas no processo hidrometalúrgico, para obtenção de zinco e cádmio pela oxidação do íon ferroso.

Os produtos alternativos associados a essas aplicações são os ácidos crômico, sulfúrico e a tecnologia de plasma. No entanto, o permanganato é mais eficiente que o plasma. Além disso, oferece a vantagem de proporcionar um manuseio mais simplificado que os ácidos crômico e sulfúrico.

Na indústria de vidro, o dióxido de manganês tem a função de modificar a cor do vidro. Ele atua como descorante conferindo a cor rósea ao vidro complementar à cor verde atribuída ao ferro bivalente. Quando se adiciona o dióxido de manganês em maior quantidade, a cor do vidro varia de roxo a negro. Neste caso, diz-se que o dióxido de manganês tem a função de corante. Entretanto, a cor específica do vidro depende do estado de oxidação e da quantidade do dióxido de manganês adicionado à mistura. Para cada caso específico de coloração desejada há uma quantidade otimizada de dióxido de manganês.

Constam na Tabela 5 as especificações químicas de produtos de manganês de vários fornecedores para as diversas aplicações.

5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Não há notícias de produtos alternativos, especialmente, para as aplicações principais. Quanto à reciclagem do metal, esta pode ocorrer na recuperação do mesmo por meio do reprocessamento de sucatas ferrosas e não-ferrosas, bem como de escórias de aciaria.

Tabela 5: Composição química (%) dos concentrados comerciais de manganês em diversos países produtores (Harben, 1995).

Composto ou elemento	Brasil (Químico)	Gabão (Baterias)	Marrocos (Químico)	África do Sul (Metalúrgico)	Gana (Carbonato)	Austrália (Lump Metal.)	Austrália (Silícios)	Austrália (Químico)
Mn	51	54,85	55,42	48	30,8	49	43	52
MnO ₂	76,5	83,64	85,85	12,13	N	-	-	-
MnO	-	3,04	1,51	-	39,77	-	-	-
Fe	3,2	-	0,53	-	1,04	3,3	7	3
FeO	-	-	-	1,34	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	2,64	0,76	-	-	-	-	-
SiO ₂	2,6	1,06	4,28	4,6	12,68	6	13	3,5
Al ₂ O ₃	5,7	4,67	0,86	-	2,15	4	7	3,5
CaO	0,23	Traços	-	2,3	4,75	-	-	-
MgO	0,32	0,05	-	0,4	3,5	-	-	-
BaO	-	0,37	2,37	-	Traços	0,7	0,7	1,5
TiO ₂	-	Traços	-	-	0,1	-	-	-
S	-	-	0,012	0,03	-	-	-	-
SO ₃	-	0,025	-	-	0,15	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,19	-	-	0,15	-	-	-
P	0,15	0,08	0,039	0,05	0,06	0,09	0,075	0,08
As ₂ O ₃	-	Ausente	-	-	-	0,025	-	-
Cu	-	0,03	0,21	-	Traços	-	-	-
Pb	-	Ausente	0,98	-	Traços	-	-	-
Zn	-	0,01	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	2,05	0,56	-	-	0,17	1,7	1,4	0,8
Na ₂ O	0,07	0,05	-	-	0,05	-	-	-
CO ₂	-	0,41	-	2,5	33,68	-	-	-
H ₂ O + Mo	-	2	-	-	-	-	-	-
H ₂ O Combinada	-	-	-	0,75	-	-	-	-
H ₂ O Cristalizada	-	-	-	-	-	-	-	3
Insolúveis	-	0,12	-	-	-	-	-	-
LOI	15,5	-	-	-	-	-	-	-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, M. R. M. (2004). Manganês. Sumário Mineral, DNPM.
- COSTA, M. R. M e FIGUEREDO, R. C. (2001) Manganês. Balanço Mineral Brasileiro, DNPM.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996) Industrial Minerals – A Global Geology, 462p., p.247-257.
- HARBEN, P. W. (1995). The industrial minerals handybook II. A guide to markets, specifications and prices. Second Edition, 252p., p.105-108.
- HAROLD A. e TAYLOR JR. (1994) Manganese minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p.655-660.
- PAIXÃO, J. M. M.; AMARAL; J. C. MEMÓRIA; L. e. FREITAS. L. R. (1995) Sulphation of Carajás manganese ore. Hydrometallurgy, (39) 215-222.
- SAMPAIO, J. A. e PENNA, M. T. M. (2001). Manganês – CVRD/Mina do Azul. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J. A.; Luz, A. B. da e Lins, F. F.(Editores). Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, p.49-60.

25. Mica

Patrícia Maria Tenório Cavalcante¹

Carlos Adolpho Magalhães Baltar²

João Alves Sampaio³

INTRODUÇÃO

Mica, do latim *micare* (brilho), é um termo genérico aplicado ao grupo dos minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Dentre outras, podem ser citadas: clivagem fácil, que permite a separação em lâminas muito finas; flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperaturas. Tais características conferem a esse mineral múltiplas aplicações industriais.

O grupo das micas possui mais de 30 minerais classificados em micas ditas verdadeiras, micas frágeis e as de intercadas deficientes. Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, lepidolita, glauconita, paragonita, flogopita, dentre outros. Como se observa, o grupo das micas é composto de inúmeros minerais, portanto, neste trabalho, propõe-se fazer uma abordagem da moscovita, por ser o mineral mais conhecido e com maior número de usos industriais.

Todas as micas são compostas por lâminas de silicatos tetraédricos. As lâminas de silicatos são compostas por seis anéis interconectados que são responsáveis por uma típica estrutura simétrica pseudo-hexagonal monoclinica ou triclinica com destacado plano de clivagem paralelo às superfícies maiores. Essas características permitem o desfolhamento do mineral em lâminas com espessuras tão finas quanto 1 μm , porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15 μm .

¹ Enga. Mecânica/USU, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

² Engo. de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ., Prof. Deptº Eng. de Minas da UFPE

³ Engo. de Minas, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

A moscovita se apresenta nas categorias “folha” (*sheet*) e “moída” (*ground*). A mica folha pode ser classificada com base na cor, assim como no tamanho máximo de lâminas, o que permite a sua subclassificação em:

- blocos - com espessura mínima de lâmina de 180 μm ;
- finos - com espessura entre 50 e 180 μm ;
- filmes - qualidade superior aos blocos com espessura entre 20 e 180 μm ;
- *splittings* - lâmina com máximo de espessura de 30 μm e área útil de 483 mm^2 .

A mica moída domina, em termos de volume, as aplicações comerciais, incluindo-se nesta categoria a mica micronizada (tamanho médio de partícula < 53 μm), moída a seco (tamanho entre 1,2 mm e 150 μm) ou a úmido (tamanho de partícula entre 45 e 90 μm) (Andry, 1992).

A comercialização mais significativa da mica ocorre segundo a conhecida forma, folhas de mica, cujo preço é função das dimensões de suas folhas. Assim, aquelas folhas mais puras e sem defeitos, que não prejudicam o corte e a perfuração das mesmas, são as que possuem melhores ofertas de mercado. Entretanto, há demanda crescente por mica com granulometria fina para fins nobres, como pigmentos para indústrias de colorifícios, plásticos e cosméticos. Esses produtos de mica são obtidos por flotação e ainda moídos ou micronizados. Essas micas podem ser obtidas a partir de pegmatitos com zoneamento bem desenvolvido.

A natureza, quantidade e qualidade de muitos minerais e minérios podem ser avaliadas com base em evidências geológicas. Entretanto, essas facilidades não podem ser aplicadas aos depósitos de micas, em virtude das suas formas de ocorrência, essencialmente, nos pegmatitos. Igualmente, o beneficiamento das micas difere dos demais minérios, em especial, o da mica em folha, muito embora a mica fina possa ser tratada por flotação.

A produção de mica no Brasil é estimada em 4 mil t/ano, já há alguns anos, pela dificuldade de acesso a informações mais confiáveis. A mica, proveniente, principalmente, de atividades de pequenas mineradoras no Nordeste, é resultante da exploração de pegmatitos para produção de feldspato, caulim e outros (Batista, 2004). A produção mundial aproxima-se de 300 mil t/ano com destaque para Rússia (34%).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Os silicatos ocorrem na crosta terrestre com elevada abundância, acredita-se que cerca de 90% da crosta terrestre seja constituída de alguma forma por minerais da classe dos silicatos. A unidade básica na constituição desses minerais é o composto SiO_4 formando uma estrutura tetraédrica e um grupamento aniônico com quatro cargas negativas. As diferentes maneiras, por meio das quais esses tetraedros se combinam, resultam nas subclasses de silicatos, conforme descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Subclasses dos silicatos, segundo o arranjo da suas estruturas tetraédricas e não de acordo com a sua estrutura química.

Subclasses	Descrição	Subclasses	Descrição
Nesosilicatos	Tetraedros simples	Ciclossilicatos	Estrutura em anel
Sorossilicatos	Tetraedros duplos	Filossilicatos	Estrutura em folhas
Inossilicatos	Cadeias simples e duplas	Tectossilicatos	Estrutura em esqueletos

As micas são aluminossilicatos, pertencentes à subclasse dos filossilicatos, que se caracterizam por uma estrutura lamelar. As diversas espécies de mica, no entanto, possuem propriedades físicas e composições químicas diferentes entre si.

A unidade estrutural básica das micas apresenta-se como um sanduíche (lamela) onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica ocorre substituição de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (Ernst, 1971). No caso da moscovita, o potássio exerce a função de cátion de compensação ficando entre as lamelas em posição equidistante a doze átomos de oxigênio, sendo seis de cada lamela adjacente (Velho *et al.*, 1998).

Dentro das camadas que compõem o sanduíche as ligações covalentes de silício-oxigênio e alumínio-oxigênio são bastante energéticas e, portanto, apresentam dificuldade de ruptura. Por sua vez, os sucessivos sanduíches são unidos por ligações frágeis estabelecidas pelos cátions de compensação. Como

conseqüência, as unidades estruturais são facilmente separadas resultando na clivagem perfeita.

A estrutura das micas é semelhante as das esmectitas que, comparativamente, no entanto, apresentam menor quantidade de cátions de compensação e maior quantidade de água entre as lamelas, o que resulta na propriedade de inchamento, característica dessas argilas. A mais importante das micas, a moscovita, é um filossilicato de alumínio e potássio ($\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F}_2)$), que cristaliza no sistema monoclinico e caracteriza-se pela clivagem basal perfeita e hábito laminar (Figura 1). As lâminas são flexíveis e elásticas (Dana-Hurlbut, 1957) com brilho vítreo, variando de incolor a verde pálido. Na Tabela 2 constam suas principais propriedades físicas, segundo Tanner (1994).

Tabela 2: Propriedades físicas da moscovita.

Propriedades		Propriedades	
Módulo de Elasticidade (Pa.10 ⁹)	172	Densidade Relativa	2,77-2,88
Resistência à Compressão (Pa.10 ⁶)	221	Dureza Mohs	2,8-3,2
Resistência à Tração (Pa.10 ⁶)	225-297	Resistividade (ohms/cm ³)	2x10 ¹³ -1x10 ¹⁷
Temperatura de Decomposição* (°C)	850-940	Constante Dielétrica	6,5-9,0

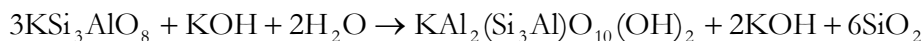
* Dados experimentais da primeira autora deste Capítulo.



Figura 1: Moscovita proveniente da província pegmatítica da Borborema (RN).

2.2. Geologia

A moscovita é um dos tipos de mica mais comum, podendo ocorrer em uma grande variedade de ambientes geológicos, em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Em geral, a moscovita é obtida industrialmente de pegmatitos graníticos onde é gerada por metassomatismo dos feldspatos, com a remoção de KOH (Velho *et al.*, 1998):



Nos veios pegmatíticos, a moscovita pode ser encontrada tanto na parte central quanto nos contatos com a rocha encaixante.

Os pegmatitos são rochas ígneas, plutônicas, geralmente associadas com granitos, e que se apresentam predominantemente em forma de diques (veios e lentes) preenchendo fraturas de rochas pré-existentes (Castro e Jatobá, 2004). Ocorrem, geralmente, de forma irregular e ramificada. Na composição mineralógica dos pegmatitos predominam os feldspatos, quartzo e micas (moscovita e biotita). Outros minerais freqüentemente encontrados são: turmalina, berilo, espodumênio, tantalita, columbita, cassiterita e minerais de terras raras, entre outros.

Os pegmatitos formam grandes massas rochosas; um veio pode ter vários quilômetros de comprimento e vários metros de espessura. Os minerais constituintes do pegmatito também podem conter cristais de grandes dimensões. A título de exemplo, de acordo com Milovsky e Kononov (1985), na Sibéria foi encontrado um cristal de moscovita pesando uma tonelada.

No Brasil, as micas são encontradas em diversas regiões pegmatíticas, a exemplo das ocorrências pré-cambrianas da província pegmatítica da Borborema, localizada na borda ocidental do Planalto da Borborema e na região do Seridó, nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. Nessa região há centenas de corpos pegmatíticos encaixados em micaxistos, quartzitos e gnaisses. Outras ocorrências importantes de pegmatitos no Brasil são as da região de Governador Valadares (Minas Gerais) e de Perus (São Paulo). A moscovita também ocorre em alaskitos, em rochas metamórficas (xistos e gnaisses) e em rochas sedimentares (Deer *et al.*, 1962).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

O método de lavra utilizado para a produção de moscovita depende, naturalmente, das condições da ocorrência e do tipo de minério. No caso da mica lixó, utiliza-se a lavra a céu aberto, com o emprego de métodos convencionais. Nesses casos, a remoção do minério é feita com uso de equipamentos convencionais como trator, retro-escavadeira e pá mecânica. O baixo valor agregado da mica, em várias situações, é um fator limitante ao uso da lavra subterrânea (Luz *et al.*, 2001). Em situações onde a moscovita ocorre em rochas mais duras, o desmonte é feito com perfuração e explosivo.

A produção da mica em placas pode ocorrer a céu aberto ou por meio de lavra subterrânea, com a abertura acompanhando o mergulho do corpo mineralizado (Tanner, 1994). Na lavra dos blocos de mica em placas, o plano de fogo deve ser realizado de forma a preservar a integridade do bloco de moscovita; para tanto, são usadas técnicas especiais de desmontes com explosivos.

Na região do Seridó (estados da Paraíba e Rio Grande do Norte) a moscovita é obtida, de pegmatitos, por meio de operações rudimentares de lavra. A lavra pode ser a céu aberto ou subterrânea, com o uso de explosivos. Em afloramentos e, sob condições favoráveis, é comum realizar-se uma lavra manual com o uso de ferramentas elementares (Figura 2).

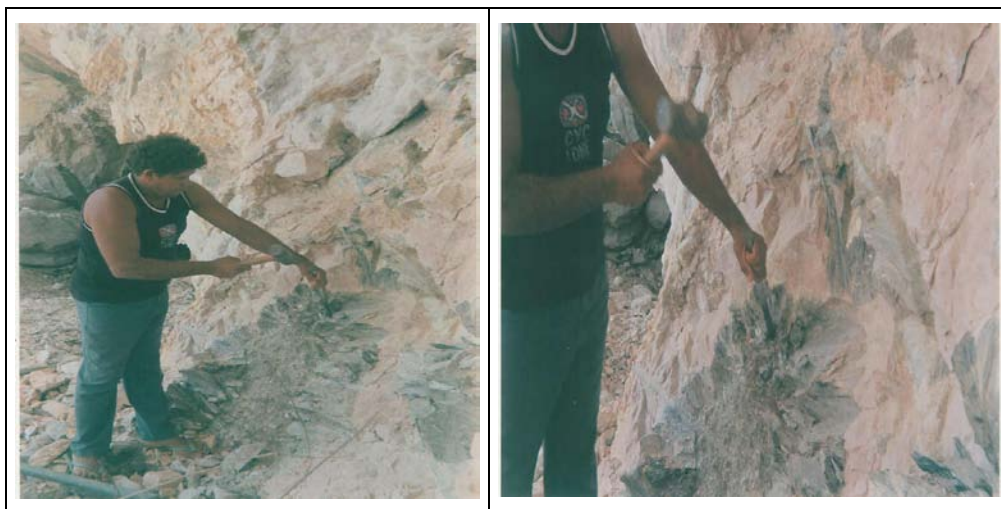


Figura 2: Lavra manual de moscovita com o uso do “pixote”, na mina de Ubacira, em Currais Novos, RN.

3.2. Processamento

Há duas situações distintas: o beneficiamento da mica em placa ou *sheet* e o beneficiamento da mica em escamas ou em fragmentos, *flake*, conhecida no Brasil como mica lixo.

O processo de beneficiamento da mica em placa consiste em operações manuais e, portanto, com demanda significativa de mão-de-obra. De início, é feita a remoção das impurezas por meio de agitação. Em seguida, as placas são desfolhadas na espessura apropriada e, depois, cortadas em dimensões padronizadas e retocadas nas bordas com uso de faca. Finalmente, as placas são classificadas de acordo com a cor, limpidez e regularidade (Bezerra e Carvalho, 1997; Velho *et al.*, 1998).

Por sua vez, a moscovita lixo, que geralmente ocorre associada a outros silicatos como quartzo, feldspato e caulim, exige técnicas de concentração mais sofisticadas. O processo convencional consiste, segundo Tanner (1987), basicamente, em:

- moagem em moinho de barras;
- classificação granulométrica, podendo utilizar classificadores de arraste (*rake*), classificador hidráulico ou hidrociclones;
- espirais de Humphreys e/ou flotação.

Desse modo é feito o beneficiamento da mica na usina de Oglebay Norton, localizada em Kings Mountain (Carolina do Norte, EUA). O minério proveniente de um pegmatito alterado é inicialmente britado em britador de mandíbulas a uma granulometria abaixo de 6 mm. O produto da moagem é misturado com água e deslamado em classificador espiral. A concentração é realizada em espirais de Humphreys (Figura 3A) e flotação (Figura 3B) realizada com amina, em meio ácido (pH 2,5 a 3,0), de onde é obtido um concentrado grosso. O rejeito da flotação passa por um classificador espiral e, na etapa seguinte, sofre um processo de atrição e deslamagem e é, finalmente, submetido à flotação para se obter um concentrado fino (Luz *et al.*, 2001). Em Spruce Pine (Carolina do Norte) a Feldspar Corporation obtém um concentrado de mica no estágio inicial da flotação de feldspato. O minério com granulometria abaixo de 25 mm é moído e flotado com acetato de amina em pH 2,5 a 2,7. O flotado constitui-se no concentrado de mica (Luz *et al.*, 2001).

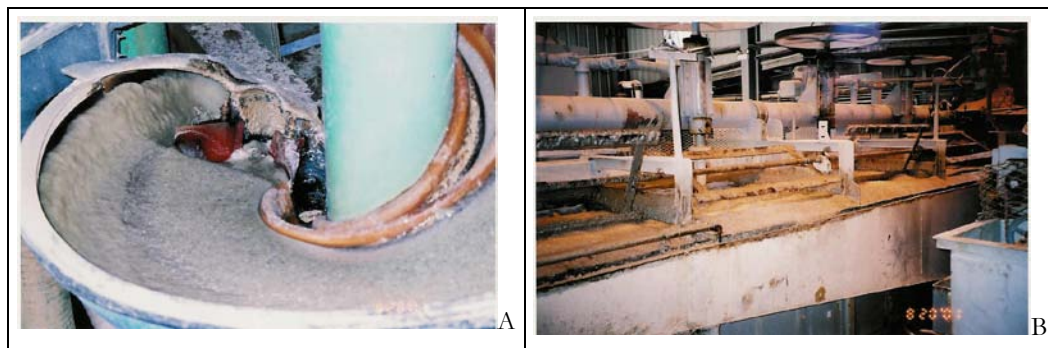


Figura 3: Em A, concentração de moscovita por meio de espirais de Humpheys na usina da Oglebay Norton, Carolina do Norte. Em B, concentração de moscovita por meio de flotação na mesma usina.

Browning (1970) descreveu dois processos de flotação para concentração de mica proveniente de pegmatitos de Alabama, Geórgia e Carolina do Norte: um circuito ácido para mica grossa e um circuito alcalino para mica fina. No primeiro, a mica flota com amina em pH 4,0 após condicionamento com 40 a 45% de sólidos em ácido sulfúrico. No processo alcalino, é realizada uma deslamagem inicial para remoção de argilas. O minério é condicionado com carbonato de sódio e sulfonato de lignina, em polpa com 40 a 45% de sólidos, e flotado com uma combinação de ácido graxo e amina, em pH 8,0 a 10,5. Pugh *et al.* (1996) sugeriram um circuito alcalino para flotação de mica com um cloreto de dodecilamina.

4. USOS E FUNÇÕES

Moscovita folha

Possui várias aplicações industriais, particularmente na indústria eletro-eletrônica devido à sua elevada resistência dielétrica e resistividade, baixa perda de potência (elevado fator Q) e baixo coeficiente de temperatura. Além dessas propriedades, a moscovita resiste a temperaturas de 600 a 900°C, e pode ser facilmente moldada em diferentes formas e tamanhos (Rajgarhia, 1987, citado em Tanner, 1994).

Comercialmente, a moscovita é desfolhada em lâminas nunca maiores que 2,54 cm de espessura. Estas finas lâminas são classificadas em dez diferentes qualidades, de acordo com o tamanho e o número de impurezas presentes. A seguir são descritas algumas aplicações desse tipo de moscovita.

- Janelas de microondas - essas janelas possuem excelente resistência mecânica e baixa perda de energia, e a mica pode ser colocada utilizando métodos de baixa temperatura.
- Condensador - a moscovita possui em média constante dielétrica em torno de 7,0. Tal característica permite sua utilização em todos os tipos de aplicações eletrônicas.
- Transistor - as excelentes propriedades mecânicas e elétricas da moscovita, aliadas à elevada resistência à perda de carga superficial, à baixa absorção de umidade e à habilidade de dissipar calor, torna a moscovita ideal para este tipo de aplicação.
- Isolante intercamada - a moscovita, com espessura de 100 μm , é usada como isolantes para espiras usadas em transformadores classe H. O uso do mineral neste caso faz com que se diminua o tamanho e o peso dos transformadores.
- Resistência - as propriedades de elevada resistência mecânica ao aquecimento, bem como a baixa densidade aparente são apropriadas para a confecção de resistências.
- Tubo de vácuo - atualmente constitui-se na aplicação mais usual da moscovita do tipo folha por esta possuir alta resistência mecânica, propriedades elétricas e por poder ser precisamente moldada.
- Tubos e buchas - isolantes para componentes elétricos requerem tubos inorgânicos que podem ser feitos por moscovita.
- Mísseis teleguiados - o uso da moscovita nesse tipo de aplicação é secreto. Entretanto, as propriedades físicas da moscovita e tolerância ao aquecimento a transformam em uma matéria-prima aplicável à engenharia de mísseis.
- Outros usos - a mica folha de alta qualidade é usada em néon lasers de hélio, filtros ópticos especiais, pirômetros e reguladores térmicos etc.

Nas lamas de perfuração de poços petrolíferos, a mica atua como um agente que favorece a circulação das lamas e minimiza as perdas desses fluidos de perfuração, em geral devido à infiltração na camada rochosa. A estrutura lamelar das micas proporciona a selagem das fraturas. Além disso, quando em suspensão, nesse tipo de aplicação, esse produto de mica assegura a suspensão de outros sólidos constituintes das lamas de perfuração.

Moscovita moída a úmido

A moscovita moída a úmido é utilizada nos seguintes produtos devido a suas propriedades de brilho, deslizamento e alta razão de aspecto (Preston, 1971 e Rajgarhia, 1987; citados por Tanner, 1994):

- Papel parede - as partículas brilhantes de moscovita fornecem um brilho sedoso quando aplicadas ao papel.
- Pigmento perolizado - a moscovita é usada como substrato no recobrimento de vários metais para obter o efeito perolizado. Em certos tipos de plásticos o recobrimento com moscovita é utilizado como agente corante.
- Pintura externa - a moscovita atua como reforço do pigmento, para reduzir trincas e a penetração nas superfícies porosas e fornece excelente adesão.
- Tintas aluminizadas - a moscovita substitui o alumínio em até 25% e é utilizada como uma medida econômica a este tipo de tinta. Além disso, a moscovita é inerte e protege o alumínio reativo de atmosferas corrosivas, promovendo a manutenção do brilho da tinta.
- Plásticos - é usada como carga para melhorar a qualidade de resistência térmica e elétrica e sua qualidade isolante. Embora, também seja usada a moscovita moída a seco para este tipo de aplicação, a moscovita moída a úmido possui maior penetração neste tipo de mercado devido à sua propriedade de extrusão e também porque pode substituir a fibra de vidro, que é muito cara, em alguns casos.
- Moscovita micronizada - é aquela composta de partículas muito finas abaixo de 40 μm . Em geral, é moída em moinho a jato, método mais eficaz porque consegue contornar os efeitos da plasticidade da mesma e ao mesmo tempo é um meio moedor isento de contaminação. Esse produto é usado para substituir a moscovita moída a úmido em certos

tipos de tintas. A moscovita micronizada, de preferência calcinada, é também usada em aplicações cosméticas como esmaltes de unha, batons, sombras e cremes, em decorrência da sua elevada estabilidade da luz ultravioleta, excelente lubrificidade, adesão à pele e compressibilidade. É coberta por alguns metais como o dióxido de titânio, para produzir esse efeito perolizante (Tanner, 1994).

5. ESPECIFICAÇÕES

Para cada tipo de aplicação da moscovita, existe uma distribuição específica para os tamanhos de partículas dos produtos de mica. A Tabela 3 ilustra as faixas granulométricas das micas e os correspondentes métodos de moagem, além da composição química genérica para dois minerais de mica. No caso particular da micronização, a granulometria do produto final encontra-se abaixo de 44 μm (Harben, 1989).

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os principais minerais alternativos à mica variam de acordo com a aplicação, conforme descrito no Quadro 1.

Quadro 1: Principais minerais alternativos à moscovita em algumas aplicações.

Aplicações	Substitutos.
Mica folha	Alumina cerâmica, quartzo fundido e polímeros orgânicos.
Sistemas elétricos	Mica sintética, polímero e elastômero.
Como carga	Barita, carbonato de cálcio, diatomita, feldspato, caulim, nefelina sienito, perlita, talco, wollastomita e sílica.
Lubrificante	Grafita, talco, lubrificante de lítio, dissulfeto de molibdênio e talco.
Agregados leves	Diatomita e vermiculita.

Tabela 3: Distribuições granulométricas da mica moída a seco e a úmido, para diversas aplicações, e composição química genérica para dois minerais de mica.

Tamanho de partículas (µm)	Percentagens (%) da fração de partículas maiores (M) ou menores (m) que				
	Moagem a seco		Moagem a úmido		Micronização
	C1	C2	C3	C4	C5
	M	M	M	m	m
3.360		0-10			
2.800		25-55			
850	Traços				
500	10-30				
250	10-50		1,0		
150	10-70	25-65	30,0	100	
106	10-30	10-20	50,0		
105				99,9	
74				85	
53			80,0	80	
44 (325#)			15,0	75	100
44 (-325#)			5,0		99,9

C1=poço petrolífero (fino); C2= poço petrolífero (grosso); C3= plásticos; C4= borracha; C5=tintas. Fonte: extraída e adaptada de Harben (1995)

Composição química (%) genérica para dois minerais de mica

Constituintes	Moscovita	Flogopita	Constituintes	Moscovita	Flogopita
SiO ₂	44-47	37-43	MgO	03,-1,5	23-29
Al ₂ O ₃	30-38	12-17	CaO	0,1	0,1-0,5
Fe ₂ O ₃	0,2-5	0,2-2	Li ₂ O	0,1-0,8	0-0,1
K ₂ O	8,5-11,5	8,5-11,5	F	0-0,15	0,5-5,0
Na ₂ O	0,1-0,8	0,3-0,8	P	traços	traços
TiO ₂	0-0,9	0-1,5	S	traços	traços
BaO	-	0-0,7	PF	4-5	1-3

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRY S. (1992). Mica, grounds for optimism. *Industrial Minerals*, November, p. 26-36.
- BATISTA, C. M. (2004). *Sumário Mineral*, DNPM.
- BEZERRA, M.S. e CARVALHO, V.G.D. (1997). *Minerais e Rochas Industriais da Região do Seridó, PB/RN*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 31p.
- BROWNING, J. S. (1970). Mica process development. *Transaction of Society of Mining Engineers*, v.247, p. 269-273.
- CASTRO, C. e JATOBÁ, L. (2004). *Litosfera: Minerais, Rochas, Relevo*”, Editora Universitária da UFPE, 109p.
- DANA; H. (1959). *Manual de Mineralogia - Volume 2*, Editora da Universidade de São Paulo, 642p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1962). *Rock-Forming Minerals*, V.3, Longmans, 270p.
- ERNST, W.G. (1971). *Minerais e Rochas*, Editora Edgard Blücher, 163p.
- HARBEN, P. W. (1995). Mica. *The Industrial Minerals Handbook*, 2ª edição.
- LUZ, A.B.; BALTAR, C.A.M. e MACHADO, A.O.D-V. (2001). *Relatório Técnico de Viagem aos Estados Unidos no Âmbito do Projeto CTPetro*, RV 10/01, CETEM, 25p.
- MILOVSKY, A.V. e KONONOV, O.V. (1985). *Mineralogy*, Mir Publishers, Moscow, 320p.
- PRESTON, J.B. (1971). Mica. *Draft of report for Pigment Handbook*, 30p.
- PUGH, R.J.; RUTLAND, M.W.; MANEV, E. e CLAESSION, P.M. (1996). Dodecylamine collector - pH effect on mica flotation and correlation with thin aqueous foam film and surface force measurements. *International Journal of Mineral Processing*, 46, p. 245-262.
- RAJGARHIA, M.L. (1987). *Ground mica*. Mica Manufacturing Company. Pvt Ltd., 30p.
- TANNER Jr., J.T. (1994). Mica. *In: Industrial Minerals and Rocks*, 6ª edição, Ed. Donald D. Carr.

26. Nefelina Sienito

João Alves Sampaio¹
Sílvia Cristina Alves França²

1. INTRODUÇÃO

A nefelina é um mineral $(\text{Na,K})(\text{AlSiO}_4)$ aluminossilicato de sódio, do sistema hexagonal, pertencente ao grupo dos feldspatóides, que se forma nas rochas magmáticas subsaturadas em sílica. O magma, com sílica insuficiente para combinar com o sódio e formar feldspato, favorece a formação da nefelina, cujo nome deriva do grego, *nephelē*, que significa nuvem, dado que, quando imerso em ácido, o mineral torna-se turvo.

Nefelina sienito é uma rocha ígnea rica em feldspatos sódicos, praticamente livre de quartzo, com a presença de minerais ferromagnesianos, tais como piroxênio sódico, o anfibólio alcalino e a biotita. A rocha ocorre em geral na forma irregular em corpos intrusivos de tamanhos variados e a textura é do tipo granítica ou gnáissica, cuja individualização dos grãos se obtém na granulometria que varia desde poucos milímetros até 100 μm .

A nefelina sienito constitui uma das matérias-primas essenciais para as indústrias de vidros e cerâmicas. Na fabricação de vidros, esse insumo mineral é utilizado cada vez mais como fonte de álcalis, que favorece o processo de vitrificação em temperaturas mais baixas, com substancial redução no consumo de combustível.

Na indústria cerâmica, a nefelina sienito é um substituto virtual do feldspato, em decorrência do seu elevado teor de alumina. Além disso, o elevado teor de álcalis diminui a fusibilidade, melhora a capacidade fluxante e permite a sinterização de corpos cerâmicos a baixas temperaturas ou com uma menor quantidade de agente vitrificante. Tais razões justificam a procura pelos produtos de nefelina sienito, por parte das indústrias de vidro e cerâmica.

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UF RJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng^a Química/UFS, D.Sc. Eng. Química/COPPE-UF RJ, ex-Tecnologista do CETEM, atualmente no MPEG.

A aplicação dos produtos de nefelina sienito em diversos setores da indústria, especialmente de vidros e de cerâmicas, encontra, no entanto, dificuldade em relação ao teor de Fe_2O_3 e da granulometria de liberação dos minerais portadores de ferro. Em alguns casos inviabiliza o aproveitamento do depósito mineral, embora a separação magnética seja efetiva na remoção desses minerais, dentre os quais destacam-se a magnetita e os hidróxidos de ferro. Assim, o aproveitamento econômico dos depósitos de nefelina sienito torna-se viável, especialmente, quando o teor de Fe_2O_3 situa-se abaixo de 2,0%. De forma paradoxal, quando o ferro se encontra na forma de sulfetos, a sua remoção constitui uma etapa árdua do processo. Em alguns casos, a conjugação dos processos de flotação seguido de lixiviação, torna-se de uma alternativa tecnológica para o caso (França, 2002; Braga, 1999).

Embora o mercado seja favorável à nefelina sienito, há dificuldades em se obter produtos com baixo teor de ferro. Essas dificuldades tornam-se mais acentuadas nas indústrias de vidro e cerâmica, nas quais sofre a concorrência de feldspato e aptitos. No Brasil a rocha ainda não é utilizada nessas aplicações, embora haja registro de tentativas nesse sentido.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Sempre que se fala sobre nefelina, um feldspatóide, torna-se indispensável o conhecimento básico dos conceitos mineralógicos relacionados aos feldspatos, sobre os quais é feita uma abordagem preliminar. Feldspato é um termo genérico para um grupo de aluminossilicatos contendo potássio, sódio e cálcio. Os principais minerais são ortoclásio albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e ortoclásio/microclínio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$).

Os grupos dos feldspatos formam duas séries cristalinas ou soluções sólidas de minerais. O diagrama da Figura 1 ilustra as séries de produtos comerciais de feldspatos, ***$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$*** . ***$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$*** . ***$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$*** As áreas em negrito representam feldspatos homogêneos, enquanto a área na cor cinza ilustra as variações nas composições para as pertitas e as antipertitas. No diagrama constam as diferenças de composições entre produtos comerciais, embora não esteja indicada a composição modal do feldspato de produtos individuais (isto é, se cada ponto corresponde a um monomineral ou a um produto feldspato)

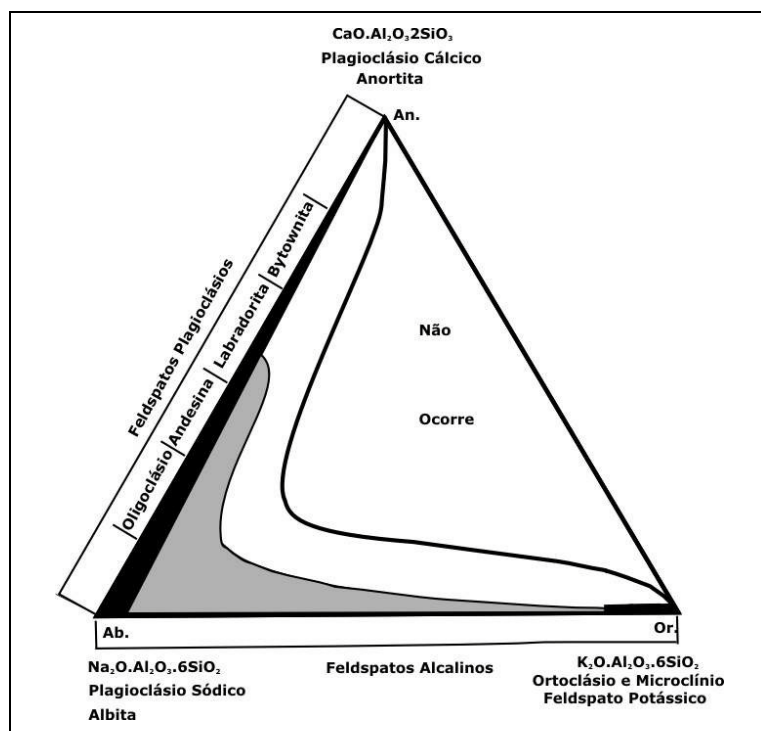


Figura 1: Diagrama ilustrativo sobre os produtos comerciais de feldspatos, série plagioclásios (Smith e Bates citados por Kauffman e Dyk (1994)).

As composições das fases finais das séries referem-se aos feldspatos com predominância de sódio, cálcio e potássio. Os feldspatos cuja composição química varia entre sódio e potássio são ditos feldspatos alcalinos; enquanto aqueles entre sódio e cálcio são ditos calco-sódicos ou feldspatos plagioclásios. Com base nos aspectos de estrutura e composição química, esses grupos podem ainda ser subdivididos dentro da série alcalina e plagioclásio. A distinção e proporção das fases são importantes na classificação das rochas ígneas (Deer *et al.*, 1996).

As propriedades físicas de ambas as séries são muito similares. Os feldspatos têm dureza 6, densidade variando de 2,54 a 2,76 e um lustre vítreo. A cor é mais específica e pode variar do translúcido ao transparente, branco ao cinza, verde, amarelo e vermelho.

Os aspectos diagnósticos dessas duas séries geralmente exigem auxílios de outros recursos como: ópticos, de análises químicas, de raios-X, entre outros. Não obstante, a presença de albita pode facilitar a distinção, até mesmo a olho nu, entre os plagioclásios e os feldspatos rico em potássio.

Pertitas são produtos de exsoluções de uma solução sólida, inicialmente homogênea, de feldspatos potássio-sódio que formam (em um ambiente de temperatura decrescente) um intercrescimento de feldspatos ricos em sódio no cristal hospedeiro de feldspato rico em potássio. Antipertitas são produtos de exsolução, na qual o mineral hospedeiro é um feldspato plagioclásio rico em sódio e os intercrescimentos são feldspatos ricos em potássio.

A nefelina é o mais comum dos feldspatóides (aluminossilicatos de potássio, tendo sódio e cálcio como elementos principais), entretanto, com quantidades menores de íons metálicos. O conteúdo de sílica faz a diferença química entre feldspatos e feldspatóides, os quais contêm cerca de dois terços de sílica a menos que os feldspatos alcalinos e, por isso, tendem a formar soluções ricas em álcalis, especificamente, em sódio e potássio. O grupo dos feldspatóides inclui também leucita, sodalita e cancrinita.

A estrutura dos feldspatóides é semelhante àquela dos feldspatos e minerais de sílica. Contudo, vários deles desenvolveram cavidades estruturais maiores que as dos feldspatos, como resultado de ligações de quatro e seis células tetraédricas. Esse aumento na abertura de estruturas para um certo número de feldspatóides, em relação aos feldspatos, responde pela diferença nas densidades desses minerais. Assim, se explica a diferença nas faixas de densidade entre esses minerais como entre 2,15 e 2,50, para feldspatóides, e entre 2,54 e 2,75, para os feldspatos. (Klein *et al.*, 1985).

A nefelina se cristaliza no sistema hexagonal e pode se alterar, formando sodalita, cancrinita e zeólita. A sua fórmula química é NaAlSiO_4 , com a possibilidade de ocorrer a substituição do sódio pelo potássio. O cálcio está presente em alguns casos, com quantidade variável de 3 a 12%. Na Tabela 1 encontram-se as composições teóricas da nefelina comparadas aos principais minerais do grupo dos feldspatos, bem como as composições de nefelina, albita e microclínio, provenientes da província de Ontário, Canadá, e de uma nefelina sienito do Brasil.

Tabela 1: Composições teóricas (%) da nefelina e dos minerais que compõem as séries dos feldspatos, bem como a nefelina, a albita e o microclínio da província de Ontário, Canadá.

Composições teóricas da nefelina e dos principais membros das séries dos feldspatos.					
Feldspatos	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Nefelina	21,8			35,9	42,3
Microclínio	-	16,9	-	18,4	64,7
Ortoclásio		16,9	-	18,4	64,7
Albita	11,8	-	-	19,5	68,7
Anortita			20,1	36,6	43,3

Composições químicas de nefelina, albita e microclínio da província de Ontário				
Óxidos	Brasil	Ontário – Canadá		
	Nefelina	Nefelina	Albita	Microclínio
SiO ₂	58,40	43,01	67,90	64,50
Al ₂ O ₃	23,80	34,01	20,60	19,31
MgO	0,60	0,04	0,06	0,42
CaO	2,60	0,36	0,24	0,07
Na ₂ O	7,24	15,42	10,78	2,03
K ₂ O	5,57	6,15	0,15	13,59
H ₂ O	-	0,99	0,22	0,28
Fe ₂ O ₃	3,30	0,14	ND	ND
FeO	-	ND	ND	ND
Densidade	-	2,62	2,59	2,55

Fontes: Klein (1985); Kauffman e Dyk(1994) e Guillet (1994)

2.2. Geologia

A nefelina sienito é uma rocha ígnea e se caracteriza pela escassez de quartzo e presença do feldspatóide, nefelina. A rocha é formada com base em magmas alcalinos com baixo teor de sílica, o que favorece a formação da nefelina em vez do feldspato albita, muito embora, haja nefelina sienito com origem em gnaisses.

As nefelinas sienitos são compostas essencialmente de nefelina, plagioclásios sódicos (em geral albita ou oligoclásio) e microclínio, todavia, a proporção desses minerais pode variar segundo faixas extensas. Esses tipos de rocha contêm de 20 a 30% de nefelina, no entanto, são encontradas segregações aproximadamente puras. Os minerais acessórios mais encontrados são: hornblenda, piroxênio, pirita, biotita, moscovita, magnetita, calcita, entre outros que podem ocorrer em proporções que variam desde traços até poucos pontos percentuais, tais como: sodalita, cancrinita, granada, zircônio, apatita, coríndon,

titanita, ilmenita, escapolita, calcita, turmalina, vesuvianita, clorita e zeólitas. Para melhor aproveitamento comercial, as jazidas de nefelina sienito devem conter menos que 5% de minerais ferromagnesianos e ausência de coríndon.

No Brasil, há vários depósitos de grande porte de nefelina sienito distribuídos principalmente nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Bahia, entre outros. Mesmo assim, a produção de matéria-prima contendo álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) ainda advém do feldspato produzido a partir de pegmatitos.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

A lavra é feita em geral por métodos a céu aberto. Como se trata sempre de rocha compacta, o desmonte, feito por explosivos na maioria dos casos, utiliza relação estéril:minério sempre baixa, igual a 1:1. O transporte também é feito de forma convencional, por meio de carregadeiras frontais e caminhões.

3.2. Processamento

Os depósitos comerciais de nefelina sienito devem ter granulometria de liberação dos minerais de ganga (biotita, hornblenda, pirita, magnetita, etc) numa faixa que permita a remoção dos mesmos por processos convencionais de concentração e, ainda, possibilite o emprego industrial do produto final. Tais processos devem proporcionar produtos finais com pureza adequada à sua utilização nas indústrias que exigem insumos com elevado índice de alvura, para os quais os minerais escuros são os mais nocivos. O êxito no emprego dos processos de remoção desses minerais está relacionado à granulometria de liberação dos mesmos. Assim, para liberação em granulometria grossa, torna-se essencial o emprego da separação magnética e da flotação, processos, em alguns casos, seguidos de lixiviação.

No processamento de nefelina sienito é prática universal iniciar com dois estágios de britagem, primária e secundária, seguidos da remoção dos minerais de magnetita e ferromagnesianos, em geral por meio de separação magnética a úmido de baixa e alta intensidade. O produto, após secagem, é então moído em moinhos com meio moedor de quartzito e classificado em aerosseseparadores, de acordo com as especificações comerciais.

A flotação é também empregada em alguns casos, quando há minerais de ferro com baixa susceptibilidade magnética (por exemplo, pirita) ou há chance de obter concentrados de moscovita como subproduto.

4. USOS E FUNÇÕES

As indústrias de vidro e cerâmica são as principais usuárias de produtos nefelina sienito. Outras aplicações do produto nefelina sienito incluem a produção de alumina, carbonatos de sódio e potássio, cimento “portland”, apatita, entre outros. Também tem-se ampliado o uso da nefelina sienito para obtenção de agregados para a construção civil, visto que essa rocha contém pouca sílica e por isso sua resistência a altas temperaturas é superior a do granito, tradicionalmente utilizado nesse segmento.

Nefelina sienito para a indústria de vidro

O vidro é um sólido iônico, com estrutura amorfa, lembrando a de um líquido. (Atkins, 2001; Chang, 2001). A composição e seleção da matéria-prima para manufatura de vidros estão vinculadas de forma significativa aos sistemas produtivos dos vidros e ao mercado dos seus produtos. Portanto, as especificações para a matéria-prima baseiam-se em circunstâncias específicas e econômicas, exigindo rígidos controles das características químicas, físicas, além da ausência de material volátil, materiais refratários e baixo custo de produção.

A manufatura de vidro inclui uma variedade de formulações e produtos, cujos materiais podem ser resumidos em três grupos: vidros de reciclagem, estabilizadores e fluxantes. Estes últimos são óxidos que atuam no vidro a baixas temperaturas, enquanto os estabilizadores são os óxidos que imputam ao vidro elevada resistência química.

A nefelina sienito é também utilizada como fonte de alumina na produção do vidro do tipo cal-soda, que é uma combinação de sílica com os óxidos Na_2O e CaO em igual proporção, cerca de 12% em peso para cada composto alcalino. Essa combinação é responsável pela maior parte dos vidros produzidos, com destaque para os vidros planos e para embalagem. Quando se reduzem as proporções de Na_2O e CaO e adiciona-se Ba_2O_3 , obtém-se o chamado vidro de borossilicato, dos quais o pírex é o mais comum. Essa composição resulta em um produto com baixo coeficiente de dilatação térmica, que, por essa razão, é adequado à produção de embalagens para uso em laboratório.

Embora a alumina (Al_2O_3) não seja majoritária na composição da maior parte dos vidros, a sua participação na mistura varia entre 2 e 15% e depende do tipo de vidro a ser obtido. Quando presente, o Al_2O_3 confere aos vidros elevada resistência aos ataques químicos, aumenta a dureza e a durabilidade, acentuando ainda as características de trabalho dos vidros fundidos. Neste contexto, a nefelina sienito é uma importante fonte de alumina (Al_2O_3), além de prover os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O). O conteúdo de álcalis atua como fluxante, baixando a temperatura de fusão da mistura e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a ser adicionado. Isso reduz substancialmente, os custos de produção (Kendall, 1993).

A alumina atua ainda como estabilizador, promove a durabilidade pelo aumento da resistência ao impacto, à flexão, ao choque térmico, aumenta a viscosidade durante a formação dos vidros e inibe a desvitrificação. As composições para vidros planos e para embalagens demandam de 1,5 a 2,0% em peso de Al_2O_3 , valor que chega a 15% para certas fibras de vidro. A alumina é o componente majoritário na fabricação da fibra de vidro, tipicamente o vidro aluminossilicato; por outro lado, nos vidros borossilicatos, além daqueles para tubo de TV e vidros cal-soda, é o menor componente.

Quando há carência na oferta de alumina, soda e potássio, a indústria de vidro utiliza a nefelina sienito, que se transforma numa fonte econômica desses constituintes, em decorrência, dentre outras, das seguintes vantagens:

- baixo ponto de fusão e menor temperatura de trabalho do vidro;
- redução da viscosidade do vidro fundido e aumento sua trabalhabilidade;
- aumento das resistências química e física do vidro;
- redução do consumo de carbonato de sódio, pelo conteúdo de álcalis
- fusão mais rápida e elevada produtividade;
- redução, de forma significativa, do consumo de combustível.

Para ser usado na indústria de vidro, esse insumo mineral deve ter granulometria que varia entre 350 e 74 μm e seu conteúdo de ferro não deve exceder a 0,1% de Fe_2O_3 . Há uma tolerância aos teores mais elevados desse metal, desde que não haja controle rígido do ferro para coloração do vidro, como na produção do vidro verde, âmbar, fibra de vidro, dentre outros. Mesmo assim, o máximo permitido é de 0,35% de Fe_2O_3 (Harben, 1996).

Os teores de alumina e álcalis na nefelina sienito devem ser os mais elevados possíveis, isto é, 23 e 14%, respectivamente. Além disso, não deve haver minerais refratários, porque eles resistem ao processo de fusão em temperaturas até 1.600°C e permanecem no vidro como pelotas, causando defeitos no produto final e inviabilizando sua comercialização (Harben, 1995). Os produtores de vidros exigem ausência de minerais refratários nas nefelinas sienito, areias feldspáticas e aplitos, que, além disso, não devem conter:

- grãos de quartzo acima de 1,19 mm;
- caulim ou espinélios com granulometria acima de 0,84 mm;
- silicatos de alumínio, cianita, mulita, sillimanita, andalusita, com granulometria acima de 0,60 mm;
- coríndon com granulometria acima de 0,42 mm;
- zircônio, cassiterita e cromita com granulometria acima de 0,25 mm.

Nefelina sienito para a indústria cerâmica

A nefelina sienito empregada na indústria cerâmica forma uma fase vítrea no biscoito, promovendo tanto a vitrificação como a translucidez. É também empregada como fonte de álcalis e alumina nos esmaltes, além de prover a formação de compostos alcalinos insolúveis em água. O produto, finamente moído, é usado na indústria cerâmica de revestimento, pisos, louças sanitárias e de mesa, bem como vários produtos cerâmicos para isolamento elétrico e utilização odontológica, entre outras finalidades. A baixa temperatura de fusibilidade e elevada capacidade fluxante permitem a nefelina sienito atuar como um agente vitrificante, contribuindo para a formação de uma fase vítrea que liga outros constituintes da formulação. Isso permite um conteúdo de fundente mais baixo no corpo cerâmico, menor temperatura e período de queima. Sua longa faixa de queima resulta numa resistência física mais elevada do produto final. Para cada tipo de produto cerâmico, há uma percentagem em peso da nefelina sienito e outros feldspatos na composição, conforme consta na Tabela 2.

Nefelina sienito é também usada na formulação da maioria dos esmaltes cerâmicos, particularmente por atuar como fluxante nos ciclos de queima rápida e convencional.

Tabela 2: Faixa percentual de participação dos feldspatos inclusive a nefelina sienito na composição dos produtos cerâmicos.

Produtos	(%)	Produtos	(%)
Louças	17-20	Pb vitrificado	25
Cozinha (louça)	10	Isolante elétrico	25-35
Azulejos	0-11	Pisos	55-60
Porcelana dental	60-80		

Fonte: Singer, citado por Kauffman e Dyk (1994)

Na indústria cerâmica, a nefelina sienito é, em geral, utilizada moída na granulometria abaixo de 74 μm ; ainda assim, há casos de moagem abaixo de 53 ou mesmo 37 μm , dependendo do processo e do produto final a ser obtido.

A ausência de minerais escuros no produto de nefelina sienito resulta num corpo cerâmico uniformemente branco, isto é, sem mancha. Na prática, o comum é misturar o produto de nefelina sienito à argila plástica, caulim, talco, entre outros, de acordo com a mistura ponderada das matérias-primas. Para alguns produtos cerâmicos, alguns porcelanatos, a nefelina sienito e feldspatos podem participar com até 60% em peso da mistura.

Nefelina sienito usada na pigmentação e nas cargas

O desempenho de um mineral quando empregado como carga está ligado às suas próprias características e àquelas impostas pelo beneficiamento a que o insumo mineral foi submetido. Entre as operações do beneficiamento destacam-se a moagem, classificação, calcinação, flotação, separação magnética, tratamento de superfície. Das propriedades mais relevantes que se atribuem ao insumo mineral para uso como carga, destacam-se: dureza, granulometria, forma das partículas, cor, índice de refração e propriedades químicas.

Quando finamente moída, a nefelina sienito é usada como carga nas indústrias de tintas (latex e sistemas alcalinos) para uso nas áreas de tráfego intenso; como cobertura primária nas pinturas metálicas; nas madeiras para evitar manchas; nas tintas selantes. As vantagens consistem na alvura elevada, ausência de reatividade, maior valor agregado, melhores facilidades para formular e aplicar.

Nos plásticos, a nefelina sienito é usada como carga na manufatura do carpete de espuma. A vantagem é que ela possui densidade mais baixa que o carbonato de cálcio e o talco.

Para uso em cargas, o produto de nefelina sienito deve também possuir alvura elevada, cerca de 96-98%, o que implica um conteúdo significativamente baixo de minerais escuros. No Canadá são comercializados produtos com granulometria abaixo de 4,5 μm , índice médio de refração de 1,53, absorção em óleo de 22 a 29%.

Nefelina sienito usada como fonte de alumina, carbonatos de metais alcalinos e insumo na produção de cimento portland.

Concentrados de nefelina sienito são usados na Rússia para extrair alumina e, em maior parte, alumínio metálico. O processo também inclui a recuperação dos carbonatos de sódio e potássio, cujo resíduo é aproveitado na produção de cimento “portland”. O processo de obtenção do alumínio metálico com base em nefelina sienito, ainda não se tornou uma alternativa viável, uma vez que o metal extraído de bauxita continua mais competitivo, em termos de processo e custo de produção.

5. ESPECIFICAÇÕES

Os produtos de nefelina sienito são comercializados segundo os valores das suas unidades fluxantes (isto é, o total de Al_2O_3 mais o conteúdo de álcalis) e com preço mais elevado do que o dos derivados do feldspato. Esse custo, entretanto, é compensado pela economia no consumo de fluxante, particularmente o carbonato de sódio. Geralmente, a escolha de uma determinada matéria-prima leva em conta as vantagens e desvantagens técnicas, muito embora prevaleça como critério o custo total de toda matéria-prima utilizada, caso das indústrias de vidro e cerâmica, esta última com mais flexibilidade que a primeira.

Suprir o mercado das indústrias de vidros e cerâmica com produtos competitivos exige atenção especial na obtenção de produtos sempre com as mesmas características físicas e químicas. Essas características variam entre regiões e países, advindas, entre outros, dos seguintes fatores:

- origem e/ou natureza da matéria-prima, além do tipo de beneficiamento empregado;

- tipos de produtos a serem manufaturados e dos seus índices de sofisticação;
- processos de produção dos bens de consumo fabricados com bases nesses insumos minerais.

Cada particularidade confere à matéria-prima uma característica especial. Portanto, a mesma matéria-prima pode conter características diferentes, quando beneficiada por métodos distintos, embora haja o compromisso de se obter o mesmo produto final. A usual substituição de uma matéria-prima por outra de natureza diferente conduz a especificações completamente diferentes, o que deve ser evitado.

Desse modo, a uniformidade no fornecimento de matéria-prima com características químicas e físicas constantes constitui o principal desafio dos fornecedores de insumos minerais para as indústrias cerâmica, de vidro, etc.

Nas indústrias de cerâmica e de vidros, impurezas refratárias, tais como zircão e coríndon, são extremamente indesejáveis. Isso decorre das suas elevadas temperaturas de fusão, que fazem esses materiais permanecerem inalterados, após o tratamento térmico a que foram submetidos, o que causa sérias imperfeições ao produto final. Outras impurezas indesejáveis à indústria cerâmica são os minerais que emitem gases, CO_2 ou SO_2 , tais como calcita, cancrinita, sodalita e pirita, aos quais se exige ausência ou limites próximos de zero na composição das massas cerâmicas. O flúor, na forma de fluorita, causa dificuldade na vitrificação, em ambos os processos, cerâmico e de vidros, por isso, reservam-se cuidados especiais na sua utilização (Kendall, 1993).

Para disponibilizar no mercado produtos uniformes, em termos de características químicas e físicas, os consumidores elaboraram um conjunto de especificações para os produtos comerciais de nefelina sienito, resumidas e ilustradas na Tabela 3. Para atender a tais especificações, é necessário um sistema rígido de monitoramento, começando com as sondagens geológicas, passando pelo circuito de beneficiamento com vários pontos de controle, incluindo determinações de Al_2O_3 , Na, K, CaO, MgO, Fe_2O_3 , entre outros. Além disso, análises granulométricas até a faixa ultrafina são imprescindíveis. Finalmente, cone de fusão e determinações da alvura a seco do produto final são necessárias como requisitos adicionais no controle do processo.

Tabela 3: Análises químicas de um produto de nefelina sienito e suas características físicas, bem como as especificações para um produto comercial, valores em percentagens, de nefelina sienito praticadas no Canadá e na Noruega.

Análise típica de um produto de nefelina sienito e suas características físicas							
Composto	%	Características Físicas					
		Densidade		2,61			
SiO ₂	61,40	Granulometria					
		aberturas (µm)		% retida			
Al ₂ O ₃	22,74	147		0,01			
Fe ₂ O ₃	0,06	104		0,04			
CaO	0,70	74		0,45			
MgO	traços	53		1,40			
Na ₂ O	9,54	43		3,10			
K ₂ O	4,95	-43		95,00			
P.F.	0,60						
Análises químicas típicas de nefelina sienito comercializada no Canadá e na Noruega							
Composto	Noruega	Noruega	Canadá	Canadá	Canadá	Noruega	Canadá
SiO ₂	57,00	56,50	60,30	59,70	60,70	57,00	59,99
Al ₂ O ₃	23,80	22,50	23,70	23,50	23,30	23,80	23,7
Fe ₂ O ₃	0,10	0,40	0,10	0,40	0,07	0,12	0,08
TiO ₂	0,10	-	-	-	-	-	0,001
CaO	1,30	2,50	0,30	0,50	0,70	1,10	0,37
Na ₂ O	7,90	7,50	10,40	10,20	9,80	7,80	10,60
K ₂ O	9,00	8,20	5,00	5,00	4,60	9,10	4,80
MgO	-	-	Traços	0,10	0,10	-	0,20
BaO	0,30	-	-	-	-	0,30	-
SrO	0,30	-	-	-	-	0,30	-
P ₂ O ₅	0,10	-	-	-	-	-	-
F	< 40 ppm	< 40 ppm	-	-	-	< 40 ppm	-
Cl (S/H ₂ O)	< 0,15 ppm	-	-	-	-	< 18 ppm	-
Cl (Total)	< 100 ppm	< 100 ppm	-	-	-	< 75 ppm	-
PF	1,2	-	0,30	0,60	0,70	-	0,37

S/H₂O = solúvel em água; PF = perda ao fogo.

Fontes: Kendall (1993) e Harben (1995)

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

O fonólito é o equivalente vulcânico da nefelina sienito, comercializado na França, Alemanha, Republica Tcheca, Canadá etc. No Brasil, esse bem mineral é explorado comercialmente em Lages, Santa Catarina, onde foi testado como fundente em substituição à nefelina sienito nos processos cerâmicos de revestimento (Braga, 1999). Os fonólitos, em geral, são portadores de minerais de ferro com teores mais elevados, comparados àqueles da nefelina sienito. De algum modo, esse fato dificulta o emprego dos fonólitos em substituição às nefelinas sienitos. Há casos, no entanto, em que a substituição torna-se possível; principalmente, nos processos cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. e JONES L. (2001). Princípios de Química. Bookman, Porto Alegre. 914p., p.691-734.
- CHANG, R. (2001). Química, 5ª Edição. McGraw-Hill. 1117p., p.496-519.
- FRANÇA, S. C. A. e SAMPAIO, J. (2002). Obtenção de feldspato a partir de finos de pedra de nefelina sienito e utilização como insumo para a indústria cerâmica. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, Anais, p.651-656.
- GUILLET, R. G. (1994). Nepheline Syenite. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p.711- 730.
- HARBEN, P. W. (1996). Bauxite. In: Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p.175-185.
- HARBEN, P. W. (1995) The Industrial Minerals HandyBook II. 253p. Metal Bolletin PLC. London, p.183-186.
- KAUFFMAN, R. A. e DYK, D. V. (1994). Ferdspar. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 473-481.
- KENDALL T. (1993). Feldspar & nepheline syenite – The alumina providers. In: Raw Materials for Glass & Ceramics Industries. IM Glass & Ceramic Survey.
- KLIEN C. e CORNELIUS S. HURLBUT, JR. (1985). Manual of Mineralogy after James D. Dana. John Wiley & Sons, Inc. New York.

27. Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento

Mônica Calixto de Andrade ¹

João Alves Sampaio ²

Adão Benvindo da Luz ³

Alberto Buoso⁴

1. INTRODUÇÃO

Um grande número de minerais e rochas faz parte do grupo de insumos minerais usados na indústria cerâmica e compreende os materiais argilosos, os não argilosos e os especiais. Neste trabalho serão focalizados apenas os dois primeiros, especialmente aqueles de origem mineral aplicados aos produtos da cerâmica de revestimento, isto é, pisos e azulejos.

A arte cerâmica consiste na conversão das matérias-primas em objetos duráveis, mediante o emprego de processos térmicos. Os produtos cerâmicos diferem de outros materiais (metais, plásticos, produtos de madeira, têxteis, entre outros) pelo seu processo térmico de fabricação e por suas propriedades individuais. A composição mineralógica e, ainda, os arranjos dos elementos no interior das matérias-primas cerâmicas controlam o processo de fabricação e a natureza dos produtos sobrevivendo desses insumos. Por exemplo, a segregação de elementos refratários ou não, em diferentes minerais, desloca a faixa operacional da temperatura de queima.

Ainda que parcialmente, tais circunstâncias respondem pela obtenção de produtos duráveis nas temperaturas bem abaixo daquelas nas quais a massa total deforma por fusão. Em contrapartida, misturas cerâmicas com maior conteúdo de minerais refratários requerem temperaturas mais elevadas para atingir a queima ideal. A natureza do produto também é fortemente influenciada pela variação de

¹Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

² Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Eng^o de Minas/UFPE, Dr. Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

⁴ Eng^o de Materiais/UFSCAR, M.Sc./UFSCAR, Gerente da ELIANE

fase, pelas perdas de hidroxilas e pela fusão seletiva de componentes da mistura durante a queima.

Há no Brasil uma variedade imensa de jazidas de minerais e rochas que podem prontamente ser utilizados na indústria cerâmica. Todavia, o acesso à tecnologia para melhor aproveitamento desses bens minerais está restrito a poucos grupos. De fato, muitas pequenas jazidas são explotadas por pequenas mineradoras, que não têm acesso à tecnologia disponível. Essa situação conduz à prática da exploração dos pequenos jazimentos sem o uso da tecnologia adequada, o que compromete de forma significativa a sua vida útil. Além disso, tais procedimentos resultam no fornecimento de uma matéria-prima sem uniformidade nos pré-requisitos exigidos pela indústria cerâmica, ou seja, sem o devido índice de competitividade.

Em termos de propriedades e aplicações, há muitas variedades entre as substâncias minerais cerâmicas. Isso fica claro quando se leva em conta a multiplicidade dos produtos derivados das mesmas. As diferenças importantes desses materiais podem, em princípio, ser resumidas em termos de dois parâmetros: composição e microestrutura. Por composição, entende-se a química e a mineralógica dos componentes que fazem o produto final, incluindo-se aí as impurezas deliberadas e acidentais. Microestrutura diz respeito à estrutura cristalográfica de cada componente ou fase, em especial o tamanho, a forma e a distribuição de cada fase, incluindo a porosidade ou vacância.

Os corpos cerâmicos são constituídos, essencialmente, de silicatos, aluminossilicatos de Ca, K e Na (argilas, quartzo e feldspato) e carbonatos de Ca e Mg (calcários e dolomitas), matérias-primas abundantes na crosta terrestre. Tradicionalmente se diz que a composição da massa cerâmica é tri-axial, ou seja, é formada por argilas, quartzo e feldspato. Estas matérias-primas usadas para formar o biscoito têm características químicas, mineralógicas e comportamento de queima bem diferentes daqueles usadas na construção civil. A presença de espécies químicas como nitratos, fosfatos, sulfatos e sulfetos em argilas é indesejável e pode impossibilitar a preparação do suporte cerâmico (Sanchez-Muñhoz et al., 2002).

Segundo ainda esses mesmos autores, quando em pequenas quantidades, é desejável a presença de matérias orgânicas nas argilas usadas na preparação do corpo cerâmico; no entanto, quando essa presença atinge um certo volume, pode ocasionar a redução do óxido de ferro durante a queima, gerando o que se conhece por “coração negro”, ou seja, a dilatação excessiva nas peças, com a formação de uma porosidade interna que diminui bastante as propriedades

mecânicas. Nesse caso, argila com matéria orgânica em abundância limita o uso da monoqueima (isto é, queima simultânea do suporte cerâmico e do recobrimento), podendo tornar necessária a biqueima. Neste último processo, faz-se primeiro a queima do suporte cerâmico e, em seguida, a queima do recobrimento. Os componentes triaxiais (argila, feldspato e quartzo) no processo de fabricação da cerâmica tradicional têm a função de promover a plasticidade, a fundência, o controle da plasticidade e atuar de modo refratário.

Finalmente, um produto cerâmico pode ainda ser entendido como um sólido cristalino ou vítreo e, ainda, uma mistura dos dois. É cristalino quando os seus íons ou átomos estão ordenados segundo um arranjo, fila sobre fila, leito sobre leito, segundo longas distâncias, comparadas aos espaços interatômicos. Exemplos de cerâmicas cristalinas incluem muitos óxidos simples, entre outros: carbetos, nitretos, boratos, bem como seus compostos binários e terciários. Um material vítreo possui os seus íons arranjados com a mesma regularidade. Tecnicamente o vidro pode ser caracterizado como um líquido extremamente viscoso, metaestável e superesfriado; entretanto, na prática comporta-se, na maioria dos casos, como um sólido à temperatura ambiente.

2. FORNECIMENTO DOS INSUMOS MINERAIS À INDÚSTRIA CERÂMICA

A indústria cerâmica responde por um consumo significativo de minerais e rochas. Na maioria dos casos, esses bens minerais são utilizados no estado natural; raros são aqueles resultantes de algum processo de concentração.

A fabricação dos produtos cerâmicos exige uniformidade no fornecimento da matéria-prima para a composição das misturas cerâmicas, notadamente aquelas relacionadas às especificações de cada insumo. Sabe-se que a adição de uma determinada matéria-prima à massa cerâmica pode alterar as reações que ocorrem durante a queima, modificando o comportamento da massa durante a própria queima, além das propriedades do produto final.

A homogeneidade na composição mineralógica de uma determinada matéria-prima varia muito e, por essa razão, o fornecedor terá que decidir entre a pureza total de uma única fase e a mistura de numerosas fases, todas em concentrações similares. Na prática, ocorre a coexistência entre vários tipos intermediários entre os dois extremos, já que os constituintes minerais da matéria-prima cerâmica exigem a disposição de múltiplas possibilidades em harmonia com o mercado consumidor. Na maioria dos casos, quanto mais aleatória é a mistura,

menor será o número de clientes potenciais. Desta forma, os minerais industriais ditos competitivos, ou melhor, uma mistura elaborada para um uso definido sempre terá, à sua disposição, maior parcela de mercado.

Dessa forma, constata-se a necessidade de assegurar características específicas e uniformes ao produto final, tais como cor, propriedades mecânicas e químicas, bem como facilidades operacionais aos processos de fabricação.

A uniformidade dessas propriedades na matéria-prima de origem mineral exige fornecimento de qualidade e com regularidade. Para isso, prescreve-se a demanda de recursos, afora o uso adequado de tecnologia. Tal processo ainda requer a participação efetiva de pessoal técnico especializado com reconhecido nível de qualificação. Assim, compete ao setor não somente buscar novos mercados, mas garantir a qualidade dos produtos que chegam até ele, zelando por todas as etapas do processo de exploração e beneficiamento da matéria-prima: caracterização da jazida, planejamento e lavra, beneficiamento, metodologia de preparação do produto final e expedição. Por esse caminho torna-se possível para os fornecedores de matérias-primas:

- agregar valor aos produtos minerais para a indústria cerâmica, certificando-lhes qualidade e uniformidade no fornecimento;
- obter estímulos na produção de minerais e rochas para o setor cerâmico brasileiro, em harmonia com os significativos avanços tecnológicos;
- alavancar o crescimento do setor mineral, disponibilizando insumos competitivos, minerais e rochas, destinados à indústria cerâmica.

O conjunto dessas atividades envolve a modernização geral do setor mineral, que começa na qualificação do pessoal técnico e no uso de tecnologia moderna. Com essa perspectiva torna-se mais fácil atender às exigências ambientais, além de viabilizar o aproveitamento de jazidas consideradas antieconômicas, em vista do uso de tecnologias superadas.

3. MATERIAIS ARGILOSOS

Na indústria cerâmica, a nomenclatura das argilas utiliza termos que refletem os seus usos. A argila varia do claro ao escuro e pode, após a queima, apresentar coloração branca ou próxima a essa. Nesse caso, é adequada à fabricação de produtos da cerâmica branca. Adicionalmente, a cor resultante do

processo de queima é função das impurezas contida no material; o óxido de ferro é, por exemplo, responsável pela coloração avermelhada.

Argila Plástica - *Ball Clay*

Uma propriedade comum às argilas é a coesão, atributo que lhes confere plasticidade, ou seja, capacidade de conformação e moldabilidade quando misturada (até 20% em peso) com água (Brown, 1995).

O termo argila plástica (*ball clay*) é originário da Inglaterra e designa uma argila de origem sedimentar com plasticidade muito elevada. Tais argilas são compostas essencialmente de caulinita, com variadas quantidades de impurezas e matéria orgânica. Há, contudo, dois tipos de caulinita: um com características plásticas e outro não. Os tipos não plásticos são usualmente oriundos de depósitos residuais, onde os argilominerais tendem a ser maiores e com cristalização mais desenvolvida (Brown, 1995). Os tipos plásticos geralmente são caulinitas sedimentares, e montmorilonita (em quantidades variadas com outros minerais, responde pela plasticidade de vários tipos de argilas), cuja plasticidade está relacionada, entre outros, aos seguintes fatores:

- baixo índice de cristalização e mais imperfeições estruturais;
- quantidade mais elevada de água adsorvida;
- granulometria muito fina com alta área de superfície;
- distorção no arranjo da estrutura em folhas (desbalanceamento das cargas negativas dos argilominerais, favorecendo a adsorção de cátions) devido às colisões entre partículas durante o transporte para o local de deposição.

Em geral, os principais fatores que tornam as argilas plásticas são:

- granulometria muito fina, abaixo de 1,0 μm ;
- pequenas quantidades de montmorilonita que promovem as propriedades plásticas das argilas usadas nas massas cerâmicas;
- existência de matéria orgânica rica em ácido húmico.

A granulometria é o fator determinante na plasticidade das argilas; assim, aquelas com granulometria muito fina possuem os índices de plasticidade mais elevados. Todavia, são encontradas argilas com elevado índice de plasticidade, mesmo com granulometria mais grossa, desde que a ela esteja associada à pequena quantidade de montmorilonita ou de matéria orgânica rica em ácido húmico. A plasticidade muita elevada dessas argilas favorece o seu uso sempre que se exige, ao produto final, elevada trabalhabilidade, resistência mecânica e resistência à contração. Além disso, a presença dessas argilas na massa cerâmica permite o controle das propriedades reológicas da mistura durante a conformação, garantindo a obtenção de produtos cerâmicos resistentes à fratura durante a queima. Outros produtos, como tijolos, louças sanitárias e de barro, bem como isolante elétrico de porcelana, requerem, de forma isolada, argilas plásticas nas suas composições para imputar-lhes propriedades distintivas, exigidas ao produto final.

Segundo Campos *et al.* (1999) a plasticidade das argilas úmidas é resultante das forças de atração entre as partículas lamelares dos argilominerais carregados eletricamente e a ação lubrificante da água existente entre as partículas lamelares. Os mesmos pesquisadores ainda admitem que a plasticidade desenvolve-se quando, na interface argila-água, há água suficiente para cobrir a superfície acessível dos argilominerais com uma película de água rígida, isto é, não líquida, e mais um pouco de água líquida, ou seja, não orientada, a qual age como um meio lubrificante, facilitando o deslocamento das placas umas sobre as outras, quando uma tensão tangencial for aplicada. Essas duas películas de água, expressas na forma de percentagens em relação à massa da argila seca, são os índices de Atterberg.

Além da cor clara após a queima, as argilas plásticas aceitam prontamente a aplicação do vidrado. Este deve aderir-se ao corpo cerâmico; por isso, os coeficientes de expansão térmica do vidrado e da massa cerâmica devem ser suficientemente próximos, evitando defeitos, como o gretamento ou deslocamento. Tais características, não comuns a outros minerais cerâmicos, fazem das argilas plásticas uma raridade. Esses, entre outros argumentos, justificam o uso em larga escala desse tipo de argila na produção de cerâmicas de revestimentos, além da sanitária. Outros produtos cerâmicos que empregam argilas plásticas, incluem a cerâmica estrutural, louça de mesa, louças ou artefato de barro, isolante de fibra de vidro, dentre outros.

As argilas plásticas, geralmente, não permitem beneficiamento ou mesmo refino após a lavra. Assim, o usuário aceita o produto, tal qual foi lavrado, com a maioria dos componentes associados ao sedimento. Tais componentes estão

finamente disseminados nas argilas, que dificultam em muito a remoção dos mesmos por meio de processos economicamente compatíveis com o valor agregado do material. Quanto ao aspecto mineralógico, as argilas plásticas contêm caulinita, minerais micáceos, quartzo, entre outros.

Algumas argilas refratárias têm propriedades que estão incluídas na faixa de propriedades coloidais, geralmente associadas às argilas plásticas. Uma diferença marcante entre as argilas plásticas e as refratárias é que as primeiras contêm matéria orgânica em abundância, na granulometria coloidal. Essas e as já relatadas propriedades das argilas plásticas provavelmente advêm da ocorrência universal de minerais de argilas com características de expansão, como a esmectita. Esses materiais servem também como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , nos esmaltes e em outros produtos cerâmicos, nos quais podem ser empregados.

As argilas plásticas são compostas de partículas muito finas (usualmente menor que $1,0 \mu m$), que tendem a permanecer em suspensão, promovendo a estabilidade de cobertura para o esmalte. Suas especificações baseiam-se na percentagem em peso das partículas abaixo de $0,5 \mu m$. Desse modo, a argila grossa contém entre 0 e 39% abaixo de $0,5 \mu m$, a argila média de 40 a 49% e a fina acima de 50%.

Empregadas na produção de cerâmica branca (produtos fabricados com base em uma mistura de matérias-primas: argila, caulim, quartzo, fundentes, entre outros), as argilas plásticas, após o processo térmico, resultam num material cerâmico com cor clara utilizado em sanitários, louças, porcelanas, estearitas e cordieritas. Estes materiais podem receber ou não um acabamento superficial vítreo, que recebem o nome de vidrado. Há, contudo, uma variação no grau de vitrificação da cerâmica branca, desde a louça comum até a porcelana vitrificada. Muitas das cerâmicas são compostas, basicamente, de caulim, argilas plásticas, *flint*, entre outros. O teor de ferro permitido a esses materiais deve ser menor que 1,0% na forma de Fe_2O_3 .

Bentonita

É uma argila altamente plástica, em cuja composição predomina o tipo montmorilonita. Os tamanhos de partícula, notadamente na faixa coloidal, sem dúvida, respondem por um índice de plasticidade superior ao das argilas plásticas comuns. Frequentemente se consegue o mesmo índice de plasticidade para as argilas plásticas por meio de misturas ponderadas com montmorilonita. São comuns misturas em que apenas um quinto de montmorilonita é o suficiente para atingir o índice de plasticidade desejado. A sua principal função na indústria

cerâmica é aumentar a resistência à secagem dos corpos cerâmicos. Seu uso limitado decorre da elevada temperatura de secagem, contração térmica e alto conteúdo de óxido de ferro (3-4%). O elevado conteúdo de álcalis responde pela sua fusão em torno de 1.300°C.

Caulim

É uma argila branca constituída, notadamente, de caulinita. Assim, a composição dos caulins puros, tanto residual como sedimentar, está, usualmente, próxima à da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuja composição corresponde, em bases teóricas, a 46,5% SiO_2 ; 39,5% de Al_2O_3 e 14% H_2O .

A sílica, na forma de quartzo, ocorre em maiores proporções no caulim residual que nos sedimentares. É comum utilizar o processo de lavagem dos caulins antes da expedição ao mercado consumidor. Tal procedimento fornece um produto com elevada pureza e evita a formação da fase amorfa, deletéria aos produtos cerâmicos. Além disso, a remoção da areia residual assegura maior uniformidade da matéria-prima e aumenta sua plasticidade, o que permite a conformidade da peça cerâmica sem ruptura, isto é, mantém sua forma no final do processo de conformação. Os caulins sedimentares possuem maior plasticidade que os residuais e, em alguns casos, igualam-se às das argilas plásticas.

Os caulins são usados extensivamente na fabricação de cerâmicas brancas, predominantemente, as chamadas porcelanas. Quando usado na preparação do corpo cerâmico tem a função de aumentar a refratariedade, sobretudo para aumentar a intensidade da cor branca, podendo ainda conferir plasticidade à pasta. A pureza elevada faz os caulins queimarem na cor branca, entretanto, pequenas quantidades de ferro resultam a cor fracamente escura após a queima. Uma composição típica de uma mistura para produção de porcelana: 40% de caulim, 30% de feldspato; 29% de *flint* e 10 de argila plástica. Desde que os caulins são refratários, a adição de feldspato funciona como fluxante.

Dentre as argilas plásticas, o caulim exibe menor plasticidade e resistência. Entretanto, encerra menor quantidade de matéria orgânica, facilitando o controle da operação de queima, porque diminui a emissão de CO_2 e, em conseqüência, a porosidade da peça. Tais características e/ou propriedades fazem do caulim, de origem sedimentar, um substituto natural das argilas plásticas, sempre que a localização das suas jazidas justifiquem o custo dos transportes (Luz e Damasceno, 1993).

Argilito

O argilito é uma rocha compacta, produzida por compressão das argilas com certa quantidade de xisto, argila xistosa. O termo argilito é indefinido ou vago. Alguns petrologistas preferem considerar os argilitos como rochas sedimentares: todavia, há em muitos argilitos, além de compactos, alguma forma de recristalização. Em resumo, os argilitos encerram baixo índice de metamorfismo, típicos de rochas argilosas. Em termos mineralógicos, são rochas compactas de grãos finos e laminados, contendo feldspato, quartzo, argilominerais e clorita $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6]$. As laminações são sobretudo compostas de grãos angulares fracamente coloridos, na granulometria dos siltes, mais clorita intersticial, com leitos de detritos mais finos de composição similar, porém muito mais rico em clorita. Em alguns casos, a laminação pode ser formada por leitos grosso e fino, alternadamente, com coloração escura. Na Tabela 1, observam-se os resultados de uma análise química típica para vários argilitos. Cada tipo constitui uma média de alguns argilitos de várias partes do mundo (Huang, 1962).

Tabela 1: Análise química (%) típica de vários argilitos.

Compostos	Tipos de argilitos					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
SiO ₂	60,8	64,9	60,4	61,8	60,0	64,0
Ti O ₂	0,6	0,9	0,8	0,7	1,1	-
Al ₂ O ₃	16,7	17,3	18,5	19,1	20,7	20,2
Fe ₂ O ₃	1,4	2,9	4,1	3,33	3,0	-
FeO	5,8	3,8	6,7	5,4	4,8	7,0
MnO	0,1	-	0,1	0,2	0,1	-
MgO	3,8	3,1	2,7	2,9	2,9	2,2
CaO	0,8	1,1	1,1	1,0	1,2	0,4
Na ₂ O	4,3	2,7	1,3	1,7	2,0	1,5
K ₂ O	2,1	3,3	4,1	3,8	4,0	4,7
P ₂ O ₅	-	-	0,2	0,1	0,2	-
Outros	3,8	-	-	-	-	-

A1 – Média de 3 argilitos do pré-cambriano; A2 – Média de 22 argilitos cinzas; A3 – Média de 33 do pré-cambriano; A4 – Média 61 argilitos cinzas; A5 – Média de 50 filitos; A6 – Média de 29 filitos.

4. MATERIAIS NÃO ARGILOSOS

Feldspatos

Os feldspatos constituem o grupo de minerais mais abundante na crosta terrestre e compreendem os silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio, e, raramente, bário. De todos os grupos minerais, os feldspatos são os de mais ampla distribuição, constituindo cerca de 60% da crosta terrestre. Eles completam a maior parte das rochas aflorantes da crosta, além dos solos e outros sedimentos não consolidados.

A maioria das composições dos feldspatos pode ser expressa em termos do sistema $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (ortoclásio Or); $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (albita; Ab) e $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (anortita; An). Os componentes da série entre $KAlSi_3O_8$ e $NaAlSi_3O_8$ são conhecidos como **feldspatos alcalinos** e os componentes da série entre $NaAlSi_3O_8$ e $CaAl_2Si_2O_8$ são os **feldspatos plagioclásios**.

Os feldspatos plagioclásios, conhecidos como calco-sódicos, formam uma série completa de solução sólida desde a albita ($NaAlSi_3O_8$) até a anortita também pura ($CaAl_2Si_2O_8$), conforme dados ilustrados na Figura 1.

Além de participar do sistema de classificação das rochas, os feldspatos também são usados, de forma considerável, na indústria cerâmica. No grupo dos feldspatos a indústria cerâmica utiliza, preferencialmente, a albita e os feldspatos potássicos (microclínio e ortoclásio). Nas misturas cerâmicas são usados para obtenção de vidro chinês e esmaltes porcelânicos, principalmente como fundente. Essas misturas com feldspatos fundem-se em temperaturas abaixo daquelas de cada componente da mistura desta forma, estabelecem-se interações físicas e químicas entre os componentes da mistura. O feldspato também desempenha a função de ligante vítreo das partículas de muitas substâncias cristalinas.

Anortosito

Rocha ígnea composta na sua maior parte de plagioclásio, usualmente labradorita. Os anortositos ocorrem como leitões plutônicos não estratiformes e ainda como intrusões mais estratiformes. São também chamados de plagioclasito ou rocha de plagioclásio. Muitos dos cristais de plagioclásios, seu maior constituinte, encontram-se fragmentados, especialmente nas suas bordas; alguns estão reduzidos a discos ovóides com bordas granuladas e outros mostram-se lâminas curvadas. Entre esses cristais deformados podem haver veios irregulares

de minerais não deformados, posteriormente cristalizados, de quartzo, microclínio, plagioclásio, granada, **epidoto**, clorita, produzidos após o encerramento do fluxo magmático.

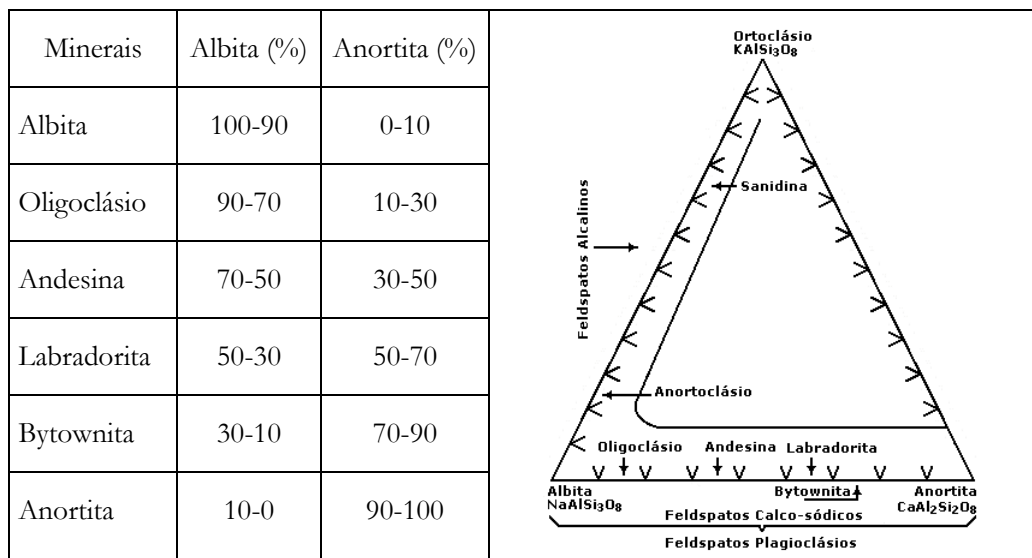


Figura 1: Os componentes e as suas composições dos feldspatos (Dana e Klein).

Nefelina sienito

A nefelina sienito é uma rocha plutônica composta essencialmente de feldspatos alcalinos e nefelina, formando uma mistura eutética. Ainda pode conter um mineral ferromagnésiano alcalino, como um anfibólio ou um piroxênio (angerina ou aegirina-augita). Quando finamente moída é usada na manufatura de produtos de cerâmica branca, particularmente louças sanitárias e de mesa, pisos e azulejos, bem como produtos de porcelana para usos nos setores elétricos, odontológicos, químicos, dentre outros.

Existe três granulometrias para a nefelina sienito usada na indústria cerâmica: a primeira abaixo de $74\ \mu\text{m}$, a segunda abaixo de $53\ \mu\text{m}$, por último, abaixo de $37\ \mu\text{m}$. A sua baixa temperatura de fusibilidade e elevada capacidade fundente permitem-lhe atuar como um agente vitrificante mediante a contribuição da fase vítrea que se liga a outro constituinte da matriz. Isso permite baixar tanto o conteúdo do fluxante no corpo cerâmico como a temperatura e tempo de

queima, que, por ser longo, resulta na resistência física mais elevada do corpo final.

A nefelina sienito é usada também na formulação de praticamente todos os esmaltes cerâmicos, particularmente por causa da sua capacidade de atuar em ambos os ciclos, o de queima rápida e o convencional. A vantagem da nefelina sienito ante o feldspato consiste na sua ação fundente muito superior, além de produzir um fundido de menor viscosidade. Este fato está ligado ao teor de álcalis superior aos do feldspato, o que propicia um menor consumo do produto mineral.

O elevado teor de ferro da nefelina sienito transfere à massa cerâmica uma forte tonalidade, comprometendo a utilização desse bem mineral na manufatura de produtos cerâmicos de cor clara. A remoção do ferro pode consistir numa etapa de beneficiamento físico no qual, dependendo da forma pela qual o ferro está associado à rocha, pode ser utilizado a separação magnética ou a flotação. É conclusivo que a obtenção de produtos com pureza elevada, por meio desses processos, não constitui uma tarefa fácil. Quando é possível complementá-los com uma operação química de purificação, por exemplo, lixiviação, torna-se viável a obtenção de produtos com pureza elevada.

Talco

O talco pode ser isolado como um mineral puro, segundo a composição de 63,36% SiO_2 ; 31,89% MgO e 4,75% H_2O . Não obstante, menos da metade de todos os talcos comercializados apresentam mais que 95% de pureza. A despeito disso, talcos impuros encontram grande variedade de utilizações e poucos substitutos do mineral em muitas aplicações industriais. Minerais, como clorita, dolomita, mica, magnesita, tremolita, entre outros, são as associações mais comuns dos talcos comercializados.

Esteatita foi, originalmente, um termo mineralógico aplicado ao talco puro. Hoje, trata-se de um produto cerâmico usado como isolante elétrico. Com o aquecimento, o talco se desidrata em temperaturas da ordem de 900°C. Nas temperaturas superiores inicia sua transformação em enstatita, MgSiO_3 , que é a fase principal das esteatitas e inclui as propriedades desejadas aos isolantes.

A indústria cerâmica demanda um produto de talco com pelo menos 95% de talco em peso, abaixo de 40 μm , preferencialmente, na forma de tremolita, além de não escamado, para evitar a laminação durante o processo de queima da massa cerâmica. A baixa condutividade elétrica do talco é uma propriedade que

responde pela sua aplicação, com sucesso, na manufatura de porcelanas, tipo esteatita, usadas como isolante elétrico. Na composição da massa cerâmica para obtenção desses produtos e de outros, freqüentemente utiliza-se uma proporção em peso de talco entre 80 e 90%, misturado com argilas e fundentes.

Na Europa, emprega-se o talco fundamentalmente como fundente em massas cerâmicas (isto é, não se usa como componente plástico) em concentrações superiores a 5% nas misturas para produção de grés porcelanato.

Fonólito

Quanto ao aspecto visual, os fonólitos são rochas compactas de coloração verde que produzem sons quando percutidas; daí o nome fonólito. São rochas vulcânicas alcalinas, consistindo essencialmente de nefelina e feldspato sanidina, além de eventuais minerais máficos portadores de sódio e/ou potássio. Também ocorrem algumas formas de augita, hornblenda ou biotita, além dos feldspatóides que predominam sobre os silicatos coloridos. Distinguem-se dos fonólitos comuns ou sódicos, as formas subordinadas, fonólito potássico ou leucita.

Os chamados fonólitos sódicos compõem-se de feldspatos alcalinos, notadamente, o ortoclásio sódico ou sanidina. Quando abundantes, formam fenocristais disseminados na pasta vítrea.

Alguns fonólitos estão associados à leucita, noseana, hauyna ou sodalita, ou ainda ocupam o lugar da nefelina (que são fonólitos potássicos ou leucita). A rocha é composta basicamente de sanidina, leucita, aegirina-augita ou aegirita, além de um pouco de nefelina, intersticial. Ocasionalmente, pode-se observar uma pequena quantidade de hornblenda e biotita.

Os fonólitos são usados como agentes fundentes nas indústrias cerâmica e de vidro, quando o conteúdo de óxidos coloridos não é decisivo. Devido ao elevado conteúdo de álcalis, os fonólitos oferecem a possibilidade de baixar a temperatura de fusão da massa cerâmica, reduzindo o tempo de queima da mistura nos processos térmicos. Na Tabela 2 encontra-se uma análise química típica de um fonólito.

Tabela 2: Análise química típica de um fonólito.

Compostos	(%)	Compostos	(%)
SiO ₂	54-58	CaCO ₃	1,3 máx
Al ₂ O ₃	20-23	MgO	0,2 máx
Fe ₂ O ₃	2,5 máx	K ₂ O	3,5-6,5
TiO ₂	0,3 máx	Na ₂ O	8,5-11

Calcário para aplicação nas indústrias cerâmicas

A aplicação de calcita e dolomita nas composições das massas cerâmicas pode chegar a 20%. No Brasil há disponibilidade dessa matéria-prima em larga escala; todavia, sua utilização industrial requer controles de granulometria e de impurezas, cujo rigor depende da função do calcário na manufatura do produto final em questão. Há também aplicação das margas (argilas carbonatadas) na indústria cerâmica, como acontece na Espanha e Itália. No Brasil não há notícia da utilização de margas na indústria cerâmica, mesmo considerando a existência de jazidas e/ou disponibilidade de ambiente geológico para isso.

Ocorre uma diminuição na sua expansão térmica nos produtos cerâmicos, quando a massa cerâmica contém calcita ou dolomita. Isto advém do processo de queima, onde os óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas, decorrentes da perda da água estrutural das argilas, formando fases que são estáveis quando submetidas à ação da temperatura e da umidade. Desse modo, formam-se silicatos e sílico-aluminato de cálcio, produto das reações entre o CaO ou MgO com a sílica livre. Tal reação, além de provocar uma queda significativa na quantidade de sílica livre, diminui a dilatação nesta região (Marino e Boschi, 1998).

De acordo com Segura, citado por Marino e Boschi (1998), existe uma quantidade ótima para adição do carbonato, 10 a 16%, para a queima monoporosa. Em proporções menores, o carbonato reduz a formação de fases cristalinas durante a queima, isto é, gera quantidades remanescentes quantidades de sílica livre; o que propicia maior retração linear (RL) e hidratação da peça. Já a adição de carbonato acima de 16% pode originar excesso de porosidade.

Ainda os mesmos pesquisadores alertam para a importância das reações de decomposições, bem como para as temperaturas e velocidade com que ocorrem. Esses parâmetros, de relevância para os ceramistas, estão relacionados:

- ao índice de cristalinidade e à granulometria da massa cerâmica;
- à interação com a mistura e demais matérias-primas que compõem a massa cerâmica;
- ao índice de compactação;
- à atmosfera do forno e ao ciclo de queima.

Na formulação do grés porcelanato, utiliza-se dolomita em substituição parcial ao feldspato; além disso, são utilizados o espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e silicatos magnesianos (talco e clorita).

Agalmatolito

Agalmatolito é uma rocha metamórfica formada por alteração hidrotermal da rocha mãe, riolito. O agalmatolito é constituído essencialmente por dois filossilicatos de alumínio – pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e moscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em associação a minerais como sericita, diásporo, turmalina, quartzo e feldspato. A sua forma de ocorrência geológica é considerada rara, tem pureza mineralógica elevada, ocorre nas formas maciça e lamelar, e após beneficiamento adequado obtém-se um produto funcional, de vasta aplicação em diferentes segmentos industriais (Luz *et al.*, 2001). Também é rica em álcalis, somando cerca de 11% em potássio e sódio, que favorecem seu uso como fundente na composição das massas cerâmicas. Além dos álcalis, a rocha também é rica em SiO_2 e Al_2O_3 .

A rocha agalmatolito é compacta, macia ao tato e encontrada nas cores branca, amarelada, acinzentada ou esverdeada, muito semelhante ao talco. Também conhecida como pagodita, por ser empregada pelos chineses na fabricação de pequenas esculturas. Nas aplicações cerâmicas produz a cor branca após a queima e baixa retração linear. Tais características fazem dessa rocha um insumo mineral com uso potencial na composição das massas cerâmicas. Estudos realizados por Perez *et al.* (1999), mostraram que essa rocha pode ser utilizada na composição das massas cerâmicas em substituição parcial ao feldspato. No caso das massas de porcelana, o agalmatolito proporciona uma melhora na cor após a queima, além da redução na temperatura de queima.

5. ESPECIFICAÇÕES DE ALGUNS MINERAIS E ROCHAS PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

A elaboração de um conjunto de especificações dos produtos minerais utilizados na indústria cerâmica de revestimento constitui uma tarefa complexa, exigindo, além da criatividade do fornecedor, uma sintonia constante com a indústria. A título de exemplo, dependendo do teor de ferro no feldspato, este pode ser empregado em várias composições de massas cerâmicas e conseqüente obtenção de produtos diferentes.

Assim, as especificações para um mesmo insumo estão relacionadas, notadamente, ao produto final e à composição da massa cerâmica. Com esse binômio, o ceramista procura a forma mais econômica de obtenção do produto final, bem como a qualidade do mesmo. Portanto, para se obter um mesmo produto final, o ceramista dispõe da possibilidade de variar os componentes da mistura e/ou as especificações dos insumos. Ainda neste contexto, ele pode obter o mesmo produto a uma temperatura de queima mais baixa, com significativa economia de energia, desde que sejam implementadas variações na composição dos insumos minerais da massa cerâmica.

Conclui-se que o ceramista dispõe de um amplo grau de liberdade na formulação das massas cerâmicas, o que resulta numa grande variedade de especificações da matéria-prima. Entretanto, necessita da caracterização química dos insumos minerais e da caracterização tecnológica das massas cerâmicas. Assim, nas tabelas a seguir, são apresentadas as características de vários insumos minerais para a indústria cerâmica, as quais servem como guia ao produtor; entretanto, é preciso ainda caracterizar a massa cerâmica obtida com esses insumos. Finalmente, as composições químicas constituem apenas uma orientação básica aos empresários da área mineral, na preparação e/ou obtenção de produtos minerais para a indústria cerâmica.

Tabela 3: Análises químicas e propriedades físicas de diversas argilas plásticas.

Análises químicas (%)								
Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R	CaO	MgO	Álc.	TiO ₂	PF
<i>Tennessee</i> BL1	46,9	33,2	2,0	0,3	0,4	0,7	0,7	-
<i>Kentucky</i> BL	46,9	36,6	1,1	0,5	-	1,6	1,6	0,4
<i>English</i> BL	49,0	32,1	2,3	0,4	0,2	3,3	3,3	-
<i>New Jersey</i> BL1	45,6	38,9	1,1	-	0,1	0,2	0,2	1,3
<i>Tennessee</i> BL2	54,0	29,3	1,0	0,4	0,3	0,4	0,4	1,6

BL = Ball Clay; Álc. = Alcalis; R - Fe₂O₃/FeO

Propriedades físicas				
Propriedades	Tipos de argilas			
	A	B	C	D
Cor da argila crua	Cinza	Cinza clara	B.Ac.	Rósea clara
Plasticidade (%)	40,6	44,7	34,9	34,6
Retração linear seca	5,6	4,7	4,7	8,8
Retração total (%) *	18,1	17,9	15,2	14,1
Absorção (%) *	0,7	2,9	4,0	5,8
Cor após a queima	B. Ac.	Branco	Branco	Branco
Ponto de fusão (°C)	1.745	1.745	1.700	1.700

* Queima em 1.285°C; B. Ac. = Branco acinzentado.

Tabela 4: Especificações químicas dos principais insumos minerais utilizados na composição de uma massa cerâmica de grés porcelanato.

Insumos	Análises químicas (%) das matérias-primas utilizadas nas composições das massas para produção do grés porcelanato (Sanchez, 2001).								
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Caulim	13,0	47	38	0,03	0,39	0,10	0,22	0,15	0,81
Quartzo	0,21	99	0,70	-	0,04	0,05	0,05	-	-
FS	0,20	72	17	0,08	0,05	0,02	0,10	0,30	9,5
FP	0,09	66	18	0,04	0,04	0,03	0,02	14,7	0,08

FS – Feldspato sódico; FP – feldspato potássico

Análises químicas (%) das matérias-primas utilizadas nas composições das massas para produção do grés convencional e do porcelanato (Sánchez-Munoz, 2002)

M1	5,78	56,54	29,65	1,14	1,57	0,06	0,22	3,70	1,34
M2	1,00	90,82	5,24	0,09	0,11	0,05	0,02	2,63	0,04
M3	0,60	67,96	18,12	0,02	0,10	0,30	0,30	8,56	4,03
M4	0,00	57,42	6,61	0,30	0,71	32,52	0,61	0,41	1,42
M5	1,84	82,08	11,98	0,03	0,62	0,09	0,27	3,09	0,00
M6	3,0	73,62	10,15	0,16	0,87	0,17	5,05	6,95	0,03
M7	1,01	64,06	22,48	0,01	0,44	0,35	0,21	2,13	9,32
M8	13,70	50,70	31,86	0,24	1,55	0,48	0,67	0,76	0,05

M1- Argila plástica

M2- Areia resultante do beneficiamento do caulim

M3- Feldspato sódico

M4- Material rico em wolastonita

M5- Mistura de quartzo e ilita

M6- Material fundente e argilas plásticas

M7- Feldspato sódico

M8- Mistura de: ilita, caulinita e montimorilonita

Tabela 5: Especificações químicas dos principais minerais e rochas utilizados na composição de uma massa cerâmica.

Insumos	Especificações Químicas									
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
Análises químicas dos insumos minerais usados nas composições das massas cerâmicas da ELIANE										
Calcita	42,90	0,20	0,50	0,10	0,10	56,00	0,60	< 0,10	0,50	
Dolomita	44,20	3,29	0,10	< 0,01	0,13	31,50	20,80	0,04	< 0,01	
Argilas	5,86	67,11	19,88	0,82	2,36	0,04	0,89	2,89	0,09	
Albita	5,20	59,30	21,80	0,90	0,40	1,00	1,70	0,20	9,20	
Argilito	3,86	68,74	14,27	0,52	2,55	1,28	1,63	4,56	1,45	
Anortosito	4,56	52,34	30,98	0,09	0,86	6,91	0,01	0,74	3,49	
Fonólito	6,04	56,46	21,77	0,35	2,99	1,30	0,51	4,62	8,60	
Feldspato	4,86	64,19	14,66	0,01	0,09	2,67	2,31	8,09	2,77	
Caulim	11,25	49,52	34,48	0,14	1,55	1,66	0,01	0,41	0,93	
Quartzito	3,56	82,50	11,50	0,56	0,74	0,05	0,02	0,07	0,16	
Calcário	39,41	9,90	1,79	0,05	0,60	43,14	4,52	0,44	0,11	
Talco	5,41	64,57	3,12	0,16	1,53	0,20	24,62	0,21	0,01	
Zirconita	0,00	32,78	ZrO ₂ = 67,22							
ELIANE Revestimentos Cerâmicos S/A. MX – máximo; M – mínimo										
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Bittencourt <i>et al.</i>, 2002)										
A1	10,79	54,96	29,15	1,58	1,57	0,08	0,19	1,68	0,00	
A2	3,94	82,35	11,74	0,76	0,37	0,06	0,06	0,72	0,00	
A3	4,98	76,23	14,33	0,66	1,70	0,06	0,51	1,53	0,00	
Talco	8,86	5894	8,09	0,29	1,42	3,96	16,33	2,11	0,00	
Filito	2,68	75,40	13,98	0,54	1,29	0,07	1,45	4,59	0,00	
Anortosito	5,27	51,15	32,12	0,14	0,87	7,42	0,16	0,49	2,38	
CC	40,36	7,13	1,15	0,05	0,50	46,66	3,91	0,24	0,00	
A1 – argila íltico-caulinita de média plasticidade; A2 – argila de baixa plasticidade; A3 – argila de média plasticidade; CC – calcário calcítico.										
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Marino e Boschi, 1998)										
Argila 1	4,55	77,35	14,29	0,82	0,94	0,48	0,21	1,12	0,07	
Aargila 2	12,06	52,28	30,38	2,77	1,00	0,90	0,31	0,25	0,04	
Aragila 3	7,95	66,77	21,51	0,43	1,44	0,63	0,22	1,09	0,06	
Caulim	12,0	48,45	33,48	0,37	2,29	0,35	0,77	1,94	0,09	
Calcita	41,7	1,30	2,28*	-	0,014	54,11	0,95	0,03	0,09	
Biscoito	-	63,40	19,81	0,92	1,54	7,37	5,27	0,98	0,31	
* = Al ₂ O ₃ + TiO ₂ .										
Insumos	Especificações Químicas									
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ref.
Análises químicas dos insumos minerais usados numa composição cerâmica (Marino e Boschi, 1998)										
Dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07	(5)
Talco 1	4,90	62,40	3,50= Al ₂ O ₃ + TiO ₂		0,10	0,30	29,25	0,05	0,5	(1)
Talco 2	-	60 M	4 MX		1,5 MX	1,0 MX	30 M	Alcalis = 0,4 MX		(2)
Talco 3	10,76	54,92	1,36	-	0,46	5,76	27,20	-	-	(3)
Feldspato	-	66,10	18,72	-	-	-	-	11,06	3,06	(4)
Dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07	(5)
Fonólito	-	55,71	22,07	0,14	2,18	1,12	0,40	5,75	10,17	(6)
Algamatolito1	4,75	46,1	35,5	0,61	0,81	0,04	0,35	10,6	0,57	(7)
Algamatolito2	-	49,7	38,3	0,54	0,38	0,28	0,43	8,5	0,28	(8)
Referências; (1) Marino e Boschi (2000a); (2) Harben, p. w. (1995); (3) Piniakiewicz <i>et al.</i> (1994); (4) De Almada <i>et al.</i> (2000); (5) Marino e Boschi (2000b); (6) Mussolin <i>et al.</i> (1996); (7) Perez <i>et al.</i> (1999); (8) Luz <i>et al.</i> (2001).										
Valores médios MX – máximo; M – mínimo										

Tabela 8: Características químicas e mineralógicas de minerais para produção de cerâmica do tipo grés (Cerâmica Portobello, 2004).

Análise Química (%)								
Análise Química	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Argila Plástica 2	68,91	18,51	1,15	0,01	0,08	0,6	1,75	1,33
Argila Plástica 3	68,89	18,64	2,26	0	0,05	0,67	1,62	1,08
Filito Grés	70,51	16,6	5,38	0,04	0,04	1,14	1,58	1,33
Fonolito	56,49	22,41	6,01	10,09	0,9	0,07	2,24	0,13
Análise Mineralógica (%)								
Análise Mineralógica	Quartzo	Caulim	Ilita	Montm.	Outros			
Argila Plástica 2	44	35	10	5	6			
Argila Plástica 3	47	29	19	0	0			
Filito Grés	49	5	42	0	4			
Fonolito	Nefelina, Sanidine, Ortoclase, Analcima							

AGRADECIMENTO

À Cerâmica Eliane, pelas informações fornecidas sobre as características químicas e mineralógicas dos minerais cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BITTENCOURT, E. L.; Júnior, J. C. B. e SILVESTRE, M. D. M. (2002). A influência da variação da moagem dos carbonatos e tratamento térmico no material, nas características físicas do produto acabado, *Cerâmica Industrial*, 7 (3). p. 37-41.
- BROWN, G. (1995). Materiais de construção e outras matérias brutas. *In: Os Recursos Físicos da Terra*. Editora da Unicamp, p. 36-63.
- CAMPOS, L. A.; MACEDO, R. S.; KIYOHORA, P. K. e FERREIRA, H. C. (1999). Características de plasticidades de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. *Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica*, 45 (295), p. 140-145.

- DANA, J. (1976). Manual de Mineralogia, Vol. 2, p. 536-564, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.
- De ALMADA, M. M. e VLCEK, T. F. (2000). Pilhas de homogeneização - uma nova visão para feldspato cerâmico. *Cerâmica Industrial*, 5 (4), julho/agosto, p. 31-34.
- PEREZ, F., M ELCHIADES, F. G., TEIXEIRA, R. A., MATSURA, L., SOTÉRIO, J. e BOSCHI, A. O. (1999). Algamatolito como um novo fundente para a indústria cerâmica. *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, p. 44701-44713.
- HARBEN, P. W. (1995). *The Industrial Minerals HandyBook II*, p. 183-186, Metal Bolletin PLC, London.
- HUANG, W. T. (1962). *Petrology*, McGraw-Hill Book Company, New York, p. 396-397.
- KLEIN, C. (2002). *Mineral Science*. John Wiley & Sons, INC. New York., p. 476-490.
- LUZ, A. B., ANDRADE, M. C., GASPAR, O. M., TOMEDI, P. e LARES, C. A. R. (2001). Algamatolito. *In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (Editores), Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 199-214.
- LUZ, B. A. e DAMASCENO, E. C. (1993). Caulim: um mineral industrial importante. *Série Tecnologia Mineral*, CETEM, Vol. 65, 32p.
- MARINHO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (1998). A expansão térmica de materiais cerâmicos, Parte III: Efeitos da adição de calcita, *Cerâmica Industrial*, 3 (4-6), p. 18-23.
- MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (2000a). A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, Parte IV: Efeitos da adição de dolomita, *Cerâmica Industrial*, 5 (1), p. 43-47.
- MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (2000b). A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, Parte V: Efeitos da adição de talco, *Cerâmica Industrial*, 5 (5), p. 47-50.

- MUSSOLIN, S.; DONEDA, C.; VITÓRIO, C. e ALARCON, O. (1996). Caracterização do fonólito utilizado na formulação de pavimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 1 (2), p. 23-29.
- PINIAZKIEWICZ, J.; MCCARTHY, F. e GENCO, N. A. (1994). Talc. In: *Industrial minerals and rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 1049-1069.
- SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEM, J. e CANTAVELLA, V. (2001). Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final, *Cerâmica Industrial*, 6 (5), p. 15-22.
- SANCHEZ-MUÑHOZ, L.; CAVA, S. da S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E. e CARDA, J. B. (2002). Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos, *Cerâmica*, 48 (307), p. 137-145.

28. Argilas para Cerâmica Vermelha

Marsis Cabral Junior¹
José Francisco Marciano Motta²
Amilton dos Santos Almeida³
Luiz Carlos Tanno⁴

1. INTRODUÇÃO

As argilas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha ou, como também conhecidas na literatura técnica, argilas comuns (*common clays*) abrangem uma grande variedade de substâncias minerais de natureza argilosa. Compreendem, basicamente, sedimentos pelíticos consolidados e inconsolidados, como argilas aluvionares quaternárias, argilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos, que queimam em cores avermelhadas, a temperaturas variáveis entre 800 e 1.250°C*. Essas argilas possuem geralmente granulometria muito fina, característica que lhes conferem, com a matéria orgânica incorporada, diferente grau de plasticidade, quando adicionada de determinadas porcentagens de água; além da trabalhabilidade e resistência a verde, a seco e após o processo de queima, aspectos importantes para fabricação de uma grande variedade de produtos cerâmicos.

Na indústria de cerâmica vermelha ou estrutural as argilas são empregadas como matéria-prima na fabricação de blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, tubos e ladrilhos.

O desenvolvimento do setor de cerâmica vermelha no Brasil foi vigorosamente impulsionado, a partir de meados da década de 1960, pela implementação de políticas públicas habitacionais, por meio da criação do Sistema Financeiro da Habitação e do Banco Nacional da Habitação. Durante a década de 1970, sustentada por uma demanda continuada, ocorre o *boom* da construção civil no País, provocando a modernização e expansão da indústria cerâmica nacional.

¹Geólogo/UNESP, M.Sc. Geologia/USP, Pesquisador da Divisão de Geologia do IPT(SP)

²Geólogo/ UNESP, Dr. Geologia/UNESP, Pesquisador da Divisão de Geologia do IPT(SP)

³Engenheiro de Minas/ USP, Dr. Engenharia de Minas/USP, Pesquisador da Divisão de Geologia do IPT(SP)

⁴Geólogo/ UNESP, M.Sc. Geologia/USP, Pesquisador da Divisão de Geologia do IPT(SP)

* Mais raramente, rochas metamórficas e magmáticas, em especial, coberturas argilosas de alteração intempélica associadas, são também empregadas na cerâmica vermelha, como matéria-prima principal ou assessoria na composição de massas.

Na esteira dessa ampliação do setor, houve a incorporação de processos inovativos e o lançamento de novas linhas de produtos, tendo-se por extensão também, o crescimento e a diversificação da produção de minerais industriais para a indústria cerâmica brasileira (Cabral *et al.*, 2002).

Dados da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC, 2004) indicam que o setor de cerâmica vermelha conta, atualmente, com aproximadamente 7.000 estabelecimentos fabris, considerando apenas as empresas que dispõem de equipamentos de extrusão, distribuídos amplamente por todo território nacional, mais notadamente nas regiões Sudeste e Sul, perfazendo um faturamento da ordem de R\$ 4,2 bilhões. Para este parque industrial são estimados um consumo anual de cerca de 82 milhões de toneladas de argilas. O Quadro 1 apresenta dados de mercado do setor de cerâmica vermelha no Brasil para o ano de 2003.

Quadro 1: Dados de mercado do setor de cerâmica vermelha no Brasil.

Número de Unidades Produtoras	7.000
Número de Peças/ano – Bloco (milheiro)	25.224.000
Número de Peças/ano – Telha (milheiro)	4.644.000
Quantidade Produzida Massa (t/ano)	64.164.000
Quantidade de Matéria-Prima – Argila (t/ano)	82.260.000
Produção Média por Empresa (peças/mês)	365.000
Faturamento (R\$ bilhões)	4,2
Empregos Diretos	214.000
Fonte: ABC (2004)	

Trata-se de um setor com uma estrutura empresarial bastante diversificada, onde coexistem pequenos empreendimentos familiares artesanais (olarias), cerâmicas de pequeno e médio-porte, com deficiências de mecanização e gestão, e empreendimentos de médio à grande porte (em escala de produção) de tecnologia mais avançada, estes últimos sob ameaças de processo de internacionalização de seus capitais. A grande maioria das empresas tem sua competitividade baseada em custos. No entanto, mais recentemente, parcela do setor empresarial vem tomando iniciativas para aprimoramento tecnológico e competitivo, como a adesão em programas de qualidade, implantação de laboratórios de caracterização tecnológica de matérias-primas e produtos, qualificação de mão-de-obra, desenvolvimento do uso de novos combustíveis, em especial do gás natural, estudos de incorporação de resíduos na massa cerâmica e diversificação da produção.

A argila para cerâmica vermelha caracteriza-se como um produto de baixo valor unitário, fazendo com que sua mineração opere de maneira cativa (trabalhando apenas para a sua própria cerâmica) ou abasteça mercados locais. Os preços praticados estão na faixa de R\$ 3,00 a R\$ 5,00 (FOB) para a tonelada de argila comercializada *in natura*.

Aspecto notável é que o fator geológico – existência de jazidas –, de maneira isolada, ou associado a outros condicionantes favoráveis, como proximidade de mercados, base infra-estrutural privilegiada e cultura empresarial, tem conduzido a polarização do setor em territórios específicos, levando à constituição de aglomerados produtivos (Cabral *et al.*, 2005). Em determinadas regiões, essas aglomerações de empresas chegam a constituir o que se vem conceituando como arranjos produtivos locais (APLs) de base mineral. Nesses casos, as concentrações de empresas podem, no mesmo território, agregar outros segmentos da cadeia produtiva, como fornecedores de insumos (equipamentos e embalagens) e serviços, apresentando graus variados de interação entre os agentes empresariais e com organismos externos, como governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e inovação. Esse adensamento da cadeia produtiva de base mineral, associada à interação, cooperação e aprendizado entre seus diversos elos e agentes externos, favorece o incremento da competitividade de todos os negócios associados localmente, com significativos ganhos, em especial ao pequeno e médio empreendedor. A Figura 1 apresenta os principais APLs mínero-cerâmicos brasileiros.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O termo argila *lato sensu* é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrômetros, que apresenta comportamento plástico quando adicionada uma determinada quantidade de água. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 μm ou 4 μm , segundo as escalas de Attemberg e Wentworth, respectivamente.

As argilas são constituídas predominantemente de argilominerais (filossilicatos), e seus tipos mais comuns são formados de folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor freqüência, de magnésio e/ou ferro. Constituem unidades estruturadas na proporção 1:1 (TO) ou 2:1 (TOI). Além do arranjo estrutural, o espaçamento basal dessas unidades caracteriza os argilominerais dos diversos agrupamentos, destacando-se os grupos da caulinita, ilita e esmectita como os mais importantes ao uso cerâmico. Com as partículas de argilominerais ocorrem outros minerais, geralmente nas frações silte

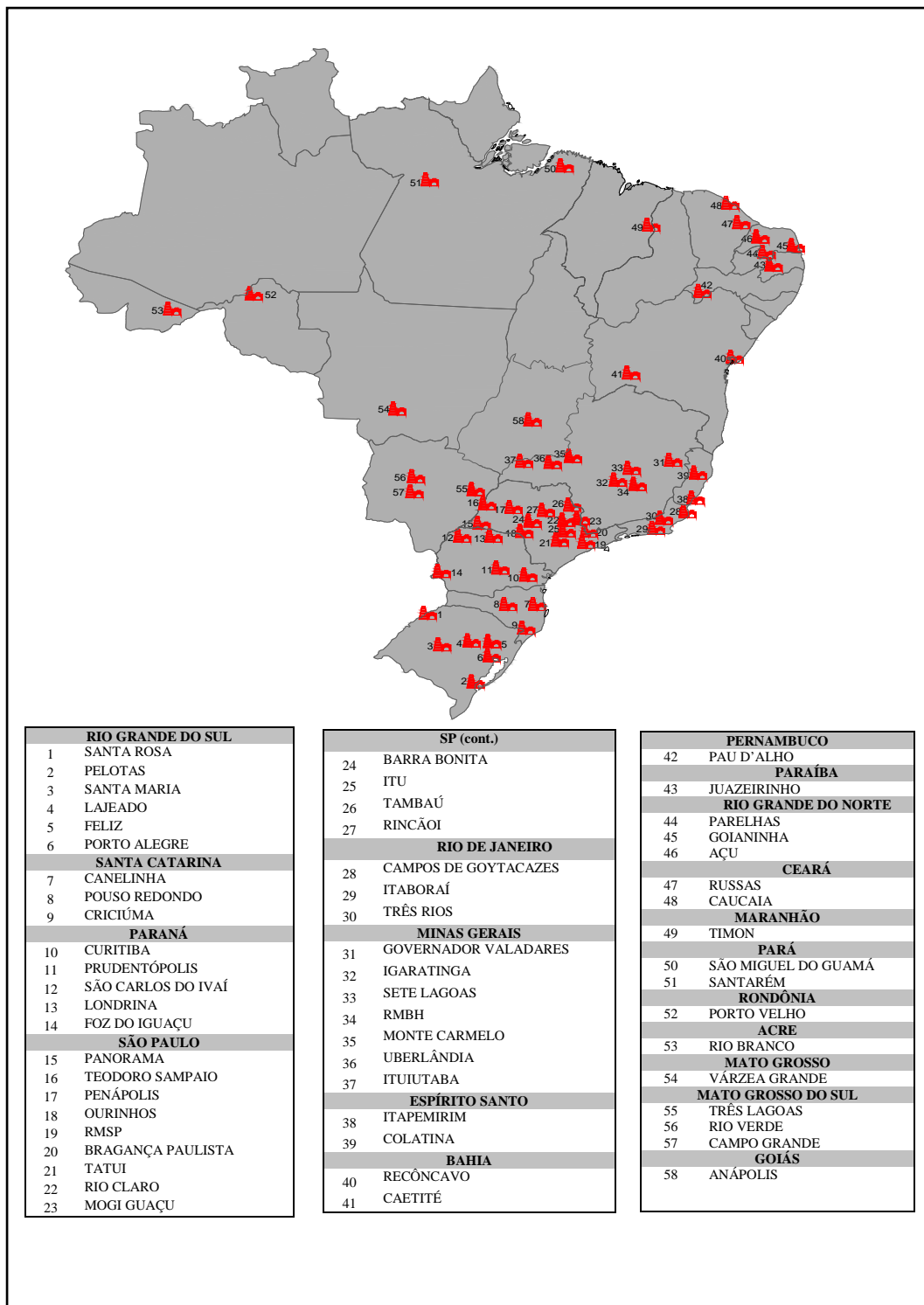


Figura 1: Principais APLs mínero-cerâmicos brasileiros (parcialmente extraído de Instituto Metas, 2002).

($2\ \mu\text{m}=0,002\ \text{mm} < \Phi < 0,62\ \text{mm}$) e areia ($\Phi > 0,62\ \text{mm}$). Nessas granulometrias maiores, o mineral mais comum e abundante é o quartzo, seguido de micas, feldspatos e minerais opacos.

As argilas comuns, para cerâmica vermelha ou estrutural, têm como principal característica a cor de queima avermelhada. Essa propriedade deve-se ao alto conteúdo de óxido de ferro total que encerram, geralmente superior a 4% (Facincani, 1992), valor que foi corroborado pelos estudos efetuados em depósitos brasileiros na região do Recôncavo Baiano (Conceição Filho e Moreira, 2001).

Em decorrência da constituição do substrato geológico brasileiro, que dispõe de extensas coberturas sedimentares – bacias fanerozóicas e depósitos cenozóicos –, aliado à evolução geomorfológica, que propiciou a geração de expressivas coberturas residuais intempéricas, os depósitos de argilas para fins cerâmicos possuem ampla distribuição geográfica em todo território nacional. Segundo o contexto geológico, são distinguidos dois tipos principais de depósitos de argila: **argilas quaternárias** e **argilas de bacias sedimentares**.

A argila, por tratar-se de um material extremamente fino, muitas vezes de mineralogia mista, torna difícil a sua identificação e classificação precisas, propiciando uma farta difusão de terminologia. Parte dessa miscelânea de nomenclatura, envolvendo critérios técnicos e jargão cerâmico, é apresentada no Quadro 2.

Argilas Quaternárias

Na paisagem atual das áreas continentais, dois locais são especialmente propícios ao acúmulo de argilas: **planícies aluvionares**, que é o ambiente mais tradicional de formação de depósitos de argila nas regiões interiores e a **planície costeira**, junto às regiões litorâneas. Esses locais constituem zonas saturadas em água, ou sujeitas a inundações periódicas, onde, com as camadas argilosas, comumente acumula-se matéria-orgânica, componentes que exercem influência no comportamento tecnológico do material. Dessa maneira, as argilas quaternárias caracterizam-se pela elevada umidade e alta plasticidade, o que lhes propicia boa trabalhabilidade para os processos cerâmicos de conformação plástica, a exemplo dos produtos extrudados, tais como tijolos e telhas, até mesmo para a produção artesanal (olarias) ou com equipamentos de pequeno porte.

Quadro 2: Classificação, contexto geológico e terminologia das matérias-primas argilosas para cerâmica vermelha (modificado de Motta *et al.*, 2004).

	CLASSIFICAÇÃO	CONTEXTO GEOLÓGICO E TERMINOLOGIA
argilas quaternárias	planície aluvionar	Argila de queima avermelhada que ocorre no fundo dos vales atuais: Argilas comuns ou para cerâmica vermelha; argilas cauliniticas ou composição mista, vermelhas; argila turfosa; argilas ferruginosas; argilas de várzea, argilas transportadas ou secundárias; argilas de baixo ou de baixo; argila plástica; argila semi-plástica; argila gorda; argila magra; argila, argila siltica, argila arenosa; tabatinga; torba.
	Planície costeira	Argila de queima avermelhada que ocorre nas planícies costeiras atuais: Argilas comuns ou para cerâmica vermelha; argilas cauliniticas ou de composição mista, vermelhas; argila turfosa; argila de queima vermelha; argilas ferruginosas; argilas transportadas ou secundárias; argilas deltáticas, de estuário; argila mista; argila de baixo ou de baixo; argila plástica; argila semi-plástica; argila gorda; argila magra; argila, argila siltica, argila arenosa.
	argilas de bacias sedimentares	Argilas de queima avermelhada em bacias sedimentares antigas: Taguá (taguá mole, taguá duro); argilas comuns ou para cerâmica vermelha; argilas illíticas; argilas cauliniticas; argilas de composição mista; argilas calcíticas; folhelho; argilito; silito; ritmito; varvito; argilas alcalinas; argilas ferruginosas; argilas fundentes; argilas de alteração ou alteritas; argilas residuais; argilas transportadas ou secundárias; argila coluvial; argilas sedimentares; argilas terciárias, argilas fanerozóicas, argilas gondwânicas; argilas marinhas, lacustre, glacial.

Nesses ambientes, as argilas mais puras constituem bolsões e lentes, e estão associadas a argilas arenosas, menos plásticas, que podem ser misturadas com as primeiras para a manufatura de diversas peças. A fração arenosa das argilas é geralmente representada pelo quartzo, podendo conter outros minerais, como feldspato e mica.

De forma geral, no território brasileiro, as argilas aluvionares constituem-se de caulinitas detríticas, devido à disponibilidade desse mineral na área-fonte – regiões que serviram de suprimento para a formação dos depósitos sedimentares. Isso decorre do clima quente e úmido dominante no período Quaternário (e final do Terciário) que favoreceu o desenvolvimento da caulinita nos espessos mantos de intemperismo (solos e rochas alteradas), seguindo-se de erosão e carreamento detrítico nas estações chuvosas. Ocasionalmente, em áreas mais restritas, pode-se encontrar também argilas detríticas mistas, compostas de caulinita e ilita (eventualmente esmectita), devido à contribuição na fonte de rochas menos alteradas, ou pelas condições locais mais áridas, que possibilitaram o enriquecimento nesses minerais.

As argilas aluvionares formam depósitos lenticulares, com espessuras de porte métrico e distribuição em áreas que podem variar de poucos hectares até quilômetros quadrados, variando de acordo com a extensão da planície de inundação. O perfil geológico é tipificado por um substrato arenoso e passagens ricas em matéria orgânica, culminando, às vezes, com um capeamento orgânico turfoso.

Nas planícies costeiras, junto a zonas deltáicas e estuarinas, ocorrem também importantes depósitos de argilas caulínicas, geralmente de espessuras delgadas, como é o caso da região de Campos dos Goytacazes no Estado do Rio de Janeiro. As camadas mais basais desse ambiente podem apresentar contribuição mista de argilominerais, bem como sedimentação mais rica em sais solúveis, dada a influência de água salobra.

Argilas de Bacias Sedimentares

As argilas das bacias sedimentares, também denominadas de formacionais, são aquelas relacionadas às unidades geológicas antigas – as principais bacias sedimentares brasileiras são das eras Paleozóica e Mesozóica (570 a 65 milhões de anos), secundariamente, a Terciária (65 a 1,8 milhões de anos). Essas bacias constituíram grandes áreas deprimidas que acumularam sedimentos durante longos períodos, em grande parte em ambientes marinhos, incluindo espessos pacotes argilosos, de mais de uma centena de metros. Com a evolução geológica, esses sedimentos sofreram processo de litificação, transformando-se em rochas compactas, e encontram-se hoje parcialmente expostos no continente, modelados na forma de colinas e morros.

As rochas de interesse cerâmico nas bacias sedimentares são os folhelhos, argilitos, siltitos, ritmitos e outras rochas de natureza pelítica, que são denominadas no jargão cerâmico, genericamente, de “taguá”. Outras denominações de cunho cronológico são ocasionalmente utilizadas na literatura técnica, como argilas fanerozóicas e gondwânicas.

Quanto ao aspecto químico-mineralógico, os taguás contêm, predominantemente, argilominerais do grupo da illita. Esse mineral é rico em óxido de potássio, que confere baixo ponto de sinterização⁵, característica marcante dessas rochas. A caulinita ocorre de forma secundária, concentrando-se nos mantos de alteração mais evoluídos. Além disso, o taguá apresenta alto conteúdo de material ferruginoso, que auxilia no processo de sinterização e proporciona cores de queima avermelhadas.

Outra característica importante das argilas de bacias sedimentares é a grande dimensão dos depósitos, formando pacotes argilosos contínuos e homogêneos, que podem atingir espessuras de algumas dezenas de metros. No entanto, nessas extensas camadas podem ocorrer variações de granulometria (pacotes mais arenosos ou mais argilosos), de composição química (domínios mais carbonáticos, mais alcalinos) e de composição de argilominerais (variação nas proporções entre illita, esmectita e caulinita), influenciando no desempenho cerâmico das matérias-primas.

Os taguás são mais abundantes que as argilas quaternárias, possuem ampla distribuição no território nacional e apresentam bom desempenho cerâmico, sobretudo no processamento térmico. Isto tem possibilitado o crescimento de seu aproveitamento, em substituição às argilas de várzea, na cerâmica vermelha, pois constituem depósitos mais espessos e homogêneos, posicionados em situações topográficas mais favoráveis, fora das áreas de inundação, com vantagens técnicas e ambientais para as operações de lavra.

O uso dos taguás vem sustentando também a expansão em larga escala da indústria de revestimentos cerâmicos via seca. Somente no APL de Santa Gertrudes (SP), são consumidas cerca de 450 mil t/mês de taguás para produção de placas cerâmicas (Motta *et al.*, 2004). Assim, fatores como a disponibilidade de taguás e proximidade com centros consumidores têm favorecido o adensamento da mineração e atividades cerâmicas em regiões de bacias sedimentares, caso

⁵ A sinterização corresponde ao processo de aglomeração de partículas por aquecimento, sendo que na cerâmica vermelha ocorre de maneira pouco desenvolvida, em função das baixas temperaturas de queima, por meio da formação de uma fase vítrea incipiente que une as partículas minerais.

comum na Bacia Sedimentar do Paraná, em vários aglomerados produtivos no Sudeste, Sul e Centro-Oeste, e em várias bacias no Nordeste – bacias do Recôncavo, Taquari-Vassouras, Potiguar e Parnaíba.

Entretanto, algumas dificuldades, como a trabalhabilidade e conformação de produtos por extrusão, são apresentadas quando da substituição de argilas quaternárias por taguás, requerendo, geralmente, maior robustez dos equipamentos. Isso torna a adaptação dessas argilas mais difíceis para os pequenos empreendimentos, caso de inúmeros aglomerados produtivos oleiros. A Figura 2 ilustra a distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras.

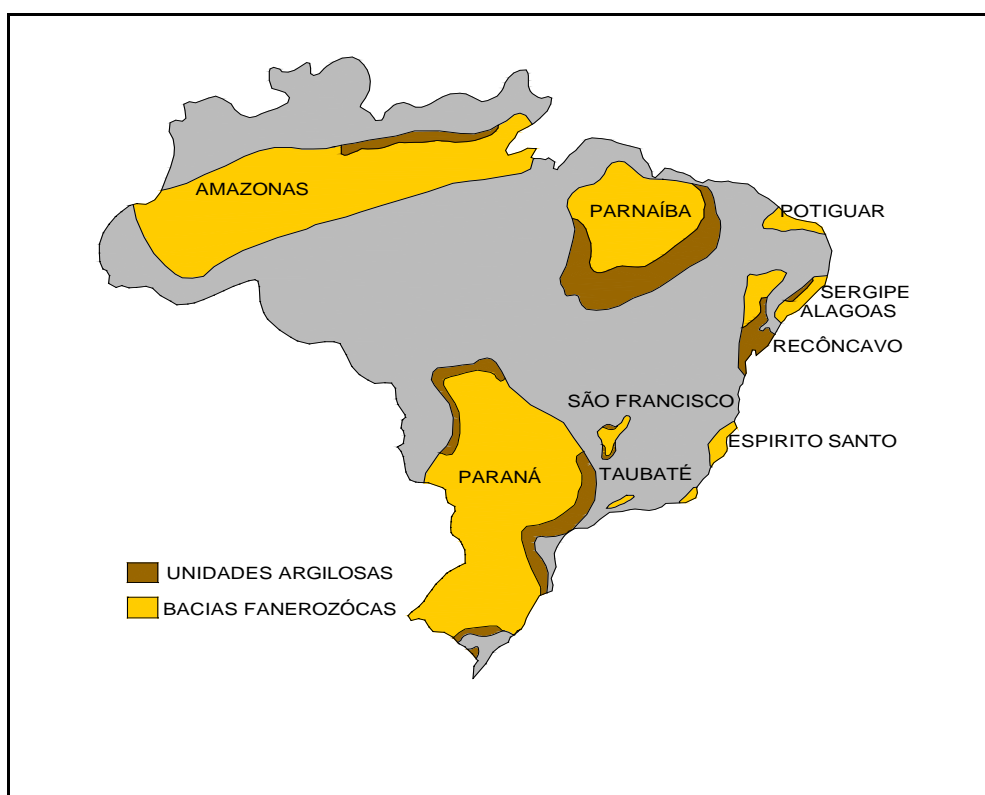


Figura 2: Distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras, portadoras de depósitos de argila para uso em cerâmica vermelha e revestimentos via seca (Motta *et al.*, 2004).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Na mineração de argila predominam empreendimentos de pequeno porte, com escala de produção variando de 1.000 a 20.000 t/mês. Em parcela significativa das minerações, a lavra é realizada sem um planejamento adequado, sendo que muitos pequenos empreendimentos são conduzidos de maneira precária, com práticas artesanais, sem o devido controle técnico das operações.

De modo geral, a mineração de argila carece de investimentos em modernizações tecnológicas e gerenciais necessárias ao aprimoramento do sistema de produção envolvendo a pesquisa mineral, a lavra e o beneficiamento. Isto acarreta deficiências na qualidade das matérias-primas, prejudicando a competitividade de toda a cadeia produtiva. Ocorre, também, que parte dos empreendimentos opera de maneira informal ou em desacordo com a legislação mineral e ambiental, colocando em risco tanto o controle e a recuperação ambiental das áreas mineradas, quanto o próprio abastecimento das cerâmicas.

Nas minerações mais bem estruturadas, a lavra costuma ser conduzida de acordo com um projeto orientado pelos seguintes condicionantes:

- **Características dos depósitos:** distribuição espacial da camada de argila, situação de drenagens naturais, materiais de cobertura e resistência à escavação;
- **Parâmetros técnicos e operacionais para o desenvolvimento da lavra:** escala de produção, equipamentos e seus ciclos de produção, altura e número de bancadas, quantidade de frentes de avanço, inclinação de taludes, distâncias de transporte, formação de pilhas e razão de produção dos diferentes minérios para blendagem;
- **Parâmetros econômicos relacionados ao aproveitamento do depósito:** alternativas de produção determinantes de economia de escala, custo operacional de lavra (incluindo manutenção, depreciação e reposição de equipamentos) e preço final da matéria-prima;
- **Fatores de caráter ambiental** (controle de impactos, recuperação e reabilitação da área minerada) e **logístico** (localização de instalações, distâncias de transporte).

A opção pelo método de lavra está condicionada à situação topográfica do depósito, distribuição espacial das camadas de argila, características físicas do material, escala de produção, nível de investimento necessário e tipos de cuidados ambientais. De maneira geral, quando o material permite sua escavação direta, as categorias de equipamentos mais utilizados são:

- Depósitos minerais localizados nas encostas dos morros (jazidas de bacias sedimentares): são lavrados principalmente por escavadeiras hidráulicas sobre esteiras e, em alguns casos, por carregadeiras sobre rodas, podendo ainda ser auxiliadas por carregadeiras de esteiras e tratores sobre rodas. Estes equipamentos são amplamente empregados para produções de pequeno a médio porte. Minas com produções elevadas podem requerer equipamentos de grande porte;
- Depósitos minerais formados por camadas horizontais de pequena profundidade em subsuperfície (jazidas de argilas quaternárias): são lavrados por escavadeiras hidráulicas e podem contar com carregadeiras nos serviços de apoio, nas produções de pequeno a médio porte;
- Depósitos de maior profundidade, cujo avanço da lavra configura a formação de cavas, também utilizam escavadeiras hidráulicas combinadas com diferentes tipos de carregadeiras nos serviços de apoio.

O avanço das lavras em encosta ou com aprofundamento em cava pode atingir com facilidade desníveis de escavação superiores a 20 m. Nestes casos, é necessária a formação de um ou mais níveis de bancadas. Na maior parte das minerações, as máquinas que realizam a escavação mecânica também são responsáveis pela operação de carregamento das unidades de transporte do material escavado. No transporte, são usualmente empregados caminhões basculantes convencionais.

Há situações em que o minério e seu capeamento apresentam-se compactados (a exemplo dos taguás duros) para escavação direta. Nestes casos, podem ser necessárias operações de desmonte com explosivos para fragmentar o material, procedendo-se então ao seu carregamento e transporte.

As argilas são preparadas, após a lavra, para serem utilizadas como matéria-prima da indústria cerâmica. Um procedimento comum é o sazonalamento das argilas, envolvendo a permanência da pilha de argila ao relento por um período de alguns meses, o que melhora a trabalhabilidade da massa cerâmica. Outras operações podem incluir estágios de cominuição, associados à classificação granulométrica, secagem ao ar livre, formação de pilhas de estocagem e blendagem para composição de massa cerâmica. A cominuição pode exigir operações de britagem e moagem, como é o caso do aproveitamento de rochas mais compactadas (taguás duros). Britadores em um ou dois estágios (primário e secundário) de mandíbulas, giratórios, rotativos e de rolos são utilizados, e podem ainda estar associados a moinhos de martelo ou de impacto em vários estágios para obtenção das frações finas. Tais operações são intercaladas com sistemas de peneiramento para classificação das frações de argila obtidas no processo. A Figura 3 apresenta um esquema geral das operações unitárias de uma mineração de médio a grande porte de argila, ilustrando uma lavra de encosta com formação de bancada por escavação mecânica, e as alternativas possíveis de sua utilização, com ou sem beneficiamento da matéria-prima.

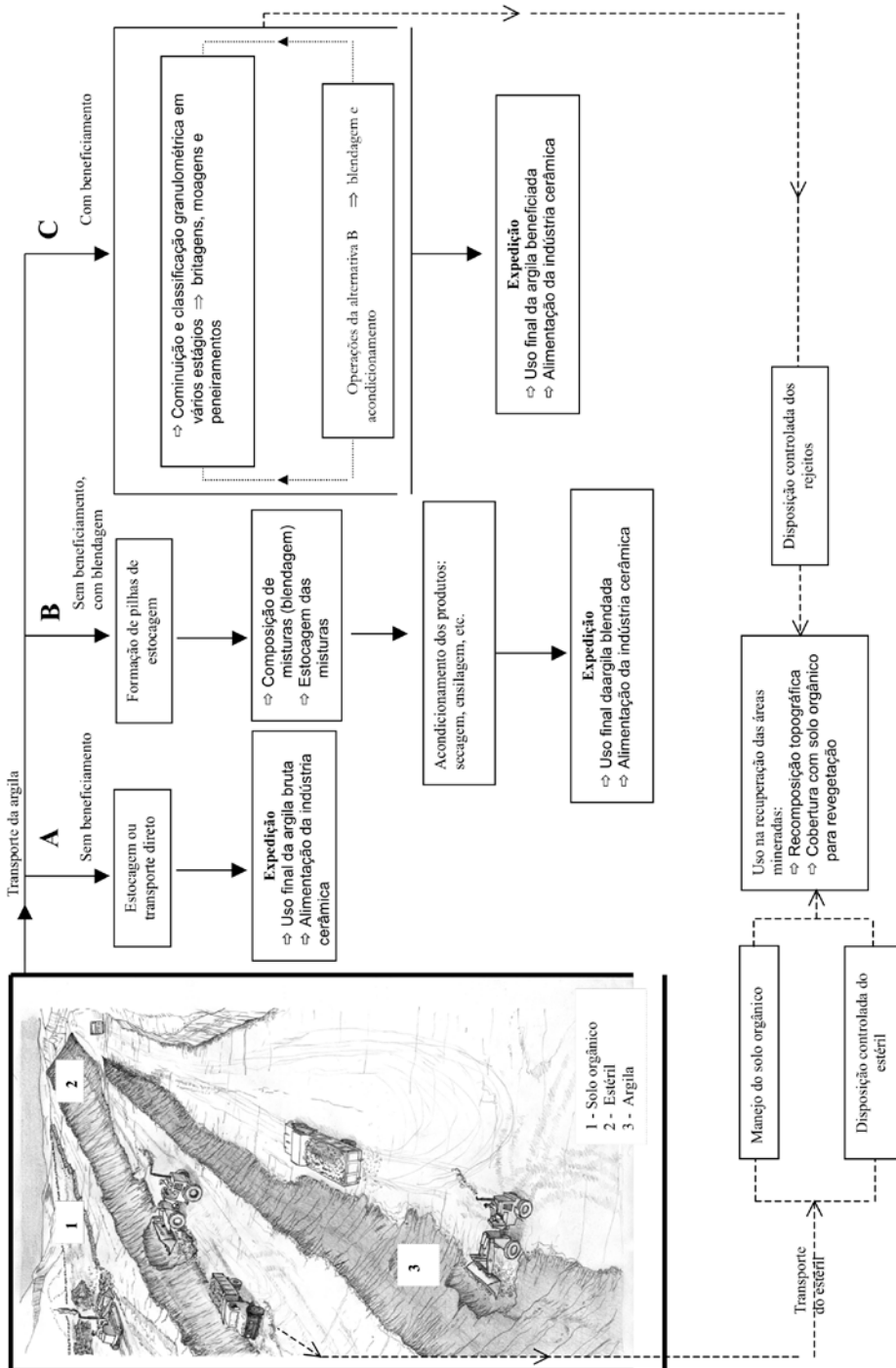


Figura 3: Esquema geral das operações de uma mina de argila, com desenvolvimento de lavra de encosta por meio da formação de bancada utilizando equipamentos de escavação mecânica (modificado de Almeida (2003)).

4. USOS E FUNÇÕES

Além dos usos tradicionais das argilas de queima vermelha na indústria cerâmica estrutural, servindo de matéria-prima para uma grande variedade de produtos, como blocos, tijolos maciços, telhas, tubos e lajotas, esses materiais possuem outras aplicações, como na fabricação de vasos ornamentais, utensílios domésticos, cimento, agregado leve e revestimentos.

O setor de cerâmica vermelha utiliza a chamada massa monocomponente, composta, basicamente, só por argilas, isto é, não envolve a mistura de outras substâncias minerais (caulim, filito, rochas feldspáticas, talco e rochas calcáreas), como em outros segmentos da indústria cerâmica, casos das louças de mesa e sanitários.

A formulação da massa é feita geralmente de forma empírica pelo ceramista, envolvendo a mistura de uma argila “gorda”, caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica, que pode ser caracterizada como um material redutor de plasticidade e que permite a drenagem adequada das peças nos processos de secagem e queima.

Busca-se por meio da composição dessa mistura, a composição de uma massa que tenha algumas funções tecnológicas essenciais, tais como:

- **Plasticidade:** propiciar a moldagem das peças;
- **Resistência mecânica à massa verde e crua:** conferir coesão e solidez às peças moldadas, permitindo a sua trabalhabilidade na fase pré-queima;
- **Fusibilidade:** favorecer a sinterização e, conseqüentemente, a resistência mecânica e a diminuição da porosidade;
- **Drenagem:** facilitar a retirada de água e a passagem de gases durante a secagem e queima, evitando trincas e dando rapidez ao processo;
- **Coloração das peças:** atribuir cores às cerâmicas por meio da presença de corantes naturais (óxidos de ferro e manganês).

O Quadro 3 apresenta algumas características funcionais das argilas cerâmicas de queima vermelha para os dois grandes grupos de jazidas brasileiras – argilas quaternárias e de bacias sedimentares.

Quadro 3: Características funcionais das argilas de queima avermelhada, provenientes de planície de inundação (argilas quaternárias) e de bacias sedimentares (argilas formacionais ou taguá)(Motta *et al.*, 2004).

MATÉRIA-PRIMA		CONFORMAÇÃO		SECAGEM		QUEIMA		
Tipo de Argila		Minerais dominantes	Moldagem Plástica	Velocidade	Retração	Temperatura e Sinterização	Resistência Mecânica	Absorção d'água
Quaternária	Plástica "gorda"	Caulinita	Alta a muito alta	Lenta	Alta	Média a alta	Média a baixa	Alta a média
	"Magra"	Caulinita e quartzo	Média a baixa	Rápida	Baixa	Alta	Baixa	Alta
Bacia Sedimentar	Alterada	Caulinita e illita	Média a alta	Lenta a média	Alta	Média	Média	Média
	Sã	illita	Baixa	Lenta a média	Média a alta	Média a baixa	Alta a média	Baixa a média

No processo de fabricação, a massa é umidificada acima do limite de plasticidade (geralmente com mais de 20% de umidade), e processada em misturadores e homogeneizadores rústicos, sendo conformadas a seguir em extrusoras (marombas), quando adquirem as suas formas finais (blocos, lajes, lajotas, tubos) ou seguem para prensagem (telhas) ou tornearia (vasos). A Figura 4 ilustra os fluxogramas dos processos de fabricação de blocos e telhas.

Processo diferente é utilizado na obtenção de agregado leve cerâmico, em que o material argiloso – com teores adequados de fundentes (álcalis) e de substâncias formadoras de gases (hidróxidos de ferro, matéria orgânica e carbonatos) – é queimado em fornos rotativos, com altas temperaturas (1.100 a 1.200°C), propiciando a formação de grande quantidade de fase vítrea, que retém os gases gerados na queima, provocando a expansão do material cerâmico.

Com exceção do agregado leve, a maioria dos produtos de cerâmica vermelha apresenta alta porosidade aberta, com pouca fase vítrea, decorrente da baixa temperatura de queima (800 a 900°C). Mesmo assim, possuem resistência mecânica suficiente para os usos a que são destinados. Nesses casos, os fundentes presentes estão contidos nas estruturas das argilas ílíticas e esmectíticas presentes ou adsorvidas nas caulinitas, tais como complexos ferruginosos e sais solúveis, que reagem durante os longos períodos de queima.

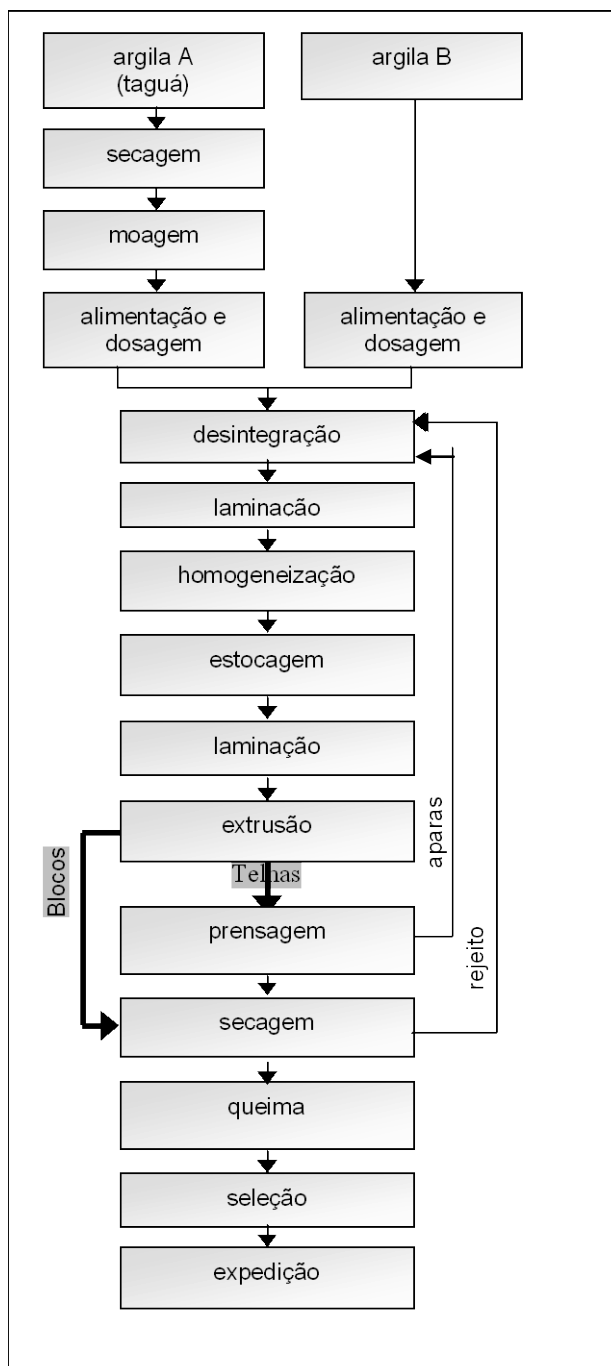


Figura 4: Fluxogramas dos processos de fabricação de blocos e telhas (modificado de São Paulo. Secretaria de Estado da Fazenda, 1992).

A exigência técnica dos produtos de cerâmica vermelha é mais rigorosa para telhas e blocos estruturais, requerendo maior sinterização das peças. Nesses materiais, as argilas devem ser mais ílticas ou conter a mistura destas ou de outros fundentes como filitos, como já vem sendo experimentado em algumas regiões (por exemplo, Monte Carmelo-MG).

No caso da indústria de revestimentos via seca, as rochas argilosas (taguás duros) são moídas com baixa umidade (cerca de 5%), peneiradas, umidificadas e granuladas com 8 a 10% de umidade e prensadas. Após a conformação, as placas são secas, decoradas e queimadas em fornos túneis, em temperaturas na faixa de 1.150°C.

Na indústria cimenteira, a argila comum é empregada como matéria-prima na composição da farinha (massa crua), em proporções de 10 a 15%, atuando como fornecedora de óxidos de Fe, Al e Si.

5. ESPECIFICAÇÕES

A composição mineralógica, química e física das argilas é importante para a confecção de peças cerâmicas, pois, isoladamente ou combinada, essas propriedades conferem as características de trabalhabilidade no preparo e conformação das peças e a sinterização no processamento térmico, dando a resistência mecânica necessária. No entanto, para a caracterização e indicação de uma argila para um determinado uso cerâmico, utilizam-se ensaios experimentais padronizados, ou composição das massas feitas de forma empírica, com base na experiência do técnico ou do oficial prático cerâmico. Neste último caso, o processo pode ser variável de local para local e dificulta a padronização de formulações e, conseqüentemente, de especificações de matérias-primas para os diferentes usos industriais.

Segundo Sousa Santos (1989), para determinar os usos potenciais de uma argila plástica para cerâmica vermelha (tijolos de alvenaria, telhas, ladrilhos de piso e manilhas), essa deve ser submetida a uma caracterização tecnológica, que consiste, basicamente, na realização de ensaios de laboratório: análise granulométrica, umidade, limite de plasticidade e ensaios cerâmicos em corpos de prova (7,0 x 2,0 x 1,0 cm) moldados manualmente.

Esses a seguir são levados ao forno para queima em temperaturas que variam de 950 a 1250°C. Após a queima os corpos de prova são submetidos a ensaios físicos (Normas ABNT) de: retração linear (%), tensão de ruptura à flexão

(kgf/cm²), absorção de água (%), porosidade aparente (%), massa específica aparente (g/cm³) e cor após a queima.

A partir das características das cerâmicas no estado cru e após a queima nas diferentes temperaturas, comparam-se os valores medidos com os valores-limites requeridos para cada uso na fabricação de tijolos, telhas, ladrilhos de piso etc.

Para a fabricação de tijolos, as argilas devem ser moldadas facilmente, apresentar valores de tensão de ruptura de médio a elevados, cor vermelha após a queima, poucas trincas e empenamentos. Deve ainda apresentar teores elevados de ferro divalente e baixos teores de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos.

Para fabricação de telhas, as argilas devem ter plasticidade adequada para a moldagem, tensão de ruptura à flexão elevada quando secas, de forma a permitir o manuseio durante o processo de fabricação. Após a queima deve apresentar baixa porosidade aparente e baixa absorção de água e não apresentar trincas e empenamentos após secagem e queima. A cor, após a queima, dever ser vermelha, visto que a tradição do mercado brasileiro é pelas cores vivas, variando de alaranjado ao vermelho. Por outro lado, argilas com baixo teor de ferro resultam em telhas de cores claras, com características cerâmicas também adequadas para fabricação de telhas e tijolos. Ressalta-se que, em relação à cor, atualmente há uma aceitação crescente, sobretudo nas regiões costeiras, com destaque no Nordeste, de telhas brancas ou claras. Este fato é atribuído, provavelmente, às melhores características de resistências às intempéries locais— atmosfera salina — propiciado por essas telhas brancas por apresentar um menor conteúdo de sais solúveis (ainda em estudo).

Uma referência teórica importante para a aplicação de argilas é indicada pelo clássico diagrama triangular de Winkler (Figura 5), que define especificações granulométricas para os produtos de cerâmicas: tijolos maciços, blocos (tijolos furados) e telhas.

Contudo, observa-se que os limites das especificações de argila não é rígido, notadamente entre as classes C e D, pois, na prática, não é raro os ceramistas empregarem a mesma massa para a confecção de telhas e blocos cerâmicos. Fato adicional, é que além da composição granulométrica, que reflete o conteúdo de argilominerais e quartzo, outras propriedades influenciam o desempenho das argilas. Esse é caso do conteúdo de matéria orgânica, que pode interferir na plasticidade e na resistência mecânica a cru das peças.

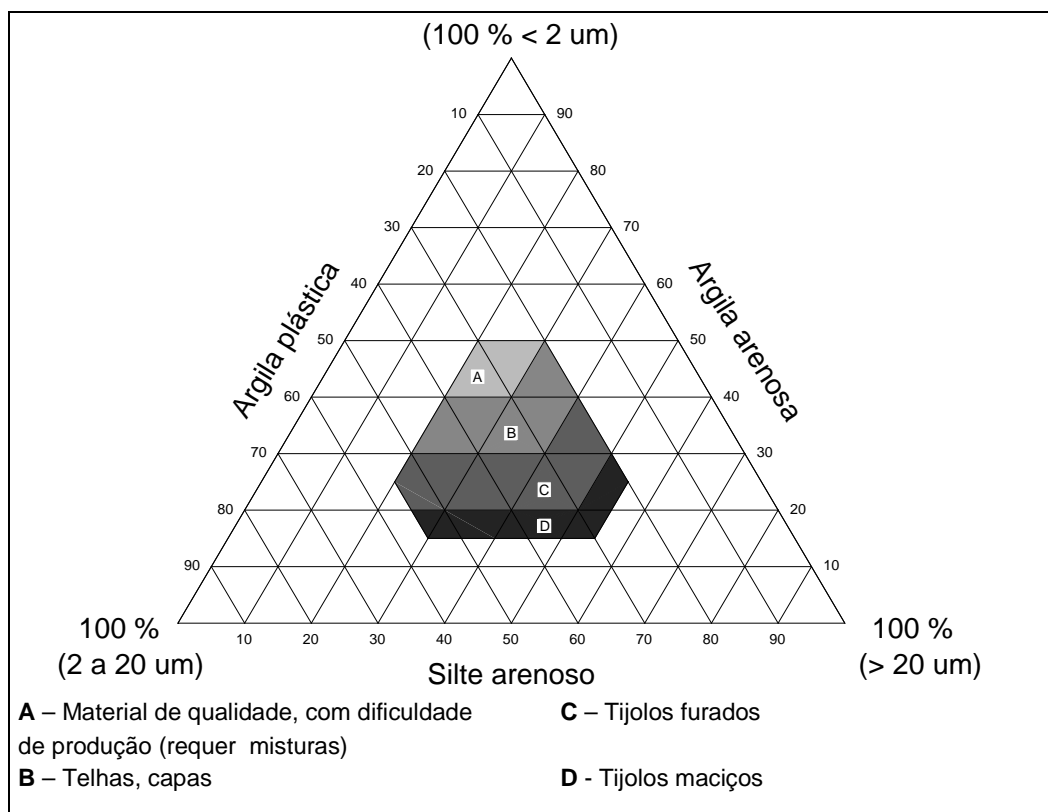


Figura 5: Aptidão das massas de cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler (apud Pracidelli e Melchiades, 1997).

podem ser destacados os seguintes Na cerâmica vermelha, a composição das massas é feita de forma empírica, baseada quase sempre na experiência do técnico ou do oficial prático cerâmico, o que dificulta a padronização de formulações e, conseqüentemente, de especificações de matérias-primas para os diferentes usos industriais. Como referência qualitativa de argilas de queima avermelhada de depósitos brasileiros, a Tabela 2 apresenta a composição química e mineralógica média de matérias-primas utilizadas em alguns estados brasileiros.

Outros tipos de cerâmicas exigem sinterização mais elevada para maior resistência e diminuição da porosidade, caso dos revestimentos e argilas expandidas (agregados leves); nesse caso é necessário um conteúdo mais elevado de óxidos fundentes, em especial K_2O . Outro componente que tem influência na fabricação desses produtos é a matéria orgânica. Os revestimentos, em função da produção por processo de queima rápida (20 a 30 minutos), para evitar defeitos, não admitem na massa conteúdo de matéria-orgânica superior a 1%. Já na

produção de argilas expandidas, a matéria orgânica é requisitada em maiores proporções para gerar gases e provocar a piro-expansão das argilas.

Tabela 2: Características químicas e mineralógicas de algumas argilas brasileiras de queima avermelhada (Motta *et al.*, 2004).

Tipo de Depósito (e local de ocorrência)	Composição Química (%)									Mineralogia				U
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.	K	I	E	I/E	
Quaternária														
Panorama- SP	59,2	20,1	6,6	1,50	0,20	0,60	1,60	0,20	10,0	X	ni	ni	ni	1
Campos dos Goytacases - RJ	51,7	25,8	7,8	1,37	0,13	0,59	1,33	0,39	10,0	X	ni	x	ni	1
Recôncavo – BA	60,5	21,2	6,1	1,05	0,61	1,65	1,65	0,28	9,2	X	x	ni	ni	1
Bacias Sedimentares														
Taguá*- Fm. Corumbataí Santa Gertrudes (SP)	65,6	14,4	5,3	-	3,98		3,86		-	-	-	-	-	1, 2
Taguá – Fm Corumbataí Tambaú (SP)	66,6	15,4	4,5	0,58	0,25	2,73	4,01	0,18	5,68	x	X	x	ni	2b
Taguá – Fm Corumbataí Porto Ferreira (SP)	71,4	15,9	2,0	0,62	0,36	1,39	1,72	0,15	6,29	X	X	x	ni	2b
Taguá – Grupo Itararé Campo do Tenente (PR)	49,5	23,4	11,6	0,85	0,07	1,70	5,30	0,07	7,28	x	x		x	ni
Fm. Rio do Rasto (SC)	69,2	15,2	3,76	0,57	0,19	1,53	4,51	0,59	4,37	-	-	-	-	2
Bacia do Recôncavo (BA)	59,9	16,6	7,4	1,2	0,07	2,8	3,4	0,21	6,7	x	X	x	ni	1, 2a

P.F. Perda ao Fogo;

Mineralogia (semiquantitativa DRX): **K** caulinita, **I** illita; **E** esmectita, **I/E** camada mista illita/esmectita;

ni não identificado;

X composição predominante, **x** composição secundária;

* - Média de 5 agrupamentos litológicos das Formação Corumbataí ;

U= Usos: **1** Tijolos, blocos e telhas, **2** Revestimentos a) via seca, b) via úmida.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Enquanto substância mineral, pelas suas propriedades e abundância, não há materiais naturais substitutos às argilas nos processos cerâmicos industriais.

No entanto, tendência tecnológica importante verificada nos últimos anos é a incorporação de resíduos nas massas de cerâmica vermelha. O sucesso desse processo de agregação de resíduos pode resultar em ganhos, tanto de natureza ambiental, promovendo-se o uso de materiais com problemas de destinação, como também econômicos, para os fornecedores de resíduos e a indústria cerâmica consumidora.

Há uma série de resíduos minerais com possibilidades de serem agregados às massas cerâmicas. Da indústria mineral, alguns materiais que já vêm sendo estudados referem-se aos rejeitos de serragem de rochas para revestimento e de finos de mineração (brita e areia para construção civil). De maneira geral, são materiais inertes e podem ser incorporados em quantidades definidas por parâmetros tecnológicos. Dependendo da composição mineralógica e química, essas substâncias são misturadas às argilas em determinadas proporções (5 a 20%, por exemplo), de forma que não haja prejuízos no processo cerâmico e na qualidade dos produtos.

Outros resíduos com aplicação em desenvolvimento correspondem aos detritos de natureza essencialmente orgânica, como os sólidos finos derivados de biomassa (palha de arroz, casca e caroço de oleaginosas), borras de óleo mineral e finos de carvão vegetal e mineral, cujos ganhos estão relacionados, mormente, à economia do combustível principal.

Materiais com experiências já exitosas pelas cerâmicas envolvem os resíduos mineral-orgânicos, como os lodos de estação de tratamento de água, detritos da indústria de papel e celulose, e tortas oleosas de filtração geradas em uma série de atividades (por exemplo, recuperação de óleos minerais e indústrias de sabões). Esses resíduos, além de agregarem componentes minerais às massas (principalmente argilominerais e quartzo), facilitam o seu processo de extrusão e reduzem também o consumo de combustível durante a queima (lenha, óleo ou gás), pelo fato de conterem materiais orgânicos combustíveis.

O uso de resíduos não inertes, por poderem conter substâncias potencialmente tóxicas, em especial os materiais mineral-orgânicos e orgânicos derivados de processos industriais, requer cuidados com relação ao controle de

emissões atmosféricas e à estabilidade química dos produtos, este último regulado por norma técnica (ABNT - NBR - ABNT 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, A. dos S. (2003). Métodos de mineração. In: TANNO, L. C. e SINTONI, A. (Coords.). Mineração & Município: bases para planejamento e gestão dos recursos minerais. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas - Publicação IPT, 2850, p.61- 85.
- ABC - Associação Brasileira de Cerâmica . (2004). Anuário Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, 133 p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1995). Resíduos sólidos – Classificação (NBR 10.004), Rio de Janeiro.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1995). Lixiviação de resíduos – Procedimento (NBR 10.005), Rio de Janeiro.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1995). Solubilização de resíduos – Procedimento (NBR 10.006), Rio de Janeiro.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1995). Amostragem de resíduos – Procedimento (NBR 10.007), Rio de Janeiro.
- CABRAL JR., M; MOTTA, J. F. M.; SERRA, N.; MACHADO, S.; TANNO, L. C.; SINTONI, A. e CUCHIERATTO, G. (2002). Assessoria técnico-gerencial para implantação de um pólo cerâmico no Estado da Bahia. São Paulo, IPT (Rel. IPT n. 59 523). 99p.
- CABRAL JR., M.; SINTONI, A. e OBATA, O. R. (Coord.). (2005). Minerais Industriais: orientação para regularização e implantação de empreendimentos. São Paulo. Publicação IPT 3000. 96p.
- CONCEIÇÃO FILHO, V.M. e MOREIRA, M.D. (2001). Depósitos de argila do Recôncavo Baiano – geologia e potencialidade econômica. Salvador. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. CBPM, Série Arquivos Abertos, 15. 46p.
- FACINCANI, E. (1992). Tecnologia ceramica – I laterizi. Itália, Gruppo Editoriale Faenza Editrice. Faenza. Seconda edizione. 267p.

- INSTITUTO METAS. (2002). Identificação e caracterização de arranjos produtivos de base mineral e de demanda mineral significativa no Brasil. Belo Horizonte, Instituto Metas - Sistema FIEMG. 5 vol.
- MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; CABRAL JR., M.; TANNO, L. C. e CUCHIERATO, G. (2004). As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. *Cerâmica Industrial*, vol.9, n.2, p.33-46.
- PRACIDELLI, S. e MELCHIADES F. G. (1997). A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*. v.2, n.1-2. p.31-35.
- SÃO PAULO. Secretaria de Estado da Fazenda. (1992). *Cerâmica: manual de conhecimentos*. São Paulo. 57p.
- SOUZA SANTOS, P. (1989). Argilas Plásticas para Cerâmica Vermelha ou Estrutural. *In: Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª edição revisada e ampliada, v.1, Cap 17, p.393-408., Editora Edgard Blucher Ltda.

29. Talco

Ivan Falcão Pontes¹
Salvador Luiz Matos de Almeida²

1. INTRODUÇÃO

O talco é uma matéria prima mineral de largo uso na indústria moderna. Sua composição química, estrutura cristalina e textura podem lhe conferir um amplo espectro de propriedades tecnológicas que encontram aplicações tão nobres como na elaboração de cosméticos, tintas e cobertura de papel quanto em aplicações mais simples, como fundente na indústria cerâmica ou mesmo carga inerte na fabricação de tintas, borracha, inseticidas, fertilizantes, papel etc. (Shimabukuro *et al.*, 1979; Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990; Mineral Commodity Summaries, 1995).

Embora dispondo apenas de reservas moderadas (da ordem de 117 milhões de toneladas), o Brasil se encontra entre os principais produtores mundiais de talco, denotando condições de auto-suficiência sob o ponto de vista quantitativo. Sob o ponto de vista qualitativo, o que se verifica é que o talco brasileiro sofre somente operações elementares de beneficiamento, tais como britagem e moagem, sendo que a maior parte da produção se destina ao uso cerâmico. A pequena fração de talco produzida para usos mais nobres é proveniente de uma lavra seletiva e, antes de ser comercializada, é submetida apenas a uma secagem e moagem (Berg e Loyola, 1987; Pereira, 1988, Luz *et al.*, 1990; Martini, 2004). Esta situação reflete o atraso tecnológico da mineração de talco no Brasil:

- (i) A produção de talco se encontra a cargo de pequenas e médias mineradoras que, via de regra, ainda não se conscientizaram dos ganhos que poderiam obter via agregação de valor (beneficiamento) capaz de adequar a matéria prima às rigorosas especificações das indústrias que utilizam o talco para usos mais nobres;

¹ Eng. de Minas/UFPE, Doutor em Engenharia Mineral/USP, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

² Eng. Metalúrgico/UFRJ, Doutor em Engenharia Mineral /USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

- (ii) Pouca tecnologia de beneficiamento de talco tem sido gerada no Brasil e difundida junto aos meios produtivos com o intuito de melhorar o quadro atual. Uma grande carência de tecnologia e informação faz com que a pequena fração de talco produzida para usos mais nobres seja proveniente de processos rudimentares (lavra seletiva, catação manual, limpeza primária) e não de usinas de beneficiamento capazes de maximizar produção e qualidade.

Por outro lado, em nível mundial, tem-se observado uma crescente diversificação das aplicações industriais de talcos nobres. Esta tendência pode estimular empresas brasileiras a fornecer diferentes produtos para exportação. Em virtude disto, este trabalho também procura divulgar informações sobre as várias especificações de mercado para usos nobres do talco, assim como um perfil econômico resumido deste bem mineral (World of Minerals, 1988; Griffiths, 1989; Pereira, 1990; Michael, 1990; Russel, 1990).

Há alguns anos vem ocorrendo poucas oscilações na produção brasileira de talco. O estado do Paraná destaca-se como grande produtor, com cerca de 41% da produção (Ponta Grossa, Castro e Bocaiúva do Sul), o estado da Bahia produziu cerca de 40% do talco em 2003, devido ao aumento da produção da Magnesita S.A. (Brumado), detentora de reservas de talco de excelente qualidade, com maior alvura e pureza. Outras regiões produtoras são: São Paulo (14%) e Rio Grande do Sul (6%), Minas Gerais (2%), favorecidas pela proximidade do centro consumidor. As produções estimadas de talco e pirofilita são da ordem de 369 mil toneladas, em 2003, colocando o Brasil em destaque, contribuindo com cerca de 4,2% da produção mundial. Existe previsão de maior demanda no futuro, devido às muitas aplicações industriais desses minerais (Mineral Commodity Summaries, 2001; Martini, 2004).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O mineral talco é um filossilicato de magnésio hidratado, apresentando fórmula química $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ onde seus constituintes (Mg, Si, O, OH) assumem um arranjo espacial do tipo "t-o-t", isto é, uma estrutura do tipo "sanduíche" que exhibe duas folhas tetraédricas - t - formadas por átomos de silício e oxigênio (folha siloxana) que envolvem uma folha octaédrica - o - formada por magnésio e hidroxila (folha de brucita). As unidades estruturais do tipo t-o-t são ligadas entre si por ligações de van der Waals que conferem às partículas de talco

algumas peculiaridades (Altaba, 1969; Parfenoff *et al.*, 1970; Dana e Hurlbult, 1984; Gomes, 1988; Velho, 1989):

- (i) zona de fraqueza ao longo do plano cristalográfico (0001), plano basal, cuja característica advém a clivagem basal perfeita;
- (ii) a quebra preferencial de ligações de van der Waals durante o processo de fragmentação confere a suas partículas uma superfície de caráter fortemente hidrofóbico. Este mesmo raciocínio explica a hidrofobicidade natural de outros minerais como a grafita e a molibdenita;
- (iii) untuosidade ao tato, poder lubrificante e adsorvente de óleos e gorduras.

O talco puro apresenta uma composição química teórica de $MgO=31,7\%$; $SiO_2=63,5\%$ e $H_2O=4,8\%$. Exibe hábito placóide ou lamelar, podendo também ser fibroso ou granular. Apresenta clivagem basal perfeita. As principais propriedades que o tornam largamente utilizado na indústria são: inércia química, suavidade e untuosidade ao tato, alta área de superfície, boa retenção como carga, dureza baixa (assume valor 1 na escala de Mohs), brilho nacarado a gorduroso, densidade 2,7 a 2,8, resistência ao choque, leveza, hidrofobicidade natural etc. (Pinheiro, 1973; Abreu, 1973; Clifton, 1985; Pereira, 1988).

Devido a uma grande semelhança entre propriedades cristaloquímicas e tecnológicas dos minerais pirofilita e talco, é comum a ocorrência de alguma confusão quando leigos se referem a ambos, indistintamente. Todavia é importante ressaltar:

- (i) sob o ponto de vista mineralógico, a diferença entre talco e pirofilita reside no fato de que na pirofilita o arranjo **t-o-t** é composto por folhas octaédricas do tipo gibbsita (ricas em alumínio) e não brucita (ricas em magnésio), como é o caso do talco. Uma simples análise química seguida de algum exercício de estequiometria pode elucidar qualquer confusão (Parfenoff *et al.*, 1970; Santos, 1975; Dana e Hurlbult, 1984);
- (ii) sob o ponto de vista tecnológico, existem situações onde ambos os minerais podem ser utilizados em diversas aplicações industriais indistintamente, como em cargas para plásticos, fertilizantes, sabão, borracha, têxteis etc. Por outro lado, certas aplicações exigem alto teor de magnésio e baixo teor de alumínio (como na indústria cerâmica).

Neste caso, o uso da pirofilita não é permitido, conforme será ilustrado adiante nas especificações/uso do talco.

As informações sobre a maneira como minérios de talco ocorrem na natureza são de grande valia para o beneficiamento, pois o processo de formação está intimamente ligado aos minerais contaminantes e também à granulometria natural com que o mineral de minério irá ocorrer nas jazidas (Pinheiro, 1973; Abreu, 1973; Santos, 1975).

2.2. Geologia

O talco é um mineral de origem secundária, formado pela alteração de silicatos de magnésio: olivina [forsterita $Mg_2(SiO_4)$, fayalita $Fe_2(SiO_4)$], piroxênios (séries enstatita, diopsídio, espodumênio, augita), rodonita, wollastonita, pectolita e anfibólios (antofilita, séries tremolita/actinolita, riebeckita/arfvedsonita, hornblenda). Pode ocorrer associado à clorita, serpentina, calcita, quartzo, tremolita, dolomita, hematita, e magnesita. É encontrado tanto em rochas ígneas como em metamórficas (Moraes e Pinheiro, 1956; Dana e Hurlbult, 1984, Souza, 1988):

- (i) Nas rochas ígneas, especialmente peridotitos e piroxenitos, são oriundos da alteração de olivina e piroxênios;
- (ii) Nas rochas metamórficas, ocorre de forma granular e/ou criptocristalina, denominada pedra sabão, formando quase toda a massa da rocha.

As ocorrências de rochas talcosas do estado do Paraná têm sido encontradas no Grupo Açungui, ocorrendo em forma de bolsões, onde grande quantidade de minas de talco estão concentradas na faixa calcária da formação geológica denominada Itaiacoca, que se estende de Ponta Grossa (PR) até Itapeva (SP), principalmente nos municípios de Campo Largo, Castro e Ponta Grossa (Pinheiro, 1973; Souza, 1988):

Estas ocorrências encontram-se associadas a dolomitos que, segundo Irving (1960), poderiam dar origem ao talco por alteração hidrotermal ou metamorfismo de contato. O fato do talco ocorrer em bolsões esparsos no interior das camadas dolomíticas do Grupo Açungui reforça esta hipótese (Irving, 1960; Marini e Leprevost, 1967; Celinski, 1967; Anuário Mineral Brasileiro, 1990).

Em Carandaí (MG) o talco é produto de metamorfismo de rochas básicas e ultrabásicas, formando minérios compactos. Na região de Brumado (BA), esse mineral é produto da reação de soluções silicosas em rochas monominerais de magnesita, formando um talco puro e compacto (Pinheiro, 1973, Souza, 1988).

Sendo o talco um mineral de origem secundária, é de se esperar que sejam comuns os depósitos onde o mineral-minério ocorra em granulometria bastante fina, em rochas de textura pulverulenta e também associado a muitas impurezas tanto na forma de minerais de ganga como através de substituições isomórficas na rede cristalina (magnésio sendo substituído por ferro, titânio, manganês etc.). Deste modo, dentro de um mesmo depósito, as impurezas podem apresentar uma variabilidade de ocorrência tão grande que levam à existência de diferentes tipos de minérios com alvura, granulometria, textura, composição química e hidrofobicidade diferentes. O beneficiamento de minérios originários de tais depósitos não demanda o uso intensivo de operações unitárias de cominuição, todavia, exige a aplicação de métodos físicos, químicos e físico-químicos para a sua purificação, visando colocar o talco dentro das especificações de mercado. Outra solução, bastante difundida no Brasil, é a lavra seletiva dos tipos de minério que atendem às exigências dos compradores.

O talco também pode ocorrer em rochas compactas e maciças, denominadas esteatitos. O beneficiamento de tais rochas demanda operações unitárias de cominuição e classificação. Em algumas situações também se faz necessária alguma operação de concentração.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Via de regra, a lavra de talco é conduzida a céu aberto, utilizando-se pequena quantidade de explosivos para evitar desagregação excessiva do minério. Os blocos provenientes do fogo primário são manuseados por pás carregadeiras e alocados em caminhões que executam o transporte até as unidades de beneficiamento. Minérios facilmente desagregáveis podem dispensar o uso de explosivos e adotar o sistema pá-escavadeira e caminhão. O uso da lavra subterrânea é menos comum (Pinheiro, 1973; Ciminelli, 1986; Berg, 1986; Souza, 1988).

O uso da lavra seletiva somente ocorre quando:

- (i) Não existe tecnologia disponível para beneficiar o minério como um todo, englobando todos ou os principais tipos de minério que compõem a jazida;
- (ii) Não existe conscientização ou disposição da empresa mineradora em maximizar a recuperação dos recursos minerais, evitando a " lavra ambiciosa ";
- (iii) Não existe disposição de órgãos governamentais de fiscalizar e cobrar um aproveitamento mais racional das jazidas.

A extração de talco no Paraná é efetuada a céu aberto, em bancadas à meia encosta ou em cavas, e se desenvolve lateralmente até o limite das encaixantes, que na região de Itaiacoca e Abapã podem ser dolomitos, filitos, ou quartzitos. Como os jazimentos de talco apresentam um caráter heterogêneo, com respeito à disposição, composição química, cor e impurezas, a extração é realizada por processos manuais ou mecanizados (Pinheiro, 1973; Muratori, 1984; Souza, 1988).

Via de regra, os blocos de minério provenientes do fogo primário são selecionados manualmente conforme a cor, teor de impurezas etc., às vezes dentro da mesma mina, sendo em seguida transportados para a limpeza primária.

No caso de frentes de lavra homogêneas, com coloração e impurezas de qualidade constantes, é possível a utilização de máquinas, como retroescavadeiras e pás carregadeiras. Contudo, é comum nessas frentes, a seleção manual prévia, visando a retirada de maiores quantidades de impurezas e também para selecionar talcos de melhor qualidade disseminados nessas frentes (Pinheiro, 1973; Clifton, 1985; Souza, 1988).

Numa mesma frente de lavra podem ocorrer vários tipos de talco e, num avanço de alguns metros, esses talcos alternam-se tanto vertical como horizontalmente. Desta forma, é normal se manterem frentes de lavra maiores que as convenientes à produção, ou mais de uma frente em exploração, de forma a permitir o fácil acesso aos vários tipos de talco, conforme as necessidades contratuais da empresa e propiciando um aproveitamento racional da jazida (Pinheiro, 1973; Souza, 1988).

3.2. Processamento

No Brasil, como se viu acima, a lavra seletiva e a catação manual são os principais métodos adotados para melhorar a qualidade do talco, cujo beneficiamento tem sido realizado através de uma secagem seguida de moagem para reduzir o minério à granulometria exigida pelo mercado.

Nos países do primeiro mundo já se utilizam técnicas mais variadas e sofisticadas para o beneficiamento do talco:

- (i) Separação magnética: separação de alto campo/gradiente pode ser utilizada desde que as impurezas que se deseja remover estejam liberadas na forma de grãos e não como substituintes na rede cristalina (World of Minerals, 1994);
- (ii) Catação fotoelétrica automatizada: em substituição à catação manual, o minério bruto ao ser transportado por correia passa através de uma célula fotoelétrica que faz a seleção do material claro, sendo automaticamente retirado da correia (Piga, 1992);
- (iii) Flotação convencional tem se mostrado uma alternativa bastante viável para a purificação de minérios de talco. Sendo o talco um mineral naturalmente hidrofóbico, os coletores utilizados na flotação direta são todos hidrocarbonetos da família do óleo diesel. Neste caso exige-se o uso de agentes espumantes. Enquanto usualmente trabalha-se com dosagens de coletor desde 100 a 1000 g/t, as dosagens dos agentes espumantes vão de 10 até 150 g/t, dependendo do tipo de minério processado, qualidade da água industrial, temperatura e características do circuito (recirculação de rejeitos, de concentrados etc.) (McHardy, 1972; Manser, 1975; Chander, *et al.*, 1975; Arbiter, *et al.*, 1975, Rau, 1985). Os principais agentes espumantes utilizados em circuitos industriais de flotação são os derivados do ácido cresílico (cresol, óleo de pinho etc.) e também os reagentes sintéticos, como os álcoois e os nonil-fenol (etoxilados ou não). O pH natural da polpa próximo da neutralidade tem sido adotado como padrão para a flotação. Entre os coletores, podem ser mencionados as aminas primárias, xantato de potássio e ácidos graxos. Querosene e óleo de pinho ou Flotanol têm sido a combinação mais indicada para a flotação de talcos foliados, enquanto que as aminas graxas, por serem coletores mais poderosos, têm sido indicadas para talcos fibrosos (Sutherland e Wark, 1955; Glembotsky e Klassen, 1972; Kho e Sohn, 1989).

As principais impurezas do talco são serpentina, dolomita, magnesita, calcário, tremolita, clorita, óxidos de ferro etc. Para deprimir essas impurezas, têm sido usados amido, quebracho e silicato de sódio (Fuerstenau, 1962; Leja, 1979; Wills, 1985; Andrews, 1986).

Pesquisas têm apontado uma rota diferente da convencional: o uso de carboximetilcelulose pode levar a uma depressão do talco. Se a ganga for carbonatada, a flotação reversa pode ocorrer pela ação de coletores constituídos por ácidos graxos em pH alcalino. Se a ganga for silicatada, a literatura recomenda flotação catiônica em pH neutro ou moderadamente alcalino com aminas graxas (Gomes, 1988).

- (iv) Flotação em coluna: este novo método foi utilizado a partir da década de 60, tendo tido grande aceitação para recuperação de metais nos últimos 10 anos. Para beneficiamento de talco, tem-se obtido bons resultados quando comparado com a flotação convencional, além de exigir baixo capital de investimento e custo operacional, e pela simplicidade na operação, com obtenção de partículas finas e limpas (Arbiter *et al.*, 1975; Dudenhov *et al.*, 1980);
- (v) Lixiviação: este método é usado quando se deseja melhorar a alvura do produto, através da solubilização de impurezas, principalmente óxidos de ferro (Luz *et al.*, 1990);
- (vi) Separação densitária: os minerais de ganga que apresentam densidade mais alta que o talco podem ser separados por mesa concentradora (Gaudin, 1957; Clifton, 1985; Antunes, 1994).

Via de regra, os circuitos industriais de beneficiamento de talco seguem um paradigma que é bem representado pelo fluxograma de beneficiamento de talco de Vermont, EUA. A moagem é realizada através de *roller mills*, alguns com câmaras de combustão a óleo ou gás, permitindo a secagem e moagem simultaneamente. Para minérios abrasivos, talco tremolítico ou pirofilita para cerâmica, a moagem pode ser realizada por moinhos de seixos de quartzito ou sílex.

A separação magnética de alta intensidade pode ser utilizada no circuito de beneficiamento, visando à obtenção de produtos com conteúdo mínimo de ferro (Clifton, 1985).

Para que a utilização industrial do talco continue crescente, é necessário aperfeiçoar e desenvolver cada vez mais processos modernos de beneficiamento, incluindo as etapas de cominuição e flotação, com remoção de impurezas indesejáveis. Esses processos de beneficiamento devem se apoiar na automação, como forma de garantir a qualidade e preços competitivos (Ciminelli, 1990).

4. USOS E FUNÇÕES

Os usos industriais do talco estão intimamente ligados a suas propriedades tecnológicas, que por sua vez, espelham suas características cristaloquímicas.

Segundo Pinheiro, (1973) e Clifton, (1985), as principais propriedades tecnológicas que tornam o talco largamente utilizado na indústria são: alta resistência ao choque térmico, leveza, suavidade, brilho intenso, alto poder de lubrificação e deslizamento, alta capacidade de absorção de óleo e graxa, baixa condutibilidade térmica e elétrica, alta área de superfície, inércia química e boa retenção como carga. Essas propriedades fazem do talco um importante mineral industrial, com vasto campo de aplicação (Parfenoff *et al.*, 1970; Santos, 1975; Dana e Hurlbult, 1984; Velho e Gomes, 1989).

A Tabela 1 apresenta uma relação entre as principais propriedades tecnológicas do talco e suas características cristaloquímicas.

Os talcos comerciais, entre outras impurezas, possuem Fe_2O_3 e Al_2O_3 que devem ficar restritos a certos limites percentuais, conforme a utilização final do produto (Ciminelli, 1984; Oliveira, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990; Ciminelli, 1990).

Apesar da inexistência de uma padronização internacional das especificações do talco, a maioria dos consumidores faz exigências quanto à qualidade da matéria-prima recebida, em função da aplicação a que se destina. Através de contatos mantidos com produtores e consumidores de talco, assim como levantamento na literatura, obtiveram-se as especificações usadas atualmente, que serão apresentadas posteriormente.

Tabela 1: Propriedades tecnológicas do talco versus cristaloquímicas.

Propriedades Tecnológicas	Características Intrínsecas
Inércia química e alvura	Composição química
Baixa condutibilidade térmica	Composição química e
Baixa condutibilidade elétrica	Estrutura cristalina
Resistência ao choque térmico	
Alta capacidade de absorção de óleos e graxas	Hidrofobicidade natural e
Alto poder lubrificante	Estrutura cristalina
Suavidade ao tato	
Alta área de superfície	Gênese e estrutura cristalina

Os mais importantes segmentos industriais que utilizam o talco como matéria - prima na indústria são: indústria cerâmica, de refratários, de defensivos agrícolas, de produtos asfálticos, de plásticos, de inseticidas, de cosméticos, de tintas, de têxteis, de borracha, farmacêuticas e de papel. Os principais fatores que determinam a aplicabilidade do talco para diferentes usos são: granulometria, composição química, mineralogia e alvura.

Indústria cerâmica: A utilização do talco na indústria cerâmica é determinada pela composição química e mineralógica do concentrado. Por se tratarem de indústrias que utilizam o talco unicamente como fonte de magnésio, impurezas do tipo serpentina, antigorita ou magnesita podem ser bem aceitas por serem minerais portadores de magnésio em elevadas proporções (Berg, 1986; Oliveira, 1988).

De um modo geral, o emprego do talco na indústria cerâmica é relativamente amplo, sendo usado em massas cerâmicas para a produção de azulejos, canecos, cerâmica técnica, cerâmica industrial, ladrilhos cerâmicos, louças de mesa, louças sanitárias, pastilhas, isolantes elétricos (esteatitas e porcelana de baixa perda dielétrica) etc. Sua função é agir como fundente da massa, do esmalte, manter a plasticidade, dar consistência e diminuir o tempo de maturação da massa pela ação do óxido de magnésio que atua como agente de fluxo. Na cerâmica para isolantes, a presença de MgO controla a expansão térmica, aumentando a resistência ao choque térmico e evitando trincas no produto final.

Indústria de papel e celulose: É usado como lubrificante para evitar a aderência do papel fabricado aos rolos dos equipamentos, mas também pode ser usado como carga, cobertura, e como dispersante de resina em pasta mecânica.

As indústrias de papel consomem grande quantidade de talco, proporcionando elevada retenção e boa opacidade ao produto. Na confecção de papéis de boa qualidade é usado somente talco branco e livre de micas. A presença de tais minerais gera pontos brilhantes no papel, deteriorando sua qualidade (Coraiola, 1988; Velho e Gomes, 1989; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Indústria de rações: É usado na indústria de produtos alimentares como veículo em rações e concentrados para suínos. O uso do talco proporciona proteção contra ação de insetos no arroz e soja, além de auxiliar na manutenção do brilho. Este insumo também é utilizado na manufatura de óleos comestíveis, balas e goma de mascar (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Defensivos agrícolas: É usado como carga inerte junto com herbicidas, fungicidas e inseticidas. O emprego do talco associado a DDT 666 é bastante difundido na indústria de inseticidas e fungicidas (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Tintas e vernizes: O talco é usado como carga inerte na produção de tintas látex e tintas a óleo, esmaltes e impermeabilizantes. O talco lamelar de alta qualidade é usado tanto como carga quanto como pigmento, enquanto que o talco fibroso é largamente usado como agente de suspensão em diversos tipos de tinta para aplicações externas em superfícies expostas à abrasão (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Indústrias de plásticos: É usado como carga e reforço na fabricação da massa plástica e dos plásticos reforçados com fibra de vidro, também como antiaderente nas placas de poliéster e nylon para fabricação de botões, fivelas e cintos (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Fertilizantes: É usado como veículo nos fertilizantes (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Borracha: É empregado como carga na fabricação de lápis de cor e como agente de pulverização para lubrificar os moldes (lubrificante para extrusão). Tal uso evita adesões à massa de borracha e do produto final, durante a manufatura dos produtos. O talco é usado também na composição de certos tipos de borrachas (semi-duras) para válvulas (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Produtos farmacêuticos e veterinários: O talco é usado como veículo e lubrificante na produção de sais minerais de uso veterinário e no processo de prensagem de comprimidos e drágeas. Na preparação de suspensões de uso oral, o talco é usado como elemento suspensor, na produção de pós, granulados,

pomadas e cremes etc. (Greshner, 1984; , Agosti, 1986; Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Indústria de perfumaria e cosméticos: O talco é uma matéria prima de grande importância na indústria de cosméticos. Provavelmente a percentagem de talco usada nesta indústria seja maior do que a de qualquer outro componente. Suas propriedades de limpeza e desodorização são muito conhecidas. O talco usado para cosmético é um produto nobre e muito valorizado (submetido a exame bacteriológico para detectar contaminações), pois os consumidores dão muita ênfase à qualidade do talco, forçando os mineradores à utilização de modernos processos de beneficiamento, pelo fato de que certas contaminações presentes em muitos talcos podem causar efeitos indesejáveis à pele, tendo de ser eliminados ou reduzidos a níveis aceitáveis para tal utilização. O talco deve também ser livre de substâncias abrasivas, tais como dolomita, tremolita e calcita, as quais conferem um efeito de microabrasão quando aplicadas sobre a pele.

De um modo geral, a forma das partículas, o pH e o teor de ferro solúvel em água são fatores importantes no aproveitamento do talco para uso em cosméticos. É empregado como carga principalmente na produção de sabonetes, talco, cremes, pomadas etc. (Ciminelli, 1986; Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990; Ciminelli, 1990).

Indústria química: É utilizado na elaboração de produtos químicos, tais como reagentes, detergentes etc. (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Explosivos: É empregado como antiaderente em estopins (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Construção civil: É utilizado como componente de argamassa, revestimento de tetos (estucos), como carga na indústria de cimento, revestimento de assoalhos do tipo tapetes, usado ainda como carga mineral em produto asfáltico e em membros impermeabilizantes (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Eletrodos para solda: É empregado como escorificante e estabilizador de arco voltaico (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Materiais de fricção: Usado como auxiliar corretivo (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Indústria de componentes eletrônicos: A principal aplicação do talco na indústria de isolantes elétricos é na produção de porcelana e de esteatita. Na

porcelana elétrica, pode ser usado até 3% de talco como agente fundente auxiliar; e no caso da esteatita, o talco é o componente principal e, dependendo das características do talco, a sua participação na composição varia de 60 a 90% (Santos, 1984; Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990). Na indústria eletrônica são inúmeras as aplicações da esteatita, como placas de condensadores, suporte de resistências etc.

Indústria Automobilística: É utilizado como carga na produção de velas, tampas, juntas etc. (Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

Outras aplicações: Sabão e velas, têxteis, esculturas e pedras de ornamentação (Agosti, 1986; Mineropar, 1988; Pugsley Jr. *et al.*, 1990).

5. ESPECIFICAÇÕES

Cerâmica: A utilização do talco na indústria cerâmica é determinada pela sua composição química e mineralógica. Assim, o conhecimento dessas características é de grande importância para o fornecedor e usuário. Nos casos de indústrias que utilizam o talco como fonte de magnésio, impurezas do tipo serpentinas são bem aceitas, por possuir teor de magnésio mais elevado do que o talco. Nos Estados Unidos a maioria das fábricas de azulejos utilizam talcos tremolíticos por permitirem queima em temperaturas inferiores às dos talcos mais puros. A utilização do talco na indústria cerâmica é relativamente ampla, sendo usado em massas cerâmicas para produção de diversos produtos cerâmicos: azulejos, pisos, isolantes elétricos, porcelana doméstica, louça doméstica, refratários de elevada resistência ao choque térmico, refratários resistentes ao ataque de álcalis, na composição de fritas e vidrados.

Tintas: Nas indústrias de tinta e vernizes, o talco é muito utilizado como carga, na produção de tintas especiais, tinta látex, a óleo, impermeabilizantes, fritas metálicas para aplicações em superfícies externas, submetidas à abrasão. É bastante empregado em tintas de baixa visibilidade, tornando-se assim um material de estratégia militar. Não é usado para compor tintas de brilho intenso, pois possui um efeito de assentamento sobre a película de tinta. O talco lamelar de alta qualidade é usado tanto como carga quanto pigmento e o fibroso como agente de suspensão em diversos tipos de tintas, inclusive as tintas à prova de fogo. A cor dos talcos utilizados na fabricação de tintas deve ser igual ou mais clara que um certo padrão branco pré-estabelecido. Quanto à granulometria, eles devem passar na peneira de 325#. A absoluta desses talcos situa-se entre 2,8 a 2,9. A absorção de óleos é um fator importante, devendo ser de 27 a 31%. O teor de

umidade não pode ser maior que 1%, e o pH deve situa-se entre 6,5 e 7,5 e, além disto, o teor de CaO deve ser nulo.

Borrachas: Nas fábricas de borrachas, o talco é usado como agente de pulverização para lubrificar os moldes e assim evitar que as superfícies se liguem durante a manufatura dos produtos. O talco menos nobre tem sido utilizado na composição de certas borrachas semiduras para válvulas. Neste caso, não importa que possua cor cinzenta ou seja proveniente de pulverização, pois a granulometria desse talco usado nas fábricas de borrachas é a de 99% passando na peneira de 325 malhas, e a umidade não excede 0,5%. O teor de SiO_2 deve situar-se entre 60 a 63%. Os talcos com teores de MgO menores de 26% não podem ser utilizados para este fim industrial. Os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 não deverão exceder 2%. Outra exigência diz respeito aos teores de manganês e cobre, que não devem exceder a 0,01% e 0,002%, respectivamente.

Papel: As indústrias de papel consomem grandes quantidades de talco, para proporcionar elevada retenção e suficiente opacidade ao papel. Para isto, o talco usado na produção de papel não pode ter teor de CaCO_3 superior a 4%. Os óxidos de ferro presentes podem ter teor de até 2%. Na produção de papel de boa qualidade é utilizado somente talco branco, com 99% passando na peneira de 325 malhas, livre de micas e de CaCO_3 , com teor de óxido de ferro menor de 1%. Para produção de papéis de cobertura de paredes pode ser usado talco de cor mais intensa.

Cosméticos: Na indústria moderna de cosméticos o talco é um importante componente, sua participação é maior do que qualquer outro ingrediente. Em decorrência de sua absorção e fluidez, o talco é de fundamental importância como suporte para pigmentos orgânicos e inorgânicos. As propriedades do talco de limpeza e desodorização são bastantes conhecidas. O talco é bastante usado na indústria de cosméticos e tem um grande número de aplicações: sabonetes, cremes, pomadas, rouges e pós. Contudo, comparando com outros usos, a quantidade de talco consumido em cosméticos é muito pequena. O talco do tipo cosmético é um produto caro, pois certas contaminações, presentes em muitos talcos, podem causar efeitos indesejáveis sobre a pele humana, tendo, portanto, de ser eliminados ou reduzidos a níveis aceitáveis para tal utilização. Isto é conseguido através de processos de beneficiamento do minério. Há muita exigência no setor de cosmético, com relação ao uso do talco; somente os talcos de cor excelente, livre de muitas daquelas impurezas comumente encontradas na maioria dos talcos, é aceitável pelos produtores de cosméticos. O talco tipo cosmético deve ser livre de substâncias abrasivas: dolomita, tremolita e calcita, as quais reduzem a delicadeza da substância conferindo um efeito de microabrasão

quando utilizada sobre a pele. Para uso externo no corpo, o talco não deve ser afetado pela transpiração, mantendo a acidez da pele normal. Quanto à granulometria, as partículas devem ser menores de 75 μm , com 99% passando na peneira de 325 malhas.

Inseticidas: Na indústria de inseticidas são usados pós inertes ou diluentes para pesticidas e inseticidas; estes são de duas categorias principais: primários e secundários. Os diluentes primários são diatomitos e terras “fuller” de natureza porosa, utilizados na preparação de inseticidas e pesticidas na forma de misturas de alta concentração para envio às fábricas, que usam os diluentes secundários e fazem as composições encontradas no mercado. Os diluentes primários devem ter baixa densidade aparente e elevado poder de absorção, enquanto que os diluentes secundários possuem maior densidade aparente e menor absorção. Dentre os diluentes secundários destaca-se o caulim e o talco. Características do talco usado na indústria de inseticidas: granulometria 99% passante na peneira de 325 malhas, densidade aparente 0,5 a 1; densidade absoluta 2,6; baixa abrasividade e alta carga eletrostática superficial; umidade 0,5%; higroscopicidade 1%; pH neutro 6,5 a 7,5.

Têxteis: Na indústria de têxteis o talco é moído finamente e empregado para dar peso e alvejar tecidos de algodão, cordoalha, barbantes e fios. Os sacos de acondicionar cereais, farinha de trigo, açúcar, algodão etc. são tradicionalmente fabricados com tecidos que levam um pouco de talco na sua confecção. Para uso na indústria têxtil é conveniente que o talco possua uma cor clara. Um fator importante e limitativo ao uso do talco nesse setor, é o de conter materiais duros, como quartzo e calcita, que desgastam as agulhas e facas das máquinas operantes na indústria têxtil. A umidade deve ser sempre menor que 0,5%.

Plásticos: A indústria de plástico usa o talco como carga e reforço na produção de artefatos diversos, na fabricação de baquelite e artigos de polipropileno e na área de massa plástica para funilaria e marmoraria, que exige um talco com baixo teor de Fe_2O_3 e restrições quanto à granulometria. Há pouco tempo o desenvolvimento de poliamidas com carga mineral, em função de menor custo em relação ao polímero puro, abriram esse novo mercado para o talco. A poliamida vem sendo a cada dia mais utilizada na indústria eletroeletrônica e automobilística. Para melhorar a deformidade no resfriamento de peças moldadas, usa-se poliamida com talco. Na Tabela 2 são apresentadas especificações para os principais usos industriais do talco.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os principais minerais e materiais alternativos ao talco são caulim, carbonato de cálcio, pirofilita (agalmatolito), entre outros. Apresentamos a seguir algumas alternativas, conforme o uso: i) no setor de produtos alimentício animal pode ser utilizado como substituto do talco argilas (bentonita e sepiolita), dolomita, gipsita, limonita, manganês, perlita, fosfato, enxofre, vermiculita e zeolitas; ii) na indústria de cosméticos e farmacêutica, o carbonato de cálcio, caulim, magnésia e zeolitas são utilizados com sucesso como substitutos do talco (Harben, 1995); iii) na indústria de papel, o tanto o caulim como o carbonato de cálcio é incorporado à massa fibrosa, de forma a diminuir a quantidade de polpa de celulose necessária à produção de papel, além de melhorar as características de impressão, com melhor receptividade à tinta e impermeabilidade.

O mineral pirofilita é um filossilicato hidratado de alumínio, apresenta fórmula estrutural $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, apresentando cerca de 28% de Al_2O_3 , 67% de SiO_2 , e 5% de H_2O , com propriedades cristalográfica e físicas similares ao talco. Destacamos que embora tenham usos comuns, nem sempre são de forma substitutiva, como pode ser constatado na indústria cerâmica, o talco sendo utilizado como fonte de magnésio, para controlar a expansão térmica, enquanto que a pirofilita fornece os elementos químicos necessários à refratariedade. O talco e a pirofilita, além de serem substitutivos, encontram concorrência em argilas especiais, filitos, caulim e determinados tipos de calcários e dolomitos. A maior parte da produção de pirofilita destina-se às indústrias de produtos minerais não metálicos, indústria cerâmica, indústria de papel e papelão, indústria de borracha, indústria química, indústrias farmacêutico e veterinário, indústria de perfumarias, sabões e velas, indústria de plásticos, indústria têxteis, indústria de produtos alimentares.

Tabela 2: Especificações para os principais usos industriais do talco.

Usos	Tamanho	Comp.Química	Alvura	Mineralogia	Propriedades	Outros
Tintas (Espalhador)	100% < 200# 96,5% < 325#	SiO ₂ +MgO ≥75% Al ₂ O ₃ ≤2% H ₂ O+M.Vol. ≤1% Perda Fogo ≤7%	65 a 90 GE*	Partículas lamelares.	Inércia química, Hidrofobicidade, Alvura.	Peso específico 2,8 a 2,9.
Tintas (Pigmentos)	100% < 325#	MgO: 24 a 32 % SiO ₂ : 50 a 65% CaO ≤ 9 % MgO + SiO ₂ ≥ 88 % CO ₂ ≤ 1 % Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ≤ 6 % H ₂ O + MV ≤ 1 % Perda Fogo ≤ 7 %	80 a 90 GE	Partículas fibrosas (tremolítico).	Alvura, Inércia química, Adsorção de óleos 27 a 31%.	Peso específico 2,8 a 2,9.
Cosméticos (Carga)	99,6% < 325#	Perda Fogo: 3 a 8 % Chumbo < 20 ppm Fe ₂ O ₃ < 0,75 Solução Ac. < 2 % Sol. H ₂ O < 0,2 % pH: 6,5 até 9,5 As < 3 ppm % Sol.CaO < 1,5 %	85 a 92 GE	Sem tremolita e carbonatos.	Hidrofobicidade natural, Leveza, Lisura, Maciez, Inércia química, Alvura.	-----
Papel (Cobertura)	98,8 a 99,9% < 325 #	CaCO ₃ < 4 % Fe ₂ O ₃ ≤ 2% MgO: 30,7 a 31,7 % SiO ₂ : 47,4 a 58,2 % CaO: 0,3 a 1 % Al ₂ O ₃ : 0,4 a 1 % PF: 6,9 a 20,3 %	77 a 87 GE	Isento de tremolita.	Hábito placóide, Inércia química, Alvura.	Peso específico 2,8 a 2,9. Partículas lamelares.
Inseticida	90% < 325#	pH 8	-----	-----	Inércia química.	Adsorção.
Cerâmica (Branca)	97% < 325# 100% < 200#	Fe ₂ O ₃ ≤ 1,5 % CaO ≤ 1,5 % Al ₂ O ₃ ≤ 4 %	> 80 GE	Minerais não talco, máx. 5 a 10%.	Fundente.	MgO : o mais alto possível.
Borracha (lubrificante)	99% < 325#	SiO ₂ = 60 a 63 % MgO = 26 a 33 % Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ ≤ 2 % Mn < 0,01 % Cu<0,002 %; PF=5 %	Branco.	-----	Hidrofobicidade, Inércia química.	Umidade 3%.
Têxteis	sem resíduos arenosos	-----	-----	Sem minerais de alta dureza.	Alvura.	-----
Sabão 1ª Linha.	99% < 325#	Al ₂ O ₃ = 5 % MgO ≥ 30,6 % SiO ₂ = 54 %	talco claro.	-----	Inércia química, Alvura.	Umidade < 1%. Perda ao fogo 3%.
Sabão 2ª Linha.		Fe ₂ O ₃ = 0,8 % CaO = 0,1 %	talco escuro.			
Papel (carga)	95% < 400#	-----	58 a 78 GE	-----	Inércia química, Hidrofobicidade.	-----
Rações (veículo)	95% < 200#	-----	-----	Sem minerais de dureza > 4.	Inércia química.	Umidade 3 a 5 %.
Fertilizantes	95% < 200#	-----	-----	-----	Inércia química.	Umidade 3 a 5 %.
Plástico (carga e reforço)	100% < 200#	-----	≥ 77 GE	Talco ou Pirofilita.	Inércia química, Alvura.	Isento de umidade.
(Anti-aderente)	100% < 325#	-----	≥ 77 GE	Talco ou Pirofilita.	Inércia química, Alvura.	Acidez baixa.

*GE (General Electric): unidade de medida de Alvura quando é usado como padrão uma pastilha de MgO.

Fontes: Luz *et al.* (1990); Pontes *et al.* (1995); Loyola (2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. S. (1973). Recursos minerais do Brasil. São Paulo: Edgard Bucher, V.1, p. 254.
- AGOSTI, G. (1986). Alternativa para utilização do Talco na Indústria. In: III Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 73 – 93.
- ANDREWS, P.R.A. (1986). Processing talc in Canada: a review of studies at CANMET. Industrial Minerals, London, n. 225, June, p. 63-68.
- ANTUNES, J. G. (1994). Biolixiviação de ferro e manganês presentes no talco. In: Jornada Interna do CETEM, 2ª, Rio de Janeiro. Anais, V. 2, p.87.
- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. (1990). DEM / DNPM / MME, Brasília, DF. p. 343-345.
- ARBITER, N., FUJII, Y., HANSEN, B. e RAJA, A.(1975). Surface properties of hydrophobic solids. AICHE Symposium Series, V. 150, nº.71, p. 176-182.
- BERG, E.A.T. (1986). Aplicação do talco na indústria cerâmica. In: III Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p.11-21.
- BERG, E.A.T. e LOYOLA, L. C. (1987). Contribuição ao estudo do talco do Estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31, Brasília, 1987. Anais. Brasília: Associação Brasileira de Cerâmica, V.2, p. 783-785.
- CAMPOS, L.E.G. (2001.). Talco e Pirofilita. Balanço Mineral Brasileiro, – DNPM / MME, Brasília – DF.
- CELINSKI, L. (1967). Ocorrências de minérios de alguma possibilidade econômica no Estado do Paraná. Engenharia Mineração e Metalurgia, V.46, n. .273, p.127.
- CHANDER, S., WIE, J. M. e FUERSTENAU, D. W. (1975). On the native flotability and surface properties of naturally hydrophobic solids. AICHE Symposium Series, V.150, n.71, p.183 -188.
- CIMINELLI, R.R. (1984). Talco na Bahia – aspectos técnicos e comerciais. In: II Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p.67-73.

- CIMINELLI, R.R. (1986). O Talco em uso cosmético – Controle de qualidade na exploração e beneficiamento. In: III Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 52-71.
- CIMINELLI, R.R. (1990). Cargas ou minerais funcionais - desafios e tendências tecnológicas e mercadológicas para a década de 90. In: II Simpósio de Cargas Minerais / V Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p.187-191.
- CLIFTON, R. A. (1985). Talc and pyrophyllite. Washington: Bureau of Mines, p.380-385 (Bulletin 675).
- CORAIOLA, R.. (1988). Pigmentos utilizados em coberturas de papéis. In: IV Encontro Nacional do Talco, II Simpósio de Cargas Minerais. Ponta Grossa-PR. Anais, p.316-318.
- DANA, J. D. e HURLBULT, C. S. (1984). Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos,.V.2.
- DUDENHOV; S. V., SHUBOV, L. Y., GLAZUNOV, L. A. *et al.* (1980). Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación. Editora MIR, URSS. p.160-163.
- FONT-ALTABA, M. (1969). Atlas de Mineralogia. Ediciones Jover, 3ª edição, Barcelona. p. E/5.
- FUERSTENAU, D. W.(1962). Froth Flotation, 50th Anniversary volume. New York, AIME.
- GAUDIN, A. M. (1957). Flotation. New York: Mc Graw-Hill, 573p. p.530.
- GOMES, L. M. B. (1988). Controle físico químico da flotabilidade natural do talco pela carboximetilcelulose. Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ (Tese de Mestrado). p. 2-4.
- GLEMBOTSKY, V. A. e KLASSEN, V. I. (1972). Flotation. New York:, 633p. p.430-431.
- GRESHNER, O. (1984). Talco e o controle de qualidade. In: II Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 105-125.
- GRIFFITHS, J. (1989). South Africa's Minerals: Diversity in adversity. Industrial Minerals, n. 263, August, p.50.

- HARBEN, P.W. (1995). A Guide to Markets, Specifications, & Prices. The Industrial Minerals HandyBook, Second edition, New York, p. 182 – 186.
- IRVING, D.R. (1960). Talc, soapstone and pyrophyllite. Washington: Bureau of Mines. (Bulletin 585).
- KHO, C. J. e SOHN, H. J. (1989). Column flotation of talc. International Journal of Mineral Processing. V. 27, p. 157- 167.
- LEJA, J. (1982). Surface Chemistry of Froth Flotation. University of British Columbia, Vancouver. Editora Plenum Press, New York. P. 42-43.
- LOYOLA, L.C. (2003). O Distrito de Talco do Paraná, Gênese e Características dos Minérios. Curitiba: Universidade Federal do Paraná/PR. (Tese de Mestrado).
- LUZ, A. B., PONTES, I. F. e PORPHIRIO, N. H. (1990). Estudo de beneficiamento do talco de Ponta Grossa; escala de bancada, In: XIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA. Salvador-BA. Anais, V.1, p.107-122.
- LUZ, A. B., PONTES, I. F. e ALMEIDA, S. L. M. (1990). Beneficiamento de talco: usina piloto. Rio de Janeiro: CETEM. Série de Tecnologia Mineral, 52.
- MANSER, R. M.(1975). Handbook of silicate flotation. London: Warren Spring Laboratory. p.149-153.
- MARINI, O. J. e LEPREVOST. A. (1967). Principais recursos minerais do Grupo Açungui no Estado do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências 23 e 25, p. 158-181.
- MARTINI, J.M. (2004). Talco e Pirofilita. Sumário Mineral. DNPM. Brasília – DF.
- McHARDY, J. C. (1972). Surface chemistry of talc flotation. Montreal: Mc Gill University. (Tese).
- MICHAEL, B. Mc. (1990). Industrial Minerals of Eire: Talc - Westport 10 years on. Industrial Minerals, n. 274, p. 33-53.
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES. (1995). Washington: United States Department of the Interior. Bureau of Mines.

- MINERAL COMMODITY SUMMARIES. (2001). Washington: United States Department of the Interior. Bureau of Mines.
- MINEROPAR - MINERAIS DO PARANÁ S. A. (1988). Consumo mineral na indústria de transformação. Curitiba-PR. p.307-322.
- MORAES, J.M. e PINHEIRO, S. (1956). 1ª Expedição Científica à Serra de Paranapiacaba e Alto da Ribeira - Conselho de defesa do Patrimônio Natural do Paraná. Curitiba-PR, p. 39-41.
- MURATORI, A. (1984). Panorama Mineral do Talco no Paraná, In: II Encontro Nacional do Talco. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 25-35.
- OLIVEIRA, D.E. (1988). Uso do Talco na Indústria Cerâmica. In: IV Encontro Nacional do Talco, II Simpósio de Cargas Mineraias. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 227-232.
- PARFENOFF, A., POMEROL, C. e TOURENQ, J. (1970). Les minéraux en grains. Paris: Masson. 600 p.
- PEREIRA, A.L. (1988). Influência da presença de argilos-minerais nos talcos e sua consequência na indústria cerâmica. In: IV Encontro Nacional do Talco, II Simpósio de Cargas Mineraias. Ponta Grossa-PR. Anais, p.110-111, 118, 120-122.
- PEREIRA, F.W. (1990). Expanding the talc pitch-control market in Japan. *Industrial Minerals*, n. 270, p. 22, 55 e 147.
- PIGA, L. e MARUZZO, G. (1992). Preconcentration of an Italian talc by magnetic separation and attrition. *International Journal of Mineral Processing*, Aug. V.35, n. 3 e 4, p. 291-297.
- PINHEIRO, J. C. F. (1973). Perfil analítico do talco. *Boletim M.M.E / DNPM*. Rio de Janeiro. n. 22, p. 26-27.
- PONTES, I. F. (1995). Purificação de Talco do Paraná por Flotação e Alvejamento Químico. São Paulo: EPUSP/USP (Tese de Mestrado).
- PUGSLEY, JR. R. O., ABEL, S., SOUZA, P.G.C. e BERG, E.A.T. (1990). Talco: noções básicas e aplicações industriais. Ponta Grossa: Itaiacoca S.A. Mineração Indústria e Comércio.
- RAU, E. (1985). Talc. In: SME Mineral Processing Plant. New York, AIME. Sec. 29, p. 20-21.

- RUSSELL, A. (1990). Tour D - Three springs talc mine. *Industrial Minerals*, n. 273, p.71.
- SANTOS, P. S. (1975). *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*, São Paulo: Edgard Blucher. 2 volumes, p. 38-39, 51, 56-57.
- SANTOS, P. S. (1984). Aspectos fundamentais do talco em relação com a utilização industrial. *In: II Encontro Nacional do Talco*. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 82-103.
- SHIMABUKURO, N. T., BALTAR, C. A. M. e VIDAL, F. W. H. (1979). Beneficiamento de talco; estudos em escala de bancada. Brasília: CETEM / DNPM. 33 p. Série de Tecnologia Mineral, 2.
- SOUZA, P.E.C. (1988). Caracterização das minas de talco do Paraná. *In: IV Encontro Nacional do Talco, II Simpósio de Cargas Mineraias*. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 335-340.
- SUTHERLAND, K. L. e WARK, I. W. (1955). *Principles of flotation*. Melbourne: Australasian Institute of Mining Metallurgy, p.334-335.
- VELHO, J. A. G. L. e GOMES, C. S. F. (1989). Matérias primas mineraias alternativas do caulino para carga e cobertura do papel. Portugal; Universidade de Aveiro/Departamento de Geociências. V. 4, p. 181-202.
- WILLS, B. A.(1988). *Mineral Processing Technology. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 4ª edição, Oxford, England. Pergamon Press. P. 478-482.
- WORLD OF MINERALS. (1988). *Industrial Minerals*, n. 252, September, p.16-33.
- WORLD OF MINERALS. (1994). *Industrial Minerals*, n. 318, March, p. 11-13.

30. Terras Raras

Simon Rosental¹

1. INTRODUÇÃO

São denominadas Terras Raras o conjunto de 15 elementos químicos constituídos pela família dos lantanídeos mais o ítrio. Os elementos são os seguintes:

Leves: lantânio, cério, praseodímio e neodímio;

Médios: samário, európio e gadolínio;

Pesados: térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.

Alguns autores incluem o escândio e o promécio, sendo que este ocorre na natureza apenas em traços nos minerais de urânio, como consequência da fissão espontânea do ²³⁸U.

As terras raras não são nem “terras” e muito menos “raras”. Pelo contrário, atualmente as reservas são bastante abundantes. A título de exemplo, o túlio, o elemento menos abundante, é tão comum como o bismuto e mais comum do que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio. Estes elementos são encontrados na natureza em vários tipos de minerais, sendo que as principais fontes são bastnaesita, *ion adsorption clays*, monazita, xenotima e apatita. No Brasil, o mineral utilizado industrialmente é a monazita.

No que se refere a conteúdo tecnológico e valor agregado, tem-se a ordem seguinte:

- (i) Mineral carreador de terras raras;
- (ii) Concentrados químicos;
- (iii) Óxidos individuais em elevados graus de pureza;
- (iv) Metais e ligas metálicas.

¹ Eng. Químico/Universidade do Brasil; ex-Diretor Industrial da NUCLEMON; ex-Consultor da INB

A produção mineral de terras raras, em torno de 95 mil t em 2003, é liderada pela China, com 95%; seguida pela Índia com 3%. Os EUA suspenderam a produção de concentrados de bastnaesita em 2003, na sua usina de Mountain Pass, na Califórnia. Continuam, no entanto, um importante exportador e consumidor; com valor estimado do consumo interno de terras raras refinadas alcançando US\$ 1 bilhão (USGS, 2004).

O Brasil, em 2003, gastou com importação cerca de US\$ 7 milhões (Silva, 2004), dos quais a maior parte de baixo conteúdo tecnológico e valor agregado. Sua produção de monazita está temporariamente suspensa e a de compostos químicos foi reiniciada em 2004, em Caldas-MG. O Brasil, todavia, já foi no passado um importante produtor mundial.

O início da produção de terras raras no Brasil ocorreu no final da década de 1940. A produção de compostos de terras raras teve início com a USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, localizada na cidade de São Paulo, a partir da monazita, produzida na UPRA – Usina de Praia, pertencente à SULBA – Sociedade Comercial de Minérios LTDA localizada em Buena, no município de São Francisco de Itabapoana, no norte do Estado do Rio de Janeiro, ambas empresas privadas.

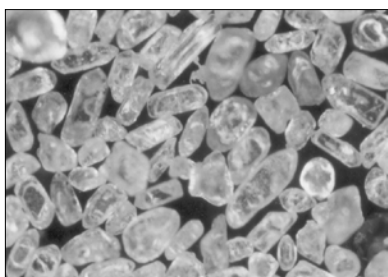
Em 1960, devido à presença de urânio e tório na monazita, ocorreu a estatização da SULBA, sendo suas atividades assumidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. No mesmo ato, a CNEN assume parte da ORQUIMA (TQM – Tratamento Químico da Monazita). A implantação e operação do TQM se deram dentro dos melhores padrões tecnológicos, em nível mundial, com a fabricação de produtos de alta qualidade e grande ênfase na área de pesquisa e desenvolvimento, apresentando resultados práticos importantes, com a colocação no mercado de novos produtos.

Ao longo dos anos, a USAM passou por fases com características bem distintas, que explicam os motivos pelos quais o Brasil perdeu o “bonde da história”, no que se refere a terras raras, consideradas entre os “materiais da terceira onda” por suas aplicações em produtos de alta tecnologia. Trata-se de um *case study* muito interessante, raro, de domínio de tecnologia e retrocesso. Todavia, é perfeitamente possível recuperar o tempo perdido, em função dos esforços mais recentes. Achamos pertinente registrar como Apêndice a este capítulo a cronologia dos eventos históricos relacionados a terras raras no Brasil, para que as novas gerações conheçam o que ocorreu.

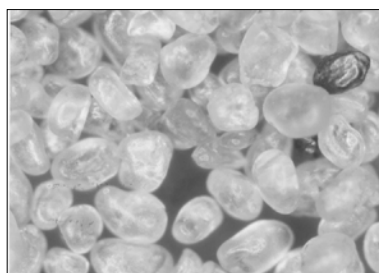
2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

As terras raras são encontradas em uma quantidade apreciável de minerais, sendo os mais importantes, no mundo, bastnaesita, monazita, *ion adsorption clays*, xenotima e apatita.

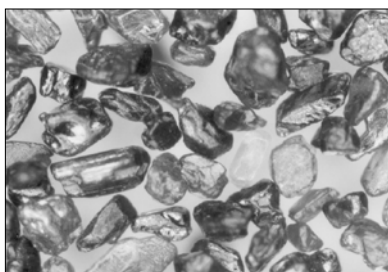
A história das terras raras no Brasil confunde-se com a utilização da monazita. Este mineral é normalmente encontrado em *placers* marinhos, tais como areias de praia, paleopraia (sob a forma de cordões, paralelos às praias atuais, distantes a centenas de metros destas, onde eram praias há milhões de anos), e deltas de rios. Vem associado a outros minerais pesados, sendo os de valor comercial a ilmenita, a zirconita e o rutilo, os quais, juntamente com a monazita, são chamados minerais pesados úteis (Figura 1).



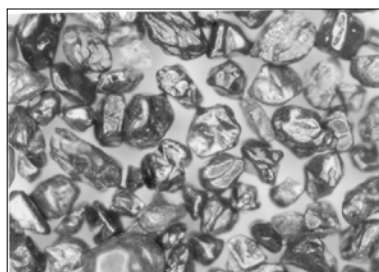
Zirconita



Monazita



Rutilo



Ilmenita

Figura 1: Amostras de monazita, ilmenita, zirconita e rutilo (aumento 50 X).

A monazita é um fosfato de terras raras, contendo tório e urânio. O mineral é monoclinico, tem massa específica de $5,0 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente de $3,0 \text{ g/cm}^3$, dureza entre 5,0 e 5,5 graus Mohs e a cor é marrom, variando de amarela a avermelhada, mas podendo ser ocasionalmente esverdeada. É obtido normalmente em concentrados com pureza de 90 a 95% e granulometria de 42 a 200 malhas Tyler. A composição química típica da monazita é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da monazita e distribuição aproximada dos elementos de terras raras.

Composição química		Distribuição dos elementos de Tr.	
Tr ₂ O ₃	57 – 62%	La ₂ O ₃	23%
ThO ₂	5,0 – 6,0%	CeO ₂	45%
U ₃ O ₈	0,2 – 0,3%	Pr ₆ O ₁₁	4,5%
P ₂ O ₅	26 – 28%	Nd ₂ O ₃	17%
SiO ₂	0,1 – 0,3%	Sm ₂ O ₃	3%
ZrO ₂	0,2 – 0,5%	Gd ₂ O ₃	2%
TiO ₂	0,2 – 0,5%	Tb ₄ O ₇	0,1%
Fe ₂ O ₃	0,2 – 0,5%	Dy ₂ O ₃	1%
Al ₂ O ₃	0,1 – 0,3%	Ho ₂ O ₃	0,5%
CaO	0,3 – 0,8%	Er ₂ O ₃	0,2%
PbO	0,1 – 0,2%	Yb ₂ O ₃	< 0,1%
Insolúveis	5,0 – 9,0%	Eu ₂ O ₃	0,04%
Tr – Terras raras totais		Y ₂ O ₃	2%

A ORQUIMA/NUCLEMON/INB explorou, durante décadas, as reservas localizadas no norte do Estado do Rio de Janeiro, sul do Estado do Espírito Santo e sul do Estado da Bahia. Atualmente a INB continua operando em Buena (RJ).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Para um melhor entendimento acerca da obtenção e processamento da monazita no Brasil, alguns aspectos relevantes devem ser considerados:

- O único meio de utilização da monazita é mediante sua abertura química e obtenção de diversos compostos dos elementos que a compõem; Portanto, a primeira etapa do processamento compreende a lavra e demais beneficiamentos físicos, etapa esta denominada Tratamento Físico de Minérios – TFM. Desta etapa resulta a produção de quatro “minerais pesados úteis”, a saber: zirconita, ilmenita e rutilo, para comercialização, e a monazita para posterior abertura química;

- A etapa subsequente é a abertura química da monazita para a produção de diversos compostos de terras raras. Esta etapa é conhecida como Tratamento Químico da Monazita – TQM;
- A etapa seguinte é a Pesquisa e Desenvolvimento, buscando produtos cada vez mais puros com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado;
- No Brasil, a expressão “terras raras” está intimamente vinculada ao nome Nuclemon e, para os mais velhos, ao nome ORQUIMA. Mudaram os nomes das empresas, mudou a mentalidade administrativa, embora as unidades industriais permanecessem as mesmas ao longo do tempo;
- Com a cronologia de denominação ORQUIMA > NUCLEMON > INB, essa empresa foi e ainda é a única produtora de compostos de terras raras no Brasil.

1ª Etapa: Tratamento Físico de Minérios – TFM

No período que compreende o início das atividades de Buena no final da década de 1940, até a paralisação temporária das atividades industriais em julho de 1992, as etapas do processo de tratamento físico de minérios eram as seguintes:

- Lavra: Em jazidas localizadas no norte do Estado do Rio de Janeiro e sul do Estado do Espírito Santo, para a obtenção do minério. No sul do Estado da Bahia, em um determinado período a exploração foi terceirizada. O primeiro passo é a remoção da camada orgânica superficial que é armazenada para posterior recolocação em seu local de origem. Em seguida ocorre a decapagem para que se tenha acesso ao minério. Por fim, o minério é retirado e enviado à unidade subsequente por intermédio de caminhões caçamba;
- UBP – Unidade de Beneficiamento Primário: Concentração hidrogravimétrica com utilização de espirais de Humphrey, para separação do cmp – concentrado de minerais pesados (monazita + ilmenita + zirconita + rutilo) do estéril, sendo que este retorna à jazida para a obturação da cava e reconstituição do terreno. Devido às características do minério, bem como da modalidade de lavra e beneficiamento primário, não há ocorrência de impacto ambiental. O terreno lavrado é devolvido ao superficiário exatamente nas mesmas condições em que foi arrendado;

- UBS – Unidade de Beneficiamento Secundário: Para separação dos minerais pesados úteis por processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico) obtendo-se a ilmenita para venda e concentrados de monazita, zirconita e rutilo;
- UBT – Unidade de Beneficiamento Terciário: Para a complementação da purificação dos concentrados de monazita, zirconita e rutilo, também por processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico), sendo a monazita destinada à abertura química e a zirconita e o rutilo para venda. Esta unidade era localizada em São Paulo, na USAM.

A retomada das atividades da UPRA em Buena, em 1995/1996, caracterizou-se pelos seguintes aspectos:

- Decisão para a retomada com base em estudo de viabilidade;
- Introdução de evoluções tecnológicas, com investimentos para melhorias e otimizações operacionais;
- Modernização das unidades: primeiramente ocorreu a substituição de 10 eletrostáticas obsoletas, no início do fluxograma, por três eletrostáticas modernas, já conferindo melhor desempenho. Concomitantemente, foi instalada separador eletrostático de placas para complementação da purificação da zirconita e do rutilo;
- Otimização das unidades: com a fábrica já em operação, o fluxograma do processo foi significativamente alterado, pela introdução, no início do processo, de separadores magnéticos de última geração, de tambor e de rolos de ímãs permanentes de terras raras (neodímio/ferro/boro), acarretando a elevação das recuperações dos minerais pesados úteis, na INB.Buena. Anteriormente, desde o início das atividades em Buena, o fluxograma iniciava com a passagem do cmp por eletrostáticas, separando a fração condutora (ilmenita + rutilo) da não condutora (monazita + zirconita). Cada uma dessas frações passava por conjuntos de magnéticas, separando o rutilo da ilmenita e a zirconita da monazita. Portanto, quando da otimização, foi alterada a concepção do fluxograma operacional, com a separação magnética precedendo a eletrostática (Figura 2). Este tipo de separação é possível devido às seguintes características dos minerais:
 - condutores: ilmenita e rutilo;
 - não condutores: monazita e zirconita;
 - magnéticas: ilmenita e monazita;
 - não magnéticas: zirconita e rutilo.

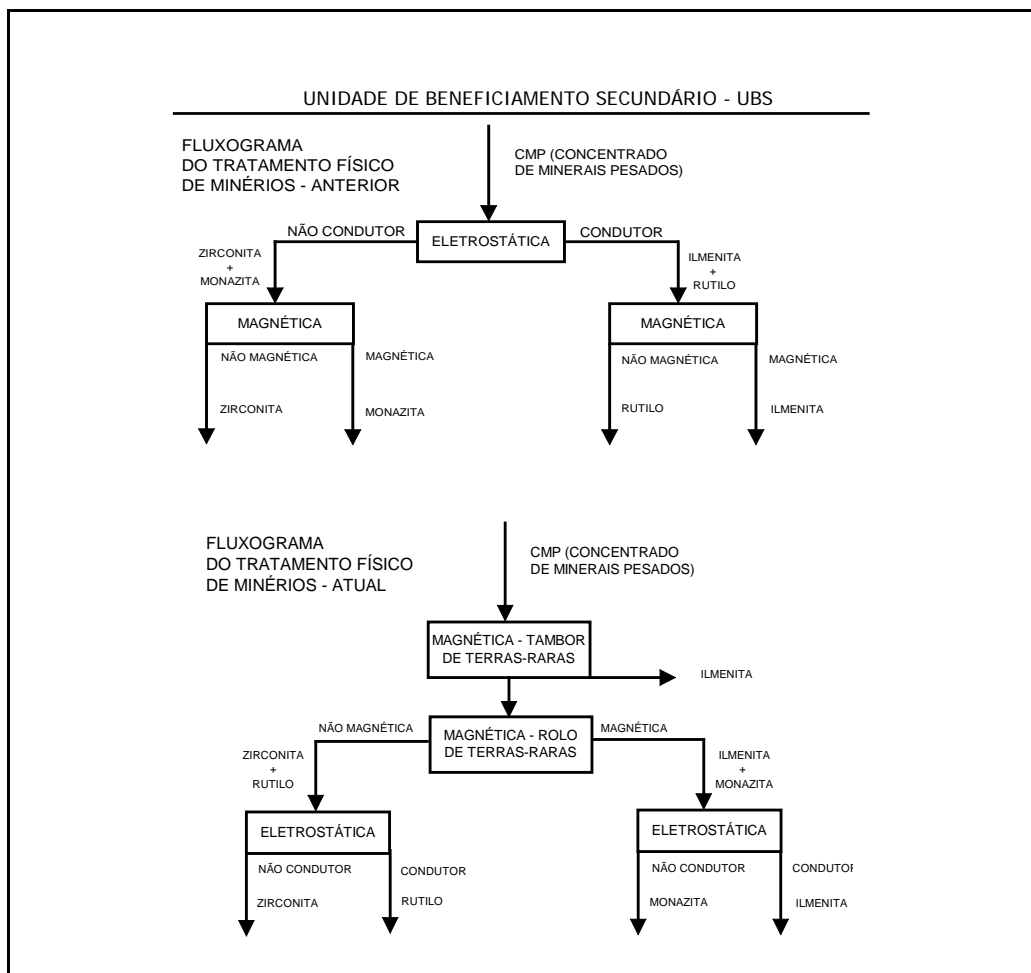


Figura 2: Diagrama da Unidade de Beneficiamento Secundário –UBS de concentração de areias monazíticas na INB em Buena (RJ): fluxograma anterior e atual.

- Elevação da vida útil das jazidas, devido a elevação das recuperações. Até 1992, as recuperações médias eram as seguintes: ilmenita, 78%; monazita, 58%; zirconita, 40%; e rutilo, entre 20 e 25%. Após 1996, as recuperações passaram a ser superiores a 85% para os quatro minerais. Concorreu também para aumentar a vida útil das jazidas a utilização na lavra de escavadeiras em lugar das pás carregadeiras, possibilitando o acesso ao minério existente abaixo do lençol freático.

- Redução dos custos em virtude dos seguintes fatores:
 - elevação das recuperações;
 - fabricação dos produtos em Buena, eliminando o transporte de concentrados para São Paulo (foi eliminada a UBT);
 - redução da mão-de-obra, em função da racionalização das atividades de processo;
 - produção de apenas um tipo de zirconita, atendendo as indústrias de cerâmicas, refratários e fundição.

- Implantação de UBP para processar minério de Buena Sul, nas instalações da INB.Buena, com hidrociclones, *reclamer* e espirais modernas. As conseqüências foram a redução de custos de transporte de minério, retorno do estéril e transporte do cmp, face à proximidade entre jazida e UBP, bem como a redução de subprodutos e rejeitos, como também reciclou na UBS. Anteriormente o cmp continha cerca de 10% de sílica e 10 a 20% de minerais pesados não úteis (espinélio, silimanita, granada etc.). Como conseqüência, o cmp passou a ser produzido com cerca de 2% de sílica e 3% de minerais pesados não úteis. É visível a melhoria do desempenho da UBS recebendo cmp de tal qualidade.

2ª Etapa: Tratamento Químico da Monazita – TQM

No período que se iniciou, no final da década de 1940, e terminou, em julho/92, a produção dos compostos de terras raras, os seus co-produtos e subprodutos eram obtidos através do processo de abertura alcalina da monazita. Cabe ressaltar que as unidades USIN (Usina de Interlagos) e STR (Separação de Terras Raras) iniciaram as respectivas operações no final de 1989, em São Paulo (ver Apêndice). Anteriormente, os produtos do STR eram obtidos em pequena escala, como resultado da operação de unidade piloto.

Como já mencionado, ao longo desse tempo o Brasil perdeu o “bonde da história”, no que se refere a terras raras. Para que se tenha idéia do que ocorreu, seguem abaixo as características do empreendimento em três períodos distintos:

Período ORQUÍMA

- Implantação e operação do TQM dentro dos melhores padrões tecnológicos, em nível mundial, tanto em operações unitárias quanto em processos unitários da indústria química;
- Fabricação de produtos de alta qualidade e com reprodutibilidade;
- Grande ênfase na área de pesquisa e desenvolvimento, apresentando resultados práticos importantes, com a colocação no mercado de novos produtos;
- Pesquisa e desenvolvimento para urânio e tório;
- Projeção nacional e internacional;
- A equipe técnica gozava de grande prestígio, tanto no meio industrial quanto no científico;
- Formação de vários profissionais que lá estagiaram, inclusive da Rhône-Poulenc (Rhodia – França), atualmente uma das mais importante produtora de terras raras do mundo. Estas profissionais se tornaram técnicos de elevada formação em operação, desenvolvimento de processos e controle analítico. A maioria prestou, ou vem prestando, relevantes serviços em outras empresas e centros de pesquisa.

Período pós-ORQUÍMA e pré-INB

- Poucas evoluções tecnológicas, raros investimentos. Quando ocorriam eram de forma tardia;
- Estagnação das atividades de pesquisa e desenvolvimento. Isto ocorreu na mesma época e ao contrário dos países que atualmente são detentores de tecnologia. Na mesma época foram suspensas as atividades de prospecção e pesquisa mineral;
- Falta de formação, atualização e treinamento das equipes técnicas;
- Deficiência em engenharia;
- Unidades cada vez mais obsoletas, com o passar do tempo.

Período INB

- Decisão de reativar o TQM com base em estudo de viabilidade, da mesma forma como ocorreu em Buena;
- Desenvolvimento de tecnologia alternativa (abertura da monazita por cura ácida);
- Escolha apropriada do novo sítio, aproveitando as instalações e a infraestrutura da INB.Caldas;
- Da conjugação da escolha do sítio e a nova tecnologia, resultou na redução do investimento de R\$ 16 para cerca de R\$ 2 milhões;
- Definição dos produtos a serem fabricados, em uma primeira etapa, em função do mercado nacional, quais sejam, hidróxido de cério 90 e cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério);
- Definição da promoção de Programa de Qualidade, visando a garantia das especificações dos produtos, bem como sua reprodutibilidade;
- A implantação da unidade ocorreu de acordo com o cronograma físico e financeiro previsto;
- De acordo com o estudo de viabilidade, a previsão de resultado econômico-financeiro apontou uma taxa interna de retorno atrativa;
- A unidade ficou pronta para a pré-operação em janeiro/99. Lamentavelmente isto só ocorreu em julho/2004, ou seja, com atraso de quase cinco anos e meio, por falta de autorização dos órgãos ambientais.

3ª Etapa: Pesquisa e Desenvolvimento

Quando são analisados os passos da evolução tecnológica das terras raras, percebe-se que havia o domínio das tecnologias das duas primeiras etapas, quais sejam, a obtenção do mineral monazita na unidade de Tratamento Físico de Minérios – TFM e produção dos concentrados químicos na unidade do Tratamento Químico da Monazita – TQM. O passo seguinte seria a busca da tecnologia para a obtenção dos óxidos individuais de terras raras em elevados graus de pureza.

Seleção da tecnologia

A primeira verticalização de produção de terras raras no Brasil ocorreu em 1989 com a participação de empresas japonesas que forneceram *know how* para a implantação da USIN, onde se processava o cloreto de terras raras normal, obtido no TQM, produzindo os cloretos de terras raras leves e os médios + pesados.

Visando dar um salto tecnológico, no final de 1990 foram consultados diversos órgãos de pesquisa que trabalhavam com processos para a obtenção dos óxidos individuais. Foi escolhido o IEN – Instituto de Engenharia Nuclear e iniciou-se o desenvolvimento do processo. O programa privilegiou as terras raras médias+pesada, que na época eram vendidas na forma de concentrado para o Japão.

Objetivo da implantação da UDES

A UDES – Unidade de Desenvolvimento de Extração por Solventes foi implantada em 1992/1993 e teve como objetivo a consolidação da tecnologia de separação dos elementos individuais de terras raras em elevados graus de pureza, a partir de concentrados de terras raras, visando a obtenção de produtos com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado, em escala semi-industrial. A implantação teve como base o *scale up* da unidade piloto do IEN.

A empresa, que já era pioneira na produção de compostos de terras raras na América Latina, já há quase cinco décadas, se propôs, após o domínio desta tecnologia, a participar do seleto grupo de países produtores destes compostos estratégicos, com aplicações em tecnologias de ponta, e por este motivo são denominados, juntamente com outros produtos, como “materiais da terceira onda”.

Apesar da paralisação das atividades industriais de Tratamento Físico de Minérios e Tratamento Químico da Monazita, em julho/92, as atividades de pesquisa e desenvolvimento prosseguiram. A UDES foi implantada na INB.Buena e operou de novembro/93 a outubro/96, demonstrando e consolidando a tecnologia desenvolvida no IEN, utilizando matérias primas estocadas quando as unidades industriais ainda operavam. Em maio/97 foi retomado o desenvolvimento do processo, em escala piloto, no IEN, privilegiando as terras raras leves, que representam 90 a 91% das terras raras totais. O trabalho foi concluído.

Com o tão esperado início da pré-operação do TQM, acredita-se que em breve se torne oportuna a elaboração de estudo de viabilidade, para se avaliar a conveniência da implantação de uma unidade industrial para produção dos óxidos individuais.

O desenvolvimento tecnológico, a implantação e em seguida a operação da UDES (Figura 3), causaram significativa repercussão internacional, podendo-se mencionar:

- Divulgação nos periódicos Industrial Minerals (Inglaterra), Elements – Rare Earths, Specialty Metals and Applied Technology (Estados Unidos) e ROSKILL – The Economics of Rare Earths & Yttrium (Inglaterra);
- Interesse de grupos estrangeiros em associação, sendo algumas “traddings” e vários fabricantes;
- Diversas visitas de missões japonesas, sendo uma delas composta por membros do órgão governamental (Mineral Mining Agency of Japan) e de empresas privadas;
- Duas visitas de missões da China, compostas por técnicos da Beijing General Research Institute for non ferrous Metals – Institute for Rare Earth Metallurgy.

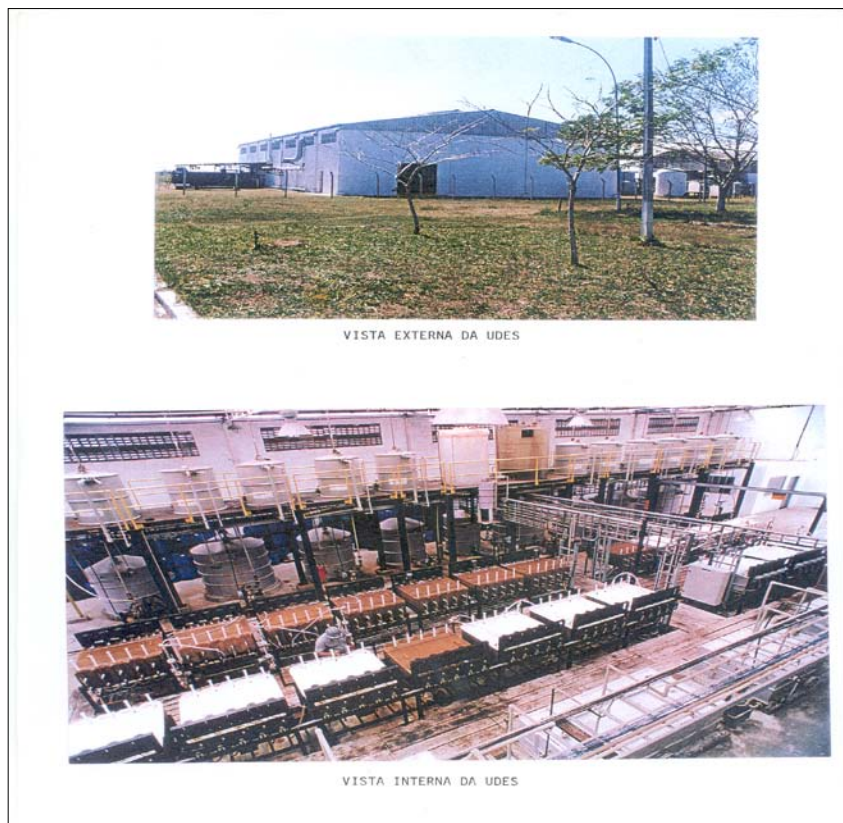


Figura 3: Vistas externa e interna da UDES – Unidade de Demonstração de Extração de Solventes, em Buena (RJ).

Em 1998 foi assinado convênio entre a FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos e a INB, IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas e IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, com o objetivo de desenvolver a tecnologia para fabricação dos pós metálicos de samário/cobalto e neodímio/ferro/boro, que são as matérias primas para fabricação dos respectivos ímãs permanentes. Este seria o passo para a etapa seguinte da evolução tecnológica, ou seja, a tecnologia para obtenção dos metais e ligas metálicas de terras raras. Uma vez que, finalmente, o TQM entrou na fase de pré-operação, em breve a retomada das atividades referentes às etapas tecnológicas subsequentes poderão ser reavaliadas.

4. USOS E FUNÇÕES

A monazita foi muito importante no final do século 19 e início do século 20 por ser matéria-prima para a obtenção do nitrato de tório, usado, na época, em diversos países, para iluminação pública, então a gás. Com o início da utilização de eletricidade em iluminação pública, a monazita perdeu importância. Com o advento da 2ª Guerra Mundial, a monazita voltou a ser importante, devido ao urânio, para fins bélicos. Ao longo de décadas, desde o início do século 20, as terras raras eram usadas na forma de *mischmetal*, obtido a partir da eletrólise de sais fundidos do cloreto de terras raras cristalizado, servindo como liga pirofórica (pedra de isqueiro) e na siderurgia como agente dessulfurante. Todavia, após a 2ª Guerra, a importância do mineral passou a recair sobre os elementos de terras raras, em forma cada vez mais pura e que passaram a ser denominados “materiais da terceira onda”, por serem aplicados em tecnologias de ponta ou altamente sofisticadas. A título de exemplo, apresentam-se algumas aplicações. Após, o consumo mundial de terras raras (óxidos de terras raras) por região é apresentado na Tabela 4 (Harben, 2002).

- Catalisadores para craqueamento de petróleo, em refinarias
- Cerâmicas especiais para indústria eletrônica;
- Composição e polimento de vidros especiais;
- Catalisadores para indústria automotiva, para redução de poluição;
- Ligas e aditivos metalúrgicos;
- Ímãs permanentes para motores miniaturizados;
- Fósforos para tubos catódicos de TV em cores;
- Absorvedores de hidrogênio (baterias de telefones celulares e de carros elétricos etc.);
- Levitação magnética (trem bala);
- Ressonância magnética nuclear;
- Cristais geradores de raios “laser”;
- Supercondutores;
- Ligas pirofóricas;
- Moderador de neutrons (área nuclear);
- Fibra óptica;
- Avião invisível, etc.

Tabela 4: Consumo de terras raras no mundo por região (t).

Aplicação	A.do Norte	Europa	Ásia	China	Outros	Total	%cresc. anual	2005 (projeção)
Catalisadores	12.500	5.000	3.000	3.000	500	24.000	3-5	28.500
Vidro	4.000	3.500	9.500	2.500	500	20.000	3-5	24.000
Metalurgia	1.500	200	3.300	5.200	300	10.500	8-10	16.000
Magnetos	1.500	130	4.000	3.000	200	8.830	12-15	18.000
Cerâmica	600	300	800	300	-	2.000	12-15	3.500
Fósforos	500	500	2.400	1.000	100	4.500	7-8	6.500
Outros	500	200	700	1.500	100	3.000	2-4	3.500
Total	21.100	9.830	23.700	16.500	1.700	72.830	5	100.000

Até julho/92, quando teve suas atividades industriais paralisadas, a NUCLEMON era a única fabricante de compostos de terras raras do país. Os produtos eram os seguintes:

- Cloreto de terras raras normal cristalizado;
- Cloreto de terras raras leves cristalizado;
- Cloreto de terras raras médias + pesadas cristalizado;
- Fosfato trissódico;
- Hidróxido de cério 90;
- Óxido de cério 90;
- Hidróxido de cério 98;
- Óxido de cério 98;
- Solução de cloreto de lantânio 40 (cloreto de lantânio pobre em cério).

Havia também a fabricação de outros produtos, em menor escala e de forma não rotineira, podendo-se mencionar, dentre outros:

- Nitrato ceroso;
- Fluoreto de terras raras;
- Carbonato de terras raras;
- Óxido de terras raras;
- Fluoreto de cério.

Em decorrência da paralisação das atividades da NUCLEMON, todo consumo de terras raras no Brasil passou a ser importado.

O mercado nacional caracteriza-se pelo consumo de compostos de terras raras em purezas não muito elevadas e aplicação em tecnologias de baixo ou relativo conteúdo tecnológico. Seguem abaixo as aplicações mais significativas:

- Solução de cloreto de lantânio para fabricação de catalisador para craqueamento de petróleo;
- Hidróxido e óxido de cério, para fabricação de vidros especiais e para polimento de vídeos e lentes;

- Composto de cério, com pureza superior a 98% para fabricação de catalisador automotivo;
- Óxido de praseodímio, para aplicação como pigmento, notadamente em tubulações plásticas, em substituição a sais de metais pesados (tóxicos);
- Óxido de neodímio, em pequeno consumo para fabricação de capacitores eletrônicos.

A produção de *mischmetal* a partir dos cloretos de terras raras, normal ou leve, foi paralisada e o retorno é incerto.

O Brasil importa compostos de terras raras no valor aproximado de US\$ 7 milhões e representa apenas cerca de 1% do mercado mundial. No que se refere ao mercado internacional, os principais países produtores e detentores de tecnologia são EUA, China, Índia, França, Japão e Áustria. Os três primeiros possuem reservas minerais, além da tecnologia. Os três últimos são dependentes de matéria-prima, que suprem mediante aquisição de minerais e/ou concentrados, ou mediante associação com empresas que possuem reservas minerais em vários países.

Desde o final da década de 1980, a China desequilibrou o mercado internacional, oferecendo produtos a preços bem inferiores aos de seus concorrentes. Os elementos de terras raras menos afetados pela queda dos preços foram:

- Neodímio, em função do aumento da demanda da liga neodímio/ferro/boro, em substituição à liga samário/cobalto;
- Cério, em função da demanda de catalisadores automotivos;
- Lantânio, em função do aumento da demanda da liga de hidreto de lantânio e níquel, para aplicação em baterias especiais (telefones celulares etc.).

5. ESPECIFICAÇÕES

Na atual concepção do TQM, a unidade está preparada para produzir apenas dois produtos, o hidróxido de cério e o cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério). As especificações de cada produto estão apresentadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente:

Tabela 5: Especificações do hidróxido de cério 90%.

Fórmula Teórica	CeO₂.nH₂O
Terras raras (Tr ₂ O ₃)	85,0% mínimo
Cério (CeO ₂ /Tr ₂ O ₃)	90,0% mínimo
Sódio (Na ₂ O)	0,5% máximo
Sulfato (SO ₃)	0,5% máximo
Cloreto (Cl)	0,05% máximo

Aspecto: pó amorfo de cor bege.

Propriedades:

- Insolúvel em água;
- Solúvel em ácidos minerais, mesmo quando diluídos, em presença de agentes redutores, formando os sais de cério III correspondentes;
- Solúvel em ácido nítrico ou em ácido sulfúrico, concentrados, formando os sais de cério IV correspondentes;
- Na ignição, forma o óxido de cério 90%.

Acondicionamento: em sacos de polipropileno com capacidade de 40 kg ou em *big-bag*.

Tabela 6: Especificações da solução de do cloreto de lantânio 40*.

Fórmula teórica	TrCl₃
Terras Raras (Tr ₂ O ₃)	24,0 a 25,0% (360 a 380 g/L)
PH	2,0 a 3,0
Densidade (g/cm ³)	1,50 a 1,52
La ₂ O ₃ /Tr ₂ O ₃	47 a 49%
CeO ₂ /Tr ₂ O ₃	3 a 4%
Nd ₂ O ₃ /Tr ₂ O ₃	36 a 38%
Pr ₆ O ₁₁ /Tr ₂ O ₃	10 a 11%

Aspecto: solução de cor castanho rosado.

Propriedades:

- A solução age sobre os metais; sua ação corrosiva sobre o aço, mesmo o inoxidável, é bastante acentuada.
- Quando aquecido, forma cloretos básicos pouco solúveis, com a liberação de ácido clorídrico.

Acondicionamento: Solução a granel, para transporte em carros tanque revestido com borracha ou fibra de vidro.

* Na fase de retomada do TQM, todas as terras raras médias + pesadas ainda encontram-se no cloreto de lantânio.

Dependendo da demanda do mercado, nacional e externo, a INB possui a tecnologia necessária para produzir outros concentrados de terras raras bem como óxidos individuais em elevados graus de pureza. A diversificação pode ser muito grande. É importante saber que não basta alcançar a composição química desejada. Para cada aplicação, há que se estar atento também para as variáveis físicas, tais como: tipo de cristalização, granulometria, tamanho de partícula etc.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

De modo geral não há minerais ou materiais substitutos para os principais usos das terras raras.

De outro modo, analisaremos as alternativas de minérios para a produção de terras raras no Brasil. Uma vez que o TQM iniciou a pré-operação em meados de 2004, o seu abastecimento com monazita está garantido por, pelo menos 6 a 7 anos, considerando a capacidade máxima atual da unidade, que é de 180 t/mês de monazita. Buena dispõe de um limitado estoque de monazita pronto para ser enviado a INB.Caldas, porém há uma quantidade apreciável estocada na forma de fração ílmeno-monazítica, a ser processada. Soma-se o mineral que ainda será produzido em operação normal da unidade.

A costa do Brasil já foi bastante pesquisada e não há expectativa de se ter acesso a reservas semelhantes àquelas exploradas pela INB e suas antecessoras durante décadas. Das diversas ocorrências localizadas ao longo da costa, a maioria não permite mais a lavra, seja por questões de preservação ambiental ou por que o solo já está habitado, tornando o acesso ao subsolo praticamente impossível.

Existe uma gama de minerais contendo terras raras, que não de aluviões marinhos, que podem ser estudados com o objetivo de se encontrar fontes alternativas para a monazita. Atualmente, o mais promissor é o minério do Córrego do Garimpo, localizado em Catalão-GO, cujos direitos minerários pertencem à ULTRAFÉRTIL.

Foram elaborados estudos, de 1997 a 2001, visando a exploração conjunta das reservas de terras raras existentes em Catalão, conforme convênio celebrado com a INB. O projeto prevê a produção de concentrados e óxidos individuais de terras raras. Foi bloqueada uma reserva medida de apenas uma parte das reservas existentes. Pesquisou-se a porção de rocha alterada do córrego do garimpo e tem-se disponível mais de 1.100.000 toneladas de terras raras contidas no minério, considerando o teor médio de 7,63% a um *cut off* de 5%. Ainda restam ser

pesquisadas as terras raras existentes no silixito, as existentes na rocha são localizada abaixo da rocha alterada do Córrego do Garimpo bem como o depósito localizado em Lagoa Seca.

Foram trabalhados quatro anos, envolvendo o bloqueio da reserva conforme já descrito, elaborados estudos de beneficiamento físico preliminares pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) e pelo CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), e finalmente pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT/USP e o processo químico foi preliminarmente pilotado pelo CDTN e finalmente pela equipe técnica da INB.

Entende-se que o projeto seja revisto e re-analisado, se ainda interessar às partes prosseguir no empreendimento. Cabe ressaltar que esse projeto também sofreu solução de continuidade pela demora na concessão de licença de operação para a INB.Caldas, uma vez que a previsão era a de se instalar a unidade química ao lado do TQM, esperando com isto, dentre outros benefícios, a repetição do que ocorreu com o investimento do TQM, que ficou reduzido a pouco mais de 10% do anteriormente previsto, com base no aproveitamento das instalações e infra-estrutura já existentes na INB.Caldas. No minério de Catalão, o mineral que contém as terras raras também é um fosfato, porém difere da monazita por ser solúvel em ácidos, nas condições normais de temperatura e pressão, e os teores de urânio e tório são baixíssimos.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, na pessoa do Dr. Fernando Freitas Lins, pelo honroso convite para participar na elaboração deste livro. Aos ex-colegas da equipe técnica da INB. Ao cientista do IEN, Dr. José Waldemar Silva Dias da Cunha, pela competência e amizade. A Belita, minha mulher e a Karen e Claudia, minhas filhas, pelo apoio e incentivo.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- ABRÃO, A. (1994). Química e tecnologia das terras raras. Rio de Janeiro, CETEM.
- BARROS, L.A.F. e ROSENAL, S. (1999). Estudo de processos – Projeto terras raras do córrego do garimpo, Catalão, Ultrafertil.
- BARROS, L.A.F. (2000). Comentários técnicos dos estudos do projeto terras raras (Catalão), Tapira, Ultrafertil.
- HARBEN, P.W. (2002). The Industrial Minerals HandyBook, 4th Edition. Rare earth minerals and compounds, p.282-294.
- HEDRICK, J.B. (2004). Rare earths. Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, p.132-133.
- KAHN, H. e TASSINARI, M.M.M.L. (1998). Caracterização de amostras de minério de terras raras (Catalão). São Paulo, LCT/USP.
- LAPIDO- LOUREIRO, F.E.V. (1994). Terras Raras no Brasil – Depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro, CETEM.
- PASCHOA, A.S. (1994). The monazite cycle in Brazil: past, present and future. In: Actinides Processing: Methods and Materials, B.Mishra e W.^a Averril, editores. The Mineral Metals&Materials Society, p.323-328.
- RIBEIRO, C.C. (1998). Projeto córrego do garimpo – relatório final – pesquisa geológica do depósito de terras raras do córrego do garimpo no domo alcalino carbonatítico de catalão I. Catalão, Ultrafertil.
- ROSENAL, S. (1999). Tratamento físico de minérios – Evolução da performance da usina de praia – UPR: Buena – norte do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, INB, maio.
- ROSENAL, S. (1999). Tratamento químico da monazita – Retomada das atividades industriais. Rio de Janeiro, INB, junho.
- ROSENAL, S. (1999). UDES – Unidade de demonstração de extração por solventes – Desenvolvimento tecnológico das terras raras, Rio de Janeiro, INB, junho.

ROSKILL (1998). The economics of rare earths & yttrium – tenth edition.

SCASSIOTTI Filho, W. e MORTÁGUA, V.J.G. (2000). Testes de lixiviação em amostras de furos de sondagem – rocha alterada de Catalão, Caldas, INB.

SILVA, M.B.F. (2004). Terras Raras. Sumário Mineral DNPM, p. 119-120.

TASSINARI, M.M.M.L. (2001). Caracterização tecnológica do depósito de terras raras de Catalão I, GO. Áreas: córrego do garimpo e lagoa seca, São Paulo, LCT/USP.

APÊNDICE

Cronologia dos eventos relacionados à história da produção de terras raras no Brasil

- Final de 1940: Produção de compostos de terras raras na USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, localizada na cidade de São Paulo, a partir da monazita, produzida na UPRA – Usina de Praia, pertencente à SULBA – Sociedade Comercial de Minérios LTDA localizada em Buena, no norte do Estado do Rio de Janeiro, ambas empresas privadas.
- 1960: Devido a presença de urânio e tório na monazita, ocorreu a estatização da SULBA, sendo suas atividades assumidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. No mesmo ato, a CNEN assume parte da ORQUIMA (TQM – Tratamento Químico da Monazita).
- 1966: A CNEN constituiu a APM – Administração da Produção da Monazita, assumindo o restante da ORQUIMA, ou seja, as unidades de TFM – Tratamento Físico de Minérios e a unidade TQA – Tratamento Químico da Ambligonita (produção de sais de lítio).
- 1972: É criada a CBTN – Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear, que assume as atividades relativas a minerais pesados, terras raras, sais de lítio e seus respectivos co-produtos e subprodutos.
- 1974: É criada a NUCLEBRÁS – Empresas Nucleares Brasileiras S/A, que sucede a CBTN.
- 1976: A NUCLEBRÁS cria a NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda.
- 1988: É criada a INB – Indústrias Nucleares do Brasil S/A, que sucede a NUCLEBRÁS. A NUCLEMON muda sua razão social para NUCLEMON – Mínero - Química Ltda.
- Setembro/1989: É inaugurada a USIN – Usina de Interlagos, localizada na cidade de São Paulo, destinada a separar as terras raras em duas fases, as leves e as médias + pesadas, pelo processo de extração por solventes, com “know how” japonês.

- Simultaneamente com a inauguração da USIN, foi também inaugurada, na USAM, a unidade STR – Separação de Terras Raras, para processamento do cloreto de terras raras e obtenção de hidróxidos e óxidos de cério, bem como solução de cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério), em escala industrial.
- Final de 1990: Iniciado o desenvolvimento do processo para obtenção dos óxidos individuais de terras raras em elevados graus de pureza, a partir de concentrados de terras raras, em conjunto com o IEN – Instituto de Engenharia Nuclear, privilegiando as terras raras médias e pesadas.
- Julho/1992: A NUCLEMON paralisa suas atividades industriais em São Paulo e, como conseqüência, também em Buena. O crescimento da cidade de São Paulo envolveu a USAM por uma vizinhança ativa de centros residenciais, comerciais e bancários, o que a isolou em local de alto valor imobiliário (Brooklin Paulista), tornando incompatível a presença de uma unidade industrial naquele local, notadamente pela existência de subprodutos radioativos. Todavia, mantém o desenvolvimento do processo para obtenção dos óxidos individuais de terras raras e inicia a implantação da UDES – Unidade de Demonstração de Extração por Solventes, em Buena.
- Novembro/1993: Iniciada a operação da UDES, utilizando matérias primas estocadas durante a fase em que a USAM e USIN operavam. Operou até outubro/96, quando ocorreu a paralisação, uma vez que a tecnologia estava consolidada.
- Maio/1997: Foi retomado o desenvolvimento do processo de obtenção de óxidos individuais em elevados graus de pureza, agora em escala piloto, no IEN, privilegiando as terras raras leves. O estudo foi concluído e aguarda-se que o TQM entre em plena produção, para que seja elaborado estudo de viabilidade, para uma tomada de decisão quanto a conveniência de se implantar uma unidade industrial.
- Março/1994: A NUCLEMON foi extinta e suas atividades assumidas pela “holding”, INB.
- 1994: Elaborado um estudo de viabilidade objetivando decidir o destino da UPRA. Foram apresentados: um relatório preliminar, em 26.05.94; a revisão 01 em 01.08.94 e finalmente a Revisão 2 em 21.12.94. Com base na Revisão 02, que já contava com o aporte de novos equipamentos introduzindo melhorias nas unidades, foi decidida a reativação da UPRA,

que posteriormente passou a se chamar INB.Buena. A implantação ocorreu em 1995/1996 e a pré-operação foi iniciada em fevereiro/96, sem lavra, utilizando o subproduto ílmeno-monazítico existente na unidade e acumulado durante décadas.

- Novembro/1996: Na INB.Buena foi iniciada a operação com lavra utilizando as reservas remanescentes de Buena Norte. No período 1997/1998, concomitantemente com a operação, foram introduzidas otimizações nas unidades industriais e processos, mediante estudos e desenvolvimentos tecnológicos. Em março/99 iniciou-se a operação com minério das reservas de Buena Sul, que representava cerca de 90% das reservas medidas de Buena.
- Maio/1994: Elaborado o Relatório Preliminar de Estudo de Viabilidade contemplando a relocação com modernização das unidades da USAM e USIN, tendo como conclusão a expectativa de inviabilidade econômica.
- Segundo semestre/1994: Elaborado o Programa de Trabalho, em conjunto com a COLAB/CNEN (Laboratório do km 13 de Poços de Caldas) com o objetivo de desenvolver processo para rota alternativa de abertura química da monazita, visando a implantação da unidade industrial na INB.Caldas (antigo CIPC – Complexo Mínero - Industrial do Planalto de Poços de Caldas), com aproveitamento das instalações e infraestrutura existentes.
- Novembro/1997: Elaborada a Revisão 01 do Estudo de Viabilidade do TQM, como consequência do desenvolvimento da rota alternativa e escolha da INB.Caldas como novo sítio. Desta vez o estudo apontou para viabilidade econômica.
- 1998/1999: Ocorreu a implantação do TQM, estando pronto para início da pré-operação em janeiro/99. Todavia, a licença dos órgãos ambientais só saiu em abril/2004 e a pré-operação foi iniciada em julho/2004, ou seja, com quase cinco anos e meio de atraso.

31. Minerais de Titânio

Carlos Adolpho Magalhães Baltar¹

João Alves Sampaio²

Mônica Calixto de Andrade³

1. INTRODUÇÃO

O titânio foi descoberto, em 1791, por William Gregor ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega *titanes*, que na mitologia grega é um dos filhos de Urano (Céu) e *Gaia* (Terra).

O metal titânio é pouco reativo em temperatura ambiente, mas, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refratários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, aos ácidos clorídricos e sulfúricos diluídos, a gases e soluções contendo cloro. A forma do titânio (IV) representa o seu estado de oxidação mais estável.

Devido a propriedades excepcionais, densidade de 4,5 g/cm³; elevada tenacidade; elevado ponto de fusão (1670°C); grande resistência à corrosão (equivalente à da platina); elevada resistência mecânica (comparável a do aço); estabilidade térmica; grande capacidade de dispersão e elevada brancura, o titânio é utilizado em uma diversidade de aplicações industriais, desde a fabricação de turbinas para aviões supersônicos até próteses dentárias, sendo especialmente indicado para usos em materiais que se mostrem resistentes a situações adversas, como tubulações em água do mar (Kane, 1987) e em diversos artefatos da indústria aeroespacial. Por essas e outras razões, o titânio é considerado um metal de importância estratégica.

Apesar da tenacidade característica do titânio, a presença de impurezas não metálicas, como H, C, N ou O, o tornam quebradiço, mesmo quando as contaminações ocorrem em pequenas quantidades.

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor do Dept^o de Engenharia de Minas da UFPE

² Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Eng. Metalúrgica/COPPE-UFRJ; Bolsista do CETEM/MCT

O titânio é encontrado em meteoritos e em rochas lunares (www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp, 2005). Na crosta terrestre é o nono elemento mais abundante, ocorrendo na natureza na forma de combinações químicas, geralmente, com oxigênio e ferro. Os principais minerais economicamente importantes são: ilmenita, rutilo, anatásio e leucoxênio.

A produção de titânio é obtida com base em depósitos primários ou secundários. Nos depósitos do primeiro tipo, o rutilo raramente é encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis. Nesses depósitos, os minerais de titânio ocorrem associados a minerais de ferro. Por sua vez, os depósitos secundários ocorrem em forma de *placers*, localizados nas áreas de praias, ou próximas às mesmas. Nesses *placers*, conhecidos simplesmente como areia de praia, o quartzo é o mineral predominante. A areia pode conter, simultaneamente, os minerais ilmenita e rutilo, além de outros minerais de interesse econômico como zirconita e monazita.

Em ambos os tipos de depósitos, a ilmenita é sempre mais comum do que o rutilo, sendo as reservas conhecidas de ilmenita em todo o mundo muito maiores que as de rutilo. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001), o Brasil possui reservas medidas de 23,7 milhões de toneladas de ilmenita e 78,7 mil toneladas de rutilo, além de possuir a maior reserva mundial de anatásio com 438,2 milhões de toneladas (Tabela 1).

O mercado engloba o titânio metálico e o dióxido de titânio (TiO_2). O titânio metálico é usado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas, etc. (Froes, 1987). Por sua vez, o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas características de opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez, é amplamente utilizado na fabricação de pigmento empregado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes, entre outros (Ellis, 1987). Cerca de 90% dos concentrados de minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção do dióxido de titânio. Em 2002, o consumo mundial do pigmento, foi estimado em 4,1 milhões de toneladas (Gambogi, 2003).

Tabela 1: Distribuição das reservas nacionais de minerais de titânio por estado.

Estado	Reserva Medida (10 ⁶ t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Minas Gerais	0,5	-	395,5
Goiás	0,2	-	42,7
Bahia	2,6	0,046	-
Rio Grande do Norte	16,7	-	-
Paraíba	1,5	0,017	-
Pernambuco	1,9	-	-
Rio de Janeiro	0,3	0,016	-
Total	23,7	0,079	438,2

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – DNPM (2001)

Devido ao fato de que a sua produção implica utilização de sofisticados processos químicos, o titânio tem preço mais elevado do que outros materiais estruturais, como o alumínio e o aço (Lynd, 1985). O interesse comercial pelo titânio cresceu muito com a demanda da indústria aeroespacial (Lee, 1999).

Em 2003, a produção mundial de ilmenita foi cerca de dez vezes maior do que a produção de rutilo. Os maiores produtores de ilmenita são a Austrália, África do Sul e Canadá, enquanto Austrália, África do Sul e Ucrânia são os maiores produtores de rutilo. A Austrália é o maior produtor mundial de concentrados de minerais de titânio, suprindo 40% do mercado mundial da ilmenita e 25% do mercado mundial do rutilo. Os sete maiores produtores controlam 93% da produção mundial. O Brasil, em 2003, produziu aproximadamente 82 mil toneladas de ilmenita e 2,3 mil toneladas de rutilo (Maia, 2004).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O titânio figura entre os dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, visto que o Ti^{4+} está presente em cerca de 45 espécies minerais. No entanto, os depósitos com viabilidade econômica são escassos. As principais fontes

comerciais de titânio são a ilmenita (FeTiO_3), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2) e o leucoxênio.

Ilmenita

A ilmenita é um óxido de ferro e titânio (FeTiO_3) com composição teórica de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). A denominação ilmenita tem origem no nome da montanha russa *Ilmenski*, onde a espécie foi encontrada pela primeira vez (<http://www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html>, 2005). O mineral, quando fresco e inalterado, tem cor preta, com lustre metálico a submetálico (Figura 1). As principais características físicas da ilmenita são apresentadas na Tabela 2.

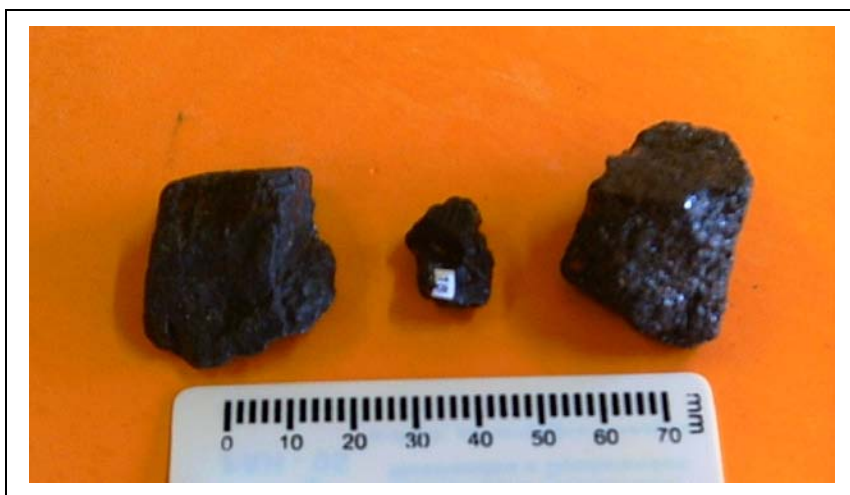


Figura 1: Amostras de ilmenita provenientes de Floresta-PE.

Em termos de classificação mineralógica, a ilmenita pertence ao subgrupo ilmenita do grupo hematita, cuja fórmula geral é MTiO_3 , onde o “M” pode ser um dos metais: ferro, magnésio, zinco ou manganês. Pertencem ao mesmo subgrupo, os minerais: ecandrewsita (óxido de titânio, zinco, ferro e manganês); geikielita (óxido de titânio e magnésio) e a pyrophanita (óxido de titânio e manganês).

Os principais minerais acessórios da ilmenita são: zirconita, hematita, magnetita, rutilo, espinélio, albita, apatita, monazita, calcita, microclina, olivina, pirrotita, biotita e quartzo.

A transformação do Fe^{2+} em Fe^{+3} é comum devido à oxidação do mineral. A forma cristalina da ilmenita altera-se para uma mistura amorfa FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 , segundo um processo de intemperismo muito lento. A oxidação e, posterior, lixiviação do ferro, pela ação da água, resulta em um aumento do teor de TiO_2 . O produto final dessa alteração pode ser rutilo, anatásio ou leucoxênio. Este último corresponde a um estágio muito avançado de alteração da ilmenita, apresentando-se como um mineral de cor cinzenta e brilho baço. As espécies resultantes da alteração da ilmenita são conhecidas como minerais secundários de titânio.

A ilmenita fresca é solúvel em H_2SO_4 e HCl , todavia, as formas alteradas são praticamente insolúveis em ácido (Garnar e Stanaway, 1994).

Tabela 2: Principais propriedades físicas da ilmenita.

Propriedades	Ilmenita
Dureza (escala de Mohs)	5,0 a 6,0
Densidade (g/cm^3)	4,5 a 5,0
Brilho	Metálico a sub-metálico
Cor	Preta
Transparência	Opaco
Sistema Cristalino	Trigonal
Hábito	Variado (romboédrico, lamelar, maciço, compacto, granular)
Fratuza	Conchoidal
Clivagem	Ausente
Susceptibilidade Magnética	Fraca (aumenta quando a ilmenita é aquecida)

Rutilo

O rutilo é um dióxido de titânio (TiO_2) essencialmente cristalino. A presença de impurezas, tais como SiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 e FeO , invariavelmente reduz o conteúdo de TiO_2 para a faixa de 94 a 98%. O elevado teor em Ti faz com que o rutilo seja o mais valorizado entre os minerais de titânio. O nome rutilo vem do latim *rutilus* que significa “avermelhado”. As principais características físicas do rutilo são mostradas na Tabela 3. Pertencem à classe mineralógica do rutilo, a pirolusita (MnO_2) e a cassiterita (SnO_2), entre outros.

Tabela 3: Principais propriedades físicas do rutilo.

Propriedades	Rutilo
Dureza (escala de Mohs)	6,0 a 6,5
Densidade (g/cm ³)	4,3
Brilho	Adamantino a submetálico
Cor	Marrom amarelado a vermelho escuro
Transparência	Transparente, translúcido, opaco.
Sistema Cristalino	Tetragonal
Fratura	Superfícies planas (sem clivagem) fraturadas em padrão irregular.
Clivagem	[110] Distinto

Anatásio

O anatásio (TiO₂) também cristaliza no sistema tetragonal, possuindo cor e brilho variáveis. Nas areias de praias os grãos de anatásio apresentam-se com pequena translucidez e cores variando do amarelado ao cinza, com índice de refração acima de 2,5. O anatásio é um óxido de titânio trimorfo, isto é, uma das três formas polimorfas do rutilo e da brookita. O anatásio, quando transparente, é usado como gema. O nome anatásio vem do grego *anatsis* que significa “prolongamento”. As principais características físicas do anatásio são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais propriedades físicas do anatásio.

Propriedades	Anatásio
Dureza (escala de Mohs)	5,5 a 6,0
Densidade (g/cm ³)	3,9
Brilho	Adamantino, resinoso
Cor	Variada (preto, marrom avermelhado, marrom amarelado, azul escuro, cinza)
Transparência	Transparente a translúcido
Sistema Cristalino	Tetragonal
Fratura	Conchoidal
Clivagem	[101] Perfeito, [001] Distinto

Os maiores depósitos de anatásio são encontrados nos carbonatitos de Tapira, município de Araxá, MG. Neste caso, o anatásio ocorre como pseudomorfo, freqüentemente octaédrico com intercrescimento de quartzo fino.

Leucoxênio

Apresenta-se como partículas finas originadas da alteração da ilmenita. O leucoxênio pode ser amorfo ou apresentar variados graus de cristalinidade. O teor em TiO_2 depende do grau de alteração da ilmenita.

2.2. Geologia

A produção mundial de titânio é obtida de dois tipos de depósitos: primário e secundário. Nos depósitos secundários de areia de praia, o teor em TiO_2 apresenta-se mais elevado. Nos depósitos primários, o titânio ocorre na forma de ilmenita (e menos freqüentemente na forma de rutilo), formando camadas e massas lenticulares, como mineral acessório em rochas ígneas e metamórficas.

A maioria dos depósitos comercialmente importantes está associada a rochas básicas como gabro, diorito e anortositos, podendo ser dos tipos: ilmenita-magnetita, ilmenita-hematita ou ilmenita-rutilo. O depósito de ilmenita resulta de um processo geológico conhecido como segregação magmática. Nos depósitos primários, geralmente, a ilmenita ocorre associada a minerais, como magnetita, rutilo, quartzo, zirconita, albita, biotita e fluorapatita (www.mindat.org/min-2013.html). No depósito de Floresta, PE, o minério é constituído basicamente por ilmenita, hematita e quartzo (Baltar e Cunha, 2004). A ilmenita também pode ser encontrada em pegmatitos e carbonatitos, a exemplo do que ocorre com o anatásio de Tapira, em Minas Gerais.

Os maiores produtores mundiais de minerais de titânio com base em depósitos primários são Noruega, Finlândia, Ucrânia e Canadá (Velho *et al.*, 1998).

A maior contribuição à produção mundial de titânio provém dos *placers* (depósitos secundários, conhecidos como areia de praia), onde ocorre a ilmenita e o rutilo. Nessas ocorrências, a ilmenita apresenta variados graus de alteração, resultante de um processo de oxidação, que favorece a lixiviação preferencial do ferro. Como conseqüência, observa-se o surgimento de espécies minerais com maior teor de TiO_2 (rutilo, anatásio e leucoxênio).

Nos *placers*, a ilmenita e o rutilo ocorrem, geralmente, associados a outros minerais pesados como zirconita e minerais de terras raras (especialmente,

xenotima e monazita), além de magnetita, granada, silimanita e cromita. Os *placers* areias são constituídas, basicamente, por areia de quartzo.

No Brasil, o depósito de São Francisco de Itabapoana, RJ, exhibe extensões que podem variar de centenas de metros a alguns quilômetros. A largura pode chegar a 100 m, com profundidades variando entre 3 e 5 m (Schnellrath *et al.*, 2001).

Os maiores produtores de minerais de titânio provenientes de depósitos de *placers* são Austrália, República da África do Sul, Índia, Estados Unidos e Sri Lanka (Velho *et al.*, 1998).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Os depósitos primários de minerais de titânio quase sempre são lavrados pelo método a céu aberto. O minério é desmontado por explosivo e transportado por caminhões até os equipamentos de cominuição.

A lavra dos depósitos de areia de praia consiste na remoção do capeamento seguida da lavra do corpo mineralizado, geralmente por meio de dragas com capacidade de até 2.500 t/h. Algumas dragas utilizam caçambas, também chamadas de alcatruzes, para facilitar a retomada do minério na frente de lavra. Os depósitos de areia de praia contêm cerca de 98% de minerais de ganga que são separados e devolvidos à cava, como enchimento. Há uma tendência para utilização de unidades móveis para a pré-concentração na própria frente de lavra. Praticamente, todo o rejeito é retornado à cava para reabilitação da área lavrada. Argila e matéria orgânica (basicamente, árvores e raízes) são encontradas nesses depósitos e fazem parte do capeamento. Nas operações de lavra, esses materiais devem ser removidos e depositados em áreas especiais, para posterior utilização na reabilitação do solo. Assim, o solo removido é devolvido ao ambiente, complementando a etapa de reabilitação da área minerada. Usualmente os métodos de lavra desses depósitos apresentam uma recuperação que varia entre 80 e 90%.

No Brasil, a lavra do minério de Mataraca-PB é feita a céu aberto, utilizando tratores de esteira. Existem três frentes de lavras, com duas trabalhando simultaneamente para melhor homogeneização do minério lavrado. O minério é enviado à usina de concentração flutuante, onde é obtido um pré-concentrado de

minerais pesados, por meio de transportador de correia (Sampaio *et al.*, 2001). Na mina da INB, em São Francisco de Itabapoana, RJ, após a remoção de cerca de 25 cm de capeamento rico em matéria orgânica, a lavra é realizada com uma escavadeira hidráulica. Uma frota de caminhões basculantes transporta o minério lavrado até a usina de concentração (Schnellrath *et al.*, 2001).

3.2. Processamento

O processo de concentração nas usinas de beneficiamento de minério de titânio depende do tipo de depósito. A origem geológica do minério, naturalmente, tem influência na granulometria de liberação e na composição mineralógica da ganga.

Nos depósitos primários, o processo é iniciado com as etapas de britagem e moagem para promover a liberação da ilmenita. Nesse tipo de depósito, geralmente, a ganga é constituída, principalmente, por magnetita, hematita, quartzo, albita, etc. A ilmenita tem densidade de 4,5 e, em termos de susceptibilidade magnética, é classificada como mineral magnético a fortemente magnético (faixa de campo de 5.000 a 10.000 Gauss) e comporta-se como mineral condutor (Dana, 1976; Sampaio, 2002). A hematita (Fe_2O_3) tem densidade em torno de 5,5 e é um mineral fracamente magnético (faixa de campo de 13.000 a 18.000 Gauss) e condutor. O quartzo e a albita possuem densidade em torno de 2,7 e são minerais não-magnéticos e não-condutores.

A concentração de ilmenita, portanto, pode ser obtida por meio de métodos gravíticos e magnéticos. Para a separação gravítica da ilmenita têm sido usados equipamentos como: espirais, mesas concentradoras, cones Reichert e jiques (Nair, 1980; Fan e Rowson, 2000).

A flotação é usada para a concentração de finos, naturais ou gerados no circuito de cominuição, atuando em faixas granulométricas inadequadas para os métodos gravíticos. A flotação da ilmenita e dos minerais oxidados de ferro pode ser realizada com ácidos graxos e seus sabões, sulfonatos, aminas ou succinamatos (Baltar e Cunha, 2004). A ilmenita caracteriza-se por apresentar pouca susceptibilidade à flotação, resultando em baixos valores de recuperação (Zhong e Cui, 1987; Fan e Rowson, 2000). Fan e Rowson (2000) observaram a influência do estado de oxidação das espécies Ti^{4+} e Fe^{2+} nas propriedades superficiais da ilmenita e conseguiram elevar a recuperação da flotação, com oleato de sódio, de 65% para 83% com o uso de um ativador.

O minério primário de Floresta, PE, é comercializado, na forma de *lump*, após uma simples operação de britagem.

Por sua vez, nos depósitos de *placers*, ao contrário do que acontece nos depósitos primários, o minério está na forma de areia, não necessitando de etapas de cominuição. O minério é constituído por ilmenita, rutilo, outros minerais pesados (zirconita e monazita, por exemplo), e tem o quartzo como o principal constituinte da ganga.

Portanto, os depósitos de areia de praia possuem características que favorecem a concentração gravítica, desde que a granulometria dos minerais de titânio esteja na faixa granulométrica entre 1,5 e 0,074 mm.

O processo de concentração é iniciado com a remoção do material grosso. A concentração gravítica, via úmida, geralmente é feita em espirais e/ou em cones Reichert, para eliminação do quartzo e outros constituintes leves. O concentrado coletivo de minerais pesados é secado (geralmente em secadores rotativos) e, em seguida, submetido à separação magnética e separação elétrica de alta tensão. Um concentrado de ilmenita é obtido na separação magnética. A fração não-magnética é processada em separador de alta tensão, para remoção de rutilo e de alguma ilmenita residual. A recuperação depende da granulometria do minério, sendo obtidos valores mais elevados com o minério grosso. Um circuito típico para concentração de minerais pesados, oriundos da areia de praia, está ilustrado na Figura 2.

No Brasil, as duas principais usinas de titânio, provenientes de *placers*, utilizam essa combinação de métodos gravíticos, magnéticos e de alta tensão. Na usina da Millennium, em Mataraca (PB), após a eliminação de material orgânico e areia grossa, o minério passa por métodos gravíticos de concentração (cones Reichert e espirais), concentração magnética em separadores Jones e, posteriormente, separadores Carpcó de alta tensão. O processo proporciona concentrados de ilmenita com 54,5% TiO_2 e de rutilo com 94,5% TiO_2 (Sampaio *et al.*, 2001). Na usina da INB (Indústrias Nucleares do Brasil), em São Francisco de Itabapoana (RJ), o minério na faixa granulométrica entre 0,1 e 2,0 mm é inicialmente concentrado em espirais. Após a secagem, o pré-concentrado obtido passa por separação magnética em equipamentos dos tipos de tambor e de esteira e, em seguida, por separador eletrostático. No processo são obtidos concentrados de ilmenita com mais de 54% TiO_2 e de rutilo com 94% TiO_2 (Schnellrath *et al.*, 2001).

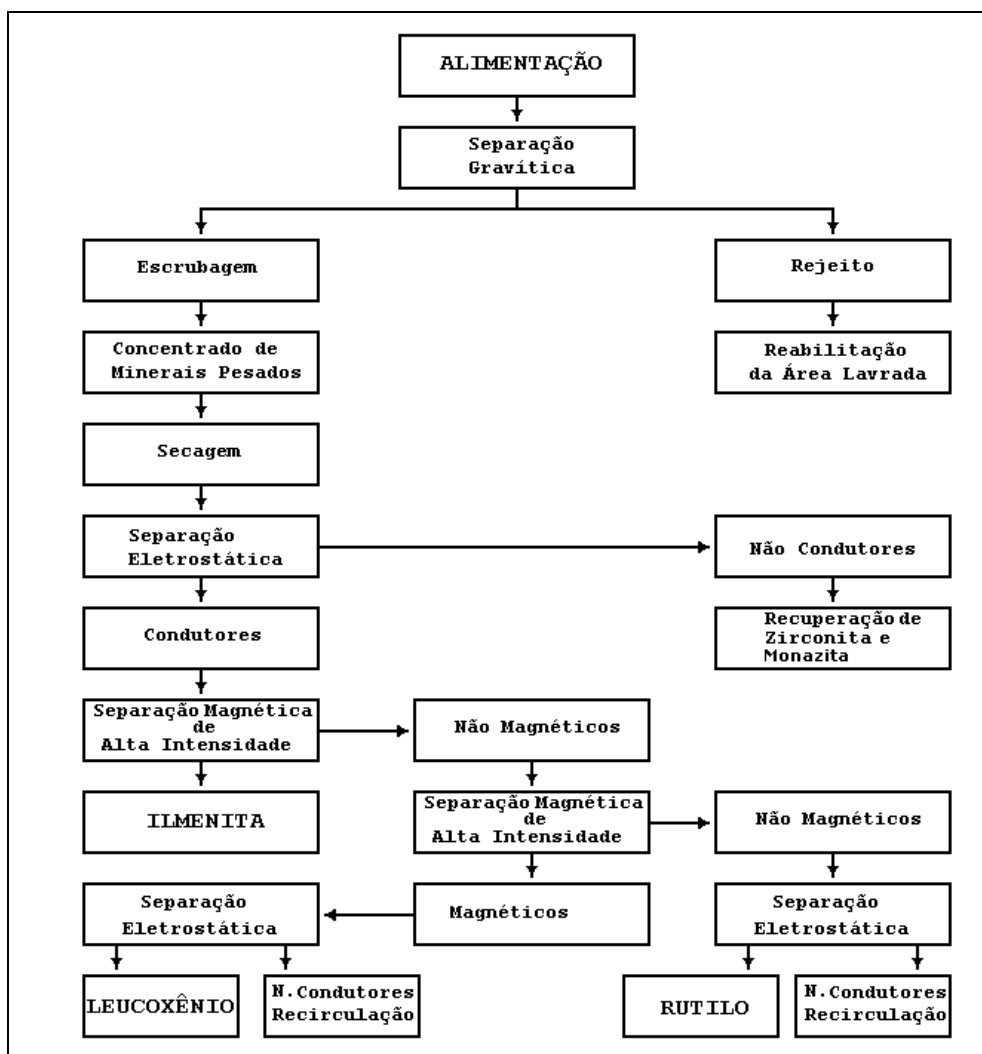
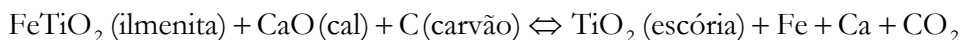


Figura 2: Fluxograma ilustrativo da concentração de minerais pesados.

A necessidade de produtos de titânio com teores mais elevados motivaram o tratamento do concentrado ilmenita para obtenção da escória de titânio (*titanium slag*) e de rutilo sintético com teores entre 75 e 85% de TiO_2 . As alternativas de processo para a produção de rutilo sintético consistem em lixiviação seletiva ou redução térmica do ferro e demais impurezas.

O primeiro processo consiste em submeter a ilmenita a tratamentos de oxidação e redução, seguindo-se a etapa de lixiviação do ferro. O rutilo sintético tem uma composição química aproximada daquela do rutilo natural, mas, sendo um resíduo de lixiviação, possui considerável porosidade. O rutilo sintético é utilizado no processo de cloretação para produção do dióxido de titânio.

Por sua vez, a escória de titânio é produzida por meio de processos pirometalúrgicos, que consistem em adicionar cal (até 10%) e carvão (de 8 a 10%), em seguida aquecer a mistura a uma temperatura entre 1.500 a 1.700°C. Durante a operação, o produto de titânio (com cerca de 80% TiO₂) é removido como escória, daí o nome escória de titânio, que, após resfriamento, passa por uma britagem seguida de peneiramento. A equação seguinte descreve a reação química do processo.



Nesse processo de fusão, em forno a arco, o ferro é obtido como gusa (*pig iron*) no afundado. Dependendo das impurezas, o produto pode ser utilizado em ambos os processos para produção de dióxido de titânio (sulfatação ou cloretação).

3.3. Processos de Produção de Produtos de Titânio

O dióxido de titânio é produzido nos Estados Unidos desde 1918 (Lynd, 1985). Os processos mais usados para obter pigmentos de titânio são sulfatação e cloretação, os quais usam como matérias-primas concentrados de ilmenita e de rutilo (sintético ou natural), respectivamente. Os fatores básicos que influenciam na seleção de um desses processos são:

- a escassez de rutilo necessário ao processo de cloretação em comparação à quantidade de ilmenita necessária ao processo de sulfatação;
- fornecimento de cloro e oxigênio, nem sempre disponível com facilidade;
- fornecimento de enxofre, sempre com maior disponibilidade que o cloro;
- geração de efluente nocivo ao meio ambiente, mais elevado no processo de sulfatação.

Dependendo do processo empregado para a produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade.

Pigmentos de TiO_2 por sulfatação

O processo por sulfatação foi o primeiro a ser usado em escala comercial para obtenção do dióxido de titânio com base em ilmenita ou escória de titânio (um produto derivado do tratamento térmico da ilmenita). Leucoxênio e rutilo não podem ser usados nesse processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis.

O dióxido de titânio é produzido por meio desse processo, que consiste em reagir ilmenita (ou a escória de titânio) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) quente, resultando na formação de sulfatos de titânio, ferroso e férrico (posteriormente, reduzido a ferroso). O sulfato ferroso é removido, após o resfriamento, por centrifugação. Em seguida, a solução ácida de sulfatos de titânio é hidrolizada com soda cáustica, formando hidróxido de titânio que é precipitado, por hidrólise, filtrado e calcinado. No entanto, o interesse por esse processo tem diminuído em função de produzir pigmento de qualidade inferior para a maioria das aplicações, e também de problemas ambientais decorrentes da grande quantidade de rejeito gerado na forma de sulfato de ferro: cada tonelada de dióxido de titânio obtida pelo processo via sulfatação gera 7 t de resíduos, enquanto pelo processo de cloretação a relação é de 1:1 (www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2_1.htm, 2005). O processo por sulfatação produz a forma de pigmento denominado anatásio, o tipo mais indicado para uso em indústrias de papel, cerâmica e tinta para impressão.

Pigmentos de TiO_2 por cloretação

Esse processo permite a obtenção de pigmentos com baixo custo. O pigmento é obtido por meio da reação do rutilo (natural ou sintético) com gás de cloro a quente, produzindo o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) volátil, que é oxidado, com ar ou oxigênio a $1.000^\circ C$, para formar dióxido de titânio (TiO_2). Em seguida, o produto é calcinado para remoção de cloretos residuais. A operação é finalizada com a moagem do dióxido de titânio para o controle da distribuição granulométrica do pigmento (0,2 a 0,4 μm) e tratamento superficial, com a finalidade de prover uma cobertura especial no produto final visando adequá-lo aos diferentes meios.

Cerca de uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de pigmento. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo, e a ilmenita não pode ser usada nesse processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria a formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro.

Hidróxido de cálcio é adicionado ao cloreto de ferro, resultante do processo, produzindo hidróxido de ferro e cloreto de cálcio, os quais podem ser descartados sem causar grandes problemas ambientais. O efluente gerado no processo varia com a matéria-prima de TiO_2 e é quatro vezes menor em volume que aquele produzido por meio do processo de sulfatação.

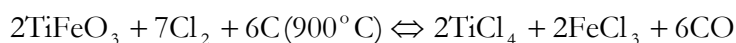
As especificações da matéria-prima para esse processo exigem o controle de elementos químicos (Mg, Mn, Ca, P, etc.) que favorecem a formação de cloretos com temperatura de ebulição superior à do reator. Quanto mais elevados são os teores dessas impurezas, mais freqüentes as paradas do reator. Minérios com pequenas quantidades de urânio e tório são inaceitáveis ao processo.

Observa-se uma tendência mundial pela utilização do processo por cloretação. Atualmente, cerca de 60% do dióxido de titânio produzido no mundo é proveniente das usinas de cloretação.

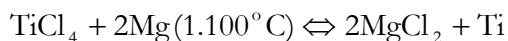
Manufatura de titânio metálico

A produção do titânio metálico pode ser obtida pelo processo Kroll (com magnésio) ou pelo processo Hunter (com sódio). O primeiro é descrito a seguir.

No processo Kroll, a ilmenita reage com o cloro e o carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo a reação:



O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação:



O metal obtido por esses processos apresenta aspecto poroso, por isso é conhecido como esponja (Gambogi, 2003). O titânio (*ingot*) é obtido com a fusão da esponja.

4. USOS E FUNÇÕES

Dióxido de Titânio

A produção de dióxido de titânio consome mais de 90% dos concentrados de titânio produzidos no mundo (González-Barros e Barceló, 1997). O dióxido de titânio é um pó branco empregado como pigmento, para dar alvura, luminosidade e opacidade a uma grande variedade de produtos.

O pigmento é não tóxico, estável, possui elevada resistência à mudança de cor, alta estabilidade térmica e excelente poder de cobertura. Essas propriedades resultam em um valioso pigmento com grande capacidade de dispersão, reflexão e refração da luz visível, além de pouca absorção em toda faixa do espectro de luz visível.

O dióxido de titânio é amplamente utilizado nas indústrias de plástico, papel, tinta, borracha, tintas para impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos, etc.

Comercialmente, o dióxido de titânio é disponibilizado em duas formas alotrópicas: rutilo e anatásio. Na luz do sol, o pigmento do tipo rutilo é menos reativo com os veículos usados nas tintas, sendo preferido na produção de tintas para uso externo. Por sua vez, o pigmento do tipo anatásio tem tonalidade azulada e é preferido para tintas de uso interno e na fabricação de papel (Lynd, 1985).

Plásticos

Um importante mercado consumidor é o da indústria dos plásticos, onde o dióxido de titânio é misturado a resinas de polietileno, polipropileno, poliestireno, termoplástico e PVC (Velho, *et al.* 1998). A utilização do pigmento de titânio na indústria de plástico decorre das seguintes características:

- resistência à degradação por luz ultravioleta;
- elevados índices de alvura e refração;
- inércia química.

A quantidade de dióxido de titânio adicionada aos plásticos varia entre 3% e 25%, em peso, com relação ao produto final (Gambogi, 2003).

Papel

Na indústria de papel, o pigmento é utilizado pelo fato de possuir o maior índice de refração entre os insumos minerais usados como cargas. Essa característica resulta em elevados índices de opacidade e alvura. O dióxido de titânio pode ser usado com as funções de carga e de cobertura.

Apesar das vantagens técnicas, o uso do dióxido de titânio em papel é limitado pelo preço elevado se comparado ao caulim, por exemplo. Esse fato muitas vezes obriga a adição de insumos mais baratos, porém de menor eficiência, para compor uma mistura com o dióxido de titânio. A quantidade de dióxido de titânio presente no papel é menor do que 5% do peso do produto final (Gambogi, 2003).

Tinta

Na indústria de tintas e cobertura de superfícies, o uso é praticado tanto na produção de tintas de emulsão quanto na de tintas à base de água (Fazano, 1998).

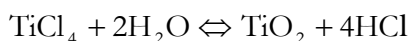
Outras Aplicações

Outras aplicações para o dióxido de titânio incluem: borrachas, esmaltes para porcelanas, soldas, fibras de vidro, capacitores de cerâmica, abrasivos (ilmenita), produção de vidros (rutilo), catálise, têxtil, tinta de impressão, etc.

Na presença da luz, age como semicondutor e, por conseguinte, pode ser empregado como eletrodo nas células fotoeletroquímicas (Atkins, 2001). Recentemente, foi desenvolvido, no Instituto de Química da USP, um painel solar à base de dióxido de titânio para produção de energia elétrica a um custo mais barato do que o dos atuais painéis com células de silício (www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm, 2005).

O tetracloreto de titânio (TiCl_4), um líquido incolor, é usado na fabricação de: vidros iridescentes (vidros que mudam a coloração em função do ângulo de visão) e por aviões, como *skywriting* e na formação de cortinas de fumaça, muito usadas durante a Primeira Guerra Mundial. A cortina de fumaça aparece quando o tetracloreto de titânio é pulverizado no ar (na forma de *spray*) e imediatamente

hidrolizado para formar ácido clorídrico (HCl) e finas partículas de dióxido de titânio, na forma de uma fumaça bastante densa, segundo a reação:



O titânio também é usado como fluxante nos revestimentos de eletrodos para solda elétrica. Na fabricação de ferramentas de corte, à base de carbeto, aplicam-se desde 8% até 5% de carbeto de titânio com ou sem carbeto de tungstênio na matriz de molibdênio, níquel ou carbeto. O titânio e suas ligas são bastante utilizados em próteses ortopédicas e implantes dentários

Na Tabela 4 consta a distribuição do consumo mundial de dióxido de titânio, em termos percentuais, por setor industrial.

Tabela 4: Distribuição setorial do consumo de dióxido de titânio no mundo.

Aplicação	Distribuição (%)	Aplicação	Distribuição (%)
Tintas	60	Fibras	3
Papel	12	Tintas de Impressão	3
Plásticos	15	Outros	8

Titânio Metálico

Uma pequena parcela é usada para produção do titânio metálico. O titânio possui uma excepcional relação resistência-peso, elevado ponto de fusão (1.670 °C), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão e elevada resistividade elétrica (www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp, 2005).

Essas importantes propriedades tornam o titânio metálico bastante requisitado para fabricação de motores a jato, de mísseis, de veículos espaciais e de estrutura de aviões, entre outros.

Cerâmica

Na cerâmica avançada o titânio é bastante usado nas formas de diferentes compostos (titanato de bário, titanato de potássio, titanatos de cálcio, tritanato de magnésio, nitreto de titânio, óxido de titânio, etc.) para a produção de materiais ferroelétricos e piezoelétricos, com elevadas constantes dielétricas, usados na fabricação de condensadores; na produção de circuitos eletrônicos; capacitores; ferramentas de precisão, entre outros (Villas Bôas, 1987; Velho *et al.*, 1998).

5. ESPECIFICAÇÕES

Cerca de 90% da produção de concentrados de minério de titânio são utilizados na produção de pigmentos. Na Tabela 5 constam algumas das especificações de um dióxido de titânio comercial; nas Tabelas 6 e 7, especificações de minerais de titânio

Tabela 5: Especificações de um produto comercial de um dióxido de titânio do tipo rutilo.

Análises	Especificações	Análises	Especificações
Dióxido de titânio (% TiO ₂)	≥ 93,0	Resíduo +0,045 μm (%)	≤ 0,03
Rutilo (%)	≥ 95,0	Poder de brancura (unidades)	≥ 1600
Voláteis (%)	≤ 0,5	Poder de cobertura (g/cm ³)	≤ 40,0
Substância Solúvel em Água	≤ 0,3	Dispersibilidade (mK _m)	≤ 15,0
pH da água em suspensão	6,5 a 8,0	Brancura (unidades)	≥ 92,0

Tabela 6: Composições químicas de várias ilmenita, rutilo, rutilo sintético, escória de titânio e leucóxênio (Harben, 1995).

Ilmenita							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	60	55,5	61,0	54,6	61,95	60	64
Fe ₂ O ₃	30	28,9	32,5	16,8	-	25,5	28,48
FeO	6	20,7	3,6	23,2	-	-	1,33
Al ₂ O ₃	0,8	13	1,2	NA	1,57	1,1	1,23
Cr ₂ O ₃	0,05	0,03	0,1	0,0	0,47	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0,38	-	-
SiO ₂	0,4	0,85	0,9	0,7	0,57	0,9	0,28
P ₂ O ₅	0,014	0,03	0,1	0,035	-	-	-
U+Th (ppm)	210	< 70	140	< 85	-	-	-

C1 - E. Austrália - ISK Minerals Pty. Ltd.; C2 - E. Austrália - RGC Mineral Sands Ltd; C3 - W. Austrália - Tiwest; C4 - W. Austrália - Cable Sands; C5 - Srilanka - Ceylon Minerals - Hiti; C6 - Índia - Indian Rare Earths; C7 - USA - Du Pont.

Rutilo							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	95,2	95,5	95,8	95,5	91-92	96,2	95,0
ZrO ₂	0,5-0,95	0,69	0,80	0,95	1,5-2,5	0,75	1,0
SiO ₂	0,7-1,0	0,72	0,80	0,80	1,1-1,5	0,70	NA
Fe ₂ O ₃	0,5-0,9	0,53	0,94	0,90	1,5-3,5	0,35	1,0
Cr ₂ O ₃	0,18-0,28	0,16	0,15	0,15	0,07-0,15	0,20	NA
V ₂ O ₅	0,58-0,65	0,75	0,43	0,68	0,02-0,05	0,70	NA

C1 - Austrália - Mineral Deposits; C2 - Austrália - Consolidate Rutile Ltd.; C3 - Austrália - Tiwest; C4 - Austrália - RGC Mineral Sands Ltd; C5 - Austrália - Westralian Sands Ltd; C6 - Austrália - RZM Pty Ltd.; C7 - Austrália.

Rutilo Sintético							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	92,5	93,5	92,5-93,5	91,8	95	96,1	94,15
Fe ₂ O ₃	-	3,1	2,0-3,0	4,6	< 1,50	1,3	2,6
FeO	-	-	-	-	-	-	9
Al ₂ O ₃	1,1	0,9	1,4-1,6	0,4	< 0,55	0,46	0,48
SiO ₂	1,4	-	-	-	-	0,5	1,3
Cr ₂ O ₃	0,18	0,23	0,08	0,06	< 0,05	0,15	0,16
V ₂ O ₅	0,26	0,37	0,25	0,2	< 0,14	0,2	0,16
Nb ₂ O ₅	0,25	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,03	-	-	-	-	0,17	-
MnO	0,9	-	-	-	-	0,03	0,04
S	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,1	0,06	-NA	0,24	< 0,11	0,15	-

C1 - E. Austrália - RGC Premium SR; C2 - E. Austrália Tiwest; C3 - E. Austrália Westralian Sands Ltd.; C4 - Índia, Indian Rare Earths Ltd; C5 - Malasya - Malsian Titanium Corp.; C6 - Japan - Ishihara; C7 - USA - Kerr-McGee.

Escória de Titânio			Leucóxênio				
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
TiO ₂	77,5	85,8	75	TiO ₂	90	85	89,5
FeO	10,9	10,8	7,6	Fe ₂ O ₃	2,3	10	4,9
Al ₂ O ₃	3,5	1,3	1,2	P ₂ O ₅	0,09	NA	0,07
CaO	0,6	0,15	-	ZrO ₂	2,35	0,2-0,5	0,9
MgO	5,3	1,1	7,9	S	0,015	0,02-0,03	0,02
SiO ₂	3,0	2,1	5,3	Al ₂ O ₃	NA	0,5-1,2	1,6
Cr ₂ O ₃	0,17	0,17	0,09	Cr ₂ O ₃	NA	0,13-0,15	0,16
V ₂ O ₅	0,57	0,6	-				
MnO	0,25	2,5	-				
U + Th (ppm)	1,9	15-30	NA				

C1 - Austrália Cable Sands; C2 - Austrália Tiwest; C3 - Austrália RGC Mineral Sands; C4 - Canadá - QIT Sorelsag; C5 - South África - RBM Ti Slag; C6 - Norway Tinfos Slag

Tabela 7: Especificações de ilmenita, leucoxênio e rutilo (Harben, 1996).

Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Ilmenita			Leucoxênio	Rutilo	
TiO ₂	55,5	55	45	89,5	95,2	95,5
Fe ₂ O ₃	28,9	18,9	12,5	4,9	0,5-0,9	0,90
FeO	20,7	-	34	1,6	-	-
Al ₂ O ₃	1,3	0,8	0,6	0,16	-	-
Cr ₂ O ₃	0,03	-	0,076	0,9	0,18-0,28	0,15
ZrO ₂	-	-	-	-	0,5-0,95	0,96
SiO ₂	0,85	0,9	2,8	-	0,7-1,0	0,80
P ₂ O ₅	0,03	0,12	0,04	0,7	-	-

C1 – Austrália – RGC; C2 – Índia – Indian Rare Earths; C3 – Norway – Titanaia;
C4 – Austrália – RGC; C5 – Austrália Mineral Deposit Ltd.; C6 – Austrália RGC.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A indústria de tintas utiliza outros pigmentos brancos como: antimônio, chumbo e zinco, que apresentam comportamento ótico semelhante com elevados valores de índice de refração e opacidade (Fazano, 1998).

Na metalurgia, o alumínio e outros metais podem substituir o titânio em algumas aplicações estruturais, o que, pode resultar em produto de qualidade inferior. Aços a base de níquel podem competir com o titânio em algumas situações. Em aplicações onde a resistência à corrosão se revela fator decisivo, o aço inoxidável e o aço 90 cobre-10, níquel e alguns materiais não metálicos aparecem como concorrentes para o titânio; porém, todas essas alternativas têm preço mais elevado (Lynd, 1985).

O carbetto de tungstênio é concorrente do carbetto de titânio para fabricação de ferramentas de corte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. e JONES L. (2001) Princípios de química. Bookman, Porto Alegre, p.691-734, 914p.
- BALTAR, C.A.M. e CUNHA, A. S. F. (2004). Aproveitamento de Finos de Ilmenita por Flotação com Succinamato. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Menezes, C.T.B.; Rocha, M.R.; Leal Filho, L.S.; Escobar, A.T. (Editores), Florianópolis, p.51-58.
- DANA – Hurlbut (1976). Manual de Mineralogia. Editora da Universidade de São Paulo.
- DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral. (2001). Anuário Mineral Brasileiro, p.378-391.
- ELLIS, B.A. (1987). Light Metals. Titanium. Mining Annual Review, p. 47-48.
- FAZANO, C. A. .T. V. (1998). Tintas: Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies. 5ª Edição, Editora Hemus, 345p.
- FAN, X. e ROWSON, N. A.. (2000). The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation. Minerals Engineering, vol.13, n.2, p.205-215.
- FROES, R. H. (1987). Titanium - products and application. Journal of Metals, 12-14, March.
- GAMBOGI, J. (1987). Titanium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. p.78-1 a 78-8.
- GARNAR, T. e STANAWAY, K. J. (1987). Titanium minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p.1071-108.
- GONZÁLEZ-BARROS, M. R. e BARCELÓ, M. L. (1997). Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerales Industriales. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, 78p.
- HARBEN, P. N. (1996). Bauxite. In: Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p 175-185.
- KANE, R. L. (1987). Titanium in sea water piping. Journal of Metals, p.10-11, March.

- LEE, J. D. (1996). Química Inorgânica não tão Concisa. Editora Edigar Blucher, Ltda. São Paulo, 527p., p.345-351.
- LYND, L. E. (1985). Titanium. In.: Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, 1-21.
- MAIA, A. (2004). Titânio. Sumário Mineral Brasileiro, DNPM, p. 123-124.
- NAIR, S. M. (1980). Processamento de areias monazíticas. Me & P, p.28-29.
- SAMPAIO, J. A e Luz, A. B. (2002). Separação Magnética e Eletrostática. In.: Tratamento de Minérios, 3ª Edição. Luz, A.B. et alli. (Editores). CETEM/MCT, cap.8, p.303-335.
- SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ALCÂNTERA e R. M.; ARAÚJO, L. S. L. (2001) Minerais Pesados – Millennium. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Lins, F.A.F (Editores). CETEM, p.231-23.
- SCHNELLRATH, J.; MONTE, M. B. M.; VERAS, A.; RANGEL JÚNIOR, H. e FIGUEIREDO, C. M. V. (2001). Minerais Pesados. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.e Lins, F.A.F. (Editores) CETEM, p.187-197.
- VELHO, J.; GOMES, C. e ROMARIZ, C. (1998). Minerais Industrias. Universidade de Aveiros, 591p.
- VILLAS BÔAS, R. C. (1987). O titânio em cerâmica avançada. In.: Seminário “Desafio do Titânio Nacional: o Anatásio”. ABM, Belo Horizonte, p.1-6 .
- ZHONG, K. e CUI, L. (1987). Influence of Fe²⁺ ions of ilmenite on its flotability. International Journal of Mineral Processing, vol.20, p.253-265.
- www.mindat.org/min-2013.html
- www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm
- www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html
- www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp
- www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2_1.htm

32. Vermiculita

José Fernandes de Oliveira Ugarte¹

João Alves Sampaio²

Silvia Cristina Alves França³

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita, $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] [OH]_2 4H_2O$, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes.

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados.

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. Essas moléculas de água, quando aquecidas, de forma rápida, a temperaturas elevadas, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral. Esse processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações

¹ Eng. Químico/UFPA, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT

² Eng de Minas/UFPE, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Eng. Química/UFS, D.Sc. Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do MPEG/MCT

industriais. Na forma expandida a vermiculita é quimicamente ativa, biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade.

O mineral comercializado na forma expandida apresenta propriedades como baixos valores de massa específica aparente e de condutividade térmica. Essas características, associadas à granulometria, tornam o produto de vermiculita bastante atrativo para sua utilização em diversas áreas, dentre as quais, na construção civil, na agricultura, nas indústrias química, de tintas, etc.

A vermiculita expandida, quando recoberta por compostos de magnésio, pode remover com eficiência efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim, são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio dos efluentes gasosos.

A vermiculita possui uma faixa de composições, que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo e da troca iônica durante o processo de formação.

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral. Uma aplicação atrativa para a vermiculita é como material adsorvente/absorvente, devido às propriedades de troca iônica que possui, semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (França e Luz, 2002; Oliveira e Ugarte, 2004).

Com relação às expectativas de crescimento no mercado, o comércio desse mineral atinge um valor da ordem de 200 milhões dólares ao ano, com um mercado futuro projetado para atingir países do primeiro mundo. Na última década, os tradicionais produtores mundiais de vermiculita, África do Sul e Estados Unidos, passaram a dividir mercado com novos fornecedores do produto, como a China, Zimbábwe, Austrália e Índia. A China, em particular, tem apresentado um desenvolvimento comercial crescente suprindo, por exemplo, cerca de 50% dos mercados do Japão e Coréia do Sul (Jinyao, 2001), o que aponta a China como um grande concorrente no mercado mundial de vermiculita.

O Brasil detém 10% das reservas mundiais de vermiculitas e ocupa, atualmente, a quarta posição mundial na produção, com 5%. A produção nacional se concentra apenas em quatro produtores com um crescimento na ordem de 35% nos últimos anos. Segundo algumas estimativas, o consumo mundial de

vermiculita em 2003 foi de 600 mil toneladas. No Brasil a produção, em 2003, foi de 26 mil toneladas, e o consumo interno, 22 mil toneladas (Cavalcanti, 2004).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Para a efetiva compreensão das características mineralógicas da vermiculita, um mineral da família dos filossilicatos, faz-se necessário o conhecimento básico dos conceitos mineralógicos relacionados às micas, visto que a vermiculita tem semelhança com o grupo micáceo.

Mica é um termo genérico aplicado a um grupo de minerais aluminossilicatados complexo, com estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas. As micas formam cristais planos hexagonais, com clivagem bem marcada, paralela à direção das superfícies planas, o que lhes confere a propriedade de delaminação (se dividir em lâminas) (Tanner Jr., 1996). Algumas micas apresentam maior facilidade de delaminação, como é o caso da muscovita que, quando proveniente de pegmatitos, delamina mais facilmente do que a flogopita. Em geral, as micas provenientes de pegmatitos intemperizados possuem maior facilidade de delaminação.

Os depósitos de mica podem produzir micas em formato de folhas ou de lascas. As micas em formato de folhas são geralmente muscovitas e são encontradas em pegmatitos de granulometria grossa. As micas em lascas são provenientes de pegmatitos intemperizados; antigamente as lascas de mica constituíam subproduto ou rejeito das operações com as micas em folha; porém, a sua demanda crescente incentivou o desenvolvimento de métodos de lavra nesses pegmatitos. Esse tipo de mica também é largamente encontrado em depósitos de mica xisto, que apresentam corpos largos e maior percentagem de micas do que os pegmatitos.

A vermiculita é um silicato hidratado de formato lamelar, contendo quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio e alumina. Suas características físicas são as mesmas das micas, no que se refere à clivagem típica, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém sem elasticidade, e com cores que variam do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico. A dureza do mineral pode variar de 2,1 a 2,8, na escala Mohs, e a massa específica é 2,5 g/cm³.

A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas. Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si^{4+} e Al^{3+} , eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos, e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , eventualmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas) (Aguiar e Novaes, 2002; Muñoz e Castelló, 2003). Cabe mencionar que a estrutura cristalina tetraédrica ou octaédrica favorece a troca catiônica, ao processo de intercalação da vermiculita, onde nova classe de materiais podem ser formados, com a adsorção do agente intercalante, assim como sua aplicação na remoção de metais pesados e adsorção de óleo da indústria petrolífera (Ugarte e Monte, 2004; Oliveira e Ugarte, 2004).

As micas, especialmente a muscovita, são amplamente utilizadas na indústria devido às excepcionais propriedades físicas, químicas, elétricas, térmicas e mecânicas que apresentam. Flogopita e vermiculita são as seguintes, na ordem de importância industrial; a biotita ainda não apresenta larga aplicação, devido ao elevado teor de ferro na sua estrutura.

A vermiculita, particularmente, é um mineral hidratado, que pode resultar da alteração de uma mica, mais comumente a biotita. Os minerais comumente associados à vermiculita são a biotita, hidrobiotita, piroxenita, apatita, anfibólio, sienito, serpentinito, flogopita, diopsídio, clorita, amianto, talco e minerais argilosos. Estudos da caracterização tecnológica (Ugarte *et al.*, 2004) têm mostrado que as vermiculita de Santa Luzia (PB) e Sancrelândia (GO) são compostas de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas (talco, hidrobiotita, biotita e flogopita) e que, dependendo do teor dessas impurezas, podem interferir no processo de expansão da vermiculita. A Figura 1 ilustra um diagrama com estruturas da flogopita, vermiculita e uma estrutura mista estratificada, flogopita e vermiculita. Quimicamente, a composição da vermiculita é rica em óxidos. Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se, respectivamente, de forma ilustrativa, uma comparação entre composições químicas médias de vermiculitas comerciais e brasileiras e internacionais.

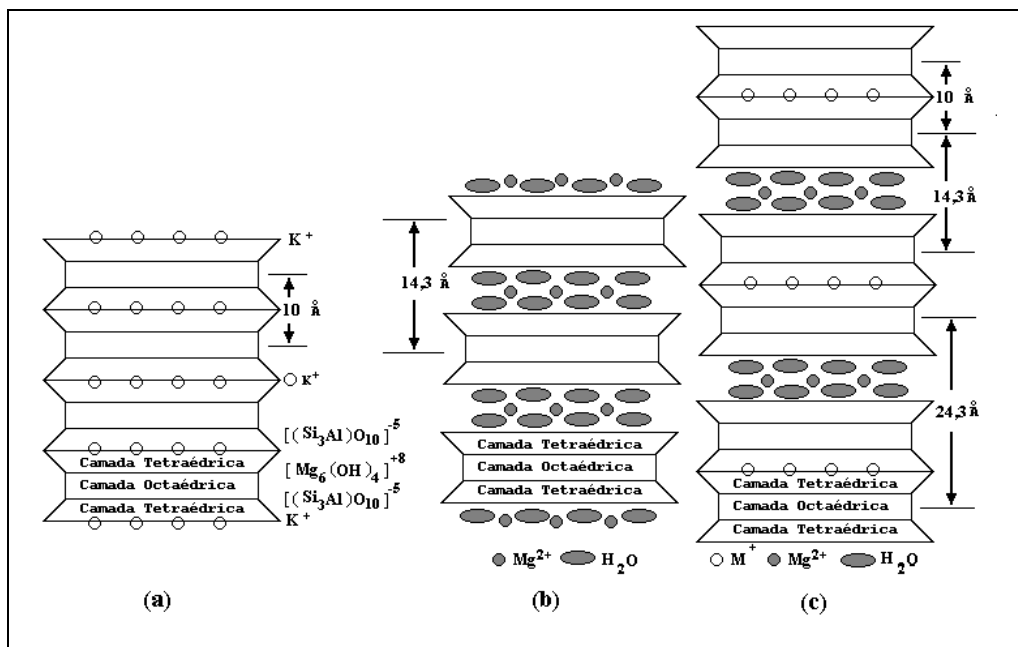


Figura 1: Estruturas: (a) flogopita; (b) estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H_2O e (c) estrutura estratificada de flogopita com vermiculita (Bigham *et al.*, 2001).

Tabela 1: Composição química (%) média de vermiculitas comerciais brasileiras.

Composto	Santa Luzia (PB)	Sancrelândia (GO)	Massapê (PI)
SiO ₂	42,8	40,4	45,10
MgO	19,9	18,3	23,60
Al ₂ O ₃	6,8	13,0	10,20
Fe ₂ O ₃	6,7	8,5	5,80
K ₂ O	4,6	3,7	0,50
Na ₂ O	1,0	2,5	0,10
CaO	0,56	1,4	3,60
MnO	0,11	0,12	-
TiO ₂	0,86	1,0	0,70
NiO	0,29	0,21	-
BaO	-	-	0,20
Cr ₂ O ₃	0,45	0,31	-
H ₂ O (total)	15,80	10,40	10,20
Total	99,87	100,00	100,00

Fontes: Santa Luzia (PB) (França e Luz, 2002), Sancrelândia (GO) (Ugarte *et al.*, 2004) e Massapê (PI) (Hindman, 1994).

Tabela 2: Composição química (%) média de concentrados de vermiculitas comerciais internacionais (Hindman, 1994).

Composto	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	36,50	41,20	37,67	39,37	43,05	38,66	38,34
MgO	19,20	24,22	17,16	23,37	21,39	20,04	16,38
Al ₂ O ₃	14,50	12,68	14,23	12,08	10,01	17,36	12,85
Fe ₂ O ₃	10,50	4,60	8,07	5,45	1,90	8,45	8,80
K ₂ O	0,50	5,97	1,36	2,46	2,56	4,24	6,63
Na ₂ O	2,00	1,61	1,95	0,80	0,03	-	1,72
CaO	0,21	0,93	2,18	1,46	0,20	0,75	1,12
MnO	0,18	0,05	0,18	0,30	-	0,07	0,14
FeO	-	1,54	0,48	1,17	3,56	-	-
TiO ₂	0,75	1,38	0,20	1,25	1,00	-	1,66
Li ₂ O	-	-	-	-	0,03	-	0,01
BaO	-	-	-	-	0,03	0,12	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0,20	0,50	0,23
H ₂ O (total)	15,41	5,82	15,71	11,20	15,70	8,71	10,66
Total	99,64	99,99	99,19	98,97	99,4	98,61	99,34

1- Austrália (Munglinup), 2- China (Qieganbulake), 3- Egito (Hafafit), 4- África do Sul (Phalaborwa), 5- Rússia (Kovdor), 6- Estados Unidos (Chicago) e 7- Estados Unidos (Louisa)

2.2. Geologia

A vermiculita pode ser derivada da biotita, flogopita, diopsídio, hornblenda e serpentito por um dos processos seguintes:

- intemperismo ao longo de zona de falha até a profundidade de 100 m;
- alteração hidrotermal a baixa temperatura (menos que 350°C) de piroxenito, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos cortados por granodioritos e pegmatitos, ambos alcalinos.

O fato de a vermiculita ser instável nas temperaturas acima de 350°C comprova a afirmação de que é possível à mesma, em profundidade da crosta terrestre, converter-se em biotita ou outros minerais como flogopita, diopsídio hornblenda ou serpentito. Este fato restringe o tamanho dos depósitos desse mineral, cuja existência em profundidade é considerada uma exceção. Assim, justifica-se o número reduzido de minas subterrâneas desse mineral.

Em decorrência das alterações, relativas ao processo de formação da vermiculita, não serem completas, é comum a ocorrência do mineral intercalado com biotita ou clorita. Decorre desse fato a existência de uma vermiculita natural

de baixo valor agregado. Por outro lado, vermiculitas que resultaram da alteração da flogopita e biotita contêm partículas com granulometria grossa e, portanto, de boa qualidade.

Os elementos químicos presentes na vermiculita, em especial ferro, alumínio e magnésio, estão relacionadas a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas. Esta, de um modo simples, pode ser entendida como uma solução aquosa aquecida, usualmente acima de 50°C, caracterizada por composição química complexa dada por diversas substâncias dissolvidas. Essa solução ou fluido pode ser gerada em diversos sistemas geológicos, donde a fase aquosa e seus solutos terem fontes diversas, como, por exemplo: magmática e metamórfica. Nestes ambientes geológicos, a água pode ser progressivamente aquecida e reagir quimicamente com os minerais e rochas percolados, transformando-se então numa solução hidrotermal.

Os depósitos brasileiros e mundiais de vermiculita ocorrem principalmente dentro das zonas de complexos máficos, ultramáficos e carbonatitos. Por exemplo, Libby nos Estados Unidos, considerado o maior do mundo e o de Phalaborwa (África do Sul). Outros pequenos depósitos são formados por dunitos, piroxenitos, peridotitos ou rochas máficas cortadas por pegmatitos e sienitos e rochas graníticas (Birkett e Simandi, 1999; Simandi *et al.*, 1999). Segundo estudos geológicos, os depósitos brasileiros são divididos em dois tipos:

- os derivados de alteração da mica flogopita em carbonatitos, e não silicática, como a maioria das rochas ígneas;
- os derivados de alteração da biotita em complexos metamórficos máficos e ultramáficos serpentinizados, quando expostos ao desgaste intenso e modificação em temperaturas elevadas.

A produção nacional é hoje restrita a corpos máficos e ultramáficos, que têm dimensões reduzidas e em geral são subverticais. Os depósitos carbonatitos têm maior dimensão para lavra a céu aberto, como é o caso do depósito de Phalaborwa, considerado o segundo maior do mundo, onde a vermiculita é um subproduto de lavra de cobre. Além disso, o Brasil conta com dezenas de depósitos carbonatitos descritos na nossa geologia que ainda não foram estudados geologicamente para identificação de reservas adicionais.

Segundo Reis (2002), depósitos associados a metassedimentos carbonáticos em seqüências vulcânicas metamorfozadas ainda não foram descritos no Brasil; e a ausência de normas brasileiras para efetuar cálculos de reserva minerais, para que sejam reconhecidas no mercado internacional, dificultam a classificação dos

depósitos de vermiculita no país, que só podem ser identificados como recurso ou como reserva de minério. Na Tabela 3, constam os principais tipos de depósitos de vermiculita identificados no Brasil e suas reservas.

Tabela 3: Principais depósitos de vermiculita identificados no Brasil (entre parênteses a percentagem de vermiculita) (Reis, 2002).

Depósito	Localização	Tipo	Vermiculita 10 ⁶ (t)
Catalão I	Ouvidor (GO)	Carbonatito	10 (20%)
Queimada Nova	Queimada Nova (PI)	Máfico e ultramáfico	1,95 (20%)
Santa Luzia	Santa Luzia (PB)	Máfico e ultramáfico	> 7 (30%)
Sancrelândia	Sancrelândia (GO)	Máfico e ultramáfico	1,5 (30%)
Montes Belos	Montes Belos (GO)	Máfico e ultramáfico	2 (30%)
Brumado	Brumado (BA)	Máfico e ultramáfico	2 (25%)

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

3.1. Lavra

Por conta dos custos de mineração e beneficiamento, além daqueles relativos ao transporte do concentrado final, é desejável lavar a vermiculita com teor bastante elevado. Mesmo assim, os minérios de baixo teor (entre 20 e 30%) podem ser aproveitados economicamente. Os minérios ricos ou com teores elevados chegam até a 80% de vermiculita.

Ao contrário de outros minerais o valor de um minério de vermiculita é dependente da distribuição e da eficiência do aproveitamento das partículas maiores da vermiculita. Portanto, exige-se cada vez mais métodos de lavra capazes de proporcionar vermiculitas com partículas grossas.

Nos depósitos de vermiculita é comum a ocorrência do mineral nos seguintes modos: mica parcialmente alterada em vermiculita, vermiculita alterando para caulinita e vermiculita associada aos minerais de ganga. Tais ocorrências têm efeitos significativos nos métodos de lavra e processamento. Assim, normalmente praticam-se lavras seletivas do mineral com o objetivo de obter um produto final com granulometria mais grossa possível e elevado teor de vermiculita, facilitando as operações de beneficiamento para obtenção de um produto final com maior

valor agregado. Como essas jazidas de vermiculita, relativamente puras, são escassas e a demanda por vermiculita grossa aumenta cada vez mais, torna-se uma exigência o processamento de minérios com qualidade menos nobre, muito embora existam depósitos com elevado teor de vermiculita grossa e livre de contaminação. Dessa forma, há uma tendência para uma utilização de técnicas avançadas de sondagens e lavra em harmonia com as características do corpo de jazida.

Na prática, é comum a lavra de vermiculita a céu aberto e são raros os casos de lavra subterrânea. Nas minas modernas a abertura de cavas, geralmente rasas, cerca de 50 m, é feita com equipamentos convencionais incluindo, entre outros, escavadeiras mecânicas, onde as jazidas de vermiculita estão associadas aos diques, *sills* e/ou outros corpos rochosos e compactos.

Em geral, o processamento do minério lavrado é feito na própria mina, todavia, há casos, característicos de pequenas jazidas, em que a usina de processamento situa-se a maiores distâncias da mina. Desse modo, o transporte é realizado por caminhões de pequeno porte, em auto-estrada. Nas duas situações há sempre a remoção de uma quantidade significativa de material estéril.

No Brasil o minério de vermiculita é lavrado a céu aberto com desmonte mecânico utilizando trator de esteira na etapa de escarificação. O minério bruto é retomado por carregadeira frontal para abastecer os caminhões basculantes, que fazem o transporte até a usina de concentração. As bancadas possuem, como de hábito, largura média de 3,0 m e talude de 30°, o que permite a operação dos equipamentos de desmonte e transporte. Tal procedimento pode variar de acordo com a espessura da camada de minério no jazimento.

A remoção do capeamento, com espessura média de 1,5 m, também é feita com auxílio do trator de esteira. O plano de lavra prevê o retorno do capeamento à cava da mina, de forma a recompor a topografia original do terreno. O capeamento é constituído basicamente de material argiloso de fácil remoção; a relação estéril/minério situa-se na faixa de 0,063/1 (Luz *et al.*, 2001).

3.2. Processamento

Os minérios e concentrados são normalmente analisados pelo teor de vermiculita e tamanho das partículas. A amostra seca é peneirada em várias frações segundo a classificação granulométrica apresentada na Tabela 4, que exemplifica a diferença entre a granulometria dos padrões de concentrados de vermiculita natural, internacional, americano e brasileiro. Cada fração é pesada e

então submetida ao processo de expansão térmica em fornos com temperatura na faixa de 800 a 1.100°C. Após o resfriamento a vermiculita expandida é novamente pesada e a ganga residual é removida por meio de separação a seco ou a úmido, esta última menos utilizada. O concentrado de vermiculita é calculado segundo:

- a simples diferença da massa entre a vermiculita expandida e os minerais de ganga;
- cálculo do excesso de umidade;
- a sobresecagem do produto.

O teor de vermiculita nos concentrados finais varia desde 90 até 99%. Os concentrados são também especificados em função do desempenho do material durante o processo de expansão térmica, o qual pode ser avaliada em teste de laboratório que simula o processo industrial. Nas unidades produtoras, rotineiramente, a avaliação da vermiculita expandida é feita segundo a pesagem do produto acondicionado em sacos de 100 L.

As técnicas de beneficiamento de vermiculita fazem uso das vantagens de uma ou mais propriedades do mineral. Tais propriedades incluem forma, densidade, resistência à cominuição etc. Algumas dessas propriedades podem ser aplicadas em processos a seco e a úmido, entretanto, nas unidades produtoras há predominância da utilização do método a seco.

Em geral, os minerais de ganga são friáveis e quando passam por equipamentos de cominuição, britadores de impactos ou de rolos, são cominuídos seletivamente em relação à vermiculita, que permanece praticamente intacta. Mais da metade dos minerais de ganga é reduzida a uma granulometria adequada à sua remoção no classificador pneumático.

Tabela 4: Classificação granulometria de padrões de concentrados de vermiculita natural (Reis, 2002).

Padrão Internacional	Tamanho (mm)	Padrão Americano	Tamanho (mm)	Padrão Brasileiro	Tamanho (mm)
Grossa	-8,0 + 2,8	1	-7,0 + 3,327	-	-
Média	-4,0 + 1,4	2	-3,5 + 1,75	Média	55-95% > 2,4
Fina	-2,0 + 0,71	3	-2,0 + 0,6	Fina	65-95% > 1,2
Superfina	-1,0 + 0,355	4	-0,85 + 0,212	Superfina	70-95% > 0,6
Micrometro	-0,71 + 0,25	5	-0,3	Micrometro	80-100 > 0,3

Constam, na Figura 2, duas ilustrações de fluxogramas genéricos para a separação de vermiculita. O processamento a seco requer uma etapa de secagem antes do processo de separação. Em geral, utiliza-se um sistema de aeroclassificação no beneficiamento por meio de um classificador pneumático e outras técnicas como mesa pneumática, esta com menor índice de utilização. As separações eletrostática e magnética são usadas apenas em alguns casos. Quando há biotita no minério, esta pode ser removida por separação magnética. A seletividade da classificação pneumática promove a obtenção de concentrados de vermiculita com faixas granulométricas estreitas, razão pela qual esses equipamentos são utilizados com mais frequência.

O beneficiamento a úmido, com menor número de aplicações, geralmente é feito segundo duas linhas de processo:

- flotação da fração fina entre 250 e 75 μm , usando ácido oléico e linoléico, após a cominuição, classificação e deslamagem;
- técnicas convencionais de beneficiamento baseada na morfologia ou densidade das partículas maiores.

Uma vez que muitos dos minérios de vermiculita contêm maiores quantidades de minerais de ganga com densidade elevada, há a possibilidade de aplicação, com êxito, do processo de separação por meio denso, jígues e mesas vibratórias. Dependendo do caso, apenas uma simples hidroclassificação pode ser efetiva na separação da vermiculita fina. Em alguns casos há a possibilidade de substituir a flotação por classificadores hidráulicos.

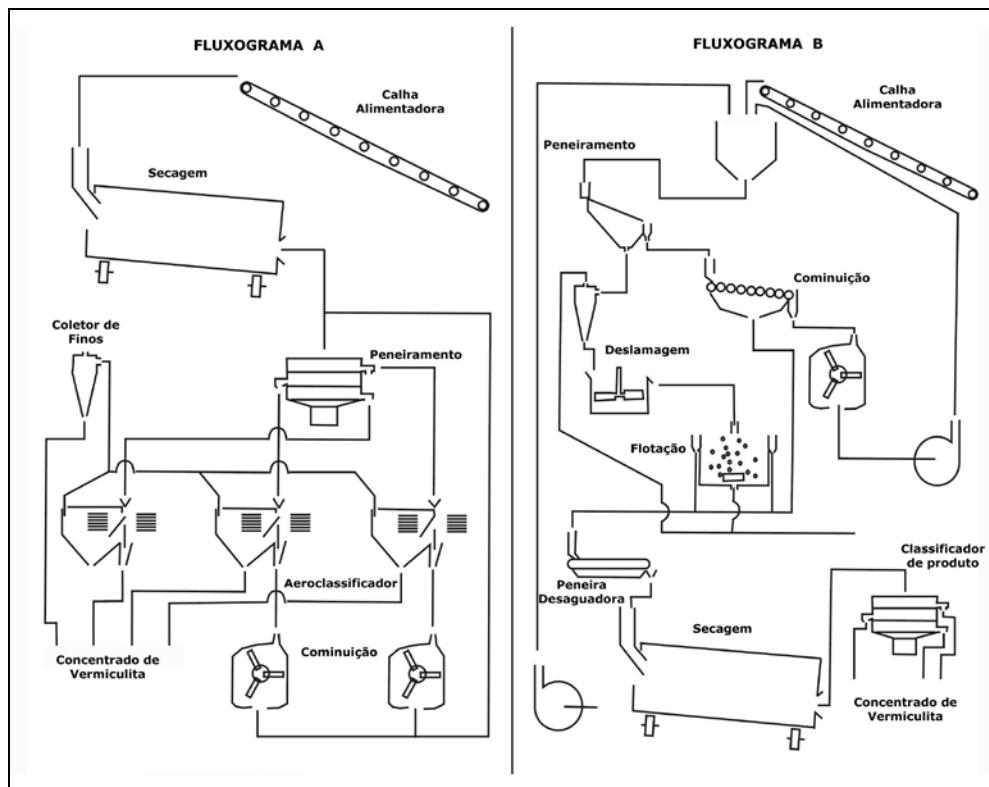


Figura 2: Processos genéricos de beneficiamento a seco (Fluxograma A) e a úmido (Fluxograma B) para obtenção de concentrados de vermiculita natural (Hindman, 1994).

No Brasil, há predominância da utilização do processo a seco para concentração de vermiculita. O minério lavrado é exposto ao sol para secagem até uma umidade de 4%, ideal para a alimentação do processo, que é baseado em etapas de moagem, em moinhos de martelo, e peneiramento, para obtenção de concentrados com diferentes frações granulométricas. A fração fina (pó) abaixo de 0,5 mm é descartada do circuito por meio de correia transportadora. Ao final dessas etapas, os concentrados com teor médio de vermiculita de 70% são obtidos por classificação pneumática, utilizando classificadores pneumáticos de sucção (*winovers*) (Luz *et al.*, 2001). A Figura 3 ilustra os fluxogramas dos processos de beneficiamento a seco para a obtenção de concentrados de vermiculita natural. Nos casos em que o teor de vermiculita no minério bruto é baixo, ou há a presença de contaminantes, utiliza-se o processo a úmido, onde a concentração é feita por flotação, após peneiramento e deslamagem.

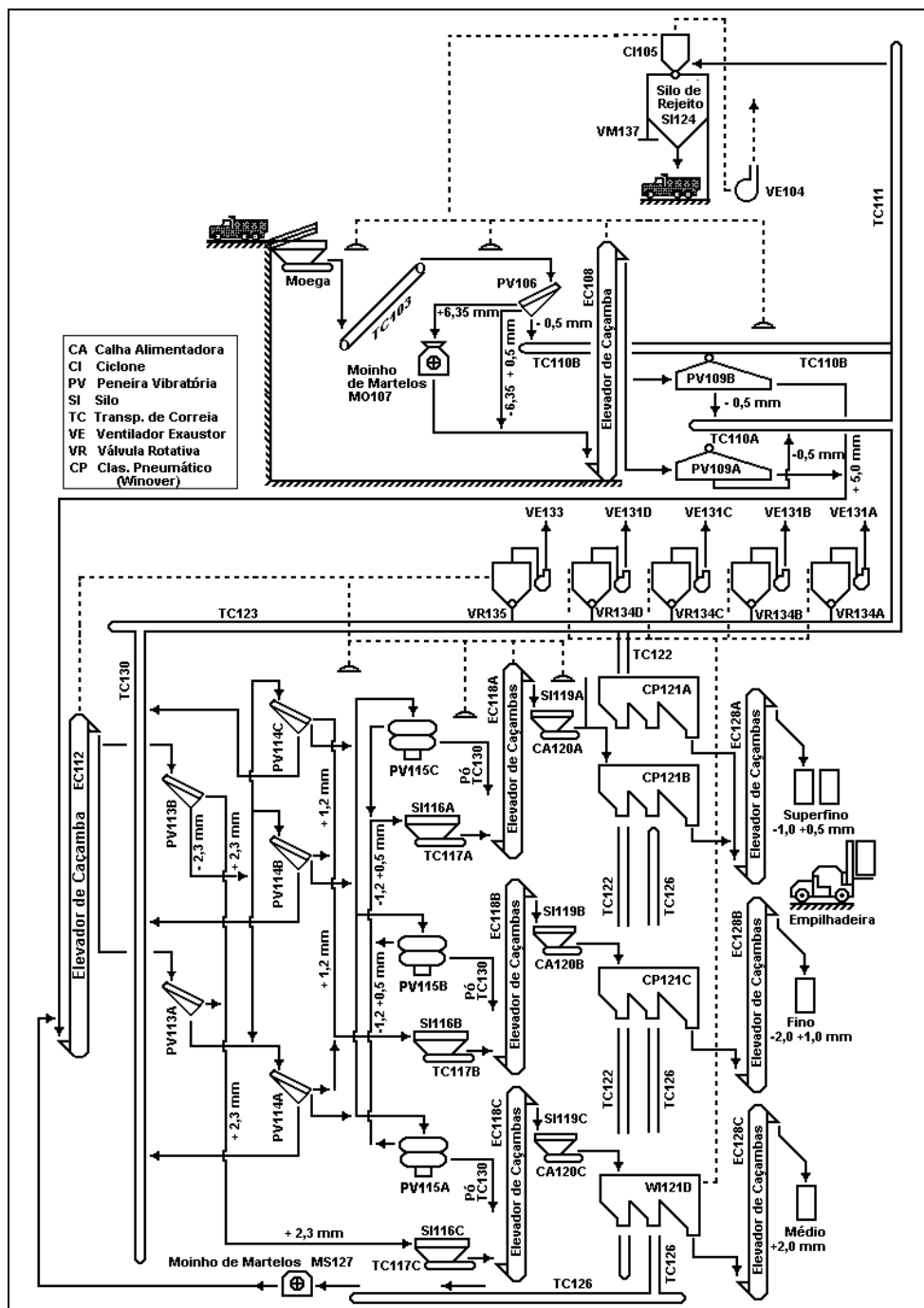


Figura 3: Processo de beneficiamento a seco para obtenção de concentrados de vermiculita natural da União Brasileira de Mineração (Luz *et al.*, 2001).

Embora a vermiculita seja comercializada na sua forma natural, a sua utilização se faz, na maioria das vezes, na forma expandida. Na forma natural, a vermiculita é utilizada na fabricação de placas de isolantes em recobrimento de paredes e outros usos limitados (Ellicot, 2000). Antes de citar os usos da vermiculita na forma expandida, é interessante conhecer alguns detalhes sobre o processo de esfoliação ou expansão térmica.

O processo consiste no aquecimento do concentrado de vermiculita por meio de fornos especiais a gás ou a óleo, a uma temperatura na faixa de 800 a 1.100°C. O objetivo do processo consiste em remover a água estrutural associada ao mineral, em um intervalo de tempo menor possível, com o melhor rendimento do processo. O aquecimento converte, bruscamente, a água interlamelar em vapor, expandindo a vermiculita natural. Esse processo confere aos produtos resistência ao fogo, propriedades isolantes térmicas e acústicas, adesão, resistência à formação de rachaduras e enrugamentos, esterilidade e também elevada absorção de líquidos, devido à sua porosidade também elevada (França e Luz, 2002). As Figuras 4 (a) e (b) são fotografias de vermiculita natural e expandida, respectivamente.

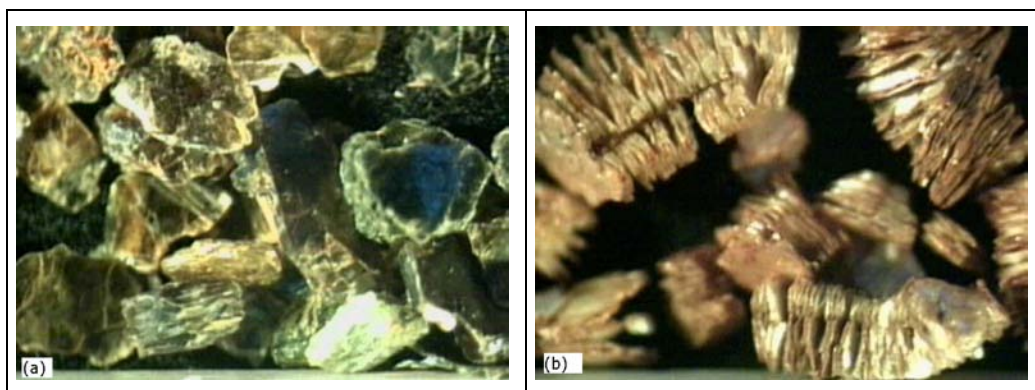


Figura 4: Fotografias de amostras de vermiculita (Santa Luzia, PB): (a) vermiculita natural; (b) vermiculita expandida (Ugarte *et al.*, 2004).

Quando se aquece o mineral até a temperatura de 150°C se remove apenas a água responsável pela umidade. Este é um processo reversível, isto é, as situações de equilíbrio retornam-se nas condições de temperatura e pressão. Na faixa de temperatura que vai desde 150 até 250°C elimina-se a água quimicamente ligada à vermiculita. Finalmente, na faixa de temperatura entre 250 e 1.100°C ocorre o processo de remoção da água ligada à estrutura do mineral e, também, o processo de desidroxilação da vermiculita, considerados irreversíveis.

Teoricamente, a vermiculita pura expande até 30 ou 40 vezes o seu volume original, no entanto, a vermiculita comercializada na forma natural expande em média de 8 a 12 vezes. É possível que fatores ligados a esta ocorrência sejam impurezas, como, também, as características físico-químicas, principalmente a relação entre a quantidade de moléculas de água livre ligadas à estrutura cristalina (Ugarte *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2001). A densidade aparente da vermiculita é reduzida de 640-960 kg/m³ para 56-192 kg/m³ quando se obtém um produto expandido com 90% em volume de ar aprisionado. No caso do produto expandido a sua densidade e aparência dependem da:

- temperatura e tempo de residência na zona de aquecimento;
- natureza oxidante ou redutora do ambiente de aquecimento, que é função do combustível utilizado.

As unidades produtoras de vermiculita expandida estão localizadas próximas ao mercado consumidor, pois é mais vantajoso transportar a vermiculita natural do que aquela com um volume cerca de 12 vezes maior, média de expansão do produto.

4. USOS E FUNÇÕES

Em geral, a aplicação da vermiculita em cada uso específico depende da sua granulometria e pureza. Aquelas com granulometria mais fina são aplicadas na produção de manufaturados para a construção civil, além de utilizadas como carreadoras na produção de fertilizantes e de alimentação para animais. As de granulometria mais grossa são utilizadas para fins de horticultura, cultivo e germinação de sementes, dentre outros.

A vermiculita é um material não abrasivo, inodoro, não se decompõe nem promove irritações na pele, possui propriedades isolantes, tanto térmica como acústica, não contém asbestos e é um material não carcinogênico.

Suas propriedades de superfície, em particular, área superficial, hidrofobicidade, porosidade e carga superficial negativa, fazem dela um material recomendado para uso como material absorvente e carreador. A vermiculita pode ainda ser aplicada na fabricação de embalagens industriais para controle da umidade, devido à sua baixa elasticidade, e altas capacidades absorptivas e adsorptiva. Além disso, sua densidade baixa, cujos valores na forma natural variam entre 800 a 1.000 kg/m³ e na forma expandida ficam na faixa de 80 a 140 kg/m³, favorecem ainda mais essa utilização.

A vermiculita nas formas natural e expandida possui propriedades catalíticas e, quando modificada por tratamento químico, poderá ser utilizada com êxito na remoção de resíduos nucleares, purificação de água, tratamento de esgotos tóxicos e assim por diante.

A seguir são apresentados os ramos da indústria onde a vermiculita é utilizada, principalmente na forma expandida, bem como as especificações requeridas para cada aplicação e as expectativas de crescimento de mercado.

Vermiculita para a indústria da construção civil

Dentre os principais usos na construção civil, está a sua aplicação como isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para revestimento (reboco), graças à baixa condutividade térmica do material ($60 \text{ cal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, a 25°C) e pequena propagação sonora (médias de coeficiente de redução de ruídos superior a 60%). Normalmente, utilizam-se argamassas com proporções conhecidas, em volumes; neste segmento industrial, a vermiculita é usada nas granulometrias média, fina e superfina. Outros produtos de vermiculitas para aplicação na construção civil estão disponíveis no mercado e recebem denominações comerciais fornecidas por cada empresa (Brasil Minérios, 2004). Por exemplo, *vermiplac*, placas de aglomerado com dimensões métricas; *vermibloc*, blocos pré-moldados com argamassa gesso/vermiculita usados em divisórias internas; *vermifloc* é um agregado para argamassa de reboco; o mais usado é o sem fibra, cuja granulometria é adequada a um perfeito entrelaçamento dos grãos com 30% de redução do volume. Solto, pode ser aplicado no isolamento termo-acústico de forros, assoalhos e paredes, bem como na cobertura de abóbadas de fornos e estufas. A mistura de *vermifloc* com cimento portland e água proporciona a obtenção de um concreto leve cuja resistência à compressão pode chegar a 0,7 Mpa.

Para cada uso, deve ser adotada uma proporção conveniente entre as quantidades de *vermifloc* e cimento, atendendo sempre a relação densidade/resistência à compressão. Neste caso, as densidades se referem ao material compacto e seco, e as misturas são fornecidas já prontas, secas, embaladas em sacos de 40 kg, sob o nome de *vermimassa*. Outras aplicações na construção civil: placas de aglomerado com miolo de chapas metálicas para uso como divisórias; impermeabilizante em lajes de cobertura e massas anti-fogo para paredes, teto e portais.

Vermiculita para a horticultura

O mineral expandido, com granulometria média, fina e superfina, possui características especiais, que o transformam num importante elemento na composição dos fertilizantes e formação dos solos para a horticultura, principalmente nos períodos de estiagem. Essas características fazem da vermiculita um importante aliado na produção e plantio de mudas, em reflorestamentos de grandes áreas, em horticultura e jardinagem, um inibidor de micro e macro nutrientes de adubos, e estimulador da germinação de sementes, etc. Ainda nessa linha podem ser destacadas outras características da vermiculita tais como:

- a vermiculita expandida é muito leve, o que facilita o seu manuseio nas composições com solos, turfas, cascas de pinho, fertilizantes, pesticidas e herbicidas;
- a vermiculita promove a areação do solo enquanto retém umidade e estimula a absorção de nutrientes através das raízes das plantas;
- suas capacidades de trocas catiônicas disponibilizam amônia, potássio, cálcio para as plantas;
- quando combinada com turfa ou com casca de pinho promove o rápido crescimento das raízes das plantas, além de reter ar e umidade, liberando-os para a planta quando necessário.

A vermiculita na forma expandida constitui-se também num ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos, por auxiliar na correção do pH, tornando-os mais soltos, porosos e arejados, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas. Ainda apresenta-se como excelente retentor de umidade (Potter, 2001). Comercialmente, são encontrados no mercado produtos com as denominações *rendmax* ou *vermissolo*, que são flocos utilizados na horticultura para retenção de água ou a substituição de solo para a produção de mudas e plantas em grande escala.

Outras aplicações

Na forma fina (abaixo de 40 μm), a vermiculita é muito utilizada como carga na indústria de tintas, fabricação de pneus e pastilhas de freio para a indústria automobilística. O atrativo dos produtos expandidos de granulometria fina deve-se também ao crescente consumo no segmento de aplicativos como pastas e lubrificantes inertes, não graxosos, que por suas características físico-químicas substituem derivados de petróleo e grafita, chegando a valer 50% a mais

sobre o preço das vermiculitas de granulometria fina e superfina. É também muito utilizada na produção de tijolos refratários, blocos e placas resistentes a altas temperaturas, na proteção de estruturas de aço a temperaturas elevadas, no aumento da viscosidade de óleos lubrificantes e como ingredientes de compostos de vedação de juntas de dilatação; na fabricação de isolantes térmicos têxteis; isolantes termo-acústicos para construção naval (cascos de barcos e canoas); embalagens a prova de choque e fogo; isolante de câmaras frias; como carga na formulação de fibra de vidro; revestimento de moldes para fundição de ferro e alumínio; lubrificante de junções de trilhos durante ajuste térmico; absorção de óleos, pesticidas e metais pesados.

Além das aplicações citadas acima, o mineral vermiculita é estudado em centros de pesquisas do país e do exterior, para que se promovam mais ações de seu aproveitamento e de seu potencial para uso no mercado (Oliveira e Ugarte, 2004; Ugarte *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2001; França e Luz, 2001).

No Brasil, o mercado de aplicativos ainda é incipiente, mas indica um crescimento significativo. Além disso, dependendo de sua capacidade de ampliar a produção, o Brasil poderá, no futuro próximo, produzir concentrados de vermiculita visando aumentar suas exportações para os mercados americano e europeu.

A seguir são exemplificadas outras aplicações da vermiculita na forma natural, impulsionadas por algumas de suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas, a saber (Lin, 1998):

- insumo em materiais cerâmicos - utilizam-se os componentes magnésio, alumina, sílica e ferro da vermiculita, uma vez que é uma matéria-prima de composição uniforme e baixo teor de impurezas;
- fabricação de explosivos - utilizada devido às propriedades da água estrutural na vermiculita natural;
- carga em indústrias de tintas - utilizada como carga na confecção de agregados, plásticos, concretos e tintas de alta plasticidade;
- confecção de pedras artificiais - utilizam-se alguns componentes químicos da vermiculita na confecção de pedras semi-precisas para a indústria joalheira e de ornamentos;
- materiais à prova de fogo - a vermiculita é utilizada como uma massa selante, para poros e tubulações, que na presença do calor (por motivo de fogo) se expande, vedando também, a fumaça e o excesso de calor.

5. ESPECIFICAÇÕES

A comercialização dos produtos da vermiculita é baseada na sua granulometria; superfina, fina e média, que é dependente do tipo de aplicação. Desse modo, a uniformidade no fornecimento de uma matéria-prima, com características químicas e físicas constantes, constitui-se na tarefa principal para os fornecedores desses insumos minerais. De uma forma geral, os consumidores de concentrado de vermiculita seguem as seguintes especificações (Brasil Minérios, 2004):

- concentrado de tonalidade cinza claro, ou cinza e bege claro quando expandido;
- características de expansão aceitas pela indústria (fator de expansão >10 vezes) com menor temperatura de expansão;
- concentrado com 90% de vermiculita, livre de asbestos e baixo teor de sódio;
- as lamelas deverão estar 80% dentro do tamanho solicitado;
- os concentrados devem possuir capacidade de troca catiônica (CTC) elevada, valores acima de 100 meq/100 g.

A especificação da composição química da vermiculita da Phalaborwa Mining Company (África do Sul), apresentada na Tabela 5, é empregada em vários setores industriais tais como: revestimento anti-fogo, revestimento de fricção de freios e embreagens de automóveis, construção civil, isolante térmico e embalagens de materiais.

Devido ao grande aumento de volume após a expansão, o concentrado de vermiculita é transportado na forma natural. O produto expandido é obtido em unidades de beneficiamento localizadas próximas ao mercado consumidor. Existem mais de 60 unidades industriais de esfoliação espalhadas pelo mundo, localizadas na América do Norte e na Europa.

Tabela 5: Especificação da vermiculita da Phalaborwa Mining Company (www.palabora.co.za).

Composto químico	Porcentagem	Composto químico	Porcentagem
SiO ₂	35-41	CO ₂	0,6-2,5
Al ₂ O ₃	6,0-10,0	TiO ₂	0,6-1,4
Fe ₂ O ₃	6,0-9,5	F	0,2-0,8
MgO	21,5-25,5	Cr ₂ O ₃	0,01-0,10
K ₂ O	3,0-6,0	P ₂ O ₅	0,2-2,0
CaO	2,0-6,0	Cl	0-0,5

No Brasil, as unidades de esfoliação estão localizadas nos estados de São Paulo, Belo Horizonte, Goiás e Piauí. Os concentrados de vermiculita são exportados para os Estados Unidos e Europa na forma natural. No mercado interno os aplicativos de vermiculita são ainda limitados, com oferta de produtos restritos a setores industriais de produtos manufaturados como, por exemplo, para a construção civil nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Porto Alegre. Os maiores consumidores de vermiculita na forma expandida no Brasil, são os setores da construção civil (cerca de 76,0% da quantidade produzida) e agricultura, particularmente na horticultura, destacando-se a cidade de Holambra, no estado de São Paulo (Cavalcanti, 2004).

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A vermiculita expandida pode ser substituída por diferentes materiais, dependendo do uso final do produto. Na confecção de peças de concreto leve e revestimento para paredes e tetos, pode ser substituída pela perlita expandida. Ainda nestas aplicações, pode-se encontrar o uso de materiais de menor custo, porém mais densos que a perlita expandida, ou seja, algumas argilas, silte e outros minerais argilosos intemperizados. Em mistura com gesso, promove maior resistência à abrasão e quebras, e pode ser utilizada em painéis e divisórias (Lin, 1998).

Na aplicação como isolante térmico e acústico, a vermiculita expandida tem como competidores a fibra de vidro, a perlita e a lã de escória (Potter, 2002). Na agricultura, os materiais concorrentes são turfa, perlita e serragem, além de outros condicionadores de solos sintéticos. Atualmente, materiais como perlita, lã mineral e poliestireno mostram-se competidores crescentes da vermiculita em diversos usos, tanto em termos de preços quanto de qualidade esperada no seu uso final (Ellicott, 2000).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P. e NOVAES, A. C. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, Vol. 25, No. 6B, p. 1145-1154.
- BETTENCOURT, J. S. e MORESCHI, J. B. (2000). Recursos Minerais. In: *Decifrando a Terra*, Vol. 1, Cap. 21. TEIXEIRA, W., TOLEDO, M. C. M., FIRCHILD, T. R., TAIOLI, F., (editores), Oficina de Textos.
- BIGHAM, J. M., BHATTI, T. M., VUORINEN, A. e TUOVINEN, O. H. (2001). Dissolution and structural alteration of phogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, 59, p. 301-309.
- BIRKETT, T. C. e SIMANDI, G. J. (1999). Carbonatite-associated deposits: magmatic, replacement and residual. *Industrial Minerals*, Vol. 3, p. 108-113.
- BRASIL MINÉRIOS. (Julho de 2004). Informações obtidas na internet no endereço eletrônico: (<http://www.brasilminerios.com.br>).
- CAVALCANTI, E.E. (2004). Sumário Mineral, DNPM.
- ELLICOT, G., (2000). Crude vermiculite: producers and refined market. *Industrial Minerals*, p. 21-27.
- HINDMAN, J. R. (1994). Vermiculite. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 1103-1111.
- FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A.B. (2002). Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. p. 547-553, Recife.
- JINYAO, L. (2001). Chinese vermiculite: A new source for the world market. *Industrial Minerals*, Vol. 403, p. 65-67.
- LIN, I. (1998). Perlite & Vermiculite: Crudely speaking, the potential is good. *Industrial Minerals*, Vol. 368, p. 55-59.

- LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A., OLIVEIRA, J. A. e CASTRO, O. E. G. (2001). Vermiculita: UBM-União Brasileira de Mineração. *In*: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, J. A. Sampaio, A. B. Luz e F. A. F. Lins (editores), p.377-382. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 398 p.
- MARTINS, J., MACHADO, L. C. R., MARCOS, C.e ZACARIAS, C. M. (2001). Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras. *In*: VI Southern Hemisphere Meeting On Mineral Technology, Vol. 3, p. 8-12, Rio de Janeiro.
- MARKE, G. M. (1981). The polabora complex – triumph over low grade ores. *Industrial Minerals*, 169, p. 45-62.
- MUÑOZ, L.S. e CASTELLÓ, J.B.C. (2003). Materias Primas y Aditivos Cerámicos, *Enciclopedia Cerámica*, Vol. 2, 1ª Ed. Editora Faenza Ibérica S.I..
- SIMANDI, G. J., BIRKETT, T.e PARADIS, S. (1999). Vermiculite. *Industrial Minerals*, Vol. 3, pp. 113-117.
- OLIVEIRA, L. S. M. e UGARTE, J. F. O. (2004). Utilização da vermiculita Como adsorvente de óleo da indústria petrolífera. XII Jornada de Iniciação Científica – CETEM.
- POTTER, M. J. (2002). Vermiculite. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. p. 184-185.
- POTTER, M. J. (2001). Vermiculite. U. S. Geological Survey, Minerals Yearbook. p. 82.1-82.3.
- REIS, E. (2002). Vermiculita no Brasil – Situação atual. Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).
- TANNER JR., J. T. (1994). Mica. *In*: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc: Littleton, Colorado, p. 693- 710.
- UGARTE, J. F. O., MONTE, M. B. M., FRANÇA, S. C. A. e GRACIANO, F. P. R. (2004). Comparação estatística do fator de expansão de concentrados de vermiculita. *In*: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Vol. 1, p. 201-208, Florianópolis.
- UGARTE, J. F. O.e MONTE, M. B. M. (2004). Caracterização tecnológica e aplicações de vermiculitas brasileiras. Relatório Técnico Final. CETEM.

33. Zeolitas Naturais

Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende¹
Marisa Bezerra de Mello Monte²

1. INTRODUÇÃO

Zeolita é um termo de origem grega (*zein* = ferver + *litos* = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos (Mumpton, 1981; Gottardi e Galli, 1985).

Historicamente, as zeolitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional onde os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^4$ e $(\text{AlO}_4)^4$ formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis (Flaningen, 1981). Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$, e que $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$. Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeolitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas. Dyer (1995) já se referia à zeolita a partir de um conceito mais amplo, ou seja, a definição *sensu stricto* de zeolitas — compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

Atualmente, a definição de zeolita, defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (Coombs *et al.*, 1997), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeolita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para

¹ Geólogo/UFPA, Geólogo do Serviço Geológico do Brasil (CPRM)

² Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C, sendo quase sempre reversível. O arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

Na Tabela 1 apresenta-se as zeolitas naturais reconhecidas pela *International Mineralogical Association - IMA* (Coombs *et al.*,1997) e suas respectivas fórmulas químicas simplificadas. O *IMA* atualiza freqüentemente essa listagem, com a incorporação de novas espécies descobertas. A descrição e classificação mais tradicionais das estruturas zeolíticas eram definidas em termos de suas unidades fundamentais de construção (unidades primárias e unidades secundárias) e limitavam-se às estruturas constituídas por tetraedros com Si^{+4} e Al^{+3} , como exemplificado na Figura 1.

Os sistemas de canais das zeolitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos na estrutura.

Atualmente os minerais de zeolitas são classificadas segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (International Zeolite Association, 2004), exemplos: laumontita = LAU, estilbita = STI, phillipsita = PHI.

Quanto à composição química, as zeolitas eram consideradas alumino-silicatos hidratados, de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Apesar da conceituação de zeolitas ter-se ampliado, admitindo outros cátions que não apenas Si e Al, esses ainda prevalecem, conforme se observa na listagem das zeolitas reconhecidas pela IMA. Comportam-se, nesse caso, como tectossilicatos, da mesma forma que o quartzo e os feldspatos, consistindo de um arcabouço tridimensional de tetraedros de SiO_4^{4+} , em que todos os íons oxigênio, dos vértices de cada tetraedros, são compartilhados com tetraedros adjacentes. Analogamente aos feldspatos, nas zeolitas parte do Si^{4+} está substituída por Al^{3+} , gerando uma deficiência de carga positiva, balanceada pela incorporação de cátions (cambiáveis) monovalentes ou divalentes, em algum lugar da estrutura, de forma que a relação alumina: bases = 1.

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituem-se livremente, um pelo outro, numa mesma espécie de zeólita e que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, 2Na^+ pode substituir 1Ca^{2+} , ou 2NH_4^+ substituir 1Sr^{2+} . É possível, por uma simples lavagem, produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca.

A composição de amostras naturais reflete, em grande parte, a composição da última solução a que estiveram expostas (Mumpton, 1981). Essas características são de grande importância prática, especialmente na obtenção de concentrados zeolíticos homoiônicos.

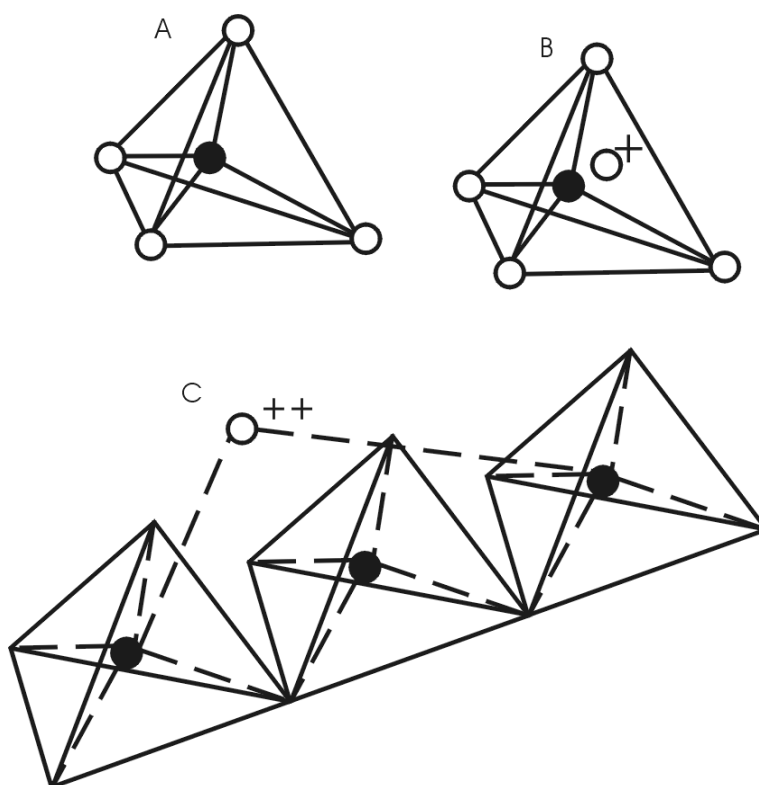


Figura 1: Unidades estruturais básicas das zeólitas A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (Clifton, 1987).

Tabela 1: Espécies de zeolitas naturais reconhecidas pela IMA até 1997, e respectivas fórmulas.

Espécies	Fórmula simplificada	Espécies	Fórmula simplificada
Amicitá	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	Hsianghualita	$Li_2Ca_3[Be_3Si_3O_{12}]F_2$
Amonioleucita	$(NH_4)[AlSi_3O_6]$	Kalbornita	$K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_4Cl$
Analcima	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Laumontita	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Barrerita	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Leucita	$K[AlSi_2O_6]$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Levynita – Ca	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Bikitaíta	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita - Na	
Boggsita	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{77}O_{192}] \cdot 70H_2O$	Lovdarita	$K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Brewsterita – Sr		Maricopaíta	$(Pb_2Ca_2)[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O,OH)$
Brewsterita – Ba	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O^{(1)}$	Mazzita	$(Mg_{2,5}K_2Ca_{1,5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Chabazita – Ca		Merlinoíta	$K_3Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Chabazita – Na	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O^{(1)}$	Mesolita	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – K		Montesommaíta	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chiavennita	$Ca,Mn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Mordenita	$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Clinoptilolita – K		Mutinaíta	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Clinoptilolita–Na	$(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6[Al_6Si_30O_{72}] \cdot 20H_2O^{(1)}$	Natrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita – Ca		Offretita	$CaKMg[Al_5Si_{13}O_{36}] \cdot 16H_2O$
Cowlesita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Pahasapaíta	$(Ca_{5,5}Li_{3,6}K_{1,2}Na_{0,2}X_{213,5})Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}] \cdot 38H_2O$
Dachiardita – Ca	$(Ca_{0,5},Na,K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O^{(1)}$	Partheíta	$Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Dachiardita – Na		Paulingita-K	$(KCa_{0,5}NaBa_{0,5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Edingtonita	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$	Paulingita-Ca	
Epistilbita	$(Ca,Na)_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Perlialita	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Erionita – Na		Phillipsita – Na	
Erionita – K	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O^{(1)}$	Phillipsita – K	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12HO$
Erionita – Ca		Phillipsita – Ca	
Escolecita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	Pollucita	$(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, onde $(Cs+n)=1$
Estilbita – Ca	$(Ca_{0,5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O^{(1)}$	Roggianita	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$
Estilbita – Na		Stellerita	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
Faujasita – Na		Terranovaíta	$NaCa[Al_3Si_{17}O_{40}] \cdot >7H_2O$
Faujasita – Ca	$(Na,Ca_{0,5},Mg_{0,5},K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O^{(1)}$	Thomsonita	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Faujasita – Mg		Tschernichita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot \sim 8H_2O$
Ferrierita – Mg	$(K,Na,Mg_{0,5},Ca_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O^{(1)}$	Tschörtnerita	$Ca_4(K_2,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot nH_2O$
Ferrierita – K		Wairakita	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$
Ferrierita – Na		Weinebeneíta	$Ca[Be_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Garronita	$Na,Ca_{2,5}[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 14H_2O$	Willhendersonita	$K_xCa_{(1,5-0,5x)}[Al_3Si_3O_{12}] \cdot 5H_2O$; onde $0 < x < 1$
Gaultita	$Na_2[Zn_2Si_7O_{18}] \cdot 5H_2O$	Yugawaralita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4H_2O$
Gismondina	$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4,5H_2O$	Minerais com status duvidoso de zeolita	
Gmelinita – Ca		Paranatrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$
Gmelinita – K	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 22H_2O^{(1)}$	Tetranatrolita	$(Na,Ca)_{16}[Al_{19}Si_{21}O_{80}] \cdot 16H_2O$
Gobbinsita	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$	Tvedalita	$(Ca,Mn)_4Be_3Si_6O_{17}(OH)_4 \cdot 3H_2O$
Gonnardita	$(Na,Ca)_{6-8}[Al,Si]_{20}O_{40}] \cdot 12H_2O$		
Goosecrookita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$		
Gottardita	$Na_3,Mg_3,Ca_5[Al_{19}Si_{117}O_{272}] \cdot 93H_2O$		
Harmotoma	$(Ba_{0,5},Ca_{0,5},K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Heulandita – Ca			
Heulandita – Sr	$(Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O^{(1)}$		
Heulandita – K			

Obs.: (1) De acordo com a nomenclatura oficial, o símbolo do cátion predominante é indicado quando as espécies integram uma *série*. Nesses casos a fórmula representa a composição genérica da *série*. (2) A fórmula simplificada (ou generalizada) deve ser considerada como *representativa*, não como *ideal*.

2.2. Geologia

As zeolitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos. A literatura é fértil de referências sobre zeolitas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente lavas basálticas. É desse universo que provêm os mais belos exemplares de cristais zeolíticos, em geral expostos em museus ou disputados por colecionadores. Entretanto, face ao grande potencial de aproveitamento econômico, são os jazimentos associados às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares que vêm despertando maior interesse sob uma ótica de prospecção (Rezende e Angélica, 1977). Essas zeolitas são genericamente tratadas na literatura especializada como *zeolitas sedimentares*. Nesse universo predominam cinco espécies de zeolitas: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita e phillipsita, e em menor proporção chabazita, erionita, mordenita, natrolita (com gonnardita) e wairakita (Hay, 1981).

A diversidade dos condicionamentos geológicos e a complexidade para se estabelecer uma sistematização desses condicionamentos ficam bem evidentes nos trabalhos que buscam a compreensão dos mecanismos que controlam os jazimentos zeolíticos. Rezende e Angélica (1997) fazem uma abordagem sintética de alguns desses trabalhos.

Uma sistematização bem completa é apresentada por Gottardi (1989). Esse pesquisador propôs uma classificação englobando as diversas possibilidades genéticas para as zeolitas naturais, distinguindo-se quatro mecanismos básicos:

- Diagênese (e metamorfismo de baixíssimo grau);
- Gênese hidrotermal;
- Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos;
- Gênese magmática.

A **diagênese** (e metamorfismo de baixíssimo grau) compreende os processos desenvolvidos a baixas temperaturas (< 200°C). Há duas condições específicas distintas:

1. diagênese acima do lençol freático, envolvendo as ocorrências em solos, em sistemas hidrológicamente abertos, em sistemas hidrológicamente fechados e em geoautoclaves;

diagênese em solos processada em regiões áridas a semi-áridas, onde a concentração de bicarbonato de sódio pode elevar-se, pela evaporação, e desencadear reações com argilominerais, para formar zeolitas, principalmente a analcima;

diagênese em sistemas hidrologicamente abertos basicamente considera os conceitos de Hay (1981), Hay e Sheppard (1981) e Sheppard (1983). Decorre da infiltração lenta de água meteórica através de espessas camadas de tufos vulcânicos (Figura 2). Em geral, apenas uma ou duas zeolitas são formadas nesses sistemas hidrológicos;

diagênese em sistemas hidrologicamente fechados processa-se em bacias fechadas, sem rios efluentes, em cujo centro forma-se um lago salino-alcálico, sendo típicas de áreas de deserto. Configura-se, em termos gerais, aos conceitos descritos por Surdam (1981), reportando-se ao zoneamento concêntrico de minerais autógenos, envolvendo, da borda para o centro: rocha fresca ou parcialmente alterada (vidro vulcânico), argilominerais, analcima, feldspato alcalino, e, até mesmo, evaporitos, na parte central do lago. Segundo Surdam (1981), os minerais zeolíticos geralmente resultam da reação de vidro vulcânico com águas conatas aprisionadas durante a sedimentação em lagos alcalinos e salinos, ambientes deposicionais considerados excelentes para o desenvolvimento de zeolitas, especialmente analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita e phillipsita (Figura 3);

a formação de zeolitas em *geoautoclaves* não pode ser considerada como diagenética, no *sensu strictu*, devido às elevadas temperaturas envolvidas nesse processo, da ordem de 200°C. Refere-se à zeolitização de depósitos de ignimbritos ou de *ash-flows*, em que a temperatura interna é maior que a dos tufos vulcânicos comuns;

2. diagênese abaixo do lençol freático, englobando as ocorrências em sedimentos marinhos e a diagênese por soterramento, esta genericamente compartilhando os conceitos descritos na classificações de Boles e Coombs (1977).

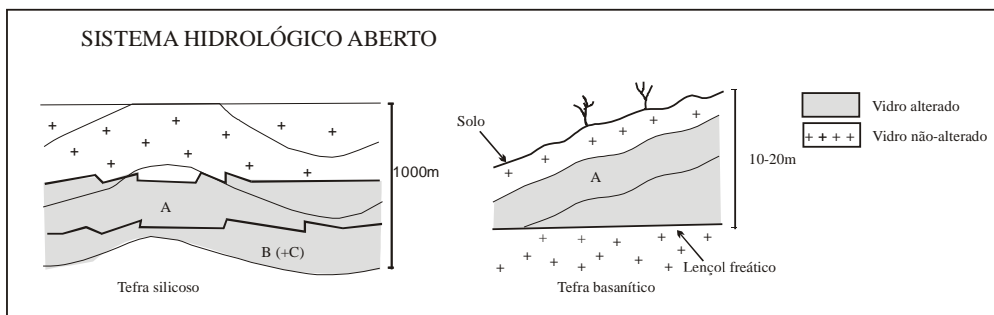


Figura 2: Diagramas com exemplos de padrões de distribuição de zeólita autigênicas e feldspato, em tufos de sistemas hidrológicos abertos. A zona A é caracterizada por zeólitas (não-analcímicas) ricas em álcali; a Zona B, por analcima ou heulandita; e a zona C por feldspato potássico. Observa-se o zoneamento vertical dos minerais autigênicos, como provável efeito da mudança progressiva da composição da água meteórica, devido à reação com o material percolado. Fonte: Hay, (1981).

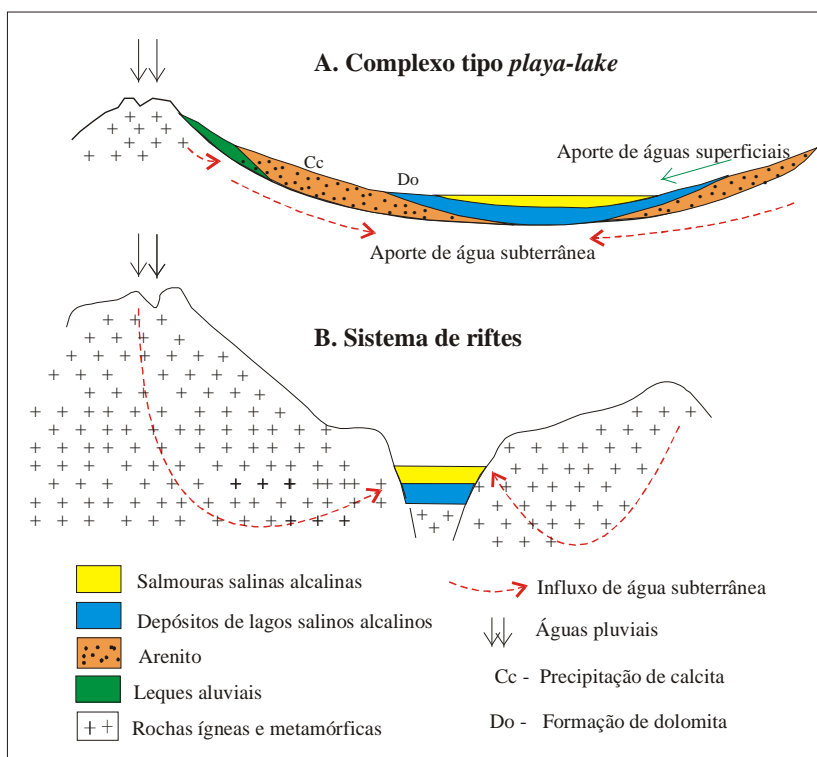


Figura 3: Representação esquemática de sistemas hidrológicos. Fonte: Surdam (1981).

A **gênese hidrotermal** envolve os seguintes modelos:

- *campos geotermiais*, tipificados pelos sedimentos zeolitizados do Yellowstone National Park;
- *depósitos de minérios hidrotermais*, como os depósitos de sulfetos em Andreasberg, Alemanha Ocidental, com cristais grandes e bem formados de harmotoma (phillipsita de bário) e estilbita;
- *formação hidrotermal tardia em pegmatitos*, bem caracterizada nos pegmatitos granodioríticos de Elba, que contêm as zeolitas mordenita, dachiardita, estilbita, epistilbita, heulandita e chabazita;
- *veios e geodos hidrotermais em rochas feldspáticas*, resultantes da reação da água com minerais de rochas como granitos, granodioritos, gnaisses, anfibolitos e rochas similares, não-vulcânicas, contendo feldspato granular. Um exemplo desse tipo de concentração é a ocorrência de chabazita e estilbita em veios do Granito Adamello (Itália).

Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos - analogamente às rochas não-vulcânicas, decorrem de um processo hidrotermal. Águas termais dissolvem componentes da massa vítrea, nas partes mais quentes do derrame basáltico, conduzindo à formação de zeolitas em zonas de menor temperatura. É importante destacar que a água pode ser considerada hidrotermal mesmo se $T < 100^{\circ}\text{C}$.

A **gênese magmática** é um caso mais raro, mas admite-se que analcima possa cristalizar-se a partir de uma fusão de silicatos, numa estreita faixa de temperatura e pressão, como no complexo vulcânico de Colima (México), onde essa origem foi confirmada por meio de estudos isotópicos de oxigênio.

Um grande avanço para o entendimento dos possíveis mecanismos genéticos dos jazimentos zeolíticos tem sido dado pelas pesquisas para produção de zeolitas sintéticas. Dentre as variáveis envolvidas nesses processos inclui-se: características físicas e químicas do material-fonte (*source material*), composição química, concentração e pH das soluções, gradiente químico, temperatura e gradiente geotérmico, pressão litostática e pressão dos fluidos, e a dinâmica hidrológica do ambiente de geração.

Indiscutivelmente, a multiplicidade de variáveis envolvidas na formação e/ou transformação de zeolitas no ambiente natural, e a diversidade de combinações de como essas variáveis interagem, compõem um grande leque de alternativas a serem analisadas na definição dos processos genéticos. Raramente, entretanto, as observações de campo proporcionam evidências suficientes sobre a

exata maneira de como essas variáveis controlam a formação de zeolitas ou sobre a extensão de seus efeitos.

Zeolitas em rochas sedimentares no Brasil

Rezende e Angélica (1997) desenvolveram essa temática, concentrando a abordagem em três ocorrências cujos condicionamentos geológicos poderiam servir como guias de prospecção regional:

- Zeolitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO);
- Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP);
- Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS).

Além dessas, menciona-se as ocorrências na Formação Uberaba, também na bacia do Paraná e as ocorrências na Formação Macau, Bacia Potiguar (ver Figura 4).

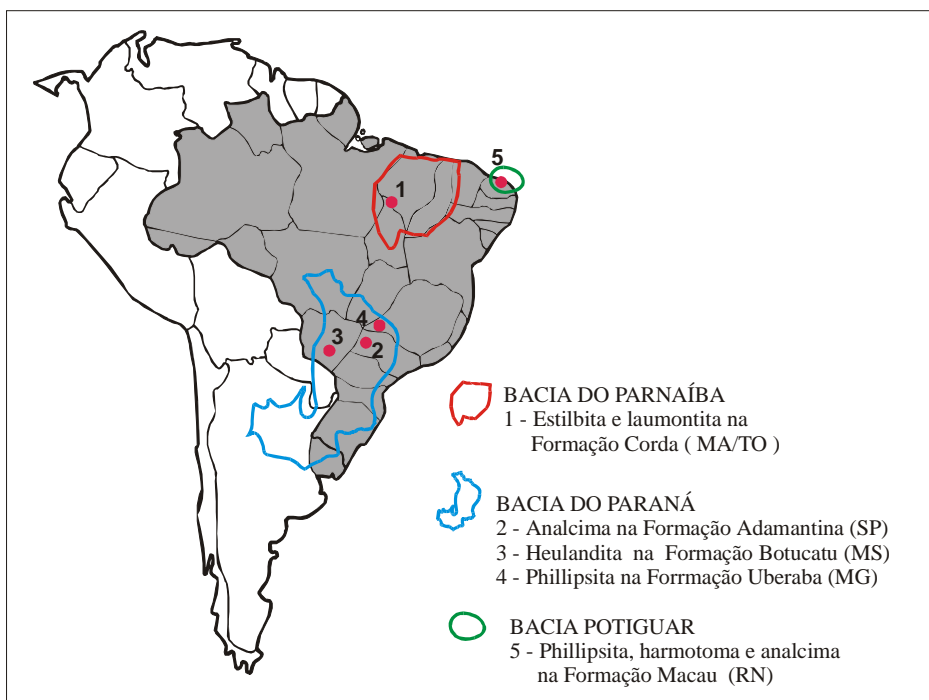


Figura 4: Principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil.

Zeolitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO)

Compreendem os mais importantes registros de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil. As zeolitas estilbita e laumontita ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais da Formação Corda, imediatamente recobrimdo basaltos da Formação Mosquito. A zona mineralizada distribui-se por uma área superior a 1.000 km², abrangendo parte dos estados do Maranhão e do Tocantins (Figura 5), com espessura que alcança mais de 30m. O conteúdo de zeolitas é variável, registrando-se teores da ordem de até 50%. Os primeiros ensaios de beneficiamento têm apontado para a possibilidade de enriquecimento por meio de processos meramente mecânicos. Os estudos preliminares de aplicação de concentrados zeolíticos provenientes desses jazimentos têm mostrado resultados altamente promissores quanto ao seu uso na agricultura e meio ambiente.

Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP)

Trata-se de uma ocorrência em subsuperfície, na cidade de Macedônia, região noroeste do Estado de São Paulo, conforme descrito por Brandt Neto *et al.*, (1987). A analcima ocorre como cimento de arenitos, associada a argilominerais esmectíticos, na porção basal da Formação Adamantina, imediatamente acima de basaltos da Formação Serra Geral. É importante destacar a similaridade desse condicionamento geológico com aquele das ocorrências da Formação Corda, na Bacia do Parnaíba.

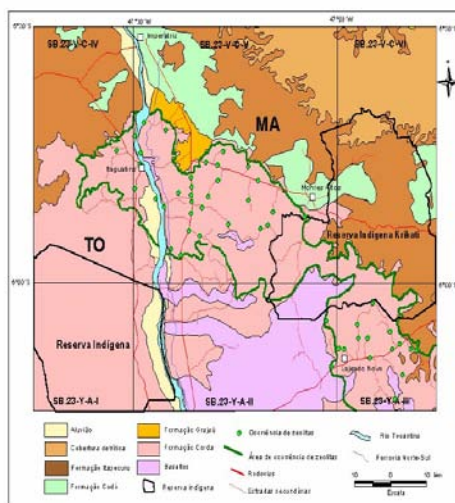


Figura 5: Síntese geológica da área de ocorrências de zeolitas na Bacia do Parnaíba.

Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS)

Farjallat e Suguio (1966) registram heulandita em lente de arenito intercalada a derrames de basalto da Formação Serra Geral. A heulandita ocorre como uma importante fase de cimentação. Os arenitos intratrapianos (ou intercalares) constituem, assim, alvos prospectivos merecedores de investigação nas bacias do Paraná e do Parnaíba.

Phillipsita na Formação Uberaba

Ferreira Júnior (1996) e Ferreira Júnior e Gomes (1999) registram a ocorrência de zeolitas na Formação Uberaba como produto de alteração de material vulcânico detrítico e na forma de cimento, preenchendo o espaço intergranular da rocha. As zeolitas seriam formadas nos primeiros estágios da eodiagenese, num processo favorecido pela instabilidade termodinâmica do material vulcânico.

Zeolitas na Formação Macau

Gomes e Fernandes (1995) descrevem phillipsita, harmotoma¹, wellsita e analcima, tanto preenchendo vesícula como ocupando espaços intersticiais nos hialoclastitos da Formação Macau, na Bacia Potiguar (RN), em subsuperfície. Esses hialoclastitos são rochas constituídas por fragmentos de olivina basaltos vítreos, formados a partir da interação entre lavas de composição básica e a água do mar.

Outras áreas potenciais no Brasil

Rezende e Angélica (1996) referem-se a diversos alvos potencialmente prospectáveis em termos de zeolitas, no Brasil (Tabela 2). Os citados autores ressaltam que:

- embora as zeolitas ocorram também em ambiências sedimentares sem qualquer vínculo com episódios vulcânicos/vulcanoclásticos, é nestes que despertam maior interesse;
- a relativa instabilidade das zeolitas, via de regra, não favorece a subsistência de mineralizações mais antigas que o Neopaleozóico (não se deve descartar, de todo, investigações em áreas um pouco mais antigas, como as bacias de Camaquã, Itajaí e Jaíbaras, dentre outras).

¹ Harmotoma forma uma série continua com phillipsita-Ca. Wellsita é um termo atualmente desconsiderado pela International Mineralogical Association. Era usado para designar variedades de zeolitas com teores de Ba entre os da phillipsita e os da harmotoma (Coombs et al., 1997).

Tabela 2: Áreas favoráveis a conter acumulações de zeolitas no Brasil.

Unidade	Idade	Localização	Litologias de interesse
Ilha de Trindade	Terciário/ Quaternário	Ilha Oceânica	Lavas e piroclásticas alcalinas
Ilha de Fernando de Noronha	Terciário	Ilha Oceânica	Lavas, tufos e piroclásticas alcalinas
Formação Boa Vista	Terciário	PB	Basaltos, cineritos e bentonitas
Bacia do Paraná: Fm. Bauru	Cretáceo	MG, PR	Arenitos, tufos, argilas (alteritos)
Fm. Serra Geral	Cretáceo	PR, MS, SP, SC, RS, GO, MG	Lavas vítreas; sedimentos intercalares
Fm. Caiuá	Cretáceo	PR, MS, SP	Arenitos róseos, arroxeados a vermelhos, origem eólica e fluvial
Fm. Uberaba	Cretáceo / Terciário	MG	Arenitos tufáceos
Bacia Sanfranciscana Fm. Mata da Corda	Cretáceo	MG	Vulcanitos, vulcanoclásticas e rochas sedimentares associadas
Bacia do Takutu	Jurássico / Cretáceo	RR	Vulcânicas e sedimentos sobrepostos
Grupo Pernambuco: Fm. Ipojuca	CRETÁCEO	PE	Vulcânicas e vulcanoclásticas
Fm. Cabo	Terciário	PE	Conglomerados com fragmentos de vulcânicas

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Os minérios zeolíticos são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração mecanizada e a lavra é realizada a céu aberto. Na mineração Saint Cloud, a produção de clinoptilota inicia-se com o desmonte, exploração, transporte do minério zeolítico até a usina de beneficiamento (Figura 6). A mina em operação possui reservas da ordem de 18,3 milhões de toneladas de clinoptilolita e a sua capacidade nominal é de 500 toneladas por dia. As operações incluem apenas britagem, classificação, secagem, embalagem e expedição. Durante o processo são obtidos produtos finais classificados de acordo com a granulometria, que varia entre 0,053 e 12 mm. A Figura 7 mostra uma visão parcial das instalações da usina Saint Cloud (www.stcloud.mining.com, 2004).



Figura 6: Mina a céu aberto do minério zeolítico da mineração Sant Cloud nos EUA.



Figura 7: Vista parcial das instalações da usina Sant Cloud nos EUA.

4. USOS E FUNÇÕES

O vasto campo de aplicação tecnológica das zeolitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais (Breck, 1974, 1983; Mumptom, 1981; Branco, 1984; Passaglia e Galli, 1991; Luz, 1994; Colella, 1996; Ciullo, 1996;). Sua importância econômica tem estimulado a sintetização de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório.

Dentre as características importantes das zeolitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras

moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos.

Outra propriedade intrínseca das zeolitas é a elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions. É normalmente expressa em miliequivalentes por 100 g de material.

A vantagem das zeolitas sintéticas é apresentarem uniformidade no tamanho e forma dos canais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, às zeolitas sintéticas são reservadas aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes e não serão abordadas neste capítulo.

As zeolitas naturais, por outro lado, são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura*, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. Jazimentos explotados comercialmente nos EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coréia, em geral, têm conteúdo zeolítico maior que 60%, podendo alcançar até 90% (Dyer, 1995). O maior consumo concentra-se na Ásia, onde a China tem se tornado o maior produtor e o maior consumidor.

Zeolitas na área ambiental - a elevada CTC e o alto poder de adsorção habilitam as zeolitas, dentre outros usos, para recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; águas contaminadas por metais pesados como mercúrio, níquel, zinco, cádmio, prata, cromo, chumbo, cobalto, molibdênio e urânio; tratamento de drenagens ácidas de minas e solidificação e estabilização de rejeitos venenosos, além de águas poluídas por material orgânico. Reduz também a lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo.

Condicionadores de solos – para isso contribuem a habilidade para retenção de água e a capacidade de armazenar nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente, além de facilitarem maior aeração do solo. Reduzem a perda por lixiviação de nutrientes, com significativa economia de fertilizantes, e conseqüente proteção ambiental.

Fertilizantes - podem ser usadas como cargas de nutrientes, além de algumas espécies conterem naturalmente significativas quantidades de potássio e baixa proporção de sódio.

Tratamento de águas poluídas – podem ser usadas como filtros para retirada de contaminantes sólidos, além da remoção de nitrogênio e metais pesados como ferro, arsênico, chumbo, etc.

Controle de odores – uma das principais causas de odores incômodos em ambientes de criação de animais (cama de aviário, p.ex.) é a geração de amônia, a partir da uréia e de esterco. As zeolitas podem capturar os compostos nitrogenados e prevenir a formação desses odores. Paralelamente, retêm umidade e evitam a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio. O produto resultante desse uso pode ser empregado como fertilizante. Como removedoras de odores, as zeolitas têm múltiplos usos, como em camas de animais domésticos (*pet litter*), em purificadores de ar, banheiros, geladeiras e clínicas veterinárias. Típicas aplicações incluem, por exemplo, aterros sanitários municipais.

Nutrição animal - a incorporação de zeolitas na alimentação animal tem proporcionado aumento nas taxas de crescimento e ganho de peso, melhorando a conversão alimentar e reduzindo problemas de doenças.

Filtragem de ar – zeolitas têm sido usadas para separação de gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico.

Aqüicultura – zeolitas são efetivas na remoção de amônia de aquários e tanques criatórios de peixes e camarões. A remoção do nitrogênio das águas inibe o crescimento de algas nos tanques.

Construção civil – como pozolanas, na indústria do cimento, e na produção de agregados leves.

A Tabela 3 mostra alguns exemplos de aplicação efetiva de zeolitas naturais em Cuba, um grande produtor mundial desse bem mineral, especialmente clinoptilolita e mordenita (Garcia, 1996).

Tabela 3: Algumas aplicações de zeolitas naturais (experiência cubana).

Purificação de águas residuais	Tratamento de enfermidades diarréicas
Filtros para piscinas e esgotos	Camas para animais domésticos
Refrigeração	Conservação de grãos e cereais
Agricultura e piscicultura	Aplicação de fungicidas e pesticidas
Produtos farmacêuticos e medicinais	Condicionamento de solos
Produção de álcool	Descompactação de solos
Substrato de campos esportivos	Em mistura com fertilizantes
Material de construção	Tratamento de solos salinos
Fabricação de cimentos especiais	Cultivos hidropônicos e em canteiros
Purificação de gás	Substrato para sementeiras
Tratamento de resíduos radioativos	Filtros para bebidas e licores
Suplemento dietético na alimentação animal	

A desidratação (ou ativação) das zeolitas é um fenômeno endotérmico, enquanto a reidratação é um fenômeno exotérmico. Essa propriedade permite que sejam aplicadas em processos de refrigeração. Tufos zeolíticos da região desértica de Mohave, no sul da Califórnia, por exemplo, são naturalmente bastante desidratados e, ao contato com a língua, causam uma leve sensação de aquecimento (Mumpton, 1981).

Enfim, as principais zeolitas naturais explotadas no mundo são clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita. Especialmente no campo da proteção ambiental, já existem diversas usinas de produção de zeolitas em escala industrial para remover amônia de águas poluídas por lixo urbano, ou cério/estrôncio radiativos de águas de usinas nucleares (Pansini, 1996). As zeolitas podem também ser uma ferramenta útil para remover mercúrio da água (Lazoff *et al.*, 1999). As zeolitas naturais são produzidas em nível mundial pelos EUA, Cuba, Chile, Japão, Hungria e China, sendo esta última a principal produtora. Quanto às zeolitas da bacia do Parnaíba, foram iniciados estudos no CETEM visando à aplicação na agricultura, no controle de poluição do meio ambiente e como matéria-prima para obtenção de zeolitas sintéticas, com resultados promissores até o momento.

5. ESPECIFICAÇÕES

Mundialmente, a especificação e comercialização da zeolita são baseadas na sua aplicação. Uma importante diferença entre as zeolitas sintética e natural, por exemplo, é que a natural pode conter impurezas e não apresentar cavidades uniformes, além da distribuição de tamanho de partículas ser heterogênea, enquanto que as zeolitas sintéticas apresentam alta pureza por conta do processo de síntese química. As naturais, conforme já mencionado, são demandadas pela suas propriedades adsorptivas e capacidade de troca catiônica (Harben, 1995). A capacidade de troca catiônica nas zeolitas naturais comercializadas variam muito. A zeolita natural pode ainda ser comercializada na forma *in natura* ou como um produto manufaturado, o que confere um aumento de suas propriedades e conseqüentemente do seu valor agregado.

A Tabelas 4, 5 e 6 apresentam a composições mineralógica e química médias de uma rocha rica em zeolitas bem como algumas de suas propriedades físicas, respectivamente (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2000). As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam alguns produtos à base de zeolita natural comercializados mundialmente e suas respectivas especificações.

Tabela 4: Composição mineralógica média de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Mineral	%	Mineral	%
Clinoptilolita	55-60	Mica	1
Quartzo	2-3	Outros minerais	2
Feldspato potássico	11-13	Vidro amorfo	15-18
Cristobalita	4-8	-	-

Tabela 5: Composição química média de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Elementos	%	Elementos	%	Elementos	ppm
SiO ₂	73,42	MgO	0,85	Sn	2
Al ₂ O ₃	12,43	CaO	2,94	Hg	< 0,01
TiO ₂	0,12	K ₂ O	2,5	Cu	10
Fe ₂ O ₃	1,05	Na ₂ O	0,24	Pb	32
FeO	0,31	P ₂ O ₅	0,04	As	< 2

Tabela 6: Algumas propriedades físicas de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Propriedades Físicas	
Porosidade	30-40%
Capacidade de absorção	15-20%
CTC	120 meq/100g
H ₂ O a 350°C	3%

Tabela 7: Activated Zeolite Prime A (Quantun Wide, 2004).

Composição	%	Composição	%	CTC _{total}	Granulometria
SiO ₂	72,58	MgO	0,96	171,74 meq/100g	< 0,104 mm
Al ₂ O ₃	12,49	K ₂ O	1,41		
Fe ₂ O ₃	1,54	Na ₂ O	1,31		
TiO ₂	0,3	MnO	0,03		
CaO	0,91	PF	8,47		

Produto Agrícola – biologicamente neutro, melhora a estrutura do solo e aumenta a retenção de água

Tabela 8: NUFERT® Premium Organic - Zeolita Natural de Nova Zelândia (New Zeland Natural Zeolite, 2004).

CTC (g/100g)					
Nitrogênio total	1,61-1,76	Fósforo	0,86-0,94	Potássio	0,868-0,95
Cálcio	3,2-3,6	Ferro	3,32-3,36	Boro	0,004
Magnésio	0,58-0,62	Manganês	0,211-0,231		
Sódio	0,35-0,38	Zinco	0,146		
Enxofre	0,267-0,29	Cobre	0,025		

Produto Agrícola –Fertilizante de liberação lenta de nutrientes, potássio e nitrogênio.

Tabela 9: ZELflocc® - Clinoptilolita da Austrália (Envirozel LTD, 2004).

Composição	%	Composição	%	Composição	%
SiO ₂	68,26	MgO	0,83	-	-
Al ₂ O ₃	12,99	K ₂ O	4,11	-	-
Fe ₂ O ₃	1,37	Na ₂ O	0,64	SO ₃	0,00
TiO ₂	0,23	MnO	0,06	PF	8,87
CaO	2,09	P ₂ O ₅	0,06	Total	99,51

Para tratamento de efluentes industriais; CTC = 120 meq/100g; Íon amônio 104.meq/100g.

CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

Apesar da reconhecida importância econômica das zeolitas naturais, apenas recentemente o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração. Além disso, o Brasil ainda não tem tradição na área de comercialização desses minerais de diversificada aplicação industrial. O mercado interno é abastecido, na sua totalidade, por produtos zeolíticos importados. Há, porém, algumas ocorrências que apontam para possibilidade de uma futura reversão desse quadro. Nesse contexto, destacam-se os jazimentos da Bacia do Parnaíba, cujos estudos de processamento e aplicação tem recomendado o prosseguimento das investigações, objetivando o seu possível aproveitamento econômico (Rezende, 2002). Ainda há muito o que se pesquisar sobre o potencial zeolítico no Brasil. Tanto sob o ponto de vista geológico como o de processamento e aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOLES, J.R. e COOMBS, D.S. (1977). Zeolite facies alteration of sandstones in Southland Syncline, New Zealand. *American Journal of Science*, 277:982-1012.
- BRANCO, P.M. (1984). Importância econômica das zeolitas sedimentares. *Mineração e Metalurgia*, 452, 28-34.
- BRANDT NETO, M.; BARELLI, N.; BARCHA, S.F. e COIMBRA, A.M. (1987). Ocorrência de analcima em sedimentos da Formação Adamantina em Macedônia (Estado de São Paulo), uma evidência de hidrotermalismo no Grupo Bauru. *In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA*, 6, Rio Claro. São Paulo, SBG, v.1. p.113-121.
- BRECK, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. New York, John Wiley and Sons, 771 pp.
- BRECK, D.W. (1983). Synthetic zeolites: properties and applications. *In: LEFOND, S.C. (ed.) Industrial Minerals and Rocks*. New York: SME. p.1399-1413.
- CIULLO, P.A. (1996). Zeolite. *In: Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary*. Noyes Publication. p.78-81.
- CLIFTON, R. A. (1987). Natural and synthetic zeolites. Washington: Bureau of Mines, 21p. (Information Circular; 9140)
- COLELLA, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral. Deposita*, 31:554-562.
- COOMBS, D.S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E. e VEZZALINI, G. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral.*, 35:1571-1606.

- DYER, A. (1995). Zeolite surface and reactivity. In: D.J.VANGHAN & R.A.D. PATTRICK (eds.) Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series, nº5. London, Chapman & Hall. p.333-354.
- Envirozel LTD (2004). Database of zeolite products <http://www.zeolite.com.au/products>
- FARJALLAT, J.E.S. e SUGUIO, K. (1966). Observações sobre zeolitização em basalto e arenito, Nioaque, Mato Grosso. Bol. Soc. Bras. Geol.15(3): 51-58.
- FERREIRA JR., P.D. (1996). Modelo deposicional e evolução diagenética da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná, na Região do Triângulo Mineiro. Ouro Preto. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. 176p. (Tese de Mestrado).
- FERREIRA JR., P.D. e GOMES, N.S. (1999). Petrografia e diagênese da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná no Triângulo Mineiro. Rev. Bras. Geociências, 29 (2): 163-172.
- GARCIA, O.P. (1997). Informo de amostra de zeolita. Primeira etapa de el estudio. CIMTEC. Habana/Cuba. (Relatório Inédito).
- GOMES, N. S. e FERNANDES, S.M. (1995). Contribuição à petrologia e diagênese dos hialoclastitos da Formação Macau, Bacia Potiguar, RN, Brasil. Boletim de Geociências da Petrobrás. 9 (2): 223-236.
- GOTTARDI, G. (1989). The genesis of zeolites. Eur. J. Minerl., 1: 479-487.
- HARBEN, P.W. (1995). Zeolites. In: Industrial Minerals HandyBook II: p. 200-202.
- HAY, R.L (1981). Geology of zeolites in sedimentary rocks. In: Mumpton, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América. Reviews in Mineralogy, 4. p.53-64.
- HAY, R.L. e SHEPPARD, R.A. (1981). Zeolites in open hydrologic systems. In: Mumpton, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.93-102).
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. (2000). Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org>. Acessado em 01.11.2004.

- LAZOFF, S.; LIANG, L. e WIRZ, J.P. (1999). Dissolved mercury removal by adsorption on zeolites. In: Mercury as a Global Pollutant – INTERNATIONAL CONFERENCE, 5. Rio de Janeiro. Anais, 23-29 Maio/1999. p 306.
- LUZ, A.B. (1994). Zeolitas: propriedades e usos industriais. Série: Tecnologia Mineral, Vol. 68, 37p., CETEM/MCT.
- MUMPTON, F.A. (1981). Natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América. Reviews in Mineralogy, 4. p.1-17.
- New Zeland Natural Zeolite (2004). Database of zeolite organic fertilizer. http://www.zeolite.com.nz/organic_fertilizer.html.
- PANSINI, M. (1996). Natural zeolites as cations exchangers for environmental protection. Mineral. Deposita, 31: 563-575.
- PASSAGLIA E. e GALLI, E. (1991). Natural zeolites: mineralogy and applications. Eur. J. Mineral., 3: 637-640.
- Quantum Wide (2004). Database of zeolite products. <http://www.quantumwide.com/zeolite.html>.
- REZENDE, N.G.A.M. e ANGÉLICA, R.S. (1997). Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C.E.S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v.4-B, p.193-212.
- Sant Cloud Mining (2004). <http://www.stcloudmining.com> Acessado em 12.11.2004.
- SHEPPARD, R.A. (1983). Zeolites in sedimentary rocks. In: LEFOND, S.L. (Ed.), Industrial Minerals and Rocks. Society of Mining Engineers, New York, 1413-1418. Reprinted from USGS Professional Paper 820, p.689-694.
- SURDAM, R.C. (1981). Zeolites in closed hydrologic systems. In: Mumpton, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América.

Glossário

Agentes silanos: silanos são moléculas bifuncionais com a fórmula geral $Y-Si(OR)_3$, que podem atuar como promotores de adesão ou como co-agentes de reticulação. A principal vantagem decorrente de sua utilização é a promoção da aderência entre materiais orgânicos e inorgânicos. Os silanos podem atuar como promotores de adesão em tintas, viabilizando a ligação entre polímeros, base de grande parte das tintas, e substratos inorgânicos. Assim, a incorporação de silanos como comonômeros durante a síntese de resinas, fortalece o processo de *crosslinking*, com reflexos nas propriedades do material polimérico, como o aumento da resistência à água, à abrasão, risco, e melhor adesão. Nos caulins tratados com agentes silanos, estes atuam como uma ponte entre o caulim e a matriz da resina, de forma a melhorar a resistência, durabilidade, resistência à água, propriedades térmicas e elétricas, processabilidade, entre outras.

Agricultura de Conservação: surgiu como alternativa à agricultura convencional em razão da perda de produtividade dos solos devida à degradação, pela erosão e pela compactação, por exemplo. Visa diminuir os fatores de degradação dos solos seguindo várias práticas que reduzem, ao mínimo, a alteração da composição e da estrutura do solo e os efeitos nefastos sobre a biodiversidade natural.

Álcali: substância com característica básica, podendo ser um hidróxido ou óxido dos metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, rubídio e céσιο) e, por extensão, óxidos, carbonatos e bicarbonatos destes metais.

Alto cálcio ou calcítico: constituído essencialmente de carbonato de cálcio, incluindo não mais que 5% de carbonato de magnésio, usualmente menos;

Alume: qualquer sulfato duplo de um metal trivalente (alumínio, cromo, ferro) e de um metal alcalino ou de amônio, alúmen. No caso alumínio e no processo Bayer $NH_4Al(SO_4)_2$.

Alumina marrom: é obtida com base em bauxitas de vários teores e teores de óxidos de ferro diferentes. A alumina de qualidade é obtida de outra bauxita com determinadas especificações. O critério aplicado na avaliação da bauxita para produzir alumina marrom baseia-se nas características químicas e físicas. As combinações importantes são: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , álcalis e água.

Alvura (*brightness*): fator de reflectância difusa da luz azul, de comprimento de onda de 457nm. Quanto maior for essa reflectância, maior será a alvura.

Argila: no sentido estrito, qualquer sedimento de granulometria inferior a 2 μm .

Argilominerais: designação atribuída aos silicatos de alumínio hidratados que constituem os minerais argilosos.

BPL (“Bone Phosphate Lime”) – Indicador da composição em P_2O_5 (pentóxido de difósforo) de materiais fosfáticos: $\text{BPL} (\%) = 2,1853 \times \text{P}_2\text{O}_5(\%)$ ou $5,0073 \times \text{P} (\%)$.

Brancura (*whiteness*): corresponde à reflexão da luz de todos os comprimentos de ondas visíveis ao olho nu (380 a 780 nm), representando a percepção visual de quanto branco é o caulim.

Calcário agrícola: consiste no calcário moído, ou pó calcário como é chamado, a uma determinada granulometria, ou seus produtos como: calcário calcinado, cal virgem e hidratada, escória, dentre outros. O produto é usado nos solos agrícolas para correção do pH.

Calcário dolomítico: o termo é mais usado para denotar a rocha carbonatada que contém mais que 20% de MgCO_3 . Todavia, o verdadeiro calcário dolomítico encerra uma razão de 40-44% de MgCO_3 , para 54-58% de CaCO_3 . A rocha varia em cor, dureza e pureza. Similarmente, a cal proveniente desses tipos de calcário é identificada como alto cálcio ou calcítica, magnésiana e dolomítica.

Carbonatito: rocha de origem magmática com mais de 50% de minerais carbonáticos, principalmente calcita [$\text{Ca} (\text{CO}_3)$], dolomita [$\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)$], mas também ankerita [$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$], siderita [$\text{Fe} \text{CO}_3$] e magnesita [$\text{Mg} \text{CO}_3$]. É o principal ambiente geológico dos minérios apatíticos no Brasil.

Carga (*filler*): produto mineral ou sintético que tem a função de um incipiente para dar volume ou para fazer um enchimento, podendo também ser responsável por conferir propriedades específicas ao produto final.

Cerâmica de revestimento: compreende os produtos utilizados em revestimentos de pisos (ladrilho, lajota) e de paredes (azulejo e pastilhas). Podem ser produtos de cerâmica vermelha ou branca.

Cerâmica fina: compreende os produtos com elevado valor agregado. Há quem afirme que o termo cerâmica fina está reservado aos produtos cerâmicos que foram fabricados por processos mecanizados e avançados. Neste contexto, incluem-se os termos: nova cerâmica, cerâmica especial, cerâmica moderna, eletrocerâmica, dentre outros.

Cerâmica vermelha ou estrutural: compreende os produtos fabricados com base em argilas que, após o tratamento térmico, resulta a coloração avermelhada, como: tijolos, telhas, manilhas, lajotas, lajes para fornos, utensílios domésticos e peças decorativas.

Colorífico: produto usado na indústria cerâmica em bases serigráficas, engobes e esmaltes cerâmicos.

Concentrado Fosfático ou Concentrado Apatítico: produto obtido por beneficiamento de rochas fosfáticas. Apresenta valores oscilando entre 33% e 39% de P_2O_5 .

Coprólito: nódulo fosfático, remanescentes fósseis de peixes.

Cordierita: silicato natural de alumínio, magnésio e ferro. Aluminossilicato de magnésio fabricado com argila, talco e alumina, cuja característica principal é a baixa dilatação térmica. Na sua composição, esse produto cerâmico contém cerca de 70% de talco e 30% de argila.

CT (Carat): quilate, corresponde a 0,200 g ou 200 mg.

DAPR: de *Direct Application Phosphate Rock*

Desareado: caulim no qual houve remoção do material estéril, de granulometria superior a 0,25 mm. Normalmente nessa operação são removidos quartzo, feldspato, mica e algumas das matérias orgânicas (folhas, pedaços de raiz, gravetos) existentes no minério.

Dolomítico: contém mais que 20% de $MgCO_3$ e não mais que 45,6% de $CaCO_3$, a quantidade eqüimolar da dolomita pura.

Dolomito: rocha sedimentar carbonatada constituída, essencialmente, de um carbonato duplo de cálcio e magnésio ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

Engobe: composição mais ou menos vítrea que normalmente é aplicada sobre um suporte cerâmico, antes da esmaltação. É constituído, em geral, por fritas, argilas tipo *ball clay*, silicato de zircônia e, eventualmente, feldspato e quartzo. Utilizado em peças cruas (ponto de couro), mas pode também, de acordo com alguns ceramistas, ser aplicado em peças biscoitadas.

Euhedrais: cristais que exibem forma cristalina original (própria).

Escudo: zona continental consolidada, atualmente não mais sujeita a processos orogenéticos, ou sejam, cratons cujas rochas são em geral pré-cambrianas com formas de relevos desgastadas e, por vezes, recobertas por séries sedimentares.

Estabilizador: óxido que confere ao produto final determinadas propriedades químicas.

Extensores: produtos usados em substituição parcial a outros, para reduzir custos de fabricação, além de conferir propriedades específicas ao produto final. Por exemplo, na indústria de tinta e cobertura, pigmentos extensores de caulim são usados para reduzir os custos de formulação de tintas e coberturas, onde o dióxido de titânio entra na formulação.

FAO – *Food and Agriculture Organization*. Organismo das Nações Unidas

Fator forma (*aspect ratio*): relação entre o maior e o menor comprimento da superfície de uma partícula

FCC (*Fluid Catalytic Cracking*): catalisadores comerciais de craqueamento catalítico fluído. Visam aumentar a produção de gasolina e GLP em uma refinaria, através da conversão de frações pesadas provenientes da destilação do petróleo (gasóleos e resíduos), em frações mais leves, principalmente na faixa da gasolina e do GLP. Os FCC são constituídos de zeólita (10-50%) dispersa em uma matriz (50-90%). A zeólita é a principal responsável pela atividade e seletividade do catalisador. Usualmente, emprega-se uma faujasita sintética do tipo Y, submetida a trocas iônicas com amônia ou terras-raras e ultra-estabilização com vapor. A matriz é constituída por óxidos inorgânicos sintéticos (sílica e alumina) e por um componente natural, normalmente caulim. A matriz pode ser de três tipos: matriz ativa (por exemplo, a alumina), matriz inerte (caulim) e matriz sintética, que é normalmente uma sílica sol, de alumínio, ou ainda suas misturas.

Fenocristais: cristais de tamanhos maiores, que aparecem nas rochas eruptivas ou metamórficas, destacando-se da massa de cristais menores.

Fertilizantes Minerais: são materiais naturais ou manufaturados que contêm nutrientes essenciais para o crescimento normal e o desenvolvimento das plantas. Nutrientes de plantas são alimentos para as espécies vegetais.

Flint clays: argilas de origem sedimentar, compactas densas, não plásticas de aspecto maciço. São compostas majoritariamente de caulinita (por isso chamada de “caulim vítreo”) bem ordenada, com elevado índice de cristalinidade. Como minerais acessórios aparecem diásporo e bohemita.

Fluxante: substância que promove a formação de escória para remoção de impurezas e a diminuição da viscosidade nos processos pirometalúrgicos.

Frita: vidro que foi fundido, resfriado e moído. É usado na composição de vidrados. Diminui a toxicidade de elementos como o chumbo, por exemplo.

Fundente: substância que auxilia o processo de fusão; que promove a diminuição da temperatura e formação de uma fase líquida nas etapas de vitrificação, de fusão e da reação da mistura, que podem ocorrer nos processos pirometalúrgicos, de sinterização, cerâmicos, de fabricação de vidro, entre outros. No caso dos processos cerâmicos, o líquido formado tende a preencher as cavidades dos corpos cerâmicos, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade do produto final. Nessa categoria estão incluídos, dentre outros, calcário, nefelina sienita, minerais de lítio: espodumênio; lepidolita; amblygonita; petalita. Usualmente extrai-se um sal de lítio que, quando purificado, é usado em vidros, esmaltes etc.

GCC (*Ground Calcium Carbonate*): carbonato de cálcio natural moído, formado essencialmente por calcita (CaCO_3) e/ou aragonita .

Grafitização: em geral é a transformação do carbono em grafita.

Greda ou Giz: calcário friável de granulometria muito fina, contendo carbonato de cálcio na forma fossilizada, como também sílica e argila. Varia muito em cor, dureza e pureza. Seus grãos são diminutos e a rocha aparenta o aspecto amorfo, o que na realidade trata-se de uma estrutura criptocristalina, com elevada área de superfície.

Grés: o grés surgiu na China por volta do século III A.C. O grés natural é composto de argilas vitrificáveis no cozimento, sem adição de fundentes. Há dois tipos de grés artificiais, o grés convencional e porcelanato ou porcelânico. O convencional compõe-se de elevadas quantidades de argilas (normalmente misturas de argilas fundentes e refratárias), quartzo e pequena quantidade de feldspato. O grés porcelanato ou porcelânico é obtido com base em misturas cerâmicas compostas de material argiloso em pequenas proporções, frequentemente incorporam-se o caulim e elevadas proporções de feldspato, o qual chega-se até 60% em peso da massa cerâmica. Os grés podem ser recobertos com um verniz (verniz de sal) ou com esmalte, para acentuar sua permeabilidade.

Guano : do quíchua, *wánu*, ‘esterco’. Acumulação de fosfato de cálcio resultante de excrementos de aves marinhas.

IFA: *International Fertilizer Industry Association*.

Índice de Plasticidade: este parâmetro é definido em termo de dois limites, quais sejam, o limite de plasticidade, a percentagem mínima de umidade que permite a argila ser moldada com os dedos em filetes de 3 mm de espessura, sem desagregar e o limite de liquidez, que é a percentagem de umidade com a qual a argila começa a fluir entre os dedos. Ambos os limites são expressos como percentagem em peso da argila seca a 110°C. A diferença aritmética entre o limite de liquidez e o de plasticidade é conhecida como índice de plasticidade.

ISO: *International Standard Organization*

Jazida: reserva mineral, com valor econômico, que não se encontra (ainda) em exploração ou em atividade de mineração.

Lamproítos: rochas máficas ultra-potássicas, caracterizadas pela presença de olivina, leucita, richterita, diopsídio ou sanidina. Eventualmente, são diamantíferos, por exemplo, Mina Argyle, na Austrália.

Laterização: processo de intemperismo próprio de climas quentes e úmidos que culmina na formação de laterito. Na *laterização*, a sílica e os cátions são lixiviados com conseqüente concentração de sesquióxidos de Fe e Al. Os solos originados por este processo são chamados lateríticos. Quando a laterização é incompleta, o solo é dito *laterito*, após desidratação originam-se crostas, cangas e concreções limoníticas (ricas em Fe₂O₃) e bauxitos (ricos em Al₂O₃).

LWC (*Lightweight coated paper*): papel couché, revestido, de baixa gramatura (50 a 75 g/m²), próprio para impressão de materiais de alta tiragem, com alto brilho e máxima definição de imagens, como revistas, folhetos, catálogos, papéis de presente, entre outros.

Marga: calcário impuro, friável, terroso, de origem marinha, contendo variadas quantidades de argila e areia, na forma de mistura.

Mina: jazida em lavra, de recursos minerais ou fósseis, formada por meio de processos geológicos.

Mineral: entende-se como mineral o elemento ou composto químico resultante, comumente, de processos inorgânicos e tendo composição química e propriedades físicas definidas.

Minério: associação de minerais (às vezes de apenas um tipo de mineral) da qual se pode extrair, economicamente, metais ou substâncias não metálicas, por processos físicos, químicos ou térmicos.

Minério bruto (*ROM - run of mine*): minério extraído da mina que alimenta a usina de beneficiamento ou tratamento de minérios

Minério granulado (*lump*): na área de processamento é o minério compacto com granulometria que varia de acordo com o tipo de minério em questão. Assim, para o caso da fluorita, consiste na qualificação do minério compacto com granulometria entre 38 e 20 mm. Para minério de manganês considera-se a faixa granulométrica, entre 18 e 6 mm.

Ocorrência - Modo como afloram as rochas. Pequena quantidade

P₂O₅ – Pentóxido de difósforo – unidade utilizada universalmente para exprimir o teor de fósforo nos materiais fosfáticos: $P_2O_5 (\%) = P (\%) \times 2,2915$ ou $H_3PO_4 (\%) \times 0,4576$.

PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*): carbonato de cálcio precipitado, obtido através da hidratação da cal (CaO), gerando o leite de cal (Ca(OH)₂). O leite de cal é, então, carbonatado (CO₂), gerando um produto que pode ser aragonita (CaCO₃, com estrutura ortorrômbica) ou calcita (CaCO₃, com estrutura hexagonal).

PF: perda ao fogo. Em alguns casos é expressa por LOI, iniciais da expressão em inglês *Loss On Ignition*(ou PCC, perda por combustão).

Podiforme: do inglês *podiform*, designa o corpo de minério em forma de lente alongada ou de barra.

Porcelana: é uma cerâmica vitrificada translúcida, com um vidro duro e resistente à abrasão. Inclui a porcelana química, a isolante e a odontológica, entre outras.

POTAFOS: *Potash & Phosphate Institute (PPI)/ Potash & Phosphate Institute of Canada (PPIC) / Brasil (POTAFOS)*

PRNT: termo usado para o calcário agrícola e que significa: poder relativo de neutralização total.

Propante: nome dado à função da areia utilizada no fraturamento hidráulico, para manter os poros da rocha abertos à migração do petróleo da formação reservatório para o poço produtor.

PVC (*pigment volume concentration*): 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.

PVC: polímero termoplástico, ou seja, um polímero que pode ser moldado de forma reversível. É composto de duas matérias-primas básicas: etileno e cloro. O cloro é derivado do sal comum e o etileno provém do craqueamento do petróleo.

Revestimento: (de papel) usado para tornar a superfície do papel mais lisa e uniforme, aumentando a opacidade, o brilho e a alvura e, finalmente, melhorando a qualidade de impressão. O papel bem calandrado (bem liso) tende a tornar as cores mais vivas e brilhantes, em compensação, exige que a secagem do impresso seja mais cuidadosa e demande mais tempo, como o papel couché e o papel acetinado.

Sedigraph: equipamento que mede o tamanho da partícula utilizando técnica de sedimentação, medindo as velocidades de sedimentação, por meio de um feixe de raios-X, em um meio líquido de propriedades conhecidas.

Sílex: rocha dura, de grão muito fino e cor variável, freqüentemente, amarelo-clara, pardacenta ou negra, composta de sílica mais ou menos cristalizada sob a forma de calcedônia ou de quartzo, com variado índice de hidratação, encontrada sob a forma de concreções em outras rochas, geralmente, calcárias.

Slates: trata-se de uma rocha cinza escura que se parte facilmente em finas camadas planas e que podem ser usadas para vários fins como, cobertura de tetos, formulação de massas cerâmicas etc.

Susceptibilidade magnética: quociente entre o módulo da magnetização de um material sujeito a um campo elétrico e o módulo da indução magnética provocada pelo mesmo campo no vácuo.

TAPPI: *Technical Association for the Worldwide Pulp, Paper, and Converting Industry.*

Travertino: [it. travertino.] calcário de água doce, mole, cavernoso, de cores claras, não raro com vestígios de plantas que o formaram. É uma rocha muito parecida com o mármore. Em grutas, formam-se as estalactites e estalagmites, as quais têm uma estrutura geralmente compacta ou cristalina, porque a deposição é lenta. Quando a perda do ácido carbônico é rápida, como acontece, por exemplo, onde a água lançada por uma cascata forma espuma, o depósito de carbonato, que se forma, é poroso e mole, tem-se então, o travertino.

Trípoli: rocha sedimentar com elevada quantidade de sílica, constituída por carepaças de diatomáceas finamente desintegradas.

Vidrado: é um revestimento fino de vidro sobre a superfície da cerâmica. Consiste de uma mistura de componentes diversos como: materiais refratários – feldspatos, sílica e argila de porcelana, fundentes – soda, potássio, fluorita e bórax. As combinações diferentes destes materiais e suas temperaturas de queima resultam numa ampla faixa de textura para o produto final.

Xenocristais: cristais estranhos à composição da rocha hospedeira, formados em ambiente diferente da mesma.. O diamnte é um xenocristal no kimberlito

Xenólito: fragmentos de rochas estranhos à composição da rocha hospedeira ou formados sob condições diferentes da mesma.

YARA: Yara Internacional ASA foi criada a partir da Norsk Hydro ASA e existe como companhia de comércio independente, a partir de 25/03/2004