

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

# ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

## usos e especificações



**República Federativa do Brasil**

**Presidente da República**

Luiz Inácio Lula da Silva

**Vice-Presidente**

José Alencar Gomes da Silva

**Ministro de Estado da Ciência e Tecnologia**

Sérgio Machado Rezende

**Secretário Executivo**

Luiz Antonio Rodrigues Elias

**Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa**

Luiz Fernando Schettino

**CETEM – Centro de Tecnologia Mineral**

**Diretor**

Adão Benvindo da Luz

**Coordenador de Processos Minerais**

João Alves Sampaio

**Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais**

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

**Coordenador de Apoio Técnico às Micro e Pequenas Empresas**

Antonio Rodrigues de Campos

**Coordenador de Análises Minerais**

Arnaldo Alcover Neto

**Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação**

Zuleica Carmem Castilhos

**Coordenador de Administração**

José da Silva Pessanha

# **ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS**

## **USOS E ESPECIFICAÇÕES**

2ª Edição

**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  
2008

Copyright Ó 2008 CETEM/MCT

Todos os direitos reservados.

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

Valéria Cristina de Souza  
Diagramação e Editoração Eletrônica

Vera Lúcia do Espírito Santo Souza  
Projeto Gráfico

Informações:

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Homepage: [www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br)

Rochas & Minerais Industriais/Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando  
Antonio Freitas Lins. 2-Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

990 p.: il.

1. Minerais industriais 2. Rochas 3. Geologia econômica. I. Centro de  
Tecnologia Mineral. II. Luz, Adão B. (Ed.). III. Lins, Fernando A.F. (Ed.).

ISBN 978-85-61121-37-2

CDD 553-40972

## APRESENTAÇÃO

Esta segunda edição do livro sobre Rochas e Minerais Industriais, editado por Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins e escrito por pesquisadores do CETEM, professores de universidades e consultores de empresas, mostra a capacitação técnica e o esforço continuado desses profissionais e constitui-se, sem dúvida, em uma excelente contribuição técnica para o segmento dos minerais industriais.

A primeira edição deste livro, esgotada em pouco tempo, teve uma grande aceitação entre os estudantes de graduação e pós-graduação dos cursos de engenharia de minas, engenharia metalúrgica, geologia e química, bem como pelos profissionais e consultores do setor mineral.

As rochas e minerais industriais são imprescindíveis para o conforto material de nossa sociedade, sua infra-estrutura, habitação etc. Esta nova edição, atualizada e expandida com novos capítulos, vem em um momento especial, em que a mineração brasileira se afirma como um destaque neste período de crescimento da economia nacional, com aumento expressivo da demanda por essas substâncias minerais .

Parabenizamos mais uma vez o CETEM/MCT e os autores, pesquisadores e engenheiros, que contribuíram para elaborar essa obra didática e de elevado conteúdo técnico, contribuindo para a difusão e consolidação do Sistema Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação.

Brasília, dezembro de 2008

Luiz Fernando Schettino  
Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa do MCT

## PREFÁCIO

As razões que levaram à elaboração da 1ª Edição do livro, em 2005, permanecem atuais, e podem ser relidas na seqüência, no prefácio daquela edição.

Esta 2ª edição decorreu de várias motivações. A primeira, óbvia, o esgotamento da 1ª. A segunda, a demanda induzida que a primeira edição catalisou, com vários interessados pelo setor mineral procurando por seus exemplares, indicativo da boa aceitação do livro. A seguir, e fundamental, a disposição de colaborar dos autores da 1ª edição, na revisão e atualização, e dos autores dos novos capítulos. E o ressurgimento da importância econômica da atividade mineral, no Brasil e no mundo. Em 2005, já havia sinais claros de revitalização do setor mineral, mas com uma certa desconfiança de ser apenas um curto ciclo; hoje predomina a visão de se tratar de um ciclo mais longo, com a valorização dos bens minerais em face da grande demanda. Neste contexto, a nova edição, acreditamos, vai ao encontro de antigos e novos leitores interessados nos tópicos do livro.

Nesta edição, o livro foi ampliado de 33 para 42 capítulos e está organizado em três Partes. Na *Parte I* em dois capítulos, é apresentado um panorama da produção e consumo de rochas e minerais industriais no Brasil e sua importância econômica, e o desempenho funcional dos minerais industriais. Na *Parte II* são apresentados 38 capítulos abordando 42 substâncias minerais, desde a sua importância econômica, mineralogia e geologia, lavra e processamento, usos e especificações, incluindo os minerais e materiais alternativos. Ao final, na *Parte III*, são abordados dois temas, focando os minerais *verdes* (de uso ambiental) e a questão da saúde ocupacional e ambiental.

Esta edição teve o apoio da SCUP/MCT para sua impressão, pelo que registramos nossos agradecimentos ao Dr. Luiz Fernando Schettino. Aos autores dos capítulos, expressamos nosso reconhecimento pela contribuição que dão ao país.

Os Editores

## SUMÁRIO

## PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

<b>01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL</b> <i>Fernando A. Freitas Lins</i>	3
--	---

<b>02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO</b> <i>Renato R. Ciminelli</i>	25
--	----

## PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

<b>03. AGALMATOLITO</b> <i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	69
--	----

<b>04. AMIANTO</b> <i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz</i>	79
--	----

<b>05. AREIA INDUSTRIAL</b> <i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	103
---	-----

<b>06. AGROMINERAIS - ENXOFRE</b> <i>Gildo de Araujo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins</i>	125
---	-----

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

<b>08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO</b> <i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lapido Loureiro</i>	175
--	-----

<b>09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA</b> <i>Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvano Ferreira de Matos</i>	205
---	-----

<b>10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA</b> <i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	223
---	-----

<b>11. ARGILA - BENTONITA</b> <i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	239
--	-----

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luís Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRACTÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	



26. LÍTIO	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	

## PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE

**41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES** 933  
*Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva*

**42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS** 961  
*Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra*

GLOSSÁRIO



PARTE I

**Introdução geral**



# CAPÍTULO 1

## Panorama das Rochas e Minerais Industriais no Brasil

Fernando A. Freitas Lins<sup>1</sup>

### 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. Como se mostrará mais adiante, há uma estreita relação entre o padrão de vida de um país e seu consumo *per capita* de minerais.

Em nível mundial, a produção de matérias-primas minerais foi extraordinária nas últimas décadas. Nos últimos 25 anos, o crescimento econômico da China (8-10% ao ano), acelerou sua demanda por minerais, supridos a partir de 2001, em frações significativas, por importações crescentes (principalmente os metálicos). O “efeito China” na evolução da cotação internacional das commodities é noticiado freqüentemente. A Índia também segue um percurso de alto crescimento. Juntos, os dois países, com respectivamente 1,3 e 1,1 bilhão de habitantes, representam cerca de 40% da população mundial. A grande população desses países, um longo período de alto crescimento econômico e um intenso processo em curso de urbanização (planejada) constitui a principal causa desse novo boom mineral verificado nos últimos anos.

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

---

<sup>1</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio; D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ; Pesquisador Titular do CETEM/MCT; atualmente, Diretor de Transformação e Tecnologia Mineral da SGM/MME.

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 físico 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 m<sup>3</sup>/ano, segundo discriminado a seguir:

- (i) Geogênico (37 bilhões de m<sup>3</sup>/ano): (a) erosão do solo pela água ~ 20; (b) geração de crosta oceânica ~10 e (c) formação de montanhas ~ 7.
- (ii) Antropogênico (35 bilhões de m<sup>3</sup>/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. Importa destacar que, desta parcela, a mineração e a construção civil compartilham, quase igualmente, a responsabilidade pelo impacto na Terra

O impacto ambiental da extração 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 freqüência). 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, em função do custo de oportunidade de utilização das áreas.

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% foram de minerais (dos quais 2/3 de agregados para a construção civil) e 40% de energéticos.

No Brasil nosso levantamento para a produção em 2006 resultou em 1,05 bilhão de toneladas, das quais 9% de energéticos (91 Mt de petróleo e 6 Mt de carvão) e 91% de minerais. Destas, os destaques foram os agregados (areia e brita) para construção civil (358 Mt), minério de ferro (318 Mt), argilas para cerâmica vermelha (158 Mt), calcário (88 Mt) e bauxita (22 Mt). Segue um grupo entre 10 e 2 Mt (rochas ornamentais, sal, fosfato, manganês, caulim e gipsita). Os demais bens minerais produzidos situam-se abaixo de 500 kt.

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.).

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.

As RMIs, com reservas abundantes e/ou produção em diversos países, em geral não passam por grandes oscilações de preços, em comparação com os metálicos e energéticos. (Há períodos especiais, no entanto, como o aumento dos preços, a partir de 2007, dos agrominerais, insumos para a fabricação de fertilizantes.) Como os preços mais estáveis constituem um fator importante para a redução de risco de um projeto, os riscos associados a um investimento em mineração de RMIs tendem a ser menores que os de metálicos.

Os fatores que mais influenciam na variação dos preços das RMIs são (Calvo, 2001): (i) aumento do PIB do país produtor<sup>\*</sup>; (ii) as políticas governamentais de construção e obras públicas<sup>\*\*</sup>; (iii) o descobrimento de novas aplicações; (iv) o aparecimento no mercado de substitutos ou similares; e (v) o desenvolvimento de novas tecnologias e as variações do preço de energia.

Neste capítulo serão apresentados, na seqüência, a classificação dos minerais, com ênfase nas rochas e minerais industriais; um panorama de longo período (1975-2006) da produção e consumo de algumas RMIs em nosso país; a evolução do consumo *per capita* de alguns materiais no período 1970-2007; e a relevância econômica para o Brasil da mineração, e das RMIs, e da transformação mineral (metálicos e não-metálicos) a que são submetidos os bens minerais, com suas contribuições ao PIB nacional de 1970 a 2007, finalizando com uma estimativa do *mineral business* brasileiro.

## 2. CLASSIFICAÇÃO DOS MINERAIS

A questão de classificação dos minerais é algo 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, 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).

---

<sup>\*</sup>Ou seja, a maior renda *per capita* impulsiona a demanda interna. Havendo concomitantemente um processo de distribuição de renda, a demanda é ainda mais alargada na base da pirâmide social, com tendência de elevação dos preços.

<sup>\*\*</sup>Cabe lembrar que está em curso no país o PAC-Plano de Aceleração do Crescimento, para o período 2007-2010, focado em infra-estrutura e habitação.

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. Para as RMIs, a classificação se relaciona com o uso final. 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

- (i) 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;
- (ii) Não-ferrosos: básicos (cobre, zinco, chumbo e estanho) e leves (alumínio, magnésio, titânio e berílio);
- (iii) Preciosos: ouro, prata, platina, ósmio, irídio, paládio, rutênio e ródio;
- (iv) Raros: escândio, índio, germânio, gálio etc.

#### Rochas e Minerais Industriais (RMIs)

- (i) 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.);
- (ii) Indústria química: enxofre, barita, bauxita, fluorita, cromita, pirita etc.;
- (iii) Cerâmicos: argilas, caulins, feldspatos, sílica, talco, zirconita etc.;
- (iv) Refratários: magnesita, bauxita, cromita, grafita, cianita etc.;
- (v) Isolantes: amianto, vermiculita, mica etc.;
- (vi) Fundentes: fluorita, calcário, criolita etc.;
- (vii) Abrasivos: diamante, granada, quartzito, coríndon etc.;
- (viii) Minerais de carga: talco, gipsita, barita, caulim, calcita etc.;



- (ix) Pigmentos: barita, ocre, minerais de titânio;
- (x) Agrominerais (minerais e rochas para a agricultura): fosfato, calcário, sais de potássio, enxofre, feldspato, flogopita, gipsita, zeólita etc.;
- (xi) Minerais “ambientais” (ou 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

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

#### Águas

- (i) Minerais e Subterrâneas.

#### Minerais Energéticos

- (i) Radioativos: urânio e tório;
- (ii) 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 RMI's 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.)

Para o propósito de investigações geocientíficas, usa-se uma classificação com base na gênese para o agrupamento das RMI's (Noetstaller, 1988): ígneas, sedimentares, de alteração superficial, e as metamórficas.

Uma outra classificação divide os minerais industriais segundo a função que apresentam em suas aplicações. O tema será tratado em profundidade no próximo capítulo, apresentando-se a seguir apenas a síntese da classificação:

- (i) minerais físicos (mantêm a identidade física original): estruturais, cargas e extensores, auxiliares de processos, fundição etc.
- (ii) minerais químicos (perdem a identidade original): insumos para a indústria química, para fertilizantes, 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 e de refratários; 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 1975-2006. O objetivo foi oferecer ao leitor um panorama da evolução, sem analisar as razões que determinaram os níveis de produção ou de consumo. Os capítulos deste livro analisam 42 substâncias minerais.

Houve alguma dificuldade para obter informações sobre determinadas RMIs. Por exemplo, a produção de argilas comuns para a produção de cerâmica vermelha não é totalmente capturada pelo Anuário Mineral Brasileiro (DNPM), em face da ainda grande informalidade. Estima-se que a produção tenha alcançado 158 Mt em 2006, com base na produção de telhas e tijolos (MME, 2008a; MME 2008b), perdendo apenas, em quantidade, para os agregados de uso na construção civil (areia e brita) e minério de ferro.

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 indústria de construção civil constituem o grupo mineral que mais é extraído em volume. É de longe o setor industrial que mais consome RMIs em quantidade, principalmente pelos agregados

(areia e brita) que apresentam os mesmos valores de produção e consumo, e não foram repetidos na Tabela 2. E também em variedade, quando se considera o artefato 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 e o potássio, matérias-primas para fertilizantes, estão associados à 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, diversas RMIs são consumidas em tantas aplicações que nenhuma delas pode ser considerada "representativa" de sua utilização.

Na Tabela 1 apresenta-se ainda, para o ano de 2006, a relação produção/consumo aparente (P/C), que dá uma idéia do grau de suficiência de cada substância mineral. Verifica-se a produção insuficiente no País (além dos agrominerais) de diatomita, fluorita e zirconita. Os agrominerais destacam-se pela alta dependência externa, o que, do ponto de vista estratégico, configura-se como uma vulnerabilidade aos planos do país de se consolidar como uma potência agrícola e como um grande produtor e exportador de biocombustíveis.

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

Uso Construção Civil	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	P/C *
Agregados – Areia	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	14,9	87,0	226	196	212	1,00
Agregados – Brita	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	85,6	105	156	135	146	1,00
Cimento	Mt	9,4	22,1	20,6	25,8	28,3	39,2	38,7	41,9	1,03
Crisotila [beneficiada]	kt	73,9	170	165	205	210	209	236	227	1,69
Gipsita [bruta]	Mt	0,40	0,57	0,18	0,82	0,95	1,50	1,58	1,74	1,02
Rochas Ornamentais	Mt	n.d.	n.d.	n.d.	1,67	1,89	2,84	6,89	7,52	1,52
Vermiculita [benef.]	kt	0,80	10,0	9,00	5,71	3,39	24,1	24,2	19,3	1,08
Agrominerais	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	P/C*
Enxofre [S contido]	kt	25,0	131	229	276	265	323	399	436	<u>0,12</u>
Fosfato [concentrado]	Mt	0,41	2,79	4,21	3,12	3,89	4,73	563	5,80	<u>0,80</u>
Potássio [K <sub>2</sub> O contido]	kt	0,0	0,0	1,51	113	374	352	405	403	<u>0,12</u>
Outras RMIs	un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	P/C*
Bentonita [beneficiada]	kt	112	260	173	180	150	274	221	235	1,06
Caulim [beneficiado]	Mt	0,17	0,41	0,52	0,66	1,07	1,64	2,41	2,46	42,8
Diamante	kct	200	380	450	600	676	1000	300	200	n.d.
Diatomita [calcinação]	kt	5,65	14,5	17,4	13,3	15,1	7,20	7,67	8,97	<u>0,33</u>
Feldspato [beneficiado]	kt	76,4	123	92,9	105	173	118	117	71,8	1,13
Fluorita [concentrado]	kt	57,4	55,4	73,0	70,5	89,4	42,9	66,5	63,6	<u>0,66</u>
Grafita [concentrado]	kt	5,26	16,4	27,2	28,9	28,0	71,2	75,5	76,2	1,25
Magnesita [calcinação]	kt	173	316	261	345	316	280	387	324	1,29
Mica [bruta]	kt	0,39	4,8	2,8	5,0	5,2	4,0	4,0	4,0	1,11
Talco/Pirofilita [bruto]	kt	155	365	558	470	626	474	413	389	1,01
Zirconita [concentrado]	kt	n.d.	4,00	21,0	16,9	16,3	29,8	25,7	25,1	<u>0,61</u>

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

(\*) P/C é relação produção/consumo aparente em 2006.

Na Tabela 2, para 2006, apresenta-se também o saldo de comércio internacional de cada substância mineral. Destaca-se de longe o superávit das rochas ornamentais (US\$ 1 bilhão), e depois o caulim e a magnesita. No saldo negativo (à parte os agrominerais) estão a vermiculita, bentonita, diatomita, fluorita e zirconita, totalizando US\$ 41 milhões em 2006. Os agrominerais contribuem muito para o déficit no saldo comercial de bens minerais. Em 2007, com a elevação súbita dos preços desses três agrominerais, as importações alcançaram US\$ 1,8 bilhão, muito superior as de 2006, de US\$ 1,1 bilhão.

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

Uso Construção Civil	Un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	SALDO
Cimento	Mt	9,4	22,1	20,5	25,8	28,6	39,2	37,7	40,9	24
Crisotila	kt	103	195	145	170	182	182	129	134	29
Gipsita (bruta)	Mt	0,40	0,58	0,56	0,82	0,96	1,55	1,57	1,70	7,4*
Rochas Ornamentais	MT	n.d.	n.d.	n.d.	1,90	1,27	3,15	4,77	5,02	10 <sup>3</sup>
Vermiculita (benef.)	kt	n.d.	9,61	8,81	13,3	16,8	15,9	26,8	17,8	(3,0)*
Agrominerais	Un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	SALDO
Enxofre (S contido)	Mt	0,46	1,10	1,34	1,19	1,54	2,03	2,19	3,57	(104)
Fosfato (concentrado)	Mt	0,40	1,22	4,25	3,32	4,42	5,71	6,85	7,21	(67)
Potássio (K <sub>2</sub> O contido)	Mt	0,55	1,29	1,07	1,20	1,76	2,97	3,41	3,64	(942)
Outras RMIs	Un	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	SALDO
Bentonita (beneficiada)	kt	124	273	186	211	208	357	217	222	(10)
Caulim (beneficiado)	kt	170	230	330	390	490	254	343	57,4	264
Diamante	kct	1770	3660	n.d.	45	n.d.	1340	n.d.	n.d.	5,4
Diatomita (calcinada)	kt	24,5	39,6	32,5	15,3	26,1	26,5	26,6	27,4	(8,3)*
Feldspato (beneficiado)	kt	76,4	119	92,9	98,1	160	116	116	63,3	1,7
Fluorita (concentrado)	kt	35,0	85,1	72,4	45,6	107	74,6	92,1	96,2	(3,8)
Grafita (concentrado)	kt	5,18	8,74	18,6	18,9	18,3	51,0	61,8	60,9	12,5
Magnesita (calcinada)	kt	134	227	176	163	175	208	331	251	79,9
Mica (bruta)	kt	n.d.	n.d.	2,0	2,9	3,1	3,1	4,5	3,6	1,0*
Talco/Pirofilita (bruto)	kt	155	365	554	469	628	477	411	384	1,23
Zircônia (concentrado)	kt	n.d.	16,8	33,1	21,1	25,0	45,8	45,3	43,7	(16)

Fontes: compilação e adaptação do autor a partir do Sumário Mineral (DNPM), Balanço Mineral Brasileiro (DNPM) e Anuário Mineral Brasileiro (DNPM). Saldo comercial de 2006 em US\$ milhões.

(\*) Inclui manufaturados.

#### 4. CONSUMO *PER CAPITA* DE MATERIAIS

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 já industrializados consomem três a seis vezes mais que aqueles em desenvolvimento. Inversamente, não se encontra país industrialmente avançado com os níveis de consumo *per capita* similares, por exemplo, aos do Brasil.

Para cada material, o consumo *per capita* cresce com o aumento da renda *per capita* do país, até atingir um determinado patamar de consumo, um ponto de saturação. Mesmo com a continuação do crescimento da renda *per capita*, o consumo tende a se estabilizar ou oscilar dentro da faixa de consumo alcançada, não mais retornando ao nível de consumo quando a renda *capita* era baixa. Esse é o padrão clássico de evolução do consumo de materiais.

Menzie *et al.* (2003) analisaram para diversos países, em diferentes níveis de desenvolvimento, a relação entre PIB *per capita* e consumo *per capita* de alguns metais e cimento, entre 1970 e 2000. Concluíram por haver evidências de que o consumo *per capita* de cada material alcançava seu patamar (diferente em cada país desenvolvido) a um PIB *per capita* da ordem de US\$ 10 mil.

Cada país, em função de sua cultura, condicionantes climáticos e disponibilidade ou acesso a cada material, apresenta padrões de consumo diferenciados. Por exemplo, o Japão e a Coreia do Sul consomem mais cimento *per capita* que os EUA, explicado pela preferência por estradas pavimentadas com concreto, enquanto os EUA privilegiam as asfaltadas e usam mais madeira na construção de moradias. Outro exemplo, quase uma exceção, o Brasil consome, *per capita*, quatro vezes mais de cerâmica de revestimento que os EUA e o Japão.

Alguns dos países em desenvolvimento, como a China, têm acelerado o consumo de materiais, a reboque de altos níveis de crescimento econômico por muitos anos. Esse país, com sete vezes a nossa população e um PIB *per capita* ainda inferior, já nos ultrapassou e superou em muito no consumo *per capita* de aço, cimento, entre muitos outros minerais e materiais, e energia.

Apresenta-se na Tabela 3 o consumo aparente de alguns materiais no Brasil, entre 1970 e 2006. Foram selecionados aqueles para os quais foram encontrados mais facilmente dados internacionais publicados, para efeito de comparação com o país. 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, frequentemente 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.

Os dados da Tabela 3, com respeito ao consumo *per capita* no Brasil, mostram diferentes padrões de evolução entre 1970 e 2006. O cimento e o aço tiveram seu consumo aumentado em quase duas vezes. O cobre, com oscilações mais bruscas, e o alumínio chegam ao fim do período com um consumo quatro vezes superior ao de 1970.

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

Material	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	2007
Cimento										
Consumo (Mt)	9,40	17,4	22,4	20,5	26,0	28,5	39,2	37,7	40,9	45,0
kg/hab	101	162	184	153	177	179	231	210	224	245
Aço (bruto)										
Consumo (Mt)	6,24	8,93	10,9	10,4	11,7	15,7	19,2	18,6	20,5	24,5
kg/hab	67	83	90	77	80	99	113	103	113	133
Cobre										
Consumo (kt)	50,3	256	273	205	158	305	355	382	408	443
kg/hab	0,54	1,5	2,3	1,5	1,1	1,9	2,1	2,1	2,2	2,4
Alumínio										
Consumo (kt)	104	256	357	356	317	504	666	802	838	919
kg/hab	1,1	2,4	3,0	2,7	2,2	3,2	3,9	4,5	4,6	5,0
População* -10 <sup>6</sup>	93,1	107,3	121,6	134,2	146,6	158,9	169,8	179,8	181,9	184,0
PIB <i>per capita</i> (US\$ <sub>2007</sub> /hab)	3.064	4.295	5.368	5.183	5.175	5.742	6.190	6.685	6.850	7.145
Salário Mínimo (R\$ de 06-2008)	344	382	403	368	173	254	271	344	390	408
IDH	n.d.	0,647	0,684	0,690	0,720	0,749	0,785	0,800	n.d.	n.d.
Índice de Gini	n.d.	0,623	0,589	0,598	0,614	0,599	0,593	0,566	0,559	n.d.

Fontes: Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico-MME (2008), Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos-MME (2008), Sinopse-MME (2008), IPEAData..

Nota: Os EUA apresentaram o nível de consumo *per capita* equivalente ao Brasil, de 2006, nos seguintes anos: aço em 1900; cobre, 1900; cimento, 1930; e alumínio em 1940.

(\*) Já com as recentes correções do IBGE, para menos, para o período 2000-2007.

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

A evolução lenta do consumo aparente dos materiais mostrados na Tabela 3 parece se relacionar com o crescimento do PIB *per capita*; percebendo-se sua estagnação na década de 80, a denominada de “perdida”. As RMIIs devem também apresentar evolução de consumo em dependência da evolução do PIB *per capita*.

O IDH (índice de desenvolvimento humano) conjuga indicadores de expectativa de vida, educação e renda da população de um país. O índice de Gini mede a desigualdade na distribuição da renda domiciliar *per capita*; quanto mais próximo de zero, menor a desigualdade. Os dados mostram uma

contínua melhoria desses dois índices. A evolução do índice de Gini destaca um recrudescimento da concentração de renda em 1990, quando o salário mínimo apresenta seu menor valor, seguindo-se uma tendência, a partir de 1995, de uma melhor distribuição. Certamente, uma melhor distribuição de renda contribui para aumentar o poder aquisitivo da base da pirâmide social e, em decorrência, a demanda por RMIs, especialmente àquelas de uso na construção de habitações.

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 do indicador intensidade de uso de uma determinada *commodity*, ou seja, o consumo dividido pelo PIB (geralmente em kg/US\$ 100) 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).

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 vários outros, inclusive as RMIs, por muitos anos. Após a inflexão e o decréscimo da intensidade de uso, por longo tempo ainda deverá crescer o consumo *per capita*, até alcançar o ponto de saturação.

Nosso país 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 infra-estrutura ainda muito deficientes que persistem no



país. (Seria como tentar eliminar a inanição de um povo sem o aumento do consumo *per capita* de alimentos.)

A Tabela 4 exemplifica como a reconhecida desigualdade de desenvolvimento entre as diversas regiões brasileiras se reflete no consumo *per capita* de alguns materiais selecionados. Não surpreende que o Norte e Nordeste apresentem menor consumo *per capita*.

Tabela 4 – Consumo *per capita* de alguns materiais por região em 2006.

Material	Brasil	N	NE	CO	SE	S
Cimento (kg/t)	224	177	137	278	269	219
Cer.vermelha (peças/hab)	352	220	281	347	348	579
Cer.revestimento (m <sup>2</sup> /hab)	2,6	1,4	1,8	3,5	3,0	3,1
Produtos de aço (kg/hab)	99	17	26	39	163	126

Fonte: Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos (MME).

Em decorrência, por muitos anos ainda, em um processo de materialização da economia e desenvolvimento, é de se esperar o contínuo crescimento do consumo *per capita* de matérias-primas minerais e seus produtos, bem como de energia.

Em escala planetária, à luz dos princípios do desenvolvimento sustentável, a questão é mais complexa. O impacto ambiental decorrente da exploração crescente de recursos minerais e sua transformação industrial (com emissão de efluentes, CO<sub>2</sub> e outros gases), para a elevação do nível de vida da maioria da população mundial, deve ser considerado em conjunto com as demais nações.

Há um aparente paradoxo nos princípios do desenvolvimento sustentável: a um elevado nível de desenvolvimento de um país têm correspondido historicamente altos níveis de consumo *per capita* de materiais. Com a população mundial estabilizando-se em torno 10-11 bilhões de pessoas por volta de 2100\*, haverá que se chegar a um equilíbrio, com os países hoje avançados industrialmente 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.

\*O Brasil, segundo previsão recente do IBGE, deve atingir seu máximo populacional por volta de 2060, com cerca de 260 milhões de habitantes.

Subjacentes a esta premissa:

- (i) a aceitação da impossibilidade física do Planeta suportar o impacto decorrente do padrão atual de consumo material dos países industrialmente avançados estendido a toda população mundial, ou seja, a necessidade de uma ruptura com o padrão vigente de produção e consumo;
- (ii) o aumento dramático na eficiência de produção dos materiais e na engenharia e design dos produtos em geral e
- (iii) a intensificação da reciclagem e redução drástica dos resíduos gerados.

Os países pobres e emergentes deverão adotar tecnologias mais eficientes para aproveitamento dos recursos minerais. Essas tecnologias, como de praxe, provavelmente serão desenvolvidas pelos países industrialmente avançados. Espera-se, todavia, que o Brasil seja o sujeito do aproveitamento econômico de seus recursos minerais, de sua transformação industrial e agregação de valor, com maiores e contínuos investimentos, privados e públicos, em P&D e inovação.

## 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, em torno de 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 discriminada pelo IBGE no entorno da área de mineração: de onde vêm seus insumos (equipamentos, produtos químicos, serviços diversos etc.); e das atividades sequenciais 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 dessas frações de outros subsetores, na 1ª Edição deste livro, em 2005, fizemos um exercício de

conformação do *mineral business* brasileiro (ou com outras denominações: *minebusiness*, e diversas que foram surgindo, *mínero-negócio*, *mínero-indústria*, *negócio mineral* ou *mineral-negócio*).

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*, ou agronegócio, contabiliza a produção de matérias-primas para a fabricação de fertilizantes. O *construbusiness* (ou macrossetor da construção civil) 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.

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 MME (agora a EPE), em seu Balanço Energético Nacional, agrega os diversos segmentos energéticos (petróleo e gás, elétrico, nuclear etc.) em um Setor Energético, cuja participação no PIB brasileiro em 2007 atingiu 5,3%. O Ministério do Turismo, em convênio com o IBGE, estimou a participação do Setor de Turismo no PIB, resultando em 2,8% para o ano de 2006. O Ministério da Cultura também busca, com o IBGE, estimar a importância de suas atividades no PIB nacional.

Apresentamos primeiramente os dados da mineração (exclusive petróleo e gás) e da transformação mineral (M&TM), esta última definida como a primeira transformação mineral de metálicos (siderurgia, não-ferrosos, ferro-ligas e fundição) e de não-Metálicos (cimento e indústria cerâmica). Na seqüência, um exercício de cálculo expedito, com o objetivo de se obter uma estimativa do *mineral business* brasileiro.

A Tabela 5 mostra a evolução do PIB (US\$ de 2007) do sub-setores mineração, metalurgia e não-metálicos em uma retrospectiva de 37 anos,

bem como seu percentual em relação ao PIB. A fonte de informações é o Balanço Energético Nacional-BEN (2008), base 2007, acessível no sítio do MME.

Verifica-se na Tabela 5 que a participação do PIB da mineração, no período analisado, varia entre 0,6 e 1,1% do PIB nacional e entre 2 e 3,6% do PIB industrial. Sua participação ganha maior expressão quando se considera o efeito da primeira transformação dos bens minerais, com a agregação dos sub-setores industriais metalurgia e não-metálicos, estes últimos providos essencialmente pelas RMI. A evolução desses sub-setores com respeito ao PIB nacional e industrial é também apresentada na Tabela 5.

Percebe-se que a mineração e sua agregação com a primeira transformação (metalurgia e não-metálicos) apresentam uma participação, no período analisado, entre 3 e 6% no PIB nacional e entre 11 e 16% do PIB industrial. Em 2007, resulta em aumento de participação no PIB nacional de 1,1% , apenas a mineração, para 4,5%; e com relação ao PIB industrial, de 3,6% para 15%.

**Tabela 5 – Evolução do PIB setorial da mineração, metalurgia e não-metálicos (bilhões de US\$<sub>2007</sub>) e a participação (%) no PIB brasileiro e industrial.**

Sub-setor	1970	1980	1990	2000	2005	2006	2007	07/70 (%)	07/00 (%)
Mineração <sup>1</sup>	2,2	5,5	4,2	6,2	9,9	13,7	14,2	545	129
Metalurgia <sup>2</sup>	9,9	23,6	21,2	20,0	33,1	33,7	36,0	264	80
Não-Metálicos <sup>3</sup>	4,6	11,6	9,5	7,1	7,7	9,0	9,5	107	34
<b>Min+Met+NM</b>	<b>16,7</b>	<b>40,7</b>	<b>35,2</b>	<b>33,3</b>	<b>50,7</b>	<b>56,4</b>	<b>59,7</b>	<b>258</b>	<b>79</b>
<b>PIB BRASIL</b>	<b>285,3</b>	<b>652,8</b>	<b>758,7</b>	<b>1.051</b>	<b>1.202</b>	<b>1.246</b>	<b>1.314</b>	<b>361</b>	<b>25</b>
Mineração (%)	0,77	0,84	0,55	0,59	1,1	1,1	1,1	-	-
Metalurgia (%)	3,5	3,6	2,8	1,9	2,8	2,7	2,7	-	-
Não-Metálicos (%)	1,6	1,8	1,3	0,68	0,74	0,72	0,72	-	-
Min+Met+NM (%)	5,9	6,2	4,6	3,2	4,7	4,5	4,5	-	-
<b>PIB INDÚSTRIA</b>	<b>109,2</b>	<b>262,1</b>	<b>279,2</b>	<b>291,3</b>	<b>351,8</b>	<b>377,6</b>	<b>398,4</b>	<b>265</b>	<b>37</b>
Mineração (%)	2,0	2,1	1,5	2,1	2,8	3,6	3,6	-	-
Metalurgia (%)	9,0	9,0	7,6	6,9	9,4	8,9	9,0	-	-
Não-Metálicos (%)	4,2	4,4	3,4	2,5	2,2	2,4	2,4	-	-
Min+Met+NM (%)	15,2	15,5	12,5	11,4	14,4	14,9	15,0	-	-

Fonte: Balanço Energético Nacional-BEN/EPE/MME, de 2008.

1.Extrativa Mineral: exclusive petróleo&gás e carvão mineral.

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

3.Cimento + Cerâmicas (revestimento, vermelha, vidro etc.).

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 N, 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 3,2% do PIB em 2007 (ABIQUIM, 2008). O autor estima que pelo menos 15% 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 sub-setores do Setor Indústria (além da Química). Por exemplo, construção civil (~ 6% do PIB em 2007), papel (1%) e outros, que empregam como matérias-primas minerais, principalmente as RMIs. Agregando ao setor mineral pelo menos 10% da participação mencionada, tem-se mais 0,7% do PIB. Atinge-se portanto a participação de 5,7% do PIB nacional.

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, alcançando 6,1%.

Com as premissas acima, mais um pequeno acréscimo da contribuição da extração de carvão, o *mineral business* brasileiro terá atingido 6,2% do PIB nacional em 2007, com as RMIs contribuindo com aproximadamente 20%. Na 1ª Edição deste livro a estimativa foi de 6,5%, para o ano de 2004. As RMIs então participaram com 40%. A elevação da produção e dos preços dos metais nos últimos três anos explica essa perda relativa de participação das RMIs. Com efeito, a participação dos não-metálicos no valor da produção mineral brasileira caiu de 43% em 2004 para 22% em 2007, segundo dados preliminares do DNPM (2008a).

Ressalta-se que não se levou em conta neste exercício ligeiro o grande setor Serviços (comércio, transportes, financeiro, governo etc.), que respondeu por cerca de 64% do PIB em 2007, ou seja, a fração de cada sub-setor 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 5-6% do PIB da agropecuária para o valor na casa dos 25%, 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:

- (i) agropecuário ~ 6% PIB >>> *agribusiness* ~ 25% PIB;
- (ii) construção civil ~ 6% PIB >>> *construbusiness* ~ 9% PIB;
- (iii) extração de P&GNP ~ 2-3% PIB >>> *petrobusiness* ~ 6% PIB;
- (iv) extração de minerais ~ 1,1% PIB >>> *mineralbusiness* ~ 6,2% PIB.

O autor reconhece a necessidade de estudo aprofundado, contando inclusive com a colaboração de especialistas do IBGE, de modo a se estabelecer uma metodologia criteriosa que possa ser aplicada sistematicamente no cálculo do *mineral business* brasileiro. Acredita-se que tal informação ajude a melhorar a percepção e consolidar a relevância do Setor Mineral.

Finalizando, apresenta-se uma breve análise da evolução dos sub-setores. A mineração teve um crescimento real de seu produto (PIB), no período 1970-2007, de 545% enquanto a metalurgia logrou crescer 264%. O subsetor não-metálico cresceu apenas 117% neste período. Vendo como um todo os subsetores mineração, metalurgia e não-metálicos, ou a mineração e a primeira transformação mineral (M&TM), o crescimento de 258% esteve abaixo dos 361% da economia nacional, no período em análise.

Cabe assinalar o desempenho excelente da mineração no período mais recente, 2000-2007, no qual cresceu 129%, e da metalurgia, com 80% (certamente por causa da alta nos últimos anos na cotação internacional de minérios e metais, especialmente após 2002, concorrendo para o destaque nas exportações), bem superiores ao da economia nacional, de apenas 25%. O subsetor não-metálico, muito mais dependente do mercado interno, cresceu 34%, mais próximo ao crescimento econômico do País.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM (2008). Anuário da Indústria Química Brasileira.
- BEN (2008). Balanço Energético Nacional – Cap.7. Energia e Socioeconomia. EPE, Ministério das Minas e Energia, [www.mme.gov.br](http://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. nº 3, CETEM, 37p.
- DNPM (2008a). Anuário Mineral Brasileiro (versão preliminar, e anos anteriores).
- DNPM (2008b). Sumário Mineral (também de anos anteriores).
- IPEADData. (2008). [www.ipea.gov.br](http://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](http://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](http://www.oit.doe.gov/mattec/img.htm)
- MME (2008a). Sinopse da Mineração e Transformação Mineral (Metálicos&Não-Metálicos). DTTM/SGM/MME. Folder. Acessível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br) (publicações/anuários).

- MME (2008b). Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos. DTTM/SGM/MME. Acessível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br/publicações/anuários) (publicações/anuários). Lins, F. F.; Angelo, S. M. M. A. e Oliveira, J. M. F., 72p.
- NOETSTALLER, R. (1988). Industrial Mineral-A Technical Review. World Bank Technical Paper Number 76. Industry and Finance Series, 117p.
- 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, p. 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.



## CAPÍTULO 2

# Desempenho Funcional dos Minerais Industriais: Desafios tecnológicos, ferramenta de marketing e estratégia de valorização

Renato R. Ciminelli<sup>1</sup>

### 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 abrem espaço para incontáveis oportunidades de implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos, direcionadas à valorização e ao

---

<sup>1</sup>Engº Químico/UFMG; M.Sc. em 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.

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. 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.

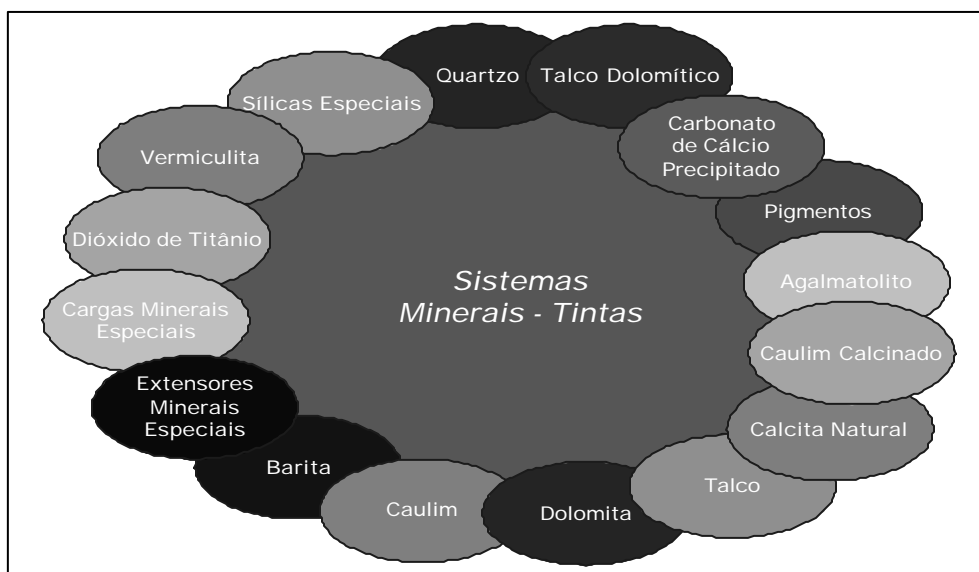


Figura 1 – Dimensões e natureza do macro-sistema tintas–minerais.

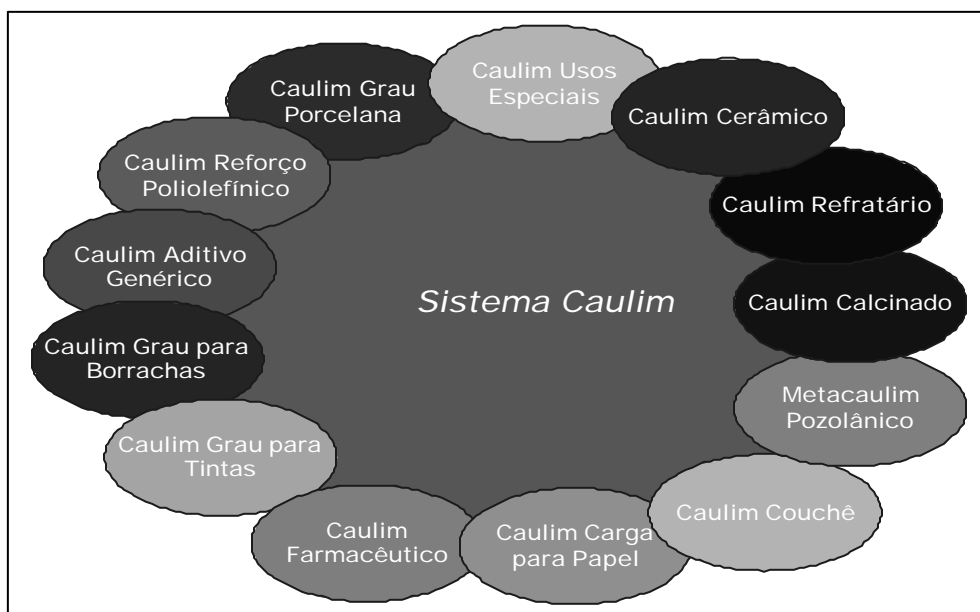


Figura 2 – Dimensões e natureza do macro sistema caulim – aplicações industriais.

## 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	x	x	x	
Atapulgita		x	x	
Baritas	x	x	x	
Bentonita		x	x	x
Carbonato de Cálcio		x		
Cimento	x			
Diatomita	x	x	x	
Dolomita		x		
Gipsita	x	x		
Caulim	x	x		x
Agregados de baixo peso	x			
Mica	x	x		
Nefelina Sienito		x	x	
Perlita	x		x	
Pedra Pomes	x			
Areia e Cascalho	x			
Sílica		x		x
Pedra Britada	x			
Pedra	x			
Talco		x		
Vermiculita	x			
Wollastonita		x		

Tabela 2 – Grupo dos minerais químicos.

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



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 sub-segmento 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	Estrutura	Auxílio Processo
Ciclicidade	●	●	●	○	●	?
Tamanho Empresa	●	●	?	○	○	○
Nº. Consumidores	?	●	●	●	●	?
Produção	●	●	●	○	○	?
Suporte Técnico	○	○	○	●	○	?
Intensidade de capital	●	●	○	?	○	?
P&D	○	○	○	?	○	○
Intensidade Marketing	○	?	○	●	○	?

● Alto / Grande      ? Moderado      ○ Baixo / Pequeno

Tabela 5 – Habilidades de sucesso para as empresas de minerais industriais.

Habilidade	Minerais Químicos			Minerais Físicos		
	Ind. Química	Fertilizantes	Cerâmica	Extensores e Cargas	Estrutura	Auxílio Processo
Eng. de Minas	●	●	○	○	○	○
Eng. de Processos	○	○	○	●	○	○
Know-How uso Final	—	●	—	●	—	●
Inovação do Produto	—	○	○	●	○	○
Suporte Técnico	—	○	○	●	—	●
Vendas/Marketing	○	○	○	●	○	●
Transporte	●	●	○	○	○	○
Estocagem	●	●	○	○	—	○

● Maior habilidade    ○ Menor habilidade

Tabela 6 – Características de marketing de sucesso para minerais industriais.

Características	Minerais Químicos			Minerais Físicos		
	Ind. Química	Fertilizantes	Cerâmica	Extensores e Cargas	Estrutura	Auxílio Processo
Número de Tipos	○	○	○	●	?	●
Grau de Diferenciação	○	○	○	●	○	●
Importância do Preço	●	●	●	○	●	○
Vendas Internacionais	●	●	?	?	○	?
Vendas Varejo (distribuição)	○	○	?	?	○	○
Vendas Diretas (contrato)	●	○	○	?	○	?
Sofisticação do Consumidor	●	●	●	○	○	?

● Alto / Muito                  ? 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

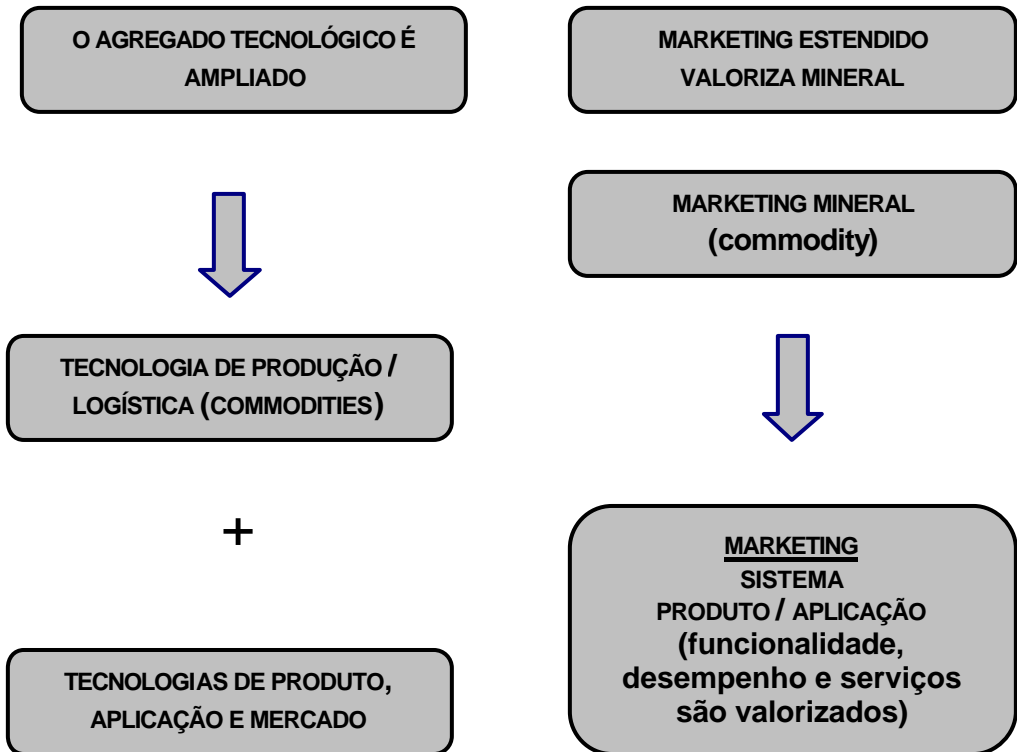


Figura 3 – Agregado tecnológico ampliado e marketing estendido.

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 abrem 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.

- (i) substituição de caulim por carbonato de cálcio precipitado de plantas satélites no carregamento de papel;
- (ii) substituição de caulim por calcita natural micronizada no revestimento de papel;
- (iii) aplicação de wollastonita para desenvolvimento de propriedades anti- risco em polipropileno para a indústria automobilística;
- (iv) caulim calcinado como extensor de  $\text{TiO}_2$ .

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.



### 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.

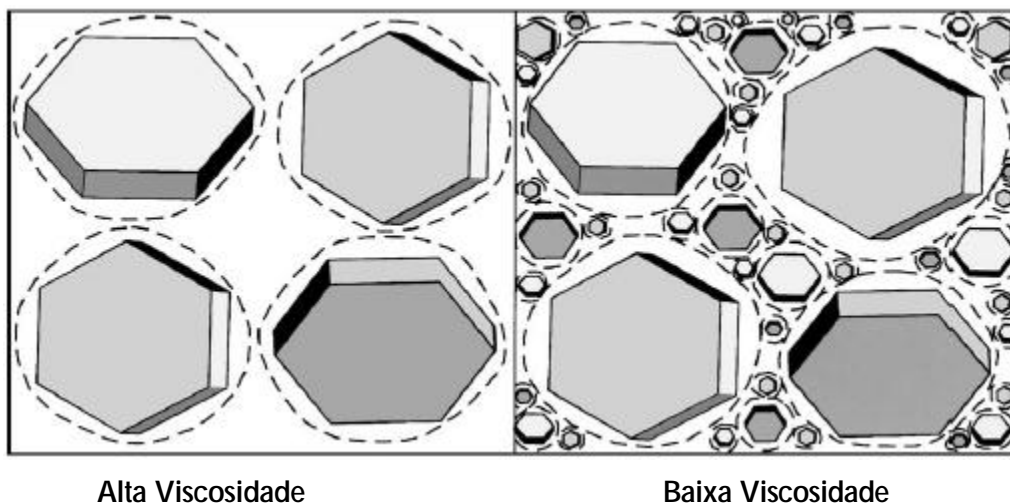


Figura 4 – Modificação de textura para engineered clay.

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) <sup>1</sup>
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

<sup>1</sup> 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 abrem 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.

#### 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 :

- (i) aditivo pozolânico multi-uso;
- (ii) inibição da reação álcali-sílica;
- (iii) eliminação dos efeitos deletérios da cal residual e reativa do cimento;
- (iv) aumento da durabilidade ao ataque químico e de intempéries;
- (v) redução da permeabilidade e porosidade, e densificação do concreto e produtos de cimento;
- (vi) 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:

- (i) 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.
- (ii) 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.

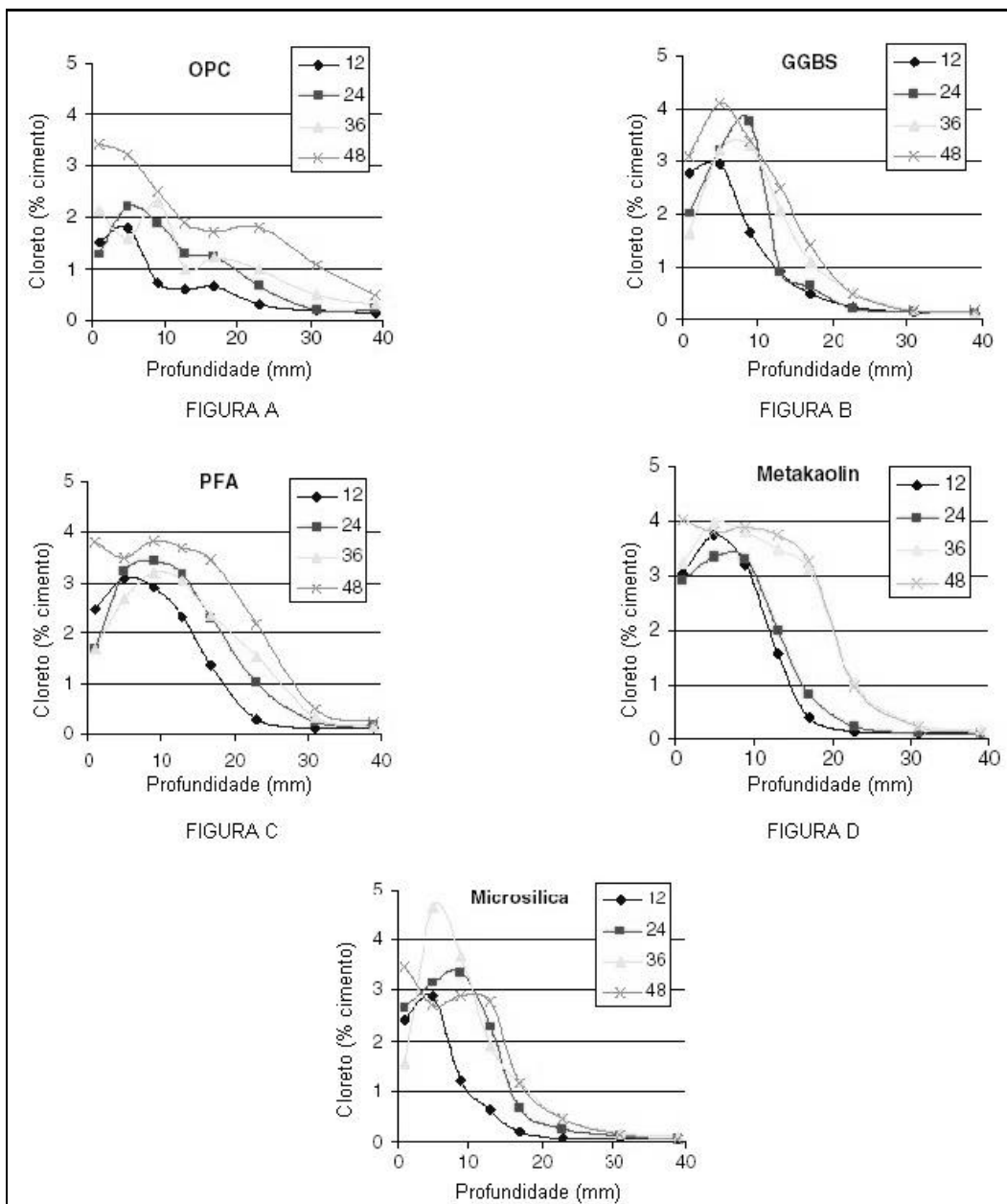


Figura 5 – Perfil de penetração de cloretos em concretos modificados com pozzolanas variadas, em diferentes tempos (semanas) de exposição.

## 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><b>OPORTUNIDADES ANCORADAS NO AUMENTO DE COMPETITIVIDADE DA CERÂMICA BRASILEIRA</b></p> <p>I. Aperfeiçoamentos e inovações nos processos, operações e sistemas de controle na preparação das matérias-primas minerais cerâmicas</p> <p>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>II. Construção de uma nova matriz mineral cerâmica para o Brasil</p> <p>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><b>AMEAÇAS E OPORTUNIDADES ESPECÍFICAS</b></p> <p>Talco: grande potencial em tintas decorativas, celulose e coating para papel  Caulim: grande potencial em tintas decorativas em substituição ao agalmatolito  Caulim Calcinado: tudo a desenvolver - mercado novo  Barita: mercado muito vulnerável à importação de barita chinesa  Agalmatolito: falta de literatura de referência, muito vulnerável a novos minerais em tintas decorativas, e grande oportunidade em plásticos, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentícios  Bentonita: muito vulnerável à importação de bentonita argentina e exaustão de reservas  Vermiculita: amplo mercado no Brasil para novas aplicações, oportunidades de exportação, grandes reservas em Catalão – GO</p> <p><b>FATORES QUE COMPROMETEM AVANÇOS E INOVAÇÕES</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Produtores carentes de tecnologias e capacitação para desenvolvimento de novas aplicações</li> <li>2. Cultura de <i>commodities</i> contrária a desenvolvimentos de mercado</li> <li>3. Formação profissional deficitária</li> <li>4. Tecnologias e laboratórios de desenvolvimento não disponíveis para: micronização, classificação ultrafina e tratamento superficial</li> <li>5. Laboratórios de caracterização funcional pouco acessíveis</li> <li>6. Mercado sem acesso à literatura</li> </ol>
<p><b>PROPOSTAS DE PROGRAMAS</b></p>	<p>Foram concebidos 4 programas a serem liderados por instituições de P&amp;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&amp;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><b>Vetor A:</b> Aperfeiçoamentos e Inovações nos processos, operações e sistemas de controle na preparação das matérias primas minerais cerâmicas</p> <p><b>Vetor B:</b> Construção de uma nova matriz mineral cerâmica Dimensão: 10 milhões de toneladas de matérias-primas minerais</p> <p><b>Ação Alavancadora:</b> Ativar Instituições-Âncora <b>Fundo Verde Amarelo:</b> Incluir matérias-primas cerâmicas</p>	<p>Proposta II - Minerais Físicos Funcionais: Novas Aplicações, Novos Produtos e Informação</p> <p><b>Vetor A:</b> 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><b>Vetor B:</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><b>Vetor C:</b> Divulgação de tecnologias e conhecimento para produtores, consumidores e técnicos</p> <p><b>Ação Alavancadora:</b> 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><b>Temas de P&amp;D e Extensão:</b> 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&amp;D</p> <p><b>Dimensão:</b> 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><b>Ação Alavancadora:</b> Ativar instituições âncora multidisciplinares</p>	<p>Proposta IV - Tecnologias de Lavra, Beneficiamento e Gestão para Pequenas Minerações</p> <p><b>Dimensão:</b> 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><b>Ação Alavancadora:</b> Selecionar, estruturar e apoiar núcleos âncora de P&amp;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.

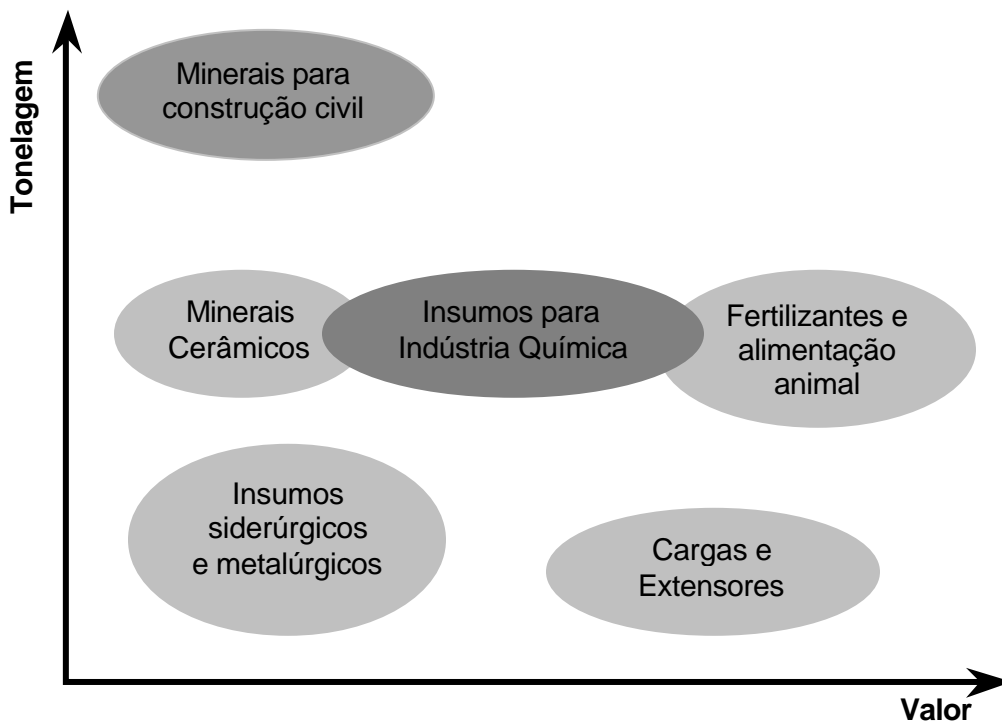


Figura 7 – Os grandes espaços de mercado para os Minerais Industriais.

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 subaproveitados. 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	$\text{CaCO}_3$
Talco (substituto no Brasil: Agalmatolito)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Alumina Hidratada (Gibbisita)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Amianto (Crisolita)	$\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Diatomita	$\text{SiO}_2$
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 Caulim Calcinado	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Sílicas – Amorfas, gel, cristalinas, Naturais e sintéticas	$\text{SiO}_2$
Silicatos Sintéticos	
Sulfato de Bário – Barita Natural e Sintética	$\text{BaSO}_4$
Wollastonita	$\text{CaSiO}_3$
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: lamelraridade, hidrofobicidade e inércia química. A performance da aplicação do talco em tintas logicamente irá depender do sucesso na escolha do pigmento apropriado.

- (i) Resistência à água e umidade;
- (ii) Tixotropia e Pseudo-Plasticidade;
- (iii) Ação Anti-Sedimentante;
- (iv) Ação Fosqueante;
- (v) *Sanding*;
- (vi) "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:

- (i) Resistência mecânica do filme;
- (ii) Resistência química e às intempéries;
- (iii) Porosidade;
- (iv) Permeabilidade;
- (v) Lavabilidade;
- (vi) Poder de cobertura;
- (vii) Brilho;
- (viii) Lustre;
- (ix) Retenção, uniformidade e desenvolvimento de cor;
- (x) *Dry-hiding*;
- (xi) *Enamel holdout*;
- (xii) Dispersão;
- (xiii) Sedimentação;
- (xiv) 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 compósito 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 (ano 2000) dos principais minerais, no consumo mundial de minerais em plásticos:

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

européus de minerais funcionais, envolvendo as características e aplicações de minerais em plásticos:

- (i) Wollastonita Microacicular da Nyco
- (ii) Talco Ultramelar da Luzenac
- (iii) Talco Sub-micron da IMI Itália
- (iv) Nano-Talco da Nanova – USA
- (v) Carbonatos Sub-micron da Omya
- (vi) Micro Caulim
- (vii) Processabilidade aprimorada dos minerais superfinos
- (viii) Avanços na silanização dos minerais caulim, mica e wollastonita
- (ix) 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 <sub>3</sub> 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-americanas e europeias, 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-americanas e europeias 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:

- (i) textura (tamanho e morfologia) das partículas;
- (ii) 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 divagem 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

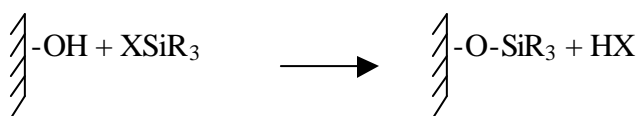
conhecimento profundo da interface do mineral com a matriz polimérica antes, durante e após processamento é, portanto, muito recomendável. A seguir são analisados alguns exemplos esclarecedores a este respeito.

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.

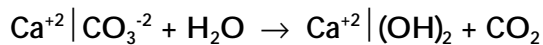
Caulim, sílicas e titânia têm superfícies altamente polares e hidrofílicas que não são facilmente molhadas por polímeros de polaridade baixa a moderada. A oleoficidade na superfície destes minerais pode ser adquirida pela adsorção química de moléculas orgânicas, de preferência com estruturas similares 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<sub>2</sub> é desorvido de superfícies cristalinas recém-clivadas à temperatura ambiente. Uma proporção considerável de íons CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> 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  $\text{SiO}_4$  interligados tridimensionalmente, onde o alumínio substitui parcialmente ao silício, e o resultante desbalanceamento de carga no cristal é contrabalanceado 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  $\mu\text{m}$  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*, nº 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](http://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*, Proceeding. 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*, vol. 29, p. 199-206.
- PORTER, M. E. (1990). *Vantagem Competitiva*. Editora Campus, Rio de Janeiro, RJ, 512p.

A decorative graphic consisting of a series of vertical bars of varying heights and widths, arranged in a pattern that resembles a barcode or a stylized architectural element. The bars are light gray and extend across the top of the page.

## PARTE II

# **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**



## CAPÍTULO 3

# Agalmatolito

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Paulo Tomedi<sup>2</sup>  
Rodrigo Martins<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

Agalmatolito é uma rocha metamórfica resultante da alteração hidrotermal da rocha-mãe (protólito) riolito. Pode ser oriundo também da alteração de rochas sedimentares ricas em alumina em sistemas de dobramentos regionais. O agalmatolito é constituído principalmente por dois minerais, a pirofilita e a moscovita em proporções variadas, 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 caulinitico.

---

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

<sup>2</sup>Geólogo, Diretor Kymera Minerals.

<sup>3</sup>Geólogo, Mineração Serra Grande – Crixás – Goiás.

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 mineração de agalmatolito iniciaram-se, nessa região, em 1958. Em 2004 a produção de agalmatolito foi de 120 mil t, contra 143 mil t em 2005 (Anuário Mineral Brasileiro – DNPM – 2005 e 2006), mostrando uma evolução de 19%. Em 2006, estima-se que a produção manteve-se ao redor de 140 mil t.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O agalmatolito é constituído principalmente 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 com minerais como: sericita (uma variedade de moscovita, finamente cristalizada), quartzo, cianita, andaluzita e diásporo (Luz *et al.*, 2001) Como minerais acessórios é comum a presença de rutilo, zircão, córindon 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 típicas (%) de agalmatolito da região de Pará de Minas e Mateus Leme - MG.

Óxidos	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	FeO	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	MnO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Máximo	46,28	0,06	0,26	1,44	0,12	0,01	0,15	0,03	48,18	1,03
Mínimo	22,63	0,06	0,04	0,47	0,03	<0,01	0,07	0,07	73,19	0,52
Alto álcalis	36,74	0,07	0,79	9,06	0,16	<0,01	0,63	0,05	47,33	0,29

Fonte: Kymera Minerals.

Tabela 2 – Análises químicas (%) de agalmatolito da região de Pitangui - MG.

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Máximo	39,47	1,87	2,45	1,17	0,07	0,01	0,13	0,01	47,65	4,17
Mínimo	12,13	0,05	0,07	3,09	0,06	<0,01	0,28	0,02	82,67	0,17

Fonte: Kymera Minerals.

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

- (i) agalmatolito de cor branca, constituído de pirofilita com traços de turmalina e óxido de manganês dentrítico;
- (ii) agalmatolito esverdeado e algumas vezes de cor amarela, com moscovita microcristalizada não orientada e menor proporção de pirofilita, diásporo, turmalina, rutilo, caulinita e quartzo;
- (iii) agalmatolito cinza escuro com alto teor de turmalina;
- (iv) 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, celulose e papel e plásticos, 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

#### 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 à 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 sercítico, para melhorar a resistência ao choque térmico, devido à sua baixa expansão térmica (Ciullo e Thompson, 1994).

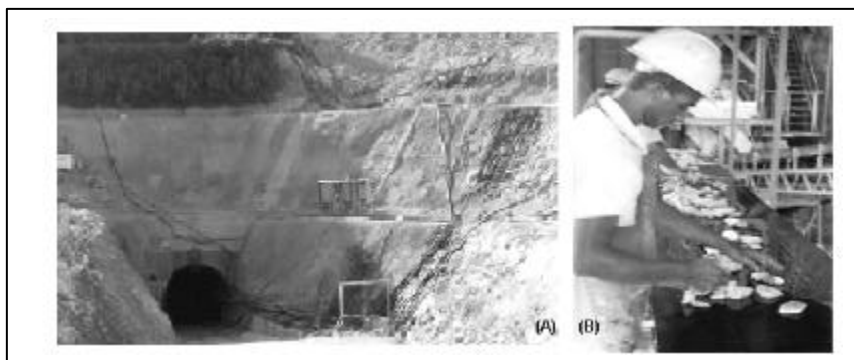


Figura 1 – Entrada da mina subterrânea (A) e catação manual (B) da Mineração LAMIL em Pará de Minas – MG.

### 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 rara, 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):

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

## 4. USOS E FUNÇÕES

O agalmatolito, dependendo de suas características químicas e físicas, pode ser usado como carga nas indústrias de: tintas, plástico, cerâmica de revestimento e de refratário, borracha, papel, adesivos, sabão e detergente em pó, cosméticos, cimento branco, etc. O consumo de agalmatolito como carga mineral no país é estimado em 143 mil t/ano (dados de 2005), sendo mais de 70% desta quantidade direcionada para o segmento de tintas. Alguns produtos mais elaborados podem ser utilizados como extensores do dióxido de titânio (pigmento branco) ou em substituições parciais ou totais dos carbonatos de cálcio precipitados e caulins calcinados.

O uso em formulações de 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  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 enfrenta a concorrência do talco nacional e importado.

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 combinado, 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 <sup>3</sup> ) solta		0,45 ± 0,05	
Densidade absoluta (g/cm <sup>3</sup> )		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 <sup>2</sup> /g)		5,3	
Diâmetro médio (D <sub>50</sub> ) (µm)		10	
pH (suspensão 5%)		8,0 ± 1,0	
Umidade (% máxima)		1,0	
Análise química típica			
Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO <sub>2</sub>	47,6	MgO	< 0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,7	MnO	< 0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	Na <sub>2</sub> O	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,63	K <sub>2</sub> 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	Análise
Aspecto	Pó fino
Peso específico aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,80 ±0,20
Cor após queima	Branca
Umidade (% máxima)	1,0
Granulometria ( <i>top-cut</i> ) (µm)	75
Diâmetro médio (D <sub>50</sub> ) (µm)	26
Retenção em 74 µm (% max.)	10,0
Dilatação térmica (25–325°C(°C <sup>-1</sup> ))	6,35x10 <sup>-6</sup>
Perda ao fogo (% máxima).	7,0

n/a – Não analisado.

Análise Química Típica			
Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO <sub>2</sub>	49,7	CaO	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,3	MgO	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	Na <sub>2</sub> O	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,54	K <sub>2</sub> 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 <sub>50</sub> ) (µm)	7
Densidade absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	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 <sup>2</sup> /g )	6,9
Abrasão Einlehner ( mg )	26
Peso específico ( g/cm <sup>3</sup> )	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:

- (i) carga mineral em tintas: talco, carbonato de cálcio (precipitado ou natural), caulins e dióxido de titânio em formulações diversas de tintas;
- (ii) cerâmicas de revestimento: argilas, feldspatos;
- (iii) refratários: talco, argilas aluminosas;
- (iv) celulose e papel: talco para o controle de *pitch*;
- (v) borracha: caulim, talco, filito, argilas.

## AGRADECIMENTOS

O CETEM agradece aos geólogos Paulo Tomedi e Rodrigo Martins e a empresa KYMERA MINERALS pelo apoio na elaboração deste 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.cgee.org.br](http://www.cgee.org.br)).
- CIULLO, P. A. e THOMPSON, C. S. (1994). Pyrophyllite. In: Industrial Minerals and Rocks, p. 815-826, 6<sup>th</sup> Edition, Donald D. Car, Senior Editor. SMME.
- De MORAES, JACQUES, L., LEIZ, V. e OROSCO, E. (1938). Estudo do Agalmatolito, Avulso nº 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](http://www.cgee.org.br)).

## CAPÍTULO 4

# Amianto

Normando Claudino M. de Queiroga <sup>1</sup>

William Bretãs Linares<sup>2</sup>

Joselito Dasio da Silva<sup>3</sup>

Adão Benvindo da Luz<sup>4</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A SAMA Minerações de Associadas S.A., fundada em 1939, iniciou suas atividades de lavra de amianto crisotila em 1941, na Mina de São Félix, Poções (BA). A partir de 1962, com a exaustão da Mina de São Félix e a descoberta da ocorrência de Crisotila em Minaçu(GO), a empresa concentrou seus investimentos nesta área. A atual Mina de Cana Brava está localizada no município de Minaçu, extremo Norte de Goiás, entre as coordenadas geográficas de 48° 13' 12" de longitude Oeste e 13° 31' 59" de latitude Sul, tem como acesso principal a estrada pavimentada GO 241, de 130 km, partindo da rodovia Belém-Brasília na cidade de Santa Tereza de Goiás, e distando 500 km de Goiânia.

A Mina de Cana Brava está encravada numa Concessão Estadual de 4.500 ha, dos quais 87% são mantidos como reserva ecológica e apenas 13% são utilizados para as atividades industriais e residenciais. A área industrial é compreendida de duas cavas a céu aberto, duas bancas de deposição de estéril e rejeito, usina de beneficiamento, laboratórios industrial e de controle da qualidade do ar (ocupacional e ambiental), lavanderia industrial, enfermaria, centro administrativo, oficinas mecânica e elétrica, almoxarifado e centro de formação pessoal. Na vila residencial há: hospedagens, escola, hospital, clínica odontológica, capela, clubes, centro comercial, estações de tratamento de água e esgoto.

---

<sup>1</sup>Geólogo, Gerente de Desenvolvimento Tecnológico, SAMA AS – Minerações Associadas.

<sup>2</sup>Engº de Minas, Chefe do Departamento Planejamento de Lavra e Desenvolvimento de Processo, SAMA AS – Minerações Associadas.

<sup>3</sup>Engº de Minas, Gerente Industrial, SAMA AS – Minerações Associadas.

<sup>4</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

Com o objetivo de inovação, qualificação de seu produto e processo de melhoria a SAMA iniciou a busca por excelência em maio de 1996, com a certificação do SGQ – Sistema de Gestão da Qualidade, com base na NBR ISO 9002:1994 (recertificada na NBR ISO 9001:2000), pela DNV, tornando-se a primeira mineração de amianto do mundo a obter essa certificação (recertificação em 1999, 2002 e 2005), visando o atendimento aos clientes nos diversos segmentos do mercado. Nas questões ambientais, o SGA – Sistema de Gestão Ambiental, foi certificado em dezembro de 1998, também pela DNV, com base na NBR ISO 14001:1996 (atualmente NBR ISO 14001:2004, com recertificação em 2001 e 2004).

A produção na mina de Cana Brava iniciou 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 toneladas de crisotila por ano; com investimentos recentes, passa a produzir a partir de julho/2008, 350 mil toneladas por ano. É a terceira mina maior produtora de amianto crisotila do mundo, ficando somente atrás a duas minas da Rússia.

Na escala de produção e conhecimento dos corpos de minérios atuais, a vida útil da mina de Cana Brava está estimada para produzir até 2057.

As propriedades físico-químicas do crisotila da mina de Cana Brava - resistência mecânica, comprimento, flexibilidade e filtrabilidade - atendem as necessidades técnicas do mercado industrial, especialmente do fibrocimento.

Em 2006, as vendas alcançaram um total de 221,6 mil toneladas de fibra, sendo 59 % exportadas e 41 % comercializadas no mercado interno. Neste mesmo período, a produção foi de 227,3 mil t.

Todo o beneficiamento do minério é realizado a seco em plantas cujos equipamentos são totalmente enclausurados, com um eficiente sistema de aspiração e filtragem do ar. Modernos filtros de mangas, com capacidade de filtragem superior a 2,3 milhões de m<sup>3</sup>/h asseguram a qualidade do ar no ambiente de trabalho e no entorno do empreendimento. Os monitoramentos periódicos comprovam a eficiência deste sistema, em 2006 100% dos postos de trabalho as concentrações de fibras foram iguais ou inferiores a 0,1 fibras/cm<sup>3</sup>. A legislação nacional define o limite como sendo 2,0 fibras/cm<sup>3</sup>. No entorno do

empreendimento a concentração de poeiras de fibras de crisotila são inferiores a 0,0005 fibras/cm<sup>3</sup>.

A SAMA possui elevado nível de automação do processo de beneficiamento que segue rigorosamente os padrões de qualidade internacional que culminou com as certificações ISO. Paralelamente, a política de produção visa uma perfeita harmonia com o ao meio ambiente e cuidados rigorosos com a saúde e segurança de seus colaboradores.

## 2. MINERALOGIA

Definição - Amianto e asbesto são palavras de origem latina (*amianthus*) e grega que significa 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:  $Na_2OF_2O_3FeOSiO_2$  (crocidolita),  $FeOMgOSiO_2$  (amosita) e  $CaOMgO SiO_2$  (tremolita).

O crisotila é o único tipo de fibra encontrada na mina de Cana Brava. Na Tabela 1 há um resumo das características geológicas, mineralógicas, físicas e químicas da fibra de crisotila.

Composição mineralógica dos serpentinitos da mina de 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 serpentinas, 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 de Cana Brava.

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 serpentinição, dando origem a uma fibrila de geometria tubular. Portanto, as superfícies internas e externas da 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).

Tipo, estrutura e textura - A mineralização de crisotila preenche as fraturas do 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 preferencial (*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 é de 6,7% e sua distribuição granulométrica corresponde ao tipo comercial CB-4Z, característico para fabricação de produtos de fibrocimento.

Propriedades físicas e químicas - 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.

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 (que corresponde hoje mais de 96% do consumo final das fibras produzidas na mina de Cana Brava), fricção, têxtil, papel e papelão, filtros, revestimentos de pisos e isolantes térmicos.



Figura 1 – Bloco de serpentinito com veios de crisólita.

### 3. PLANEJAMENTO E MÉTODO DE LAVRA

#### Planejamento da Lavra

Todas as operações de lavra na mina de Cana Brava são apoiadas em cuidadoso planejamento periodicamente revisadas, visando antecipar quaisquer mudanças, quer seja no tocante à geologia, na escala de produção, nas exigências do mercado, na frota de equipamentos, ou mesmo devido às condições climáticas.

Como qualquer planejamento, o da mina de Cana Brava é subdividido em planejamentos de longo, médio e curto prazo.

O planejamento de longo prazo contempla a cava de exaustão e os planos de lavra para os períodos acima de 10 anos. No planejamento de médio prazo são detalhados os trabalhos para os períodos até 10 anos.

No curto prazo são mantidos permanentemente atualizados os planos anuais para os próximos 3 anos. O primeiro desses planos (primeiro ano) é subdividido, por sua vez, em planos trimestrais, sendo o primeiro desses detalhados em planos semanais.

O primeiro plano semanal é entregue à operação para execução. A partir desse ponto o controle passa à área operacional que elabora seus programas de produção.

Os planejamentos são feitos com o apoio do software de mineração Vulcan 3D™.

#### Método de Lavra

A lavra da mina de Cana Brava é a céu aberto, em bancadas com altura de 10 a 15m, bermas finais obedecem aos parâmetros técnicos de estabilidade de talude, variando de 6 a 12 m de largura, e com operação em duas cavas fechadas denominadas A e B. A movimentação atual é de aproximadamente de 9 milhões de toneladas de rocha por ano e a relação estéril/minério da reserva lavrável é de 2,0:1.

Perfuração - A perfuração é realizada por perfuratrizes Atlas Copco L8-54 de 5,5" e Ingersoll Rand DM 45 de 6,5", com os parâmetros: 15° de inclinação com a vertical, 2,0 m de subperfuração e malha triangular alongada de (4 x 8) m<sup>2</sup>. Não há desmontes secundários, a fragmentação de matacos (blocos com

diâmetro maior que o *gape* do britador primário) é realizada por rompedor hidráulico marca Montabert acoplado a uma escavadeira sobre pneus CAT M318C.

Desmonte - Os furos são carregados com explosivo tipo emulsão (40%) e Nitrato de Amônio (60%), bombeado diretamente do caminhão aos furos. A iniciação é realizada com dois reforçadores 450 g, um colocado no topo e outro na base da carga. O elemento iniciador do reforçador é o cordel detonante. A razão de carga é em média 160 g/t. As velocidades de onda resultantes, provocadas pelos desmontes são monitoradas por sismógrafos portáteis Geosonic, instalados em pontos previamente definidos.

Carregamento - O carregamento é realizado por pás Caterpillar 992D, Volvo L220E sobre pneus e escavadeira hidráulica Caterpillar 330 CL sobre esteiras, munidas de caçamba de 10,4 m<sup>3</sup>, 4,9 m<sup>3</sup> e 2,7 m<sup>3</sup>, respectivamente.

Transporte - O transporte é realizado por caminhões Caterpillar 777C, Randon RK 430B, com capacidade de 85 e 27,2 t, respectivamente e caminhões rodoviários com capacidade de 25 t.

Serviços Auxiliares - Para os serviços de apoio à lavra são utilizados: trator de lâmina sobre esteiras CAT D8L e D8T, trator de lâmina sobre pneus CAT 824H e motoniveladoras CAT 140H.

Atualmente, a cava A está com 143 m de profundidade e com as seguintes dimensões na superfície: 1.450 m no sentido norte-sul e 590 m no sentido leste-oeste; enquanto a cava B, com 156 m de profundidade e na superfície com 1.110 m no sentido norte-sul e 845 m no sentido leste-oeste.

Em 2006, foram lavradas 3,5 milhões de toneladas de minério e 5,1 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.

Os caminhões CAT 777B e 777C, transformados em pipa, com capacidade de 68 e 76 m<sup>3</sup> de água, respectivamente, aspergem continuamente água nas frentes de lavra e nos acessos das duas cavas visando evitar a emissão de poeiras pelo tráfego e nas operações de carregamento de minério e estéril. Como resultado dessa operação, o índice de fibras no ar é inferior a 0,1 fibras/cm<sup>3</sup> em todos os postos de trabalho.



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

#### 4. BENEFICIAMENTO

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 desfibramento, classificação, homogeneização, ensacamento e paletização. O processo é dividido didaticamente em três fases descritas a seguir:

##### Fase de Britagem

Concentração e Secagem – consiste em cominuir, enriquecer e secar o minério para a etapa de tratamento e classificação das fibras. É subdividida em cinco estágios.

##### Britagem Primária

O britador primário, tipo giratório e modelo Faço 5474, é alimentado por caminhões RK 430 B. Os blocos de minério, de diâmetro médio inferior a 1,10 m, são fragmentados e reduzidos em frações inferiores a 275 mm. Os blocos de diâmetros maiores são quebrados pelo rompedor hidráulico. A granulometria do minério britado é ajustada pela seleção da abertura na saída do eixo giratório, que varia de 5 a 11 polegadas.

A capacidade de britagem primária é de 1.100 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 m<sup>3</sup> de ar por hora. Os mecanismos envolvidos consistem basicamente em compressão e cisalhamento.

### Britagem Secundária

Neste estágio, o minério britado passa por duas linhas de operação com capacidade total de 850 t/h, compostas cada uma com peneira vibratória tipo Faço XH 8x16 e um britador cônico Faço, modelo H-1560, onde:

- (i) o *oversize*, fração maior que 25 mm, será novamente fragmentado no britador cônico, reduzindo-o a uma granulometria inferior a 75 mm. Este produto é transportado por correia, também enclausurada, até a planta de concentração;
- (ii) o *undersize*, fração menor que 25 mm e normalmente úmida, é transportada por correia transportadora, enclausurada, para o silo de minério úmido, localizado na planta de secagem.

O controle ocupacional e ambiental é realizado com a captação de finos pelo sistema de filtros de mangas, com capacidade de filtrar 85.000 m<sup>3</sup> de ar por hora durante o processo de britagem.

### Concentração

A planta de concentração tem o objetivo de “enriquecer” o teor de fibra no minério proveniente da britagem secundária, descartando, no final, as frações grosseiras, inviáveis economicamente através basicamente em estratificação e segregação.

É constituída por duas linhas paralelas, nas quais o minério passa por três estágios de peneiramento, intercalados por três estágios de impactações, duas em britadores Hazemag. O *oversize* do terceiro peneiramento é novamente impactado em moinho tipo JM, seguido de peneiramento e aspiração da fibra

liberada. As frações aspiradas e os *undersizes* dos três estágios de peneiramentos seguem por correia transportadora enclausurada ao silo de minério concentrado seco (SMS).

O rejeito da concentração, descarte da fração grosseira, é em média 15% do minério alimentado nesta planta e contém aproximadamente 0,90% de fibra.

As duas linhas paralelas da planta de concentração produzem em média 700 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 m<sup>3</sup> de ar por hora.

### Secagem

O objetivo deste estágio é reduzir a umidade das fibras, desviadas na britagem secundária, para valores inferiores a 5,5% para que juntamente com o material proveniente da concentração, atinja uma umidade média de 3%, que é a umidade planejada para a seqüência do processo.

A secagem é realizada em três fornos rotativos e dois de leito fluidizado, com capacidade total de secagem para 250 t/h e com um consumo médio de 6,0 litros de óleo 2A por tonelada de minério secado.

O minério seco é encaminhado, por correia transportadora enclausurada, ao silo de minério concentrado seco, sendo misturado ao concentrado produzido na planta de concentração.

A exaustão dos secadores para o processo, controle ocupacional e ambiental é realizada por filtros de mangas, com capacidade de filtrar 204.000 m<sup>3</sup> de ar por hora.

### Silo de Minério Concentrado Seco (SMS)

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 pressão negativa, mantida pelo sistema de filtros mangas, com capacidade de filtrar 170.000 m<sup>3</sup> de ar por hora.

A operação de estocagem é realizada por uma correia transportadora 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 de Tratamento e Classificação de Fibras

Consiste na produção de fibra, com os parâmetros técnicos acordados com os clientes, através basicamente de aeroseparação a partir do minério concentrado seco em vários estágios aqui denominados de circuitos:

##### Circuito de Minério

É constituído por cinco linhas de tratamento de minério com cinco estágios de peneiramento em peneiras giratórias Fournier com coifas de aspiração, intercalados com três estágios de impactação em impactadores tipo JM/JW.

O processo resulta em quatro produtos:

- (i) concentrado de fibras, em caixa separadora acoplada em ciclones, com tamanhos diferentes em função do estágio aspirado (circuito de fibra longa);
- (ii) fração média (circuito de fibra média-longa);
- (iii) frações finas dos peneiramentos (circuito de fibra curta);
- (iv) fração final grosseira (rejeito).

##### 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 pelo comprimento das fibras.





Peneiras Giratórias Fournier



Moinho de Impacto JM

### 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.

Este circuito 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.

### 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.

Este circuito 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.

### Circuito de Fibra Extra-Curta

São constituídas 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.

### 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 40 t. As fibras são retiradas por conjuntos de rosca-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 4 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 minério 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.

Todos os equipamentos dos circuitos da fase de tratamento e classificação de fibras e ainda do circuito de ensacamento operam sobre pressão negativa para atendimento do processo e controle ambiental e operacional, exercida por dois filtros de mangas, um deles com capacidade de filtrar 170.000 m<sup>3</sup> de ar por

hora e outro com capacidade de 952.000 m<sup>3</sup> de ar por hora, este contendo 8.400 mangas.

#### Circuito de Transporte de Rejeitos

Consiste em um conjunto de correias enclausuradas, 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 e dispostos controladamente em bancas de rejeito, em caminhões basculantes com capacidade de 27 toneladas.

Os rejeitos são umidificados para o transporte e nos locais de transferência de correias há aspiração por filtros de mangas portáteis.

#### Fase de Embalagem do Produto

O ensacamento da fibra produzida e sua posterior paletização são realizados em dois circuitos:

##### 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 e este controle é realizado por meio de balanças tipo check-weight.

##### Circuito de Paletização

É constituído por: duas máquinas paletizadoras, uma recobridora de capa plástica termo-retrátil de polietileno e uma máquina de termo-contracção, todas interligadas por transportadores de roletes. O sistema tem capacidade para paletizar 45 t de fibra por hora. É utilizado sistema de aplicação de cola entre

sacos durante a paletização, visando garantir a estabilidade da embalagem durante o transporte.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todo o processo produtivo da SAMA, 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*.



Figura 3 – Interior do Sistema de filtros mangas.

Exceto no laboratório industrial, onde são realizados os ensaios de controle da qualidade da produção e o manuseio da fibra é realizado em capelas com pressão negativa, em nenhuma fase do processo há contato do homem com a fibra.

Para manter sempre a qualidade de seu produto em sua unidade a SAMA possui detectores de metais e rolos magnéticos instalados em equipamentos para reduzir assim possíveis contaminantes metálicos.

Todos equipamentos são enclausurados com pressão negativa, aspirando o ar para os sistemas de filtros mangas que asseguram a qualidade do ar no

ambiente de trabalho e no entorno do empreendimento. Esta qualidade é assegurada pelo monitoramento *on line*, utilizando aparelhos eletrônicos instalados nas saídas dos filtros de ar que detectam a emissão de particulados para a atmosfera.

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 14000/2004, 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.



Figura 4 – Vista geral da área industrial.

## 6. USOS E FUNÇÕES DO AMIANTO CRISOTILA

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 observado a seguir.

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.	<b>Fibrocimento:</b> 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 10%.
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.	<b>Produtos de fricção:</b> 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.	<b>Produtos têxteis:</b> 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	<b>Filtros:</b> filtros especiais empregados nas indústrias farmacêuticas e de bebidas (vinho e cerveja), também na fabricação da soda cáustica. Também são utilizadas na produção de diafragmas para serem usado com líquidos, vapores e gases em temperaturas de até 600° C e sob a ação de agentes químicos.
Resistências térmica, elétrica e química; incombustível.	<b>Papéis e papelões:</b> 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.	<b>Produtos de vedação:</b> 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.	<b>Isolantes térmicos:</b> 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	<b>Plásticos e revestimentos:</b> 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.	<b>Aplicações:</b> 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.

## 7. ESPECIFICAÇÕES DE AMIANTO CRISOTILA DA MINA DE CANA BRAVA

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.

O quadro abaixo mostra, resumidamente, a classificação por grupo de fibras produzidas pela SAMA e sua principal utilização industrial:

- (i) Grupo 3: têxtil, tubos de fibrocimento de alta pressão.
- (ii) Grupo 4: fibrocimento, células eletrolíticas.
- (iii) Grupo 5: fibrocimento, fricção.
- (iv) Grupo 6: fibrocimento, fricção, papel, papelão e plástico.
- (v) Grupo 7: tinta, piso, papel, papelão, plástico, mástiques, cola.

O laboratório de controle de qualidade da SAMA, adota, como padrão de qualidade, os testes de laboratório do *Chrysotile Asbestos Test Manual*, publicado em 1974, pela *Quebec Asbestos Mining Association - Q.A.M.A.*, do Canadá.

Dentre os ensaios executados pela SAMA, destacam-se:

- (i) Granulometria por via seca: Quebec e Ro-tap;
- (ii) Granulometria por via úmida: Turner & Newall, Bauer Mc Nett e Lavagem 200 mesh;
- (iii) Grau de desfibramento: Volume Úmido, elutriador Turner & Newall;
- (iv) Resistência à flexão: unidade de resistência;
- (v) Tempo de escoamento da água: filtração
- (vi) Teor de material granular: percentual de grânulos menores de 3,36 mm;
- (vii) Teor de umidade: percentual 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 2006 estão ilustrados a seguir:

Produto	TN +1,2 mm (%)	TN - 0,074 mm (%)	Volume Úmido (mL)	Umidade (%)	Material Granular - 3,36 mm (%)
CB-4K	41	31	999	2,37	0,54
CB-4T	35	36	933	2,51	0,56
CB-4X	28	42	866	2,52	0,55
CB-4Z	24	46	811	2,40	0,55
CB-5K	22	48	791	2,33	0,55
CB-5R	19	49	758	2,39	0,54
CB-6D	15	53	715	2,39	0,56
CB-5RP	7	46	893	2,01	0,09
CB-6DF	1	61	588	1,98	0,12
CB-6DP	1	69	580	1,94	0,13
CB-7MF	1	69	412	1,99	0,13
CB-7MP	0	72	382	2,00	0,12
CB-7TF	-	-	-	2,36	0,00

TN +1,2 mm: ensaio Turner & Newall, porcentagem acumulada de fibras retidas nas malhas 8 e 16;

TN - 0,074 mm: Ensaio Turner & Newall, % de fibras passantes na malha 200.



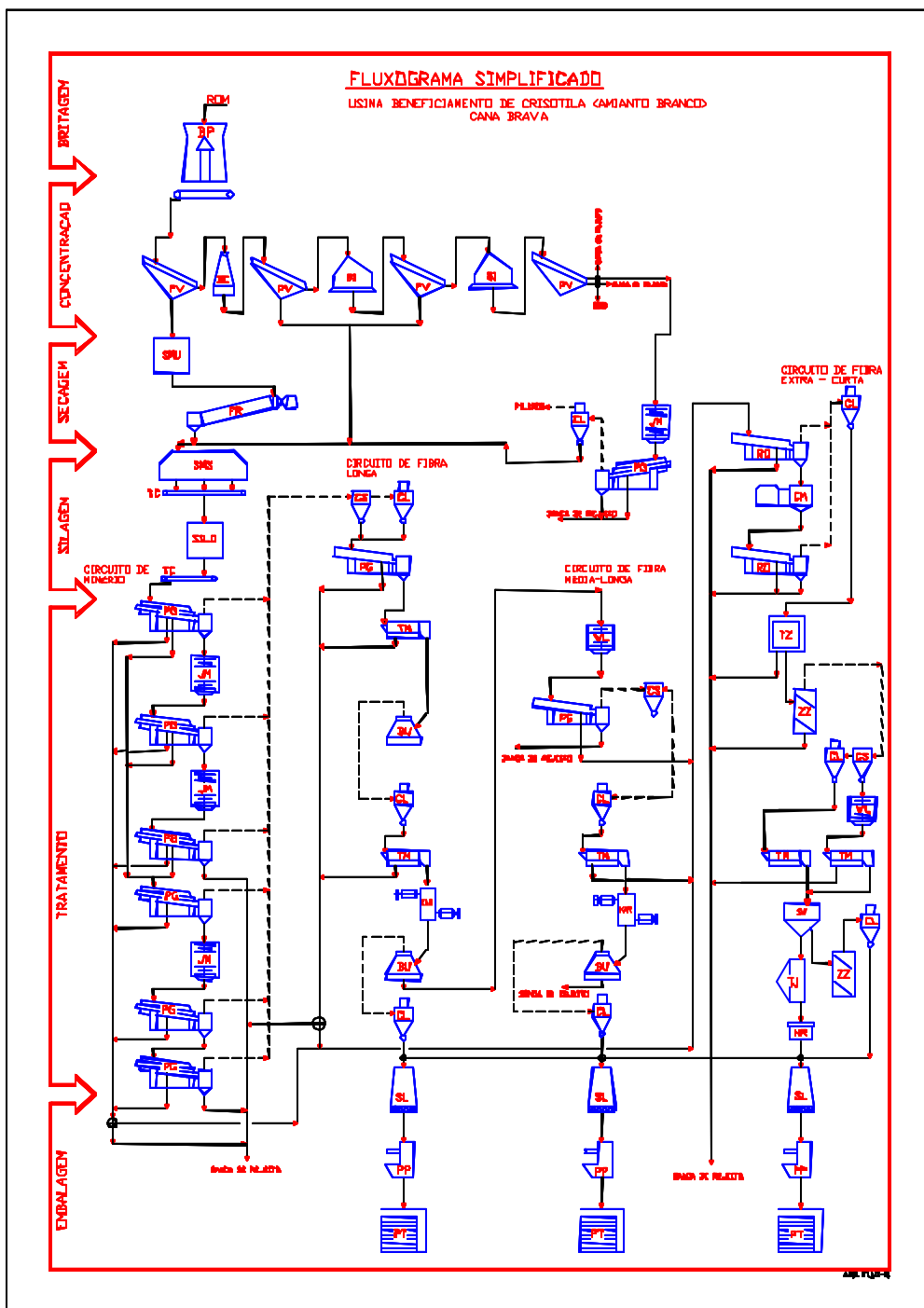


Figura 5 – Usina de Beneficiamento de Crisotila (amianto branco) Cana Brava.

Tabela 1 – Características Geológicas, Físicas e Químicas da Fibra Crisotila.

Geológicas		
Rocha hospedeira	Serpentinito	
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 30mm	
Textura	Macia, altamente flexível e desfibrável	
Dureza	4 na escala de Mohs	

Mineralógicas	
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

Físicas e Químicas		
Grandezas	Valores	Unidade
Resistência à tração	3.040	MPa
Módulo de Elasticidade Young	$1,65 \times 10^6$	kg/cm <sup>2</sup>
Peso Específico	2,4 a 2,6	g/cm <sup>3</sup>
Calor Específico	0,266	Kcal/g/°C
Coeficiente 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 <sup>2</sup> /g
Diâmetro da fibrila	100 a 250	Å
Volume de Resistividade	0,003 a 0,15	MΩcm
Solubilidade em água	Insolúvel	
Odor	Inodoro	

Tabela 2 – Análises Químicas dos Serpentinóis da Mina de Cana Brava.

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIANTO - ABRA. O Amianto no Brasil. São Paulo: Ebart, 1997, 47 p.
- ASSOCIATION DES MINES D'AMIANTE DU QUÉBEC. Publicação Institucional. Quebec, 16 p.
- AFRICAN ASSOCIATED MINES. Publicação Institucional. Zimbábue, 9 p.
- GIRODO, A. C., PAIXÃO, J. E. Perfil Analítico do Amianto. Rio de Janeiro: DNPM, 1974. boletim nº 2, p. 2 - 5.
- 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. Asbestos. Industrial Mineral and Rock. 4ª Edição. 1975. p. 380 - 425.
- NAGAO, M.; FONTANA H. Beneficiamento de Amianto Crisotila. In: 1º Congresso Brasileiro de Mineração, Brasília, 1985.
- OLIVEIRA, M. C. B. 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: 1996. 250 p.
- PAMPLONA, R. I., IANHEZ, A. C., RIBEIRO, D. T. Aspectos Geológicos da Mina de Cana Brava e Fluxograma de Beneficiamento do Amianto Crisotila. Relatório Interno. SAMA, 1986. p. 25 - 45.
- SAMA. Relatório de Pesquisa. Minaçu: SAMA, Circulação Interna, 1965.
- \_\_\_\_\_. 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, 1997. vol. 9.
- \_\_\_\_\_. Plano de Bom Aproveitamento. Divisão de Planejamento e Controle Industrial. Minaçu: SAMA, Circulação Interna, 2000. vol. 4.
- \_\_\_\_\_. Informativos diversos e relatórios de produção e vendas. Minaçu, 2006.
- SELIKOFF, J. I. e LEE, D. H. K. *Asbestos and Disease*. New York: Academic Press, 1978. p. 34 - 50.
- SCLIAR, C. Amianto: Mineral Mágico ou Maldito? Ecologia Humana e Disputa Política- Econômica. Belo Horizonte: CDI, 1998. 152 p.
- ZUCHEATTI, R. A. M. Crisotila Brasileira como Suporte de Catalizadores: Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas. Instituto de Química – UNICAMP. Tese de Doutorado. Campinas: 1998. p. 1 - 9.

## CAPÍTULO 5

# Areia Industrial

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Fernando A. Freitas Lins<sup>2</sup>

### 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,  $\text{SiO}_2$ , na forma de quartzo, e são materiais extremamente importantes em vários segmentos industriais: na fabricação de vidros e na indústria de fundição (em moldes), seus principais usos; bem como 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 Tepordei, 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 Tepordei, 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

---

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

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRI, Pesquisador Titular do CETEM/MCT; atualmente Diretor de Transformação e Tecnologia Mineral da SGM/MME.

deposição da sílica sobre sua estrutura (França e Luz, 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. Encontra-se ainda em outras formas, tais como: ágata, calcedônia, perlita, *tripoli*, sílex etc. (Hanson, 1995).

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 como 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 Brasileiro (DNPM, 2006), a produção de areia industrial beneficiada no Brasil, em 2005, foi de 4,6 Mt, com um valor em torno US\$ 13/t. O comércio internacional não é significativo. O Estado de São Paulo é de longe o maior produtor (78%), seguido por Santa Catarina (16%); os demais estados produtores com menos de 2%. O valor da produção de areia industrial em 2005 foi cerca de US\$ 60 milhões.

A produção mundial situa-se ao redor de 120 Mt. A título de comparação com o Brasil, a produção dos EUA em 2006 alcançou 31,9 Mt correspondendo a um valor de US\$ 800 milhões (USGS, 2007), com consumo aparente de 29,7 Mt. Verifica-se que o Brasil apresenta um consumo *per capita* de 25 kg, enquanto os EUA consomem aproximadamente 100 kg/hab ao ano. Este nível de consumo, oscilando entre 90 e 120 kg, foi alcançado a partir da década de 1920. O consumo mundial situa-se em 18 kg/hab.

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.

Há 10 empresas produtoras de areia industrial no país. As unidades da Mineração Jundu nos municípios de Descalvado e Analândia (SP) e Viamão (RS) produziram, em 2005, cerca de 54% da produção brasileira (2,5 Mt), 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, algumas 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 exploradas 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

#### 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.

## 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 qualidade 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 podem ser também recobertas com resinas aglomerantes, obtendo-se produtos de alto valor agregado. Esta areia resinada, cerca de 12 mil toneladas ao ano, 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:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Quando se trata de usos específicos, os teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  devem também ser considerados (Ferreira e Daitx, 2000).

Nos EUA, a indústria de vidro responde por 35% do consumo de areia industrial, seguindo-se a fundição com 18%, fraturamento hidráulico com 14%, produtos para construção, 8%, abrasivos com 3%, e 22% em outros usos (USGS, 2007). No Brasil, em 2005, 39% foram destinados à fundição e 34% à fabricação de vidro; outros usos sendo argamassas para construção civil (9%); abrasivos (2%) (Anuário Mineral Brasileiro, 2006). Algumas das aplicações de areia industrial são apresentadas a seguir.

##### Vidro

A função da areia é fornecer  $\text{SiO}_2$  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 alimentam os fornos de fabricação de vidro. O vidro normalmente contém 70-74%  $\text{SiO}_2$ , sendo esta sílica provida principalmente pela areia industrial e, de modo crescente, por vidro reciclado (*cullet*). Os outros componentes, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  (na forma de dolomita) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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 2006 alcançou 2,57 milhões t, assim distribuídas: vidros planos com 46%; embalagem, 38%; vidros especiais, 9,5%; e domésticos, 6,7% (Lins *et al.*, 2007).

### 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 cacinhos 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  $\text{SiO}_2$  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 aumentar 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 micáceos 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, leucoxênio 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%  $\text{SiO}_2$  (acima de 99% para vidro plano) com um máximo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 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 percentagens apresentadas representam valores médios de diferentes empresas. Na Tabela 4, encontram-se 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 <sub>2</sub>	99,66	99,73	92,76	99,65	99,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	0,02	0,127	0,02	0,013
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,143	0,09	3,779	0,06	0,057
TiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	-	-	2,734	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	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 <sub>2</sub>	99,5% min.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04% max.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30% max.
TiO <sub>2</sub>	0,10% max.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 ppm max.
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,0 ppm max.
MnO <sub>2</sub>	0,002 ppm max.
H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	98,5% min.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,035% max.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5% max.
CaO + MgO	0,2% max.
TiO <sub>2</sub>	0,03% max.
ZrO <sub>2</sub>	0,01% max.
H <sub>2</sub> O	0,10% max.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	99,0% min.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30% max.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50% max.
Na <sub>2</sub> O	0,10% max.
K <sub>2</sub> O	0,10% max.
LOI + H <sub>2</sub> 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  $\text{SiO}_2$  e restrição quanto aos teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Quanto maior o teor de óxidos alcalinos terrosos, especialmente  $\text{CaO}$ , 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  $\text{SiO}_2$ , 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.

## 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%  $\text{SiO}_2$ ; 0,035 a 0,70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 0,02 a 0,08%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As Tabelas 6 e 7 mostram as especificações de areia para formulação de massa e de esmalte, respectivamente.

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

Características	Valor
Teor de umidade (%)	0,1 max.
Teor de SiO <sub>2</sub> (%)	99,0 max.
Teor de argila total (%)	0,1 max.
Superfície específica teórica (cm <sup>2</sup> /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

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

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

	Grau Sibelco Millisil M82	Sílica americana Grau 250 Ottawa, IL
SiO <sub>2</sub>	99,5%	99,8%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%	0,017%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2%	0,055%
TiO <sub>2</sub>	0,025%	0,015%
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,15%	-
Cão + MgO	0,03%	<0,02%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 ppm	-
P.F.	0,1%	0,1%
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	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 <sub>2</sub>	99,5%	99,6%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%	0,035%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2%	0,11%
TiO <sub>2</sub>	0,025%	0,023%
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,15%	-
Cão + MgO	0,03%	0,016%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 ppm	-
P.F.	0,1%	0,2%
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,85	0,897
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	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 <sub>2</sub>	99,5 ± 0,5	Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	Índice de refração	1,54 - 1,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009	Resistência específica (ohms)	25.700
TiO <sub>2</sub>	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 passam 60% em peso de uma amostra representativa e o tamanho da abertura na qual passam 10% em peso dessa mesma amostra (tamanho efetivo). Na Tabela 9 encontram-se as especificações de uma areia para filtração.

### 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: SiO<sub>2</sub> ≥ 99,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 0,10%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 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).

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

Tamanho (mm)	Coef. 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 <sub>2</sub>	99,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19
TiO <sub>2</sub>	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).

### Faturamento 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 a 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 autores deste capítulo às suas instalações de beneficiamento de areia, em Descalvado-SP, quando da 1ª edição deste livro em 2005.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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](http://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 (2006). 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, nº. 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), out./dez. p. 54-60.
- FERREIRA, G. C. e DAITX, E. C. (2000). Características e especificações da areia industrial. Geociências, UNESP, São Paulo, vol.19, nº 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): jan./mar. p. 59-65.
- FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A. B. (2002). Beneficiamento de Diatomita da Bahia, Série Rochas e Minerais Industriais, nº 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. Industrial Minerals Information Ltd, Metal Bulletin, PLC, London, p. 352-364.

- HARBEN, P. W. (1995). Silica and Quartz. In: The Industrial Mineral Handbook, 2<sup>nd</sup> 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.
- LINS, F. F., ANGELO, S.M.M.A. e OLIVEIRA, J.M.F. (2007). Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos, MME ([www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br), em publicações/anuários), Cap.4, p. 55-62.
- 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 - Associação Brasileira de Metais, 5-10 de julho de 1981, Recife-PE, vol.4, p. 321-337.
- 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, 6<sup>th</sup> Edition, Society for Mining, Metallurgical and Exploration Inc, Donald D. Car Editor, p. 897-891.
- USGS (2007), Mineral Commodity Summaries. Industrial Sand.

## CAPÍTULO 6

# Agrominerais – Enxofre

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque\* (*in memoriam*)<sup>1</sup>  
Ronaldo Simões L. Azambuja\*\* (*in memoriam*)<sup>2</sup>  
Fernando A. Freitas Lins<sup>3</sup>

### 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),

---

<sup>1</sup>Gildo Sá dedicou parte de sua carreira às questões dos fertilizantes: na CPRM, como Diretor Técnico da Fosfertil por alguns anos, e em suas teses de mestrado e doutorado, já no CETEM. Ao falecer, em 2003, como Diretor do CETEM, preparava 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 do livro, na 1ª edição. \*\* Ronaldo Azambuja, da primeira turma de geologia da UFRJ, após atuar como consultor e empresário, dedicou longos anos à FINEP/MCT, como analista de projetos do setor mineral. Aposentado, deu sua contribuição ao CETEM entre 2002 e 2005, quando faleceu.

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

<sup>2</sup>Geólogo/UFRJ, M.Sc. em Geologia/Imperial College, Bolsista do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT; atualmente, Diretor de Transformação e Tecnologia Mineral da SGM/MME.

principalmente na Espanha e em Portugal, ainda na metade do Século XIX. Até 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 XX, 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.

A média do consumo *per capita* do Brasil de enxofre (S contido), entre 2004 e 2006, foi 15 kg/hab. Este nível de consumo foi alcançado nos EUA no início da década de 1940 e desde os anos de 1970 tem oscilado entre 45 e 55 kg/hab. O consumo mundial atualmente situa-se em 10 kg/hab.

O crescimento populacional, aliado às modernas técnicas agrícolas, transformou o ácido sulfúrico na matéria-prima intermediária principal para a 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. O aumento dos preços de alimentos, a partir de 2007, após décadas de relativa estabilidade, pegou o mundo de surpresa e fez renascer a preocupação com a segurança alimentar em todos os países que dependem da importação de alimentos, principalmente aqueles mais pobres.)

Segundo dados amplamente conhecidos, pelo menos 85% do enxofre produzido mundialmente (nativo ou recuperado como co-produto) 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:

- (i) macronutrientes primários: N, P e K;
- (ii) macronutrientes secundários: Ca, Mg e S;
- (iii) 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:

- (i) matérias-primas básicas: amônia, rocha fosfática, potássio e o enxofre;
- (ii) matérias-primas secundárias: ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico;
- (iii) fertilizantes básicos: substâncias químicas usadas pelos fabricantes finais ou misturadores da cadeia produtiva, consideradas suas “matérias-químicas” (fosfatados, nitrogenados e potássicos);
- (iv) 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 2007, a produção mineral brasileira de fosfato representou 78% do consumo aparente e de potássio, apenas 10%. A produção de S, toda ela co-produto,

alcançou apenas 12% do consumo. Em valores, de bens primários, ocorreu um aumento substancial das importações de 2006 para 2007: em 2006, um total de US\$ 1,1 bilhão (especificamente, US\$ 62 milhões de rocha fosfática, US\$ 950 milhões de KCl e US\$ 116 milhões de S); em 2007, US\$ 1,8 bilhão (US\$ 104 milhões, US\$ 1.500 milhões e US\$ 172 milhões, respectivamente).

Tem-se ainda a importação de nitrogênio, nas formas de amônia, sulfato de amônio e uréia, acrescentados da importação de produtos intermediários para fertilizantes (fosfatos de diamônio-DAP e de monoamônio-MAP).

Estima-se a dependência externa de fósforo em 50% (além da importação de rochas fosfáticas, há também a importação de fertilizantes fosfatados); de nitrogênio, em torno de 70%; e de potássio, 90%. Em síntese, é grande a dependência externa de fertilizantes no país, além de representar um grande ônus à balança comercial; e mais, do ponto de vista estratégico, uma vulnerabilidade aos planos de consolidação do país como uma potência agrícola e de produtor e exportador de biocombustíveis.

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, corrigindo sua acidez.

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 2007, o país importou 2,2 Mt de bens primários e compostos químicos (S contido), totalizando US\$ 172 milhões. A quase totalidade foi de enxofre elementar a granel. A distribuição percentual por países, na importação de bens primários de enxofre, mostrou a emergência da Venezuela como principal fornecedora (46%), deslocando o Canadá (20%) para a segunda posição, seguindo-se os EUA (10%). As importações de 2006 (3,1 Mt) foram atípicas, com os importadores aproveitando os preços baixos e o câmbio favorável para a formação de estoques. (Como que adivinhando a subida dos preços em 2007!) Com efeito, as importações de 2003 a 2005 foram bem inferiores: 1,8; 2,2 e 1,8 Mt, respectivamente.

O preço do enxofre, em valores constantes de 1998 (FOB/t) teve uma queda acentuada desde 1990, caindo, nos EUA, de US\$ 100 para US\$ 28 em 2004. Em 2006, manteve-se em US\$ 28 (valor corrente). A maior oferta de enxofre, tanto como co-produto do aumento do consumo e refino de petróleo

em todo o mundo como da co-produção de ácido sulfúrico pelo aumento da produção de metais não-ferrosos a partir de sulfetos metálicos, explica em parte a trajetória pretérita dos preços. Mas as coisas mudaram rapidamente. A partir de 2007, houve um inesperado aumento dos preços, acompanhando a onda de aumento dos preços dos fertilizantes em geral, que persiste até meados de 2008. O preço médio do enxofre importado em 2007 alcançou US\$ 83/t (contra US\$ 37/t em 2006), enquanto no primeiro semestre de 2008 atingiu US\$ 316/t. Alguns especialistas estimam que o preço do enxofre recuará para níveis um pouco acima dos valores praticados em 2006, diferentemente de outros insumos e fertilizantes. A conferir.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 uma 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 sólvvel 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.

### 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, recobrimdo 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) e gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ); 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 era extraído em profundidade, por dissolução, através do processo Frasch. Em 2000, no entanto, todas as unidades industriais foram fechadas, em face dos baixos preços do enxofre no comércio internacional, atendido principalmente pela co-produção de enxofre de outras atividades industriais.

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.

A partir da edição de 2005 do *Mineral Commodity Summaries* (USGS) deixou-se 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. Não contabilizadas ainda as reservas de enxofre nos sulfetos metálicos de cobre da Vale no Pará e da Yamana em Goiás.

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 ( $\text{FeS}_2$ ), e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Alguns sulfatos, principalmente anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e barita ( $\text{BaSO}_4$ ), têm sido reduzidos com carvão para produção de  $\text{SO}_2$ . Daí em diante, 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 tecnologia.

Dos gases naturais e/ou industriais contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , 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. Mas, com preço do petróleo alcançando US\$ 140/ barril, os parâmetros de avaliação também podem mudar.

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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{SO}_2$ . Processo similar é empregado para a obtenção de ácido sulfúrico a partir de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

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 ( $165^\circ\text{C}$ ) 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 - (superficial ou subterrânea): para minérios de alto e médio teor de enxofre, faz-se a ustulação para a geração de  $\text{SO}_2$  e sua conversão para ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Com minérios de baixo teor, fusão e destilação do enxofre, obtendo-se o enxofre elementar.

Em nível mundial, o enxofre provém 89,5% da co-produção decorrente de outros produtos primários, principalmente como decorrência de medidas ambientais para redução da emissão de  $\text{SO}_2$  na atmosfera. Apenas 10,5% de processos (voluntários) diretos de produção de enxofre (mineração de enxofre elementar e de pirita), com a seguinte distribuição aproximada:

- (i) co-produto do refino de petróleo: 19%;
- (ii) co-produto da metalurgia de sulfetos: 18%;
- (iii) co-produto do gás natural: 13%;
- (iv) co-subproduto não diferenciado (petróleo, gás natural etc.): 28%;
- (v) co-produto não especificado: 8%;
- (vi) processo Frasch: 4%;
- (vii) a partir de pirita: 9%;
- (viii) a partir da mineração de enxofre nativo: 1%.

Em quantidade, a produção mundial (S contido), em 2007, alcançou cerca de 67 Mt, com a seguinte distribuição:

- (i) EUA: 9,2 Mt (14%);
- (ii) Canadá: 9,0 Mt (13%);

- (iii) China: 7,8 Mt (12%);
- (iv) Rússia: 7,0 Mt (11%);
- (v) Japão: 3,3 Mt (5%);
- (vi) Demais produtores < 4%, Alemanha, Cazaquistão, Arábia Saudita.

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, resultante de processo pirometalúrgico (ustulação).

Em 2007, a (co-)produção nacional de enxofre (S contido), de 480 mil t, manteve sua trajetória de crescimento, com acréscimo de 10% em relação ao ano anterior. Teve a participação de 33% da Petrobrás – a partir do folhelho pirobetuminoso (4,7%) e das refinarias de petróleo (28%) – e 67% das mineradoras/metalúrgicas (na forma de ácido sulfúrico), na seguinte ordem decrescente: Caraíba Metais, AngloGold Ashanti (ex-Mineração Morro Velho), Cia. Paraibuna de Metais, Cia. Mineira de Metais e Mineração Serra da Fortaleza.

Em 2009 deve aumentar a produção de enxofre proveniente das refinarias da Petrobrás, em face da redução do teor de enxofre nos combustíveis, por restrições ambientais. Serão mais 50 mil t ofertadas ao mercado.

Em 2007, a produção brasileira de  $H_2SO_4$  totalizou 7,4 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 Vale 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 2009 ou 2010. 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 última 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 Vale, com um minério limonítico, prevê produzir 45 mil t/ano de Ni, a partir de 2009. 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 2008/9, 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 347 mil t de enxofre, a partir de 2009.

#### 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:

- (i) ácidos industriais (não utilizados em fertilizantes);
- (ii) pigmentos e clarificantes;

- (iii) explosivos;
- (iv) produtos de petróleo;
- (v) rayon;
- (vi) decapagem;
- (vii) fabricação de polpa de madeira;
- (viii) bissulfetos de carbono;
- (ix) inseticidas,
- (x) fungicidas;
- (xi) agentes alvejantes;
- (xii) corantes;
- (xiii) vulcanização da borracha;
- (xiv) aditivo de asfalto;
- (xv) cimentos e concentrados de enxofre;
- (xvi) tratamento dos vegetais e do solo;
- (xvii) baterias de enxofre e metal alcalino;
- (xviii) isolamentos com espuma de enxofre.

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

- (i) fertilizantes;
- (ii) processos químicos;
- (iii) pigmentos;
- (iv) indústria química;
- (v) fabricação de papel;
- (vi) fabricação de aço;
- (vii) fibras celulósicas;
- (viii) fotografia;
- (ix) produção de bissulfeto de carbono;
- (x) fungicidas, inseticidas, etc.

No Brasil, em 2006, o segmento de fertilizantes utilizou 78% do consumo total de ácido sulfúrico e a indústria química e outros segmentos, 22%: processo químico (8,5%), tratamento de metais e metalurgia (5,1%), papel e celulose (1,6%), açúcar, alimentício (1,0%), açúcar e álcool (1,0%) e outros (4,8%).

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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 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. Por outro lado, tem havido uma compensação nos anos recentes pela tendência declinante dos preços, mantendo estável o déficit comercial, até 2006. A evolução dos preços em 2007 e 2008 surpreendeu.

Analisando a situação prevista para médio e longo prazo, e tendo em conta a nova realidade do patamar de preço alcançado pelo enxofre, verifica-se que para melhorar a oferta de enxofre no mercado nacional é preciso que:

- (i) sejam melhorados os conhecimentos geológicos em escala regional e de detalhe em áreas com potencialidade para enxofre;
- (ii) sejam estudados mecanismos fiscais e para-fiscais que estimulem a produção, tornando-a viável e atrativa;
- (iii) 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.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUÁRIO da Indústria Química Brasileira (2007). ABIQUIM.

BACIC, I. M. G. R. (2008). Enxofre. Sumário Mineral, DNPM.

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

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.

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. (2008). Sulfur. Mineral Commodity Summaries, USGS.

OBER, J. A. (2007). Sulfur. Minerals Yearsbook, USGS.

# CAPÍTULO 7

## Agrominerais – Fosfato

Francisco E. Lapido Loureiro<sup>1</sup>  
Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>2</sup>  
Marisa Nascimento<sup>3</sup>

### 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, contém 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.

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

---

<sup>1</sup>Geólogo/Universidade de Lisboa, Eng<sup>o</sup> Geólogo-ENSG/Univ. de Nancy, D.Sc. Universidade de Lisboa, Pesquisador Emérito do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFF, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora da UFF.

constantemente removida (plantio - colheitas), é necessário compensar a perda de fósforo e outros oligo-elementos 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 de fertilizantes não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária, o País tornou-se o quarto maior importador mundial, segundo no caso dos fosfatados (Tabela 1).

Tabela 1 – Os cinco maiores produtores e importadores mundiais de fertilizantes fosfáticos em 2001-2002.

Produtores		Importadores	
Países	Mt	Países	Mt
EUA	7.600	China	1.786
China	7.400	Brasil	1.747
Índia	3.900	Austrália	600
Rússia	2.400	França	509
Brasil	1.400	Índia	495

Fonte: Industrial Minerals and Rocks, 2006).

O balanço de nutrientes no Brasil, em 2006, é apresentado, de forma sintética, na Tabela 2.

Tabela 2 – Balanço de nutrientes no Brasil em 2006 ( $10^3$  t). Dados divulgados pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos – ANDA.

Itens	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Total
1-Estoque inicial	252	464	463	1.119
2-Produção	847	1.847	424	3.118
3-Importação	1.491	1.325	3.122	5.938
4-DISPONIBILIDADE (1+2+3)	2.590	3.636	3.949	10.175
5-Exportação	34	134	68	236
6-Entregas	2.297	3.149	3.460	8.906
7-Quebras/Ajustes	43	32	37	112
8-ESTOQUE FINAL (4-5-6-7)	216	321	384	921

Em 2006, a produção interna, de 3,1 Mt de N + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>O contidos, representou apenas 34,8% das entregas, o que obrigou a comprar, no mercado externo 5,9 Mt daqueles nutrientes (ANDA, 2007).

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, considerando-se as 16 principais culturas de exportação e de consumo interno, verifica-se que, no período entre 1986/87 e 2006/07, enquanto a produção agro-vegetal cresceu 59% (a de grãos 76,4%) e o consumo de adubos 143,9%, a respectiva área colhida aumentou apenas 12,7%.

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 pouco mais de 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 2006, o total de entregas de produtos fertilizantes no Brasil foi de 20.982.000 t com um crescimento de 3,9 % em relação ao ano anterior (20.195 000 t), mas 10,8% inferior às entregas de 2004 (22.767.000 t) (ANDA, 2007).

Em escala mundial o País apresenta a segunda maior taxa de crescimento (YARA, 2004).

Em relação aos fosfatos, um dos bens minerais que movimenta maior volume de rochas/minério, apresenta-se na Tabela 3 uma síntese dos seus principais parâmetros. Verifica-se que o Brasil continua a depender fortemente de importações. Só para os fosfatos, as compras no exterior, em 2006, atingiram o valor de 912 milhões de dólares.

Verifica-se assim que o tímido desenvolvimento da indústria nacional de fertilizantes não acompanha o dinamismo da agropecuária.

Tabela 3 – Produção, importação e consumo de produtos fosfatados (10<sup>3</sup>t).  
Dados da indústria minero-química, apresentados pelo DNPM.

Ano P	2003	2004	2005	2006
Produção mundial (t x 10 <sup>3</sup> ):	137.000	138.000	146.761	143.991
Produção brasileira (t x 10 <sup>3</sup> ):				
Concentrados de rocha fosfática	5.790	5.689	5.631	5.801
Ácido fosfórico	2.079	2.168	2.054	2.394
Produtos intermediários <sup>(a)</sup>	7.024	7.664	6.283	6.369
Importações brasileiras (t x 10 <sup>3</sup> ):				
Concentrados de rocha fosfática	1.104	1.564	1.215	1.406
Ácido fosfórico	392	448	445	328
Produtos intermediários <sup>(a)</sup>	3.633	5.053	3.117	3.160
Total de importações (US\$ x 10 <sup>3</sup> )	630.652	1.170.199	887.794	911.715
Consumo aparente (t x 10 <sup>3</sup> ):				
Concentrados de rocha fosfática	6.894	7.252	6.846	7.206
Ácido fosfórico	2.462	2.610	2.490	2.710
Produtos intermediários <sup>(a)</sup>	10.067	12.024	8.688	8.821

Produtos intermediários: MAP, DAP, SSP, TSP.

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 infra-estrutura, 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).

“O aporte de fertilizantes de alta solubilidade garante a quantidade necessária de nutrientes nos solos, mas não é garantia de que as plantas sejam 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).

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 sub-trópicos, não terem sido aproveitadas até hoje. Uma das razões seria a de não apresentarem qualidade necessária para produção de fertilizantes solúveis em água, seguindo o processamento convencional. Estes minérios fosfatados de baixa qualidade poderão ser, contudo, aplicados diretamente, principalmente os de origem sedimentar.

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 (Zapata e Roy, 2004; Van STRAATEN, P., 2007). Foram conseguidos progressos consideráveis nos anos 90 e os resultados estão disponíveis em várias publicações. As rochas fosfáticas 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”<sup>4</sup> 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.

---

<sup>4</sup>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.

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>], lista 370 minerais com teores de fósforo acima de 10 %. Destes minerais, 96 apresentam valores superiores aos da apatita (18,43 % de  $P_2O_5$ ). Porém deve ser acentuado que a grande maioria tem apenas significado científico-mineralógico e que 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.

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).

### Mineralogia

Embora o fósforo esteja presente em numerosos minerais, apenas os da série da apatita constituem minerais de minério, como já foi referido. As variedades fluorapatita  $[Ca_5(PO_4)_3CO_3(OH)_3(F,OH)]$ , a hidroxiapatita



[Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)] e, mais raramente, a cloroapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cl,OH)] ocorrem nas rochas de origem ígnea, principalmente em carbonatitos. Já na maioria dos depósitos sedimentares predominam as variedades de carbonatoapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)] e carbonato-fluorapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(F,OH)] – francolita (McClellan e Kauenbergh, 1990; Zapata e Roy, 2004).

A apatita, de fórmula geral M<sub>10</sub>(YO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(X<sub>2</sub>)<sup>5</sup>, juntamente com as suas variedades, forma, como vimos, importante grupo de minerais. O Ca<sup>2+</sup> 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 <sup>2</sup>, por urânio e chumbo. O radical PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pode também ser substituído, em parte, além dos ânions já referidos em <sup>2</sup>, por pequenas quantidades de UO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ou SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

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 [(Ca,Ce)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>,PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)], por exemplo, isomorfa da apatita, chega a conter 26,2%, em peso, de OTR (óxidos de TR). A belovita - (Sr,Ce,Na,Ca)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>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.

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 [CaAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O]: goyazita [SrAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O]; gorceixita [BaAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O]; florencita [CeAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]; plumbogumita [PbAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>].

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

---

<sup>5</sup>M = Ca<sup>2+</sup>, com substituições possíveis por Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sc<sup>2+</sup>, ETR<sup>3+</sup> (0,85 a 1,2 Å); Y = P, que pode ser substituído por CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; X = F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> (Dutra & Formoso, 1995)

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.

### Geologia

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

- (i) 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.
- (ii) Ortomagmáticos – Complexos alcalino-carbonatíticos, proterozóicos, metamorfizados, nos quais ocorreram também concentrações residuais: Angico dos Dias-BA e Maecuru-PA.
- (iii) Metassedimentares – Nas bacias intracratônicas de idade proterozóica: Patos de Minas-MG; Irecê-BA; Lagamar-MG e Itataia-CE.
- (iv) Sedimentogênicos – Nas bacias marginais mesozóicas: Paulista/Igarassu-PE, Goiana-PE.
- (v) Lateríticos – Materiais fosfatados aluminosos resultantes da lateritização de rochas sedimentares e metassedimentares, com teores elevados de fósforo: Taura e Pirocáua-MA. Seus minerais apresentam baixa solubilidade para o fósforo contido.
- (vi) 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 4.

Tabela 4 – Jazimentos de rochas fosfáticas do Brasil.

Localização/Empresa	Reservas (10 <sup>3</sup> t) e teores de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Concentrado	
	Minério	Teor (%)	Inferidas	C.P. <sup>(a)</sup> 10 <sup>3</sup> /ano	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
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	-	-	-
Itaia (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	-	-	-
Maecuru (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 (10<sup>3</sup> t/ano).

Os concentrados de minérios de apatita de origem ígnea, como os do Brasil, atingem teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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

#### 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 retroescavadeiras, 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.

#### Processamento

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

- (i) Britagem (primária, secundária e até terciária, por vezes);
- (ii) Estocagem e homogeneização;

- (iii) Moagem primária e separação magnética de baixo campo;
- (iv) Moagem secundária e classificação;
- (v) Deslamagem;
- (vi) 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).

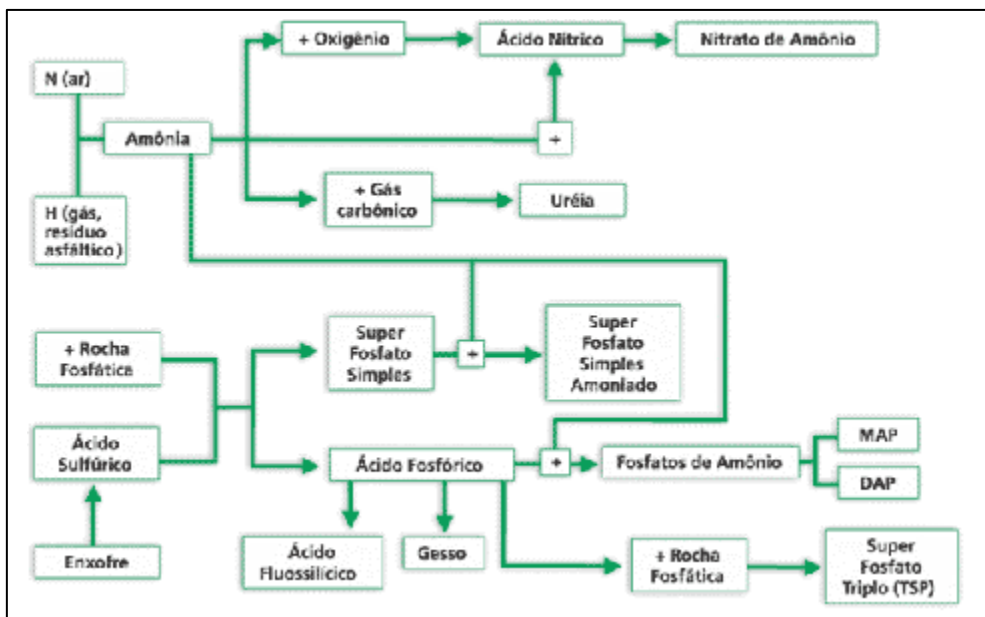


Figura 1 – Esquema simplificado da produção de fertilizantes

Fonte: Fósfétil

Na produção de ácido fosfórico a partir de concentrados apatíticos, são seguidos dois caminhos: i) hidrometalúrgico, utilizando-se predominantemente o ataque sulfúrico, e ii) 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), conforme a seguir.

- (i) Ataque (*acidulation*) pelo ácido sulfúrico;
- (ii) Filtração para separar os sólidos, principalmente gesso, do licor (30%  $P_2O_5$ );
- (iii) 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 uréia.

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).

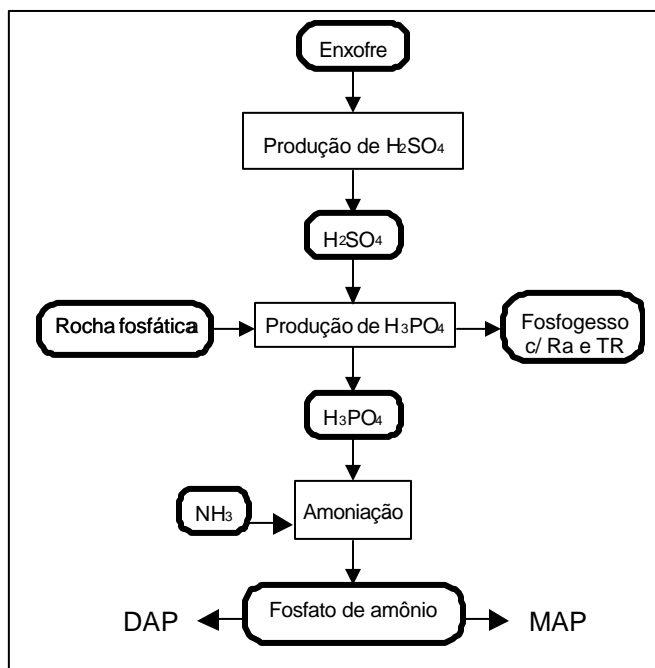
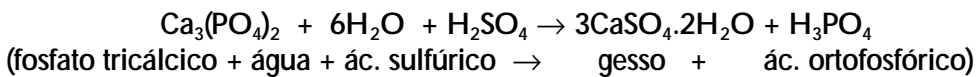


Figura 2 – Esquema simplificado de produção de ácido fosfórico e fosfato de amônio.

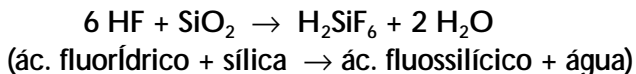
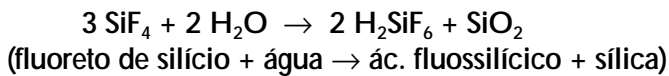
Segundo Santos e Araújo (ob. cit.), o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico ocorre em reator agitado (para homogeneização do meio reacional e aumento da velocidade de reação), onde é produzido ácido fosfórico 27 a 30%  $P_2O_5$  e sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , 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 ortofosfórico, 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).

#### Rotas Alternativas 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.

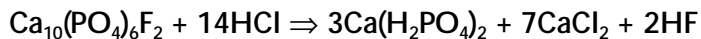
A “Agricultura Orgânica”, em pleno desenvolvimento, e com grande peso em países como a China, não é abordada neste capítulo por não recorrer, diretamente, a fertilizantes minerais, embora seja complemento indispensável numa agricultura intensiva que busque altas taxas de produtividade.



### 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  $-5^\circ\text{C}$ , 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.

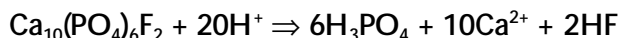
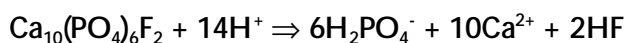
### Lixiviação em pilhas ou tanques de minérios fosfatados

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.

Constataram 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.

Outro caminho de grande interesse é o da remineralização direta (‘rochagem’) de solos com rochas fosfáticas, principalmente as de origem sedimentar como as de Alhandra/Conde e Goiana, situadas na faixa costeira dos estados da Paraíba e de Pernambuco. Pela sua proximidade de áreas turísticas apresentam, contudo, fortes limitações ambientais. A aplicação direta de rochas fosfáticas, minérios pobres e ou rejeitos de mineração está a sendo estudada em vários países como refere Peter van Straaten (2007) no seu livro *Agrogeology – The Use of Rocks for Crops*.

Há necessidade de se desenvolverem trabalhos de pesquisa para aplicação direta, de materiais fosfáticos marginais, como é o caso de rejeitos, minérios pobres e minérios de difícil concentração, recorrendo-se, inclusive, à biotecnologia para melhor liberação do fósforo.

#### 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 ( $H_4P_2O_6$ ), pirofosfórico ( $H_4P_2O_7$ ), metafosfórico ( $HPO_3$ ) e ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ). Os outros 4, fosforosos, são: o hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ), o metafosforoso ( $HPO_2$ ), o pirofosforoso ( $H_4P_2O_5$ ) e o fosforoso ( $H_3PO_3$ ) (Waggaman, 1969b).

Produtores e distribuidores de fertilizantes sempre designam o ácido ortofosfórico, por fosfórico e é desta forma que também será designado neste capítulo. 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, Fe 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):

- (i) macronutrientes primários - N, P, K;
- (ii) macronutrientes secundários - Ca, Mg, S;
- (iii) 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 frequentemente, 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 5 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 5 – Especificações para o concentrado de rocha fosfática.

Ítems	Valores	Considerações
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Até 42%	
CaO : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,32 – 1,61	Deve ser o mais baixo possível para diminuir o consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Fe e Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 3-4%. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈ 20 Desejável: 0,1-2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou 0,2-3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
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 <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . 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  $P_2O_5$  => 52,00%

sólidos =>  $\leq$  2,00%

$SO_4^{-2}$  (sulfato livre) =>  $\leq$  1,85%

densidade => 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:  $> 1,84 \text{ g/cm}^3$  (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, as capacidades instalada de produção e de 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 6 apresentam-se as especificações gerais, e na Tabela 7 as especificações e a composição do *concentrado* produzido em Tapira, a maior mina do Brasil.

Tabela 6 – Especificações para o concentrado de rocha fosfática.

Ítems	Valores	Considerações
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Até 42%	
CaO : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,32 – 1,61	Deve ser o mais baixo possível para diminuir o consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Fe e Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 3-4%. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈ 20  Desejável: 0,1-2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou 0,2-3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
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 em proporções significativas.
U	35-400 ppm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . 75-80% passando para o ácido	Recuperável podendo constituir um subproduto.

Fonte: The Industrial Minerals HandyBook (Harben, 2002).

**Tabela 7 – Especificações e composição do concentrado fosfático de Tapira, a principal mina do Brasil.**

Composição (%) =>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Exemplo: FOSFERTIL => P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (36,0% máx.); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,0% máx.); SiO<sub>2</sub> (2,8% máx.); umidade (0,5% máx.).

Rocha Fosfática sem Umidade - É comercializada tendo como base o teor de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - fosfato tricálcico (BPL - “Bone Phosphate Lime”), sendo fatores de penalização teores de óxidos de Fe e Al (*I&A – 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 => P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (36,0 ± 0,5%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,5 ± 0,5%); SiO<sub>2</sub> (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 FOSFÉRTIL/ Uberaba => P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA + água (18,0%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol. água (16,0%); Superfosfato Simples da SERRANA => P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em CNA + água (18%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA + água (17,0%).

Superfosfato Simples (SSP) Farelado - Aplicações: Fertilizante. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba e Mínero-Químico de Catalão => P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA + água (18,0%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol. água (16%).

Superfosfato Triplo (TSP) Granulado - **Aplicações:** Fertilizantes. Exemplo: FOSFÉRTIL/Uberaba =>  $P_2O_5$  CNA + água (46,0%),  $P_2O_5$  sol. água (39,0%).

Superfosfato Triplo (TSP) Farelado Grosso - **Aplicações:** Fertilizantes. Exemplo: FOSFÉRTIL/Complexos Industrial de Uberaba =>  $P_2O_5$  CNA + água (44,5%),  $P_2O_5$  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%),  $P_2O_5$  Scan + água (46,0%),  $P_2O_5$  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%);  $P_2O_5$  Scan + água (52,5%),  $P_2O_5$  sol. água (43,0%). FOSFÉRTIL/Uberaba => N total (10,5%),  $P_2O_5$  Scan + água (54,0%),  $P_2O_5$  sol. água (49,0%), Granulometria – retida 4,0mm (0%), passante < 0,5mm (< 5,0%).

Na Tabela 8 indica-se capacidade de produção de produtos intermediários fosfatados, em t/ano. Na Tabela 9, apresentam-se, de forma sintética, as características mais comuns dos principais fertilizantes fosfatados.

**Tabela 8 – Capacidade de produção de produtos comerciais fosfatados das principais empresas (t/ano).**

Produto/Empresa	Localização	$P_2O_5$ (%)	Cap.de Produção
Superfosfato triplo (Pó)			
Copebrás	Catalão (GO)	41,0	40.000
Copebrás	Cubatão (SP)	41,0	28.000
Fosfertil	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
Fosfertil (Pó)	Uberaba (MG)	54,0	150.000
Fosfertil (Granulado)	Uberaba (MG)	54,0	460.000
Ultrafertil (Granulado)	Piaçaguera (SP)	52,5	253.000
Fosfato Diamônio (DAP)			
Ultrafertil	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 9 – 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% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 18% CNA + Água 16% Solúvel em água	0,374 t $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,575 t de rocha com 36% de $\text{P}_2\text{O}_5$	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% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 42% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel CNA + Água	0,346 t $\text{H}_3\text{PO}_4$ (100%) 0,393 t rocha 36% $\text{P}_2\text{O}_5$	Empregado para aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Monoamônico – 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% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 10-11% N e 52% $\text{P}_2\text{O}_5$ Solúvel CNA + água 10-11% N e 48% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel água	0,136 t amônia 0,540 t $\text{H}_3\text{PO}_4$ (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% $\text{P}_2\text{O}_5$ total e Solúvel CNA + Água. 18% N e 40% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel em Água	0,232 t amônia 0,468 t $\text{H}_3\text{PO}_4$ (100%) 040 t $\text{H}_2\text{SO}_4$	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Natural, Parcialmente Acidulado	É obtido por ataque da rocha fosfática, com baixa concentração de $\text{P}_2\text{O}_5$ , pelo $\text{H}_2\text{SO}_4$	20% $\text{P}_2\text{O}_5$ Total 9% $\text{P}_2\text{O}_5$ e Solúvel CNA + Água 5% $\text{P}_2\text{O}_5$ Solúvel na Água	0,220t $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 10). Dependem de variáveis como solo, tipo de cultivar, clima e morfologia.

Tabela 10 – 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 10 apresentam-se alguns exemplos de teores de P em formulações NPK.

Tabela 11 – Teores de P em alguns fertilizantes.

Misturas/Fertilizantes	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
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.andef.com.br](http://www.andef.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 Minero.

BÜNGE (2005): [ [www.bungefertilizantes.com.br](http://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](http://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<sup>c</sup>. 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*, 4ª 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 nº 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*, março 1994, p. 66-9.
- HABASHI, F. e AWADALLA, F.T. (1988): *In situ and dump leaching of phosphate rock*, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 27, 11, 1988, p. 2165-9.
- HARBEN, P. W. (2002). *The Industrial Minerals Handybook*, 4<sup>th</sup> Edition, 412p. *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.
- INDUSTRIAL MINERAL AND ROCKS (2006 e 2002).
- ISHERWOOD, K. E. (2000): *O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente*, IFA/UNEP/ANDA, 60p. [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](http://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.
- 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/phosphat\\_apatite](http://mineral.galleries.com/minerals/phosphat_apatite)], acesso em 16/11/04.
- MORAES, A. Ermírio de (2005): Brasil futuro celeiro do mundo, Jornal do Brasil, 03/04/05.
- OBA, C. A. I. (2004): Fabrica o de um fertilizante organo-fosfatado, [[www.cetem.gov.br](http://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, 21p.
- 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, 228p.
- PHOSPHORUS e POTASSIUM (1990): n  169, p. 28-36.
- POTAFOS (2005): [[www.ppi.ppic.org](http://www.ppi.ppic.org)], Publica es POTAFOS, Arquivo do Agrônomo n  10 – Nutri-fatos, 24p. , acesso em 15/04/05.

- RESENDE, A. V. de (2005): Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas [[www.cetem.gov.br](http://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, 710p.
- 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 verdetes de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica, *Anais da Ac. Bras. Ciências*, vol. 65.
- VAN STRAATEN, P., (2007). *Agrogeology – The use of Rocks for Crops*. Universidade de Guelph/P. van Straaten., 440p.
- WAGGAMAN, Wm. H. ed. (1969a): *Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers*, Hafner Publishing Company, 680p.
- 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](http://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, 165p. [[www.fao.org](http://www.fao.org)], acesso em 28/03/05.

## CAPÍTULO 8

# Agrominerais – Potássio

Marisa Nascimento<sup>1</sup>  
Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>2</sup>  
Francisco Eduardo Lapido Loureiro<sup>3</sup>

### 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 Lapido-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)*

---

<sup>1</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFF, D.Sc. em Metalurgia/COPPE-UFRJ, Professora da UFF.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Metalurgia/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Geólogo - Universidade de Lisboa, Eng<sup>o</sup> 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 explorado 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 77% da produção americana provém do Novo México (United States Geological Survey, 2007), 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 grandes 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. No Brasil há uma mina em operação, a de Taquari-Vassouras (SE) que, em 2007, atendeu apenas a cerca de 11% das necessidades do País em sais de potássio. Com uma produção de 471 mil/t de K<sub>2</sub>O e importação de 4,1 milhões/t, a um custo de US\$ 1,5 bilhão (DNPM, 2007 e ANDA, 2007). Não só o consumo tem tendência a aumentar, com uma previsão de crescimento da ordem de 50% até 2015. Os preços subiram numa proporção muito maior, de US\$ 297/t de K<sub>2</sub>O em 2006 para US\$ 370/t em 2007 e atingiram US\$ 640/t no 1º semestre de 2008 (Martins *et al.*, neste livro, capítulo 9).

Em 2004 os preços do produto Standard eram de US\$ 190/t e os do granular, de US\$ 225/t. Em outubro de 2005 o preço no atacado era de US\$ 161,25/t e em abril de 2008 o granular já tinha atingido o valor US\$ 600-610/t para ser entregue no Brasil.

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:  $P_2O_5$ :  $K_2O$ , em 2004, foi de [1: 1,5: 1,7] (Malvolta e Moraes, 2008), 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).

As funções do potássio na agricultura são muito importantes:

- (i) Ativa a catálise biológica – enzimas e promove o metabolismo do N e a síntese de proteínas, nas plantas verdes;
- (ii) Tem funções reguladoras da osmose – absorção e perda de água;
- (iii) Promove a síntese do açúcar e a sua ida para os tecidos de armazenagem.

Dada a carência de minérios de potássio no Brasil um dos caminhos será encontrar materiais e rotas alternativos para a agroindústria, como, por exemplo, a aplicação de pó-de-rocha como fonte de potássio.

O teor de potássio nas rochas é muito variável, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. Por exemplo, nos granitos o teor é em média de 3,8% de  $K_2O$ , nos andesitos, 3,2% nas rochas basáltica 0,7%. Nas rochas ultrabásicas, os teores variam entre 2 e 14% de  $K_2O$ . Rochas alcalinas como os nefelina sienitos/fonólitos podem se enriquecer em potássio por metassomatismo como é o caso do Planalto de Poços de Caldas (MG), onde se atingem teores de até 12-13%.

O mineral leucita, um feldspatoide, é um silicato com teores elevados de potássio, até 21% de  $K_2O$ . As micas, pela sua estrutura aberta e teores de

potássio, são bons indicadores de rochas favoráveis para aplicação na remineralização de solos. Alguns teores de  $K_2O$  em micas: biotita (7-12%), flogopita (17-11%), muscovita (7-10%), illita (4-8%), glauconita (5-8%).

Os K-feldspato, como o ortoclásio, muito abundantes na natureza, pode conter 8-15% de  $K_2O$ , mas a sua solubilização natural é muito lenta.

Rochas ricas de micas, como certos carbonatitos, xistos, e rochas vulcânicas como kimberlitos e uganditos (Mata da Corda, MG), são fontes potenciais de K, Ca, Mg e de micronutrientes.

Os solos formados sobre rochas máficas e ultramáficas, calcários puros ou os solos argilosos com pouca matéria orgânica são pobres de potássio.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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, constituído 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 ( $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ) são largamente processadas como minerais de potássio. Outros, menos explotados, são os sulfatos langbeinita ( $KMg_2(SO_4)_3$ ), polihalita ( $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ) e kainita ( $4KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ). 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 <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Silvita*	KCl	52,44	100,00	63,17	---
Carnalita*	KCl.MgCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	14,07	26,83	16,95	---
Silvinita*	KCl + NaCl	---	---	10–35	---
Kainita**	4 KCl.4MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	15,71	29,94	19,26	---
Arcanita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44,88	---	54,06	100,00
Glaserita	3 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35,29	---	42,51	78,63
Langbeinita**	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .2MgSO <sub>4</sub>	18,84	---	22,69	41,99
Leonita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .2MgSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	21,33	---	25,69	47,52
Polyhalita**	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .MgSO <sub>4</sub> .2CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	12,97	---	15,62	28,90

\*Principais minerais de minério

\*\*Minerais de minério secundários

## Geologia

Depósitos de minerais como a halita (NaCl), muito abundante, silvita (KCl) e carnalita (KMgCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) 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 frequência, 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 subseqüentes 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, em termos de  $K_2O$  são da ordem de 16 bilhões de toneladas (DNPM, 2006) 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 500 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  $K_2O$  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 112 milhões de toneladas de silvinita se definiram passíveis de serem explotadas após a introdução de índices de abatimento geológico e parâmetros de minerabilidade. Já foram explotadas cerca de 25,11 milhões de toneladas de minério, desde 1985 (DNPM, 2006).

Os depósitos na Amazônia foram descobertos em 1955 durante o programa de pesquisa de petróleo pela PETROBRAS, como viria a acontecer com os de Sergipe. 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, 2006).

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%).

#### 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 os 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 explota 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-Vassoras, 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 *grisu* (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-Vassoras 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 H<sub>2</sub>O 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 das 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 K<sub>2</sub>O (Schultz, 1993).

#### 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 silvinitico 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).

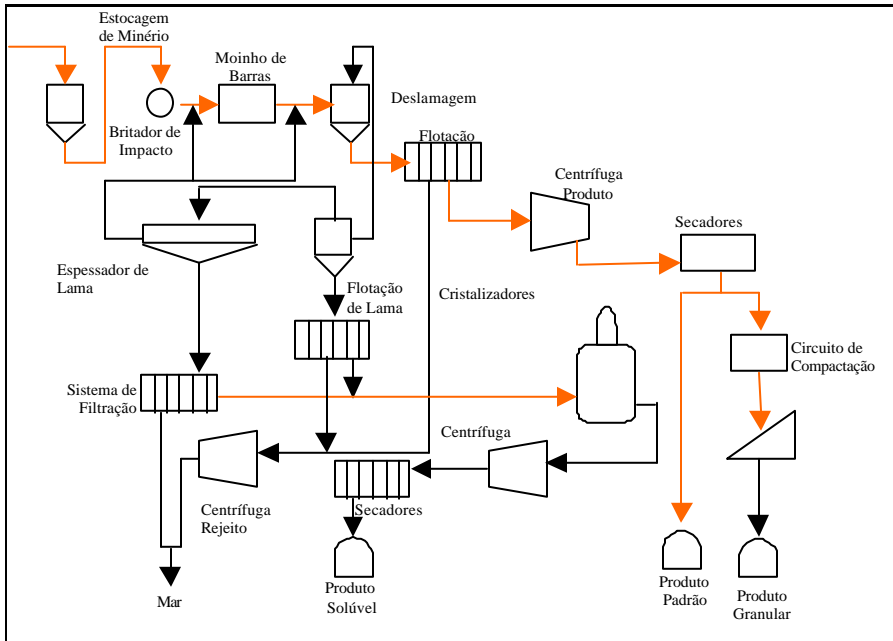


Figura 1 – Diagrama do processamento do potássio (ICL fertilizer, 2003).

### 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 ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), 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 ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ );
- (iv) poliminerais salinos contendo além de silvita, halita e kieserita, também langbeinita ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ), kainita ( $4KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ), polihalita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), 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 ( $>C_4$ ), álcoois 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 barra 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).

### 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 <sub>2</sub> 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 km<sup>2</sup> 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 km<sup>2</sup> 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 MgCl<sub>2</sub> 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-E<sub>25</sub> com a formação de uma solução com concentração E<sub>25</sub>. 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.

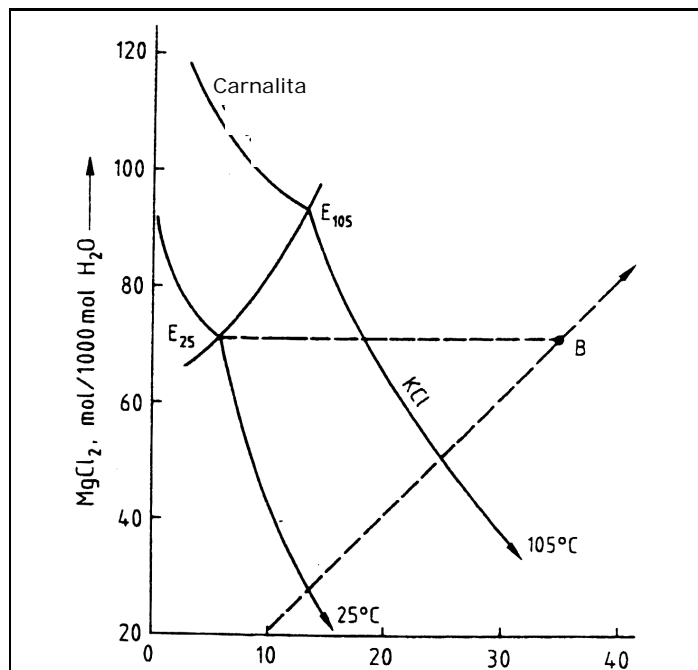
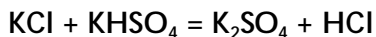
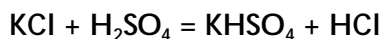


Figura 2 – Sistema quaternário (K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MgCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O) saturado com NaCl.

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:

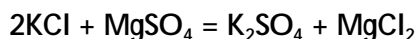


A primeira reação é exotérmica e acontece a temperaturas relativamente baixas. A segunda é endotérmica e necessita ser realizada em altas temperaturas. Na prática o processo é operado entre 600 e 700°C. O ácido sulfúrico é utilizado em excesso para minimizar o cloreto contido no produto final.

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  $SO_2$  resultante da combustão de enxofre, ar e vapor d'água. A recuperação para esse processo está em torno de 95%.

Processo de Obtenção de Sulfato de K a partir do KCl e do  $MgSO_4$

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:

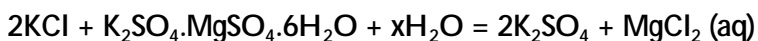


A kieserita reage vagarosamente e por isso deve estar finamente dividida para a reação. Alternativamente, pode-se utilizar o sulfato de magnésio proveniente da epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

A Figura 3 apresenta a isoterma do sistema ternário, a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . 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  $25^\circ\text{C}$  (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%.

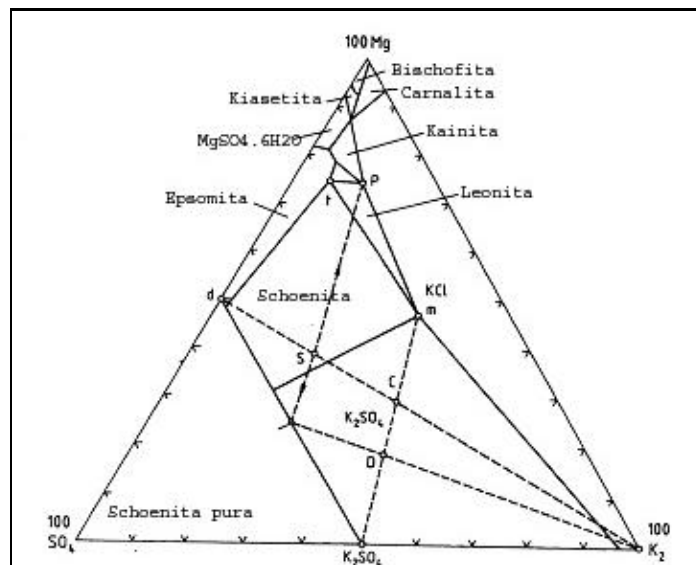


Figura 3 – Isoterma do sistema  $K_2$ -Mg-Cl<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O a 25°C.

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.

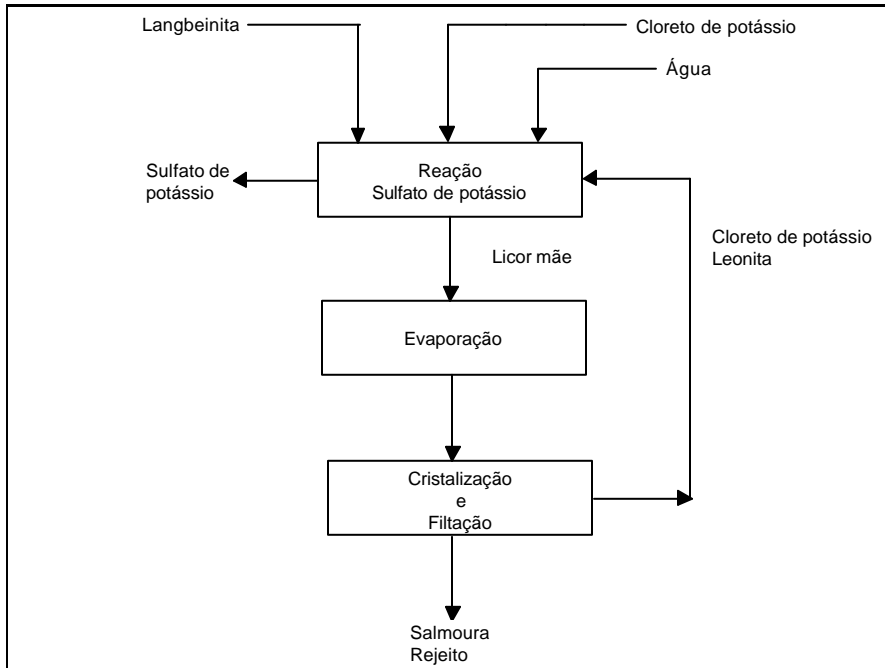
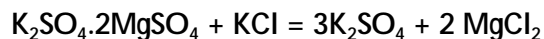


Figura 4 – Diagrama esquemático da produção de sulfato de potássio a partir da langbeinita.

#### 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  $25^\circ\text{C}$  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  $48^\circ\text{C}$  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  $50^\circ\text{C}$  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.

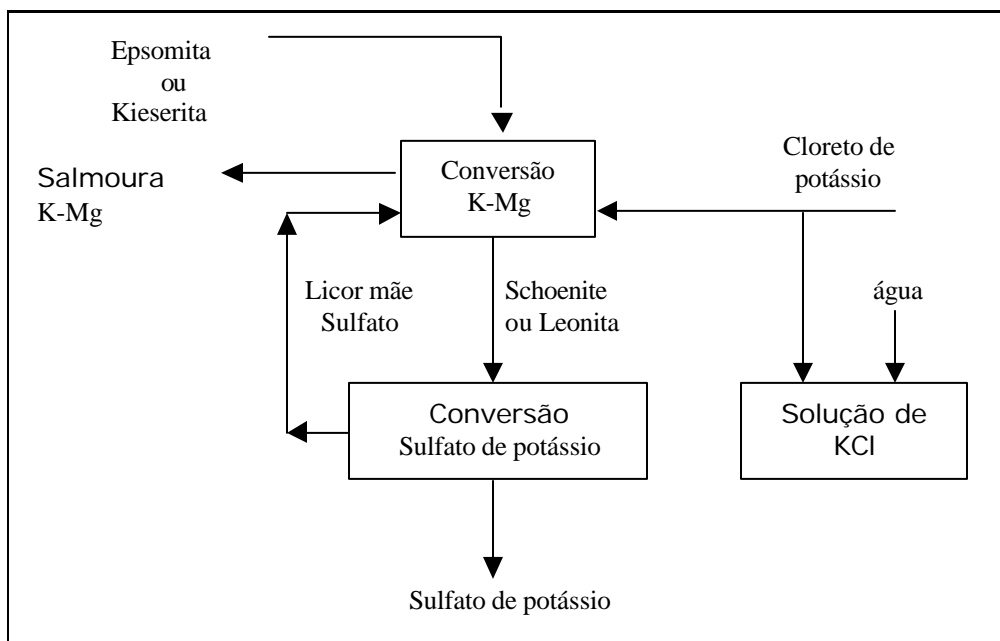
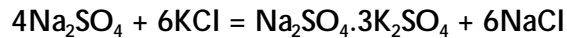


Figura 5 – Diagrama do processo da produção do sulfato de potássio a partir da kainita.

Processo de Produção de Sulfato de Potássio a partir do KCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

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, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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<sup>+</sup>). 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.

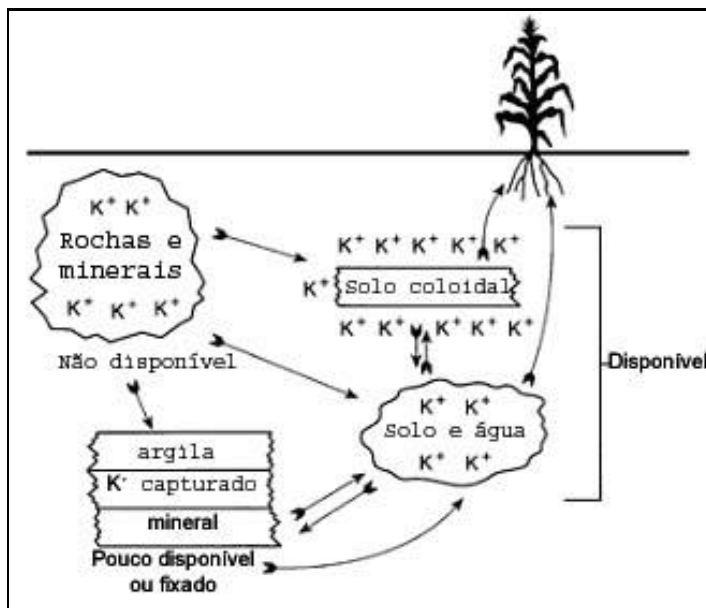


Figura 6 – Disposição do potássio nos solos (Rehm e Schmitt, 2002).

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	$P_2O_5$	$K_2O$	S	Mg
Cloreto de potássio	KCl			60-62		
Sulfato de potássio	$K_2SO_4$			50-52	18	
Sulfato de potássio e magnésio	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$			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	$K_2CO_3 \cdot KHCO_3$			<68		
Ortofosfatos de potássio	$KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4$		30-60	30-50		
Polifosfatos de potássio	$K_4P_2O_7$		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  $K_2SO_4$  (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), *Grossoiro* (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 <sub>2</sub> O (%)	Malha Mesh	mm	Produto
Granular	61	6-20	3,4-0,8	Cloreto
		6-35	3,4-0,5	Sulfato
Grossoiro (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	fina	---	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\$ 1,5 bilhão em 2007. 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 baseou-se na fusão em forno elétrico, com arco submerso, de uma mistura das seguintes matérias-primas de alta disponibilidade no Brasil:

- (i) rocha fosfática;
- (ii) rocha potássica de Poços de Caldas- MG (feldspatos potássicos);
- (iii) dolomito;
- (iv) 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 granulada, com característica vítrea. Na fase final o produto é seco, moído e ensacado. Apresenta a seguinte composição química (componentes principais):

- (i) 18 a 20% de  $P_2O_5$ ;
- (ii) 3 a 5 % de  $K_2O$ ;
- (iii) 9 a 10 % de  $MgO$ ;
- (iv) 30 % de Cão;
- (v) 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).

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](http://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](http://www.webmineral.com), Acesso em: 20/07/2004.
- BAUER, G. (1993). In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH.

- BETEJIN, 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 (2006). 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/cmy/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](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](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](http://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](http://www.cetem.gov.br/publicações/Séries/Série%20Estudos%20e%20Documentos)], 75p.

- LIDE, D.R. (Editor Chefe), Handbook of Chemistry and Physics – 75a Ed., 1994.
- MALAVOLTA, E. MORAES, M. F. (2008). Nutrição de Plantas, Fertilidade do Solo, Adubação e a Economia Brasileira. In: Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade. CETEM, em edição.
- 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, vol. 38, p. 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 à 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](http://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 nº 10, Disponível em [www.ppi-ppic.org](http://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). Amazônia-Potencial mineral e perspectivas de desenvolvimento, São Paulo, 1ed, Editora Universidade de São Paulo.

- SCHULTZ, H. (1993). In: *Ullmann'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.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS, Potash, Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/about/index.html>, Acesso em: 03/07/2007.
- VALARELLI, J. V. e GUARDANI, R. (1981). “Estudos Experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes”, *Fertilizantes*, vol. 3, nº 3, p. 4-7.
- XAVIER, R. P.(2001) Silicatos com redes contínuas tridimensionais de tetraedros (Si, Al)O<sub>4</sub> em suas estruturas cristalinas, Apostila do curso mineralogia-ciências da terra GE401 da UNICAMP, Campinas, Disponível em: [www.ige.unicamp.br/graduacao/ge401/](http://www.ige.unicamp.br/graduacao/ge401/), Acesso em 10/03/2001.
- YANG, D. (1996). Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A.



## CAPÍTULO 9

# Agrominerais – Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura

Éder de Souza Martins<sup>1</sup>  
Claudinei Gouveia de Oliveira<sup>2</sup>  
Álvaro Vilela de Resende<sup>3</sup>  
Marcello Silvino Ferreira de Matos<sup>4</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O território brasileiro é constituído, na sua maior parte, por solos ácidos e pobres em nutrientes, como o potássio (K). Para torná-los produtivos, são utilizadas quantidades elevadas de fertilizantes, que englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção. Há, contudo, a necessidade de se buscar alternativas econômicas aos fertilizantes tradicionais. O Brasil tem importado a maior parte do fertilizante potássico utilizado na agricultura, especialmente, na forma de cloreto de potássio (KCl). Em 2007, foram produzidas 471 mil toneladas de  $K_2O$ , correspondendo 11% da demanda nacional, que atingiu 4,7 Mt. A importação para atender o consumo foi de 4,1 Mt, equivalendo a US\$ 1,5 bilhão (Oliveira, 2008).

Há previsões de que a demanda brasileira de  $K_2O$  cresça 50% até 2015, ou seja, um consumo da ordem de 7,0 Mt naquele ano. O aumento recente dos preços internacionais dos fertilizantes tende a agravar o déficit comercial. Com efeito, em 2006 o preço médio de importação de potássio foi US\$ 297/t de  $K_2O$ , enquanto em 2007 atingiu US\$ 370/t. No primeiro semestre de 2008, o país importou 2,2 Mt a um preço médio de US\$ 640/ t de  $K_2O$ . Mesmo admitindo-se um recuo dos preços para US\$ 500/t, pode-se prever que, por volta de 2015, a balança comercial será onerada em mais de US\$ 3 bilhões por ano. Situação que pode ser agravada com a previsível exaustão das reservas de Taquari-Vassouras em Sergipe e fechamento da única unidade produtiva de potássio, operada pela Vale, em meados da próxima década.

---

<sup>1</sup>Geólogo/UnB, D.Sc. em Geologia/UnB, Pesquisador da EMBRAPA, Embrapa Cerrados.

<sup>2</sup>Geólogo/UnB, D.Sc. em Geologia /UnB, Professor Associado do IG-UnB.

<sup>3</sup>Engº Agrônomo/UFL, D.Sc. em Ciências do Solo/UFL.

<sup>4</sup>Geólogo/UnB, recém-graduado.

Há a expectativa de que um novo empreendimento da Vale, também em Sergipe, possa resultar na produção de 800 mil toneladas de  $K_2O$ , mas ainda há incertezas sobre a viabilidade tecnológica do projeto; e também sobre o aproveitamento das reservas de Nova Olinda, no Estado do Amazonas. De todo modo, é difícil reverter, nos próximos anos, o quadro de grande dependência externa. Esse panorama exige uma ação coordenada para buscar fontes alternativas de K.

Resultados obtidos em pesquisas anteriores indicam que rochas contendo quantidades razoáveis de flogopita ou biotita podem constituir fontes alternativas de K para uso agrícola. Algumas das rochas com potencial de uso agrônomo incluem rochas magmáticas alcalinas (por exemplo: carbonatitos, kimberlitos, kamafugitos, flogopititos), rochas metassedimentares cálcio-silicáticas e produtos de metassomatismo potássico (por exemplos: biotita xisto, flogopita xisto, biotitito, flogopitito), com distribuição ampla e variável em todo o território nacional. A prospecção, caracterização geoquímica, definição de métodos de processamento e avaliação agrônoma sistemática dessas rochas poderão resultar na identificação de fontes alternativas eficientes do nutriente, sobretudo de potássio, dando origem a um novo grupo de insumos agrícolas.

Uma rede interinstitucional de pesquisa foi estabelecida para desenvolver atividades de avaliação e experimentação diversificadas, com rochas de cada região geográfica, visando ampliar as possibilidades de uso e de viabilidade econômica dessas rochas como fontes de K. Vislumbra-se o atendimento de parte significativa da demanda pelo nutriente em sistemas convencionais e orgânicos de produção agropecuária no Brasil, com impacto positivo na balança comercial, além de contribuir para maior sustentabilidade dos sistemas de produção.

Neste capítulo, discute-se a estratégia de trabalho da rede nacional de pesquisa de rochas como fontes alternativas de potássio e outros nutrientes, além de resultados preliminares obtidos em experimentos realizados em casa-de-vegetação e no campo.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Fontes Tradicionais de Potássio

Cerca de 95% da produção mundial de potássio são utilizadas na fabricação de fertilizantes, sendo que desses, 90% são para a fabricação de KCl

e 5% para a fabricação de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). O Brasil importa o potássio principalmente do Canadá (29%), o maior produtor mundial, da Rússia (19%), da Bielorrússia e Alemanha (18% de cada país) e de Israel (12%) (Oliveira, 2008).

Apesar da existência de potássio na maioria das rochas e solos, as fontes econômicas desse nutriente estão associadas a depósitos evaporíticos sedimentares na forma de cloretos e sulfatos. Apenas dois minerais de K (silvita e carnalita) são amplamente utilizados na produção de fertilizantes potássicos. Depósitos desses minerais (além da halita) formam-se por evaporação de águas salinas em bacias restritas. Israel e Jordânia, por exemplo, produzem fertilizantes potássicos por meio da evaporação das águas do Mar Morto, de onde obtêm halita e carnalita (Roberts, 2005).

Além do KCl, o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), o sulfato duplo de potássio e magnésio ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ) e o nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) também são utilizados. Juntos, são as fontes mais importantes de K para fertilizantes, sendo o  $K_2SO_4$  o segundo mais utilizado (Potafos, 1996).

Por conter de 58 a 62% de  $K_2O$  solúvel em água, o cloreto de potássio é mais competitivo economicamente que os outros fertilizantes. Entretanto, devido ao alto teor de cloro, não pode ser utilizado em algumas culturas, como o abacaxi e o fumo, por prejudicar seu valor comercial. Há restrição ao uso desse fertilizante, o fato de não ser aceito na agricultura orgânica devido à elevada solubilidade e a existência do cloro (Costa e Campanhola, 1997; Malavolta *et al.*, 2002).

O sulfato de potássio tem como vantagens o fornecimento de enxofre, além do potássio, e o fato de ser aceito na agricultura orgânica (embora com restrições). Apresenta de 50 a 52% de  $K_2O$  e de 17 a 18% de enxofre, solúveis em água (Costa e Campanhola, 1997; Malavolta *et al.*, 2002). Na América Latina, o Chile é o principal produtor desse sal, encontrado no Salar de Atacama, com uma reserva de cerca de 80 milhões de toneladas (Roberts, 2005). Contudo, devido ao seu elevado preço, é pouco utilizado como adubo.

O sulfato duplo de potássio e magnésio com 22% de  $K_2O$ , 11% de Mg e 22 a 23% de S, solúveis em água (Malavolta *et al.*, 2002), normalmente, é obtido da langbeinita ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ), que é um importante mineral de potássio em depósitos comerciais (Roberts, 2005). O nitrato de potássio possui 44% de  $K_2O$  e 13% de N. Segundo Roberts (2005), o Chile talvez possua a maior reserva

desse fertilizante no mundo, no Deserto de Atacama, onde há cerca de 100 milhões de toneladas do sal.

O cloreto de potássio (KCl) é a principal fonte de K disponível no mercado nacional. A dependência de importações, além de desfavorecer a balança comercial brasileira, implica em questões estratégicas como a necessidade de negociações com um grupo restrito de países fornecedores para a compra de um insumo essencial à produção agrícola.

### 3. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

#### A Busca por Fontes Locais de Potássio

O potássio é o sétimo elemento químico mais abundante na crosta terrestre. Entretanto, devido às suas características (dimensão e carga iônica), dificilmente forma depósitos econômicos. Embora faça parte de centenas de minerais, apenas a silvita e a carnalita são amplamente utilizados na obtenção de K. O uso de silvinita também é comum, correspondendo ao minério explorado como fonte do nutriente no Brasil (Nascimento e Loureiro, 2004).

Existem reservas de minerais primários com teores relativamente altos de K, encontradas em quase todas as regiões do país (Távora, 1982; Nascimento e Loureiro, 2004). Todavia, a maioria dos minerais que possuem K em sua estrutura é insolúvel ou pouco solúvel, havendo certa dificuldade na obtenção do elemento, o que ocorre, por exemplo, com os silicatos. Esses são minerais formados por grupos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  ligados por cátions (Nascimento e Loureiro, 2004). Para Oliveira e Souza (2001), os silicatos ricos em potássio, tais como os feldspatos potássicos, a muscovita e a leucita, não se constituem importantes fontes desse nutriente, já que não são solúveis em água e suas estruturas são rompidas, apenas com dificuldade, por meios artificiais. Já o aproveitamento de rochas ígneas como fonte de K é restrito a áreas onde o elemento é subproduto da exploração de outras substâncias.

Há décadas, rochas portadoras de K que ocorrem no território nacional vêm sendo estudadas como opção para o fornecimento do nutriente às plantas ou em rotas alternativas de obtenção de fertilizantes. Pesquisas sobre o uso de fontes alternativas de K foram enfatizadas entre os anos de 1970 a 1980 (Coelho, 2005). Nesse período, foram realizados vários testes, em casa de vegetação e no campo, com o objetivo de avaliar o potencial agronômico de diversas rochas e minerais no fornecimento de K.

Carnalita, biotita, leucita, nefelina sienito, mica xisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete foram alguns dos minerais e rochas avaliados (Lopes *et al.* 1972; Dutra, 1980; Faquin, 1982; Eichler e Lopes, 1983; Leite, 1985). As rochas e minerais foram aplicadas puras ou em misturas, *in natura*, ou após sofrerem algum processo químico (acidificação) ou térmico com o objetivo de aumentar a reatividade e solubilização desses materiais. Tentou-se desenvolver termofosfatos potássicos, processos de tratamento de rochas com teores mais elevados de  $K_2O$ , rotas hidrometalúrgicas de extração de nutrientes de rochas, entre outros. Termofertilizantes derivados de rochas silicáticas potássicas compostas por minerais com baixa solubilidade, como o verdete do Grupo Bambuí, de Minas Gerais (rocha rica em illita), foram obtidos por transformação em materiais vitrificados com elevada solubilidade e testados com sucesso como fonte de potássio.

Rochas ricas em feldspatos potássicos (minerais de baixa solubilidade) foram transformadas em kalsilita (silicato potássico de alta solubilidade) pela reação com soluções hidrotermais, comportando-se de forma similar ao KCl como fonte de potássio (Faquin, 1982; Leite, 1985).

Contudo, os resultados obtidos indicaram que, na maioria das vezes, a eficiência agrônômica das rochas dependeu da sua origem e composição, de fatores de solo, do tempo de incubação, do tratamento químico ou térmico aplicado e das culturas utilizadas. Em geral, a possibilidade de utilização direta dessas rochas foi descartada devido à baixa disponibilização de K às plantas. Foram necessários tratamentos químicos ou térmicos para aumentar a solubilidade das rochas, o que se mostrou inviável economicamente pelo elevado custo do processamento industrial. Enfim, as estratégias testadas não constituem vantagem competitiva em relação ao fertilizante solúvel tradicional (KCl).

Muitas vezes, resultados insatisfatórios com o uso de rochas como fonte de nutrientes estão relacionados ao desconhecimento das características mineralógicas do material utilizado. Alguns dos estudos citados utilizaram basalto, feldspatos, muscovita e zeólitas, todavia com solubilidade muito baixa. A mineralogia, indicador do potencial de solubilidade dos minerais e da capacidade de liberação de K, é fator extremamente importante na escolha de rochas para aplicação direta ao solo (Nascimento e Loureiro, 2004).

Os feldspatos alcalinos e os feldspatóides (silicatos anidros similares aos feldspatos, porém com menor quantidade de sílica) são considerados fontes

potenciais de potássio para a fabricação de fertilizantes, tanto na forma de sais, como na forma de termofosfatos ou para aplicação direta ao solo. Nesses dois grupos, enquadram-se o ortoclásio, o microclínio e a leucita. Os dois primeiros são feldspatos e a leucita (de ocorrência pouco comum) é um feldspatóide. As micas, dentre os minerais silicatados, constituem o grande potencial para a extração de K, devido ao seu considerável teor de  $K_2O$  e ocorrência abundante. Entretanto, para que sua utilização como fertilizante de liberação lenta, aplicado diretamente ao solo, seja realmente efetivada, são necessários estudos sobre as características químicas dos solos e cinética de migração de íons nos mesmos, já que essas características são variáveis de acordo com o solo e as características climáticas das regiões (Nascimento e Loureiro, 2004).

De qualquer modo, a necessidade de retomada das pesquisas no sentido de desenvolver novos produtos ou mesmo de buscar minerais que possam ser aplicados diretamente ao solo para o fornecimento de K, além do aumento da exploração de jazidas tradicionais, tornou-se a forma de reduzir a dependência brasileira da importação de fertilizantes potássicos (Kinpara, 2003; Nascimento e Loureiro, 2004; Lopes, 2005).

#### Novas Fontes Alternativas de Potássio

Várias rochas podem ser mais efetivas no suprimento de K, mesmo quando aplicados *in natura*. Os minerais portadores de K nessas rochas são flogopita, biotita e/ou feldspatóides, os quais possuem as solubilidades mais elevadas entre os silicatos. Esses minerais mostraram significativa liberação de K em testes de laboratório e em solos incubados. Tais rochas têm apresentado potencial promissor para uso como fontes de K quando moídas e utilizadas de maneira análoga ao calcário (Castro *et al.*, 2005; Resende *et al.*, 2005). Entretanto, ainda há carência de trabalhos geológicos de prospecção, sistematização e caracterização das ocorrências desses materiais alternativos existentes no território nacional (Nascimento e Loureiro, 2004).

Nos últimos anos, numa parceria entre a Embrapa Cerrados e a Universidade de Brasília, iniciaram-se estudos visando a identificação e caracterização de algumas rochas com o intuito de utilizá-las, *in natura*, como fontes de K para uso agrícola. Das rochas preliminarmente estudadas, cinco possuíam características para uso potencial como fontes de potássio na agricultura: biotita xisto e o flogopitito, rochas metassomáticas encontradas em rejeitos de mineração de esmeralda nas regiões de Nova Era e Itabira, Minas Gerais (Figuras 1, 2A e 2B), e Campo Formoso, Bahia; brecha vulcânica

alcalina, composta por minerais ferromagnesianos, feldspatóides, zeólita e vidro vulcânico, oriunda de Rio Verde, Goiás; carbonatito, composto por carbonatos, flogopita e minerais ferro-magnesianos, da região de Catalão, Goiás; e ultramáfica alcalina, rocha composta por minerais ferromagnesianos (olivina, piroxênio), plagioclásio e flogopita, obtida no município de Lages, Santa Catarina. De modo geral, as rochas com concentração modal acima de 30% de biotita ou flogopita foram as rochas selecionadas para estudos como fontes alternativas de K.



Figura 1 – Biotita-flogopita xisto encontrado como estéril da lavra de esmeralda do distrito de Nova Era-Itabira, Minas Gerais. Notar o crescimento de abóbora diretamente sobre o rejeito e sem adição de fertilizantes.

Estudos em casa-de-vegetação utilizando brecha vulcânica alcalina, biotita-flogopita xisto e ultramáfica alcalina como fontes de K para a soja e o milho em sucessão evidenciaram que a aplicação de tais rochas, simplesmente moídas, contribuiu de forma significativa para o fornecimento de potássio às plantas já no primeiro cultivo, permanecendo ainda considerável efeito residual do nutriente para o cultivo subsequente. Além disso, a rocha ultramáfica alcalina forneceu também Ca e Mg e reduziu a acidez do solo (Machado *et al.*, 2005; Resende *et al.*, 2005).

Considerando os efeitos de curto prazo (um ou dois cultivos em condições de casa-de-vegetação), essas rochas têm apresentado em torno de, pelo menos, 50% de eficiência agrônômica em relação à fonte solúvel (KCl). Assim sendo,

tais rochas moídas poderiam ser empregadas como fontes de liberação gradual de nutrientes, o que é uma característica desejável quando se considera o efeito fertilizante mais duradouro e o menor risco de perdas, comparativamente aos adubos de alta solubilidade. Castro *et al.* (2005) também conduziram estudos em casa-de-vegetação, com girassol e soja, e verificaram que as rochas ultramáfica alcalina e biotita-flogopita xisto apresentaram eficiência comparável à do KCl.

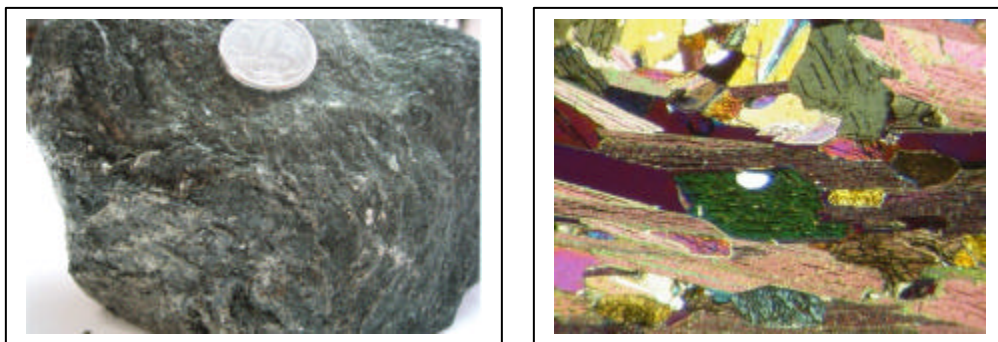


Figura 2 – (2A) Biotita-flogopita xisto, rocha hospedeira da esmeralda dos depósitos do distrito de Nova Era-Itabira, Minas Gerais. (2B) Fotomicrografia do biotita- flogopita xisto destacando lamelas de biotita e flogopita em associação com anfibólio da matriz meta-ultrabásica reliquiar.

#### 4. PESQUISA E PERSPECTIVAS FUTURAS

A Rede de Pesquisa de Rochas Silicáticas como Fontes de Potássio

Os resultados iniciais obtidos reforçam a importância de se aprofundar as pesquisas relacionadas a rochas com quantidades razoáveis de flogopita e/ou biotita, as quais devem ser testadas para uso em condições variadas de solos, culturas e sistemas agropecuários, em diferentes regiões do país. Isso se justifica pelo fato de que essas rochas são abundantes com distribuição ampla e variável no território nacional.

Assim, em 2003 foi articulada e estabelecida uma Rede Nacional de Pesquisa cujo propósito principal é desenvolver estudos que viabilizem a substituição de parte das fontes convencionais de K pela utilização de rochas brasileiras. O ponto de partida se deu mediante contrapartidas do Ministério de Ciência e Tecnologia (Fundos Setoriais do Agronegócio e Mineral) e da



Embrapa, dando origem a um programa de desenvolvimento tecnológico com a participação de várias fomentadoras.

Atualmente compõem a rede, unidades da Embrapa (Embrapa Cerrados - CPAC, Embrapa de Milho e Sorgo - CNPMS, Embrapa Gado de Leite - CNPGL, Embrapa Gado de Corte - CNPGC, Embrapa Soja - CNPSo, Embrapa Semi-Árido - CPATSA, Embrapa Pecuária Sudeste - CPPSE, Embrapa Agrobiologia - CNPAB, Embrapa Tabuleiros Costeiros - CPATC, Embrapa Mandioca e Fruticultura - CNPMF, Embrapa Arroz e Feijão - CNPAF, Embrapa Trigo - CNPT), Universidade de Brasília – UnB, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Universidade Federal da Bahia – UFBA, e diversas outras instituições de pesquisa (Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S/A – EBDA, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM e a Superintendência de Geologia e Mineração de Goiás – SGM). A expectativa é que um modelo de exploração similar ao que é adotado para o calcário, isto é, com vários pontos de produção espalhados pelo país, poderia viabilizar a utilização dessas rochas. Jazidas de médio e pequeno porte, disseminadas nas principais áreas em que se desenvolvem atividades agropecuárias, podem permitir a redução dos custos de mineração, transporte e distribuição, os preços se tornariam acessíveis e, dessa forma, essas rochas seriam competitivas em relação ao KCl (Resende *et al.*, 2005), uma vez que toda as operações de mineração, processamento das rochas e de logística até as fazendas estariam restritas a um raio máximo de abrangência territorial, condicionado pela viabilidade econômica. Dentre os objetivos atuais da Rede, destacam-se:

- (i) identificar, catalogar e caracterizar geoquimicamente novas ocorrências dessas rochas, especialmente nas regiões Centro-Sul e Nordeste;
- (ii) desenvolver tecnologia de moagem com a finalidade de alcançar eficiência energética no processo, granulometria adequada e viabilidade para pequenas mineradoras;
- (iii) determinar o potencial de liberação de K das rochas para o solo e seu efeito residual;
- (iv) determinar, regionalmente, a eficiência agrônômica da aplicação direta das rochas moídas como fonte de K para culturas anuais e perenes, em solos com diferentes características químicas e físicas, e em sistemas convencionais e orgânicos, fornecendo recomendações de doses e formas de utilização aos agricultores;

- (v) selecionar microrganismos para biossolubilização das rochas e desenvolver processos envolvendo o manejo de organismos, plantas e sistemas de cultivo, de modo a facilitar a liberação do K de acordo com a demanda das culturas;
- (vi) avaliar o impacto da aplicação dessas rochas na liberação dos demais elementos acompanhantes para o solo, sua absorção pelas plantas e seus efeitos benéficos ou fitotóxicos;
- (vii) avaliar a viabilidade econômica do uso das rochas como fontes alternativas de K, considerando o potencial de substituição da fonte tradicional (KCl), o custo de processamento da rocha e a distribuição espacial das jazidas (localização em relação ao mercado consumidor).

#### Prioridades de Pesquisa e Perspectivas

Vários são os fatores que estão associados às rochas usadas como fontes alternativas de potássio e que constituem os desafios da pesquisa, dentre outros destacam:

- (i) a complexa composição das rochas;
- (ii) localização dos depósitos dessas rochas em relação ao local de aplicação;
- (iii) os métodos de lavra e os processos de moagem, que devem ser de baixo custo;
- (iv) o comportamento dessas rochas na interação com o meio onde são aplicadas (solo, plantas, organismos, ambiente, dentre outros).

A granulometria de moagem é um fator que vem sendo avaliado tanto em termos de eficiência no processamento industrial, quanto à influência no desempenho agrônomo das fontes. Cada mineral ou minério tem a sua moabilidade própria, que é caracterizada pela probabilidade de quebra, e pela distribuição de tamanhos gerada. Dessa forma, a etapa de moagem deve ser bem estudada antes do dimensionamento dos equipamentos, pois o bom desempenho desta etapa do processo depende da utilização eficiente e direcionada da energia disponível.

Um outro aspecto importante refere-se à possibilidade de se maximizar a liberação de K das rochas silicáticas mediante processos de biossolubilização. Nesse sentido, os estudos desenvolvidos até o momento demonstraram

existência de microrganismos capazes de promover a solubilização dessas rochas (Ferrari *et al.*, 2005a, Tosta *et al.*, 2005), o que abre caminho para a geração de tecnologias de produção de fertilizantes diferenciados. A bioprospecção de grupos funcionais específicos e adaptados aos ecossistemas tropicais pode contribuir para o suprimento de nutrientes às plantas, com baixo custo econômico e ambiental e, conseqüentemente, consolidando a competitividade da agropecuária nacional. Lopes *et al.* (2000) e Trindade *et al.* (2001) verificaram que a colonização micorrízica em mamoeiro, realizada por fungos simbióticos em raízes no solo, aumenta sistematicamente a absorção de K. Nesse contexto, pesquisas combinando microrganismos solubilizadores e fungos micorrízicos poderão ampliar as oportunidades de uso das rochas nos sistemas agrícolas e na produção de mudas.

A determinação do índice de eficiência agrônômica e a quantificação do efeito residual de K e de outros nutrientes contidos nas rochas selecionadas são pré-requisitos ao correto dimensionamento das recomendações de adubação com as rochas, visando à recuperação e manutenção da fertilidade do solo e ao equilíbrio nutricional nos diversos sistemas de produção. Portanto, esse tipo de avaliação deverá ser realizada nas mais variadas condições experimentais em sistemas de plantio direto, de integração lavoura-pecuária, de fruticultura e silvicultura e, ainda, contemplando as modalidades de produção convencional e orgânica.

Os sistemas orgânicos de produção formam um nicho de mercado promissor, uma vez que permitem obter maior valor agregado na comercialização dos produtos, viabilizando a exploração agropecuária mesmo em pequena escala. Um dos princípios básicos da agricultura orgânica consiste na substituição de fertilizantes sintéticos de alta solubilidade por outros insumos que incluem taxas de liberação de nutrientes mais ajustadas à demanda das culturas ao longo do tempo. O desejável é que esses insumos alternativos devem estar próximos das regiões de cultivo, o que reduz custos de transporte e aumenta a sustentabilidade da produção agrícola (Neves *et al.*, 2004). Uma vez que, nos sistemas orgânicos, a aplicação de cloreto de potássio é vedada e a de sulfato de potássio é aceita com restrições, o suprimento de K torna-se um ponto crítico para a produção orgânica em solos tropicais. Nesse caso, a possibilidade de utilização de rochas como fontes de K assume importância estratégica, visto que a demanda pelo nutriente poderia ser mais facilmente atendida empregando-se essas rochas em aplicação direta ao solo, como parte do manejo de plantas de cobertura ou em processos de compostagem para produção de adubos orgânicos enriquecidos em K.

Além do potássio, algumas rochas podem fornecer outros nutrientes e apresentam efeito alcalinizante, atuando como condicionadores de solo (Andrade *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2005). Dada à natureza complexa dos minerais constituintes, é necessário definir procedimentos analíticos apropriados, que permitam caracterizar satisfatoriamente a composição e biodisponibilidade de elementos existentes nas rochas, uma vez que as respostas das culturas podem estar associadas, não apenas, ao K proveniente das rochas, mas a fatores e efeitos conjugados, decorrentes de sua composição.

Cálcio (Ca) e magnésio (Mg) são nutrientes relativamente abundantes nessas rochas, assim como o silício (Si), considerado elemento útil para desenvolvimento de diversas culturas, aumentando a tolerância das plantas a estresses bióticos e abióticos (Datnoff *et al.*, 1991; Anderson *et al.*, 1991; Barbosa Filho *et al.*, 2000). A existência de micronutrientes, mesmo que em baixas concentrações, pode contribuir significativamente para o atendimento da demanda das culturas, uma vez que estes são exigidos em quantidades muito pequenas pelas plantas. Efeitos benéficos para a fertilidade do solo e a nutrição das plantas podem ampliar o potencial de uso das rochas como corretivo ou fertilizante para diversas situações de solo, cultura e manejo, agregando valor aos insumos derivados dessas rochas em virtude de seu efeito multi-nutriente ou condicionador do solo.

Os elementos contidos nas rochas, potencialmente, prejudiciais e a sua dinâmica no sistema solo/planta, carecem de melhor caracterização. O efeito danoso desses elementos químicos indesejáveis depende, basicamente, da quantidade acumulada e das formas químicas em que se apresentam no solo. A ocorrência dos metais pesados em formas solúveis, trocáveis, oclusas, precipitadas ou complexadas é que define o potencial poluidor (MacBride, 1994) e o impacto na qualidade do solo e água e toxidez às plantas e outros organismos. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) adota como nível de toxidez o teor de metal pesado que provoca redução de 50% no crescimento de plantas (King, 1996). Até o momento, as rochas estudadas não promoveram redução de crescimento ou aparecimento de sintomas visuais que pudessem ser associados a problemas desse tipo. De qualquer forma, a pesquisa com essas rochas devem contemplar o acompanhamento mais detalhado da dinâmica e biodisponibilidade de metais pesados e outros elementos críticos em relação ao potencial de contaminação dos produtos agrícolas e do ambiente.

Imprescindível será a avaliação econômica do uso das rochas selecionadas como fontes de K em diferentes sistemas de produção agropecuária. Tudo indica que sua viabilidade em relação às fontes tradicionais dependerá da distância das jazidas às áreas produtivas. Uma vez determinado o raio de viabilidade econômica do uso das rochas em relação à localização das jazidas, será possível reduzir o custo de produção das culturas, aumentando a competitividade e sustentabilidade do agronegócio brasileiro.

Alcançadas as metas da Rede de Pesquisa, o principal resultado esperado é a substituição de parte do potássio importado por fontes derivadas de rochas nacionais, o que pode significar centenas de milhões de dólares de economia na balança comercial brasileira. Concomitante aos benefícios para o setor agropecuário, a indústria mineral seria fomentada com a definição de novos tipos de minério. Neste caso, toda a cadeia produtiva associada seria favorecida com a geração de empregos diretos e indiretos, distribuídos de forma difusa nas regiões produtoras e beneficiando diretamente as populações interioranas. Além disso, criar-se-ia a possibilidade de reciclar rejeitos de mineração, uma vez que algumas dessas rochas constituem passivos ambientais em garimpos de pedras preciosas (Foto 1). No âmbito de Ciência e Tecnologia, ao consolidar uma rede nacional de pesquisa com rochas, se abrirá caminho, também, para a estruturação de outras linhas de pesquisa para o desenvolvimento de novos insumos agrícolas derivados de minerais e rochas existentes no território brasileiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, D. L.; SNYDER, G. H. e MARTIN, F. G. (1991) Multi-year response of sugarcane to calcium silicate slag on Everglades Histossols. *Agronomy Journal*, 8:870-874.
- ANDRADE, L. R. M.; MARTINS, E. S. e MENDES, I. C. (2002). Carbonatites as natural source of nutrientes for Cerrados soils. In: *World Congress of Soil Science*, 17, Bangkok. *Proceedings*. Bangkok: ISSS. (CD-rom).
- BARBOSA FILHO, M. P.; SNYDER, G. H.; PRABHU, A. S.; DATNOFF, L. E. e KORNDÖRFER, G. H. (2000) A importância do silício para a cultura do arroz: uma revisão de literatura. *Informações Agrônomicas*, nº 89. 8p. (Encarte Técnico).

- CASTRO, C.; OLIVEIRA, F. A. e SALINET, L. H. 2005. Rochas Brasileiras como fontes alternativas de potássio para uso em sistemas agropecuários – efeito residual. In: Reunião Nacional de Pesquisa em Girassol, 16, Londrina, Anais. Londrina: Embrapa Soja. (CD-rom).
- COELHO, A. M. 2005. O potássio na cultura do milho. In: YAMADA, T. e ROBERTS, T. L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 612-658
- COSTA, M. B. B. e CAMPANHOLA, C. 1997. A agricultura alternativa no Estado de São Paulo. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 63p. (Documentos, 7).
- CURI, N.; KÄMPF, N. MARQUES, J. J. (2005). Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T. e ROBERTS, T. L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 91-122.
- DATNOFF, L. E.; RAID, R.N.; SNYDER, G. H. e JONES, D. B. (1991). Effect of calcium silicate on blast and brown spot intensities and yields of rice. *Plant Disease*, 75:729-732.
- DUTRA, L. G. (1980). Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (*Zea mays* L.) em casa de vegetação. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83p.
- EICHLER, V. e LOPES, A. S. (1983). Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zea mays* L.), em solo de textura argilosa. *Ciência e Prática*, 7:136-146.
- FAQUIN, V. (1982). Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (*Zea mays* L.), em casa de vegetação. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p.
- FERRARI, A. M.; ERLER, G.; ASSAD, M. L. R. C. L.; TOSTA, C. D. e CECCATO-ANTONINI, S. R. (2005a). Biodisponibilização de potássio proveniente de pó de rochas silicáticas. In: Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, 13, São Carlos. Anais. São Carlos: UFSCar. (CD-rom).

- FERRARI, A. M.; ERLER, G.; ASSAD, M. L. R. C. L.; TOSTA, C. D. e CECCATO-ANTONINI, S. R. (2005b). Estudo microbiológico de biossolubilização de pó de rocha incubado com esterco bovino e de ave. In: Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, 13, São Carlos, 2005. Anais. São Carlos: UFSCar. (CD-rom).
- KING, L. D. (1996). Soil heavy metals. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. e FONTES, M. P. F. (Eds.) O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa: UFV/SBCS, p. 823-836.
- KINPARA, D. I. (2003). A importância estratégica do potássio para o Brasil. Planaltina: Embrapa Cerrados, 27p. (Documentos, 100).
- LEITE, P. C. (1985). Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p.
- LOPES, A. S. (2005). Reservas de minerais de potássio e produção de fertilizantes potássicos no Brasil. In: YAMADA, T. e ROBERTS, T. L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 21-32.
- LOPES, A. S.; Freire, J. C.; Aquino, L. H. e Felipe, M. P. (1972). Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glauconita) para fins agrícolas. Agros, 2:32-42.
- LOPES, L. C.; SANTOS, C. G.; TRINDADE, A. V.; PEIXOTO, M. F.; AZI, J. R. e MAIA, I. C. S. (2000). Efeito da associação micorrízica na resposta do mamoeiro (*Carica papaya* L.) ao potássio. In: Congresso Brasileiro de Fruticultura. Fortaleza, Anais. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. (CD-rom).
- MACBRIDE, M. D. (1994). Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University, 406p.

- MACHADO, C. T. T.; RESENDE, A. V.; MARTINS, E. S.; SOBRINHO, D. A. S.; NASCIMENTO, M. T.; FALEIRO, A. S. G.; LINHARES, N. W.; SOUZA, A. L. e CORAZZA, E. J. (2005). Potencial de rochas silicáticas no fornecimento de potássio para culturas anuais: II. Fertilidade do solo e suprimento de outros nutrientes. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Anais. Recife: UFRPE/SBCS. (CD-rom).
- MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F. e ALCARDE, J. C. (2000). Adubos e adubações. São Paulo: Nobel, 200p.
- NASCIMENTO, M. E LOUREIRO, F. E. L. (2004). Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p. (Série Estudos e Documentos, 61).
- NEVES, M. C. P.; ALMEIRA, D. L.; DE-POLLI, H.; GUERRA, J. G. M. e RIBEIRO, R. L. D. (2004). Agricultura orgânica: uma estratégia para o desenvolvimento de sistemas agrícolas sustentáveis. Seropédica: Editora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 98p.
- OLIVEIRA, L.A.M. (2008). Sumário Mineral: potássio. DNPM (versão preliminar).
- OLIVEIRA, L.A.M. (2008). Potássio, Sumário Mineral - DNPM, <http://www.dnpm.gov.br> (acesso em 12 de julho de 2008).
- POTAFOS. (1996). Nutri-fatos: informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. Piracicaba: Potafos, 24p. (Arquivo do Agrônomo, 10).
- RESENDE, A. V.; Machado, C. T. T.; Martins, E. S.; Nascimento, M. T.; Sobrinho, D. A. S.; Faleiro, A. S. G.; Linhares, N. W.; Souza, A. L. e Corazza, E. J. (2005). Potencial de rochas silicáticas no fornecimento de potássio para culturas anuais: I. Respostas da soja e do milho. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Anais. Recife: UFRPE/SBCS. (CD-rom).
- ROBERTS, T. L. (2005). World reserves and production of potash. In: Yamada, T. e Roberts, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 1-20.
- TÁVORA, J. E. M. (1982). Reservas minerais de potássio e suas explorações. In: Yamada, T.; Igue, K.; Muzilli, O. e Usherwood, N.R. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 37-50.



- TOSTA, C. D.; ASSAD, M. L. R. C. L.; FERRARI, A. M.; ERLER, G. e CECCATO-ANTONINI, S. R. (2005). Biossolubilização de potássio de rocha ultramáfica por *Aspergillus niger*. In: Congresso Brasileiro de Microbiologia, 23. Santos, Anais. Santos: SBM. (CD-rom).
- TRINDADE, A. V.; SIQUEIRA, J. O. e ALMEIDA, F. P. (2001). Dependência micorrízica de variedades comerciais de mamoeiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36:1485-1494.
- VILELA, L.; SOUSA, D. M. G. e SILVA, J. E. (2004). Adubação potássica. In: Sousa, D.M.G. e Lobato, E. (Eds.). *Cerrado: correção do solo e adubação*. Planaltina: Embrapa Cerrados, p. 169-183.

# CAPÍTULO 10

## Argila – Atapulgita e Sepiolita

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Salvador Luiz M. de Almeida<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

Atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Lapparent atribuiu esse nome a uma terra *fuller* descoberta no ano 1935 em Attapulgu, Geórgia (EUA) e em Mormoiron, França. Este 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 esses minerais dizem respeito a uma mesma espécie mineral (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 aos vários usos industriais, tais como fluido de perfuração, descoramento 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 a 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 falha para manter as suas propriedades tixotrópicas.

Os EUA são um grande produtor de atapulgita e os estados da Flórida e Geórgia os principais produtores. Em 2006, os EUA produziram 262 mil toneladas de atapulgita, com uma queda de 7% em relação ao ano anterior, mas por outro lado houve um aumento no preço médio de US\$ 129,00/t para US\$

---

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

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

161,90/t. Em ordem decrescente de tonelagem, os principais usos da atapulgita nos EUA, como carga e extensores são: fluido de perfuração; absorventes; miscelânea de usos na engenharia civil e como selantes; carreador de fertilizante; tinta; emulsão asfáltica; alimentação animal; clarificação, descoramento e filtragem de óleos minerais e graxas; e aplicações em cosmético, farmacêutica e médica etc. (Virta, 2008).

A sepiolita é um mineral com propriedades físico-químicas muito próximas da atapulgita e ambas pertencem ao grupo das hormitas. A Espanha detém 70% das reservas mundiais de sepiolita, mantendo sua liderança internacional na produção. O Grupo TOLSA SA é o maior produtor de sepiolita da Espanha e a mina e planta de beneficiamento encontram-se em Vicalvaro, próximo a Madrid. Em 2005, a Espanha produziu 800 mil toneladas de sepiolita e 20 mil toneladas de atapulgita. A maioria dessa produção destina-se ao mercado europeu como absorvente de dejetos de animais domésticos (*pet litter*), como carreador na agricultura e como lama de perfuração (Newman, 2007).

Os principais depósitos de atapulgita, no Brasil, estão situados no município de Guadalupe-PI, distribuídos por uma área de cerca de 700 km<sup>2</sup>. 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; Neto *et al*, 1993; Almeida, 1994). Os resultados obtidos são promissores.

Existem hoje, no Piauí, duas empresas atuando na lavra e processamento da atapulgita de Guadalupe-PI (Mineradora Indústria Coimbra de Minério Ltda e Amobil Argila Modificada do Piauí Ltda). Encontram-se, em produção, as minas de atapulgita Grotão do Angico e Boa Vista, no município de Guadalupe-PI. A produção anual de atapulgita está por volta de 3.000 t. A atapulgita produzida é do tipo ativada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e vai para o mercado de clarificação de óleos vegetais (óleo de soja, algodão e outros), sebo animal e cera de carnaúba e é comercializada pelo preço fábrica (em Teresina) de R\$ 750,00/t (US\$ 454,00/t).

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 (Figura 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 e ferro, 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 (Murray e Zhou, 2006). 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 caulinita.

Esses dois minerais e a bentonita normalmente ocorrem associados. Apresentam várias propriedades comuns tais como área superficial de média a alta (125 a 210 m<sup>2</sup>/g), considerável capacidade de sorção e descoramento, ligante e capacidade de espessamento (Baltar *et al.*, 2003; Harben, 1997; Sousa Santos e Sousa Santos, 1984). Segundo estes últimos autores, a fórmula ideal da atapulgita/paligorskita seria:  $R_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . Nesta, o R é o cátion  $Mg^{2+}$ , que pode ser substituído pelo  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , 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, illita 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).

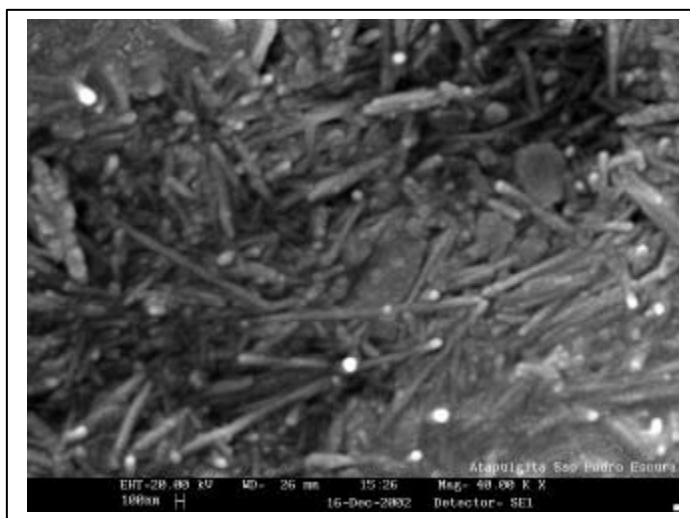


Figura 1 – Imagem de amostra de atapulgita de Guadalupe-PI (S. Pedro Escura), por microscópio eletrônico de varredura (Baltar *et al.* 2003).

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais elevado e que as atapulgitas brasileiras têm teor de  $\text{CaO}$  mais baixo e de  $\text{K}_2\text{O}$  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
$\text{SiO}_2$	68,5	66,7	57,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,3	9,1	12,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,0	3,7	7,2
$\text{MgO}$	5,6	7,4	4,9
$\text{CaO}$	0,17	0,17	0,10
$\text{K}_2\text{O}$	1,2	0,83	2,2
$\text{Na}_2\text{O}$	0,10	0,11	0,14
$\text{MnO}$	0,12	1,1	0,50
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,028	0,026	0,047
$\text{TiO}_2$	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	Attapulgius, Georgia, EUA	Attapulgius, Georgia, EUA	Padrão CMS, Flórida*	Padrão OECD, Flórida*
SiO <sub>2</sub>	51,17	54,71	46,67	55,03	57,85	60,9	75,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,73	13,48	9,84	10,24	7,89	10,4	9,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O				0,47	0,08	0,80	0,74
Na <sub>2</sub> O					0,53	0,06	0,14
Umid.	10,29	8,65	8,29	9,73	16,95		
P.F.	13,24	12,63	15,84	10,13		10,31	

Fonte: Grim (1968); Van Olphen e Fripiat citados por Baltar *et al.* (2003).

## 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 Murray e Zhou (2006). 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 Attapulgius-Georgia, a uma mistura de paligorsquita e esmectita, na região norte do distrito, nas proximidades de Ochlocknee e Meigs, Geórgia.

Segundo 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 km<sup>2</sup>, 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 cauliniticas. Na camada atapulgítica (paligorskítica) 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 & 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, Dahomey, 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

A atapulgita ou paligorskita 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/paligorskita 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 (Murray e Zhou 2006).

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 km<sup>2</sup> ao nordeste de Madrid e são considerados os maiores depósitos de sepiolita do mundo. A sepiolita é explorada 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 (Figura 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.

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 toneladas 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 ao uso como suporte catalítico, elastômetro etc.





Figura 2 – Frente de lavra da mina de sepiolita da Tolsa SA, na região de Vicalvaro-Yunclillos-Província de Madrid-Espanha (Luz e Baltar, 2002).

O beneficiamento da atapulgita e da sepiolita consiste basicamente 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  $\mu\text{m}$ ), 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 poderá 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 descoramento da argila (Sousa Santos e Sousa Santos, 1984; Haden e Shwint, 1967).

Atualmente, o estado do Piauí produz atapulgita, no município de Guadalupe. Duas minas (Grotão do Angico e Boa Vista) encontram-se em produção. O método de lavra empregado é a céu aberto. O minério explotado é transportado para Teresina-PI por caminhão, para ser processado na usina da empresa Amobil Argila Modificada do Piauí Ltda. Nesta, o minério de atapulgita é britado abaixo de 4 mm, colocado em um pátio ao ar livre, onde é feita a ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por meio de aspensão. No verão, o produto resultante da ativação é seco ao sol ou submetido a um secador rotativo a gás, no período chuvoso. O produto obtido após secagem (umidade abaixo de 10%) é moído em moinho tipo Raymond, abaixo de 325 malhas e colocado no mercado para clarificação de óleos vegetais, sebo animal e cera de carnaúba.

#### 4. USOS E FUNÇÕES

A atapulgita e sepiolita têm os mesmos usos:

Carreador de fertilizantes e defensivos agrícolas	Absorvente de óleo e graxa
Agricultura, como condicionador de solos	Lama de perfuração
Cama de animais domésticos ( <i>pet litter</i> )	Indústria de tinta
Clarificação, descoloramento e filtração de óleos e graxas	Aditivo de alimentação animal
Purificação de águas domésticas e industriais	Aplicações têxteis
Aplicações farmacêuticas, médicas e cosméticas	Revestimento de piso cerâmico
Refino e processamento químico de derivados de petróleo	Revestimento asfáltico
Indústria de cimento (pozolanas, impermeabilizantes, plastificantes)	Adesivos

A presença de microporos e canais na estrutura da sepiolita e 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 m<sup>2</sup>/g (atapulgita) a 300 m<sup>2</sup>/g (sepiolita). Esta possui uma maior seção que permite um acesso mais fácil aos canais (Santarém, 1993).

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 sepiolita, quando dispersas em água contendo sais, é atribuída à massa de partículas alongadas formando uma malha (Murray e Zhou, 2006).

Descoramento de Óleos - As atapulgitas americanas de Attapulgis, Geórgia e Quincy, na Florida, são classificadas na literatura como terra *fuller* e usadas no descoramento de óleos vegetais, animais e minerais (Sousa Santos, 1992). Terra fuller, segundo Ladco e Myers (1953), 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.

Absorvente - A sepiolita ou atapulgita, quando usada como cama de animais domésticos (*pet litter*), tem 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 proprietários dos animais e os próprios animais.

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).

Carreador e Agente Suspensor de Fertilizantes, Tinta, Adesivos e Defensivos Agrícolas - 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 hornblendas sejam usados como carreador de fertilizantes, agentes suspensores de tintas, adesivos e defensivos agrícolas líquidos.

Aditivo de Alimentação Animal - A atapulgita e a sepiolita são usados como ligantes para alimentos pelotizados e carreador de suplementos (minerais, vitaminas, antibióticos etc).

## 5. ESPECIFICAÇÕES

### a) 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:

- (i) granulometria < 75  $\mu\text{m}$ ;
- (ii) viscosidade aparente : 15cP (mínimo);
- (iii) teor de quartzo: 8 %(máximo);
- (iv) resíduo em peneira com abertura de 75  $\mu\text{m}$ : 8 %(máximo);
- (v) umidade: 16 %(máximo).

### b) 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 (Neto *et al.* 1993).

### c) Sepiolita ou Atapulgita para Cama de Animal Doméstico

Depende da absorção, densidade aparente, distribuição granulométrica, formação de pó e odor.

### d) Alimentação Animal

As especificações requeridas da sepiolita, para alimentação animal são:

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)

e) Especificação de atapulgita para descoramento de óleo

Óleo mineral: após descoramento: cor ASTM < 4,5 e granulometria < 200 malhas.

Óleo Vegetal: a seguir encontram-se as especificações de atapulgita para descoramento de óleo vegetal:

Cor <sup>(4)</sup>	Atapulgita de Guadalupe-PI <sup>(1)</sup>	Produto Comercial: Filtrex	Atapulgita de Guadalupe-PI <sup>(2)</sup>	Produto Comercial Caluinex
Amarela	30	30	35	35
Vermelha	7,5	9,0	6,5	8,0
Vermelho <sup>(1)</sup>	7,5		10,0	

(1) cor máxima permitida.

(2) Ensaio industrial na empresa Siqueira Gurgel.

(3) Ensaio industrial na empresa Concentral.

(4) Determinada em calorímetro Lovibond.

## f) Especificações de uma 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 <sub>2</sub>		58,5	Cor		Branca e cinza	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11,8	Umidade		3,0-8,0%(peso/peso)	
MgO		5,3	Densidade aparente		0,45-0,65g/cm <sup>3</sup> (450-650kg/m <sup>3</sup> )	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4	Absorção de água		80-120% (peso/peso)	
CaO		1,6	Absorção de óleo		70-110% (peso/peso)	
K <sub>2</sub> O		1,8	Área superficial (BET)		135-140 m <sup>2</sup> /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 como competidores, conforme o uso:

- (i) alimentação animal – bentonita, talco, vermiculita e zeolitas;
- (ii) *pet litter* – bentonita, diatomita, gipsita e zeolitas;
- (iii) carreadores – bentonita, diatomita, caulim, pirofilita, talco, vermiculita e zeolitas;
- (iv) agente espessante e gelificante – bentonita, polímeros.

## AGRADECIMENTOS

Ao estudante de engenharia da Escola de Engenharia de Minas de Madrid, Oscar Lopes Encinas, 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, 1994.
- ALMEIDA, S. L. M.; CHAVES, A. P. (1995). Usos Industriais da Atapulgita de Guadalupe-PI. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP: BT/PMI/032, Departamento de Engenharia de Minas, 16 p.
- AMPIAM, S. G. Clays. (1979). Washington, D. C., United States Bureau of Mines, Jul. 1979. Mineral Commodity Profile. p. 3.
- BALTAR, C. A. M; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; BALTAR, L. M. (2003). Caracterização mineralógica e tecnológica de atapulgitas de Piauí. In: Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo, Rio de Janeiro, UFPE/CETEM, 2003, p. 85-102.
- CAVALCANTI, V. M. M.; 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; SHWINT, I. A. (1967). Attapulgite its properties and applications. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, Easton, Pa, 59(9): 59-69, Sept 1967.
- HARBEN, P. W. (1995). Atapulgite & Sepiolite. The Industrial Minerals Handbook, 2nd Edition, 1995. p. 9-11.
- HARBEN, P. W. (1997). Atapulgite and Sepiolite. In: Industrial Mineral – A Global Geology, P. W. Harben & Kuzvart. p. 139-141.



- MURRAY, H. H., ZHOU, H. (2006). Palygorskite and Sepiolite (Hormites ). In: Industrial Minerals and Rocks, 7<sup>th</sup> Edition, Jessica Elzea, Kogel, Nikhil Trivedi, James N. Backer Stanley T. Krukowski, p. 401-406.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M.; RAMOS, L. T. S. (1988). Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI, Série Tecnologia Mineral nº42, CETEM, 43 p, Brasília, 1988.
- LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. (2002). Visita técnica às minerações de minerais industriais da Espanha. RV – 2002-013-00-CETEM, 2002.
- NETO, J. P.; ALMEIDA, S. L. M.; CARVALHO, R. M. (1993). Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica. Série Tecnologia Mineral nº 64, CETEM/CNPq, 22p. Rio de Janeiro, 1993.
- NEWMAN, H. R. (2007). The Mineral Industry of Spain. In: Mineral Yearbook 2005, U.S. Geological Survey, August 2007, p. 21.1-21.21.
- PETROBRAS. Ensaio de atapulgita (Método). N-1967, agosto/84; atapulgita para fluido de perfuração (especificação), N-1969, agosto de 1984.
- RESENDE, N. G. A. M. (1997). Argilas nobres e zeolitas na Bacia do Parnaíba. Relatório Final de Projeto, Superintendência Regional de Belém, 33p., 1997.
- RIBEIRO, L. P. Atapulgita em solos da região de Sento Sé, Bahia-Brasil. In: Geoquímica Brasiliensis, Geochim, Brasil, 10(2): 401-415, 1996.
- SANTARÉM, J. (1993). European market developments for absorbent clays, Industrial Minerals, 1993, p. 35 - 47.
- SOUZA SANTOS, P e SOUZA SANTOS, H. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilo-minerais do grupo das hormitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). Cerâmica. São Paulo, vol. 30, nº.179, novembro de 1984, p. 319-336.
- SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas. São Paulo. Edigar Blucher Ltda, 1992, vol. 2, p. 687-716.
- UNITED STATES, Patent Office nº 3220947. Nov. 1965.
- VIRTA, R. L. (2008). Clay and Shale. In: 2006 Mineral Yearbook, U.S Geological Survey, January 2008, p. 18.1 - 18.24.

# CAPÍTULO 11

## Argila – Bentonita

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Cristiano Honório de Oliveira<sup>2</sup>

### 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 montmorillonita. 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 possui 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. Com efeito, foi inaugurado neste município, no distrito de Padroso, em 2007, o empreendimento mineral da Companhia Brasileira de Bentonita-CBB, de propriedade da Geosol, empresa especializada em sondagens e perfuração de poços artesianos. A jazida foi arrendada da CBPM. A CBB apresenta capacidade de produção de pelo menos 60 mil t/ano de bentonita ativada.

As bentonitas de Boa Vista são cálcicas e o seu uso industrial exige que sejam ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas. Esse processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de

---

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

<sup>2</sup>Químico/UFRRJ, D.Sc. em Química/UFRRJ, (ex) Bolsista do CETEM, Engenheiro da Petrobrás.

1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural.

De 2005 para 2006, a produção brasileira de bentonita beneficiada aumentou 6,4%, ou seja de 221 mil t para 236 mil t. O consumo aparente de bentonita beneficiada, em 2006, foi de 222 mil t. As importações resultaram em déficit comercial de US\$ 13,5 milhões. O Estado da Paraíba mantém-se como o principal produtor, contribuindo em 2006, com 86,5% de toda a bentonita produzida no País (Resende *et al.*, DNPM/2007). Segundo este, 13 empresas atuam nesse segmento, sendo a Bentonit União do Nordeste a maior delas.

Os EUA lideram a produção mundial. Em 2006 produziram 4,62 Mt. O consumo aparente no mesmo ano foi de 3,39 Mt (USGS, 2007), equivalendo a um consumo per capita de 11,3 kg/hab. Para efeito de comparação, o consumo brasileiro fica em torno de 1,2 kg/hab.

Os principais usos da bentonita são: 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* etc. A distribuição do consumo de bentonita varia significativamente de acordo com o país. Mais adiante serão apresentados os principais usos no Brasil e, a título de comparação, nos EUA.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Esmectita é o termo dado a um grupo de minerais constituído por: montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita e saponita. Cada mineral forma uma estrutura similar, entretanto 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 montmorillonita. 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 (esmeclita 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, possui elevada capacidade de inchamento e tem as características de uma massa, quando se adiciona água. Esse é o caso das bentonitas sódicas do estado de Wyoming-EUA. Quando a bentonita tem o cálcio como íon predominante, possui 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 ocorrem cobertas por uma camada de solo argiloso, variando de 1 a 10 m. Nos níveis onde é feita a lavra, as argilas ocorrem em camadas de cores variadas, por vezes formando estratificações ou zonas uniformes. Localmente, essas argilas recebem as seguintes denominações: de: *chocolate*; *verde lodo*, *vermelha*; *sortida* ou *mista* e *bofe* ou *leve* (Luz *et al.*, 2001b).

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### 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).



Figura 1 – Frente de lavra típica de uma mineração de bentonita em Greybull, Estado de Wyoming-EUA (Luz *et al.*, 2001a).

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 o comprimento entre 2 a 5 km.

Na lavra são empregados trator e *motor-screiper* para fazer o decapeamento. O carregamento da bentonita é feito com carregadeira frontal 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 identificados sete tipos de bentonita (verde, amarela etc.). A lavra de cada tipo depende muito do uso que se requer do produto a ser obtido (lama de perfuração, areia de fundição, pelotização 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 à 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 direcionados 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.

#### 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 carregadeira frontal. O estéril da mina é transportado, por caminhões fora de estrada, para locais onde comprovadamente não exista bentonita.

Na mina Bravo e 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 a impossibilidade de tráfego nas minas (Luz *et al.*, 2001b).

Segundo os mesmos 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.

#### Oleofilização de Bentonitas

Na perfuração de poço de petróleo que atravesse camadas de folhelho, recomenda-se trabalhar com fluidos de perfuração onde a fase contínua é óleo. Neste caso, a bentonita usada para preparar esse fluido de perfuração deve ser organofílica.

Para obtenção desse tipo de argila organofílica, a sua superfície é modificada pela reação da bentonita ou hectorita, com surfactantes do tipo tetraalquil amônio catiônico. Uma modificação de superfície, muito comum também, é obtida com o surfactante triálquilaril amônio catiônico (Eisenhour and Reisch, 2006).

Aranha (2007) estudou a oleofilização de bentonitas (montmorillonitas) da região de Campina Grande-PB, usando dois agentes de lipofilização, com polaridades distintas. As argilas organofílicas obtidas foram testadas na remoção de óleo residual de água de produção de petróleo e os resultados se mostraram promissores.

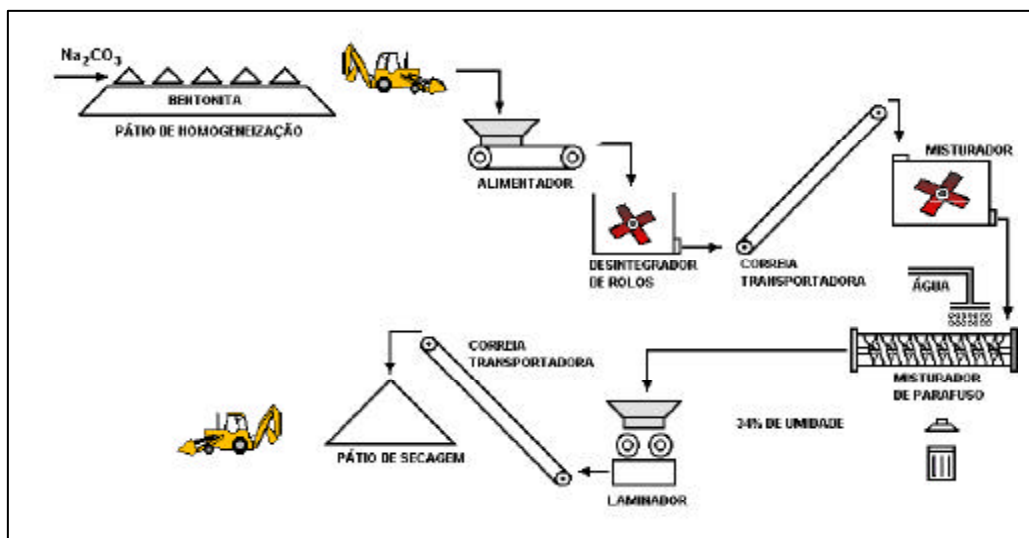


Figura 2 – Fluxograma de processamento de bentonita (PB)  
(Luz *et al.*, 2001b).

#### 4. USOS E FUNÇÕES

No ano de 2006, da bentonita consumida nos EUA, 26% é usada como *pet litter* (absorvente de dejetos de animais domésticos), 22% como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água, 23% como aglutinante de areias na indústria de fundição, 13% como aglomerante na pelletização de minério de ferro e 16% em outros usos (USGS, 2007).

No Brasil, dados preliminares sobre o consumo de bentonita bruta, apresentaram a seguinte distribuição (Resende *et al.*, DNPM 2007): pelletização (45,2%); extração de petróleo e gás (22%); fabricação de filtros (10,5%); fundição (7,2%); construção civil (4,8%); cosméticos (3,8%); tintas, esmaltes e vernizes (1,8%), cerâmica branca (0,5%), outros não especificados (4,2%).

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 filtração 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;
- (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 esmectita 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 (montmorillonita) cálcica após ativação ácida (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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 às 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, neste caso, deve-se a uma alta capacidade para adsorver e manter íons ou moléculas da 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. Na Tabela 1 constam as especificações típicas. Algumas características requeridas dos produtos são apresentadas, em seqüência:

- (i) manufaturado para atender as especificações da Seção 4, norma API 13A;
- (ii) gerar viscosidade a 200 malhas;
- (iii) produzir excelentes características de perda de fluido;
- (iv) 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 <sup>3</sup> 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 s	-	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:

- (i) gerar viscosidade a 200 malhas;
- (ii) atender ou exceder as especificações API 13A, Seção 5;
- (iii) melhorar as características de perda de fluido;
- (iv) auxiliar na estabilização das paredes do poço ou trincheira;
- (v) 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 (%)	Composto	Teor (%)
SiO <sub>2</sub>	61,4	MgO	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,1	TiO <sub>2</sub>	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	K <sub>2</sub> O	0,1
Na <sub>2</sub> O	2,3	Outros	0,07
CaO	0,4	H <sub>2</sub> O	7,8
P.F.	4,4	-	-

Fonte: Petrobrás.

Bentonita para Pelotização - A seguir, estão descritas as especificações de bentonita de alta sílica (Tabela 3) e média sílica (Tabela 4), para pelotização de minério de ferro. Estas especificações 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 <sup>(2)</sup>
SiO <sub>2</sub>	52% máx.	48,86%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14-16%	16,00%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% mín.	15,97%
CaO	1,5% mín.	1,70%
Na <sub>2</sub> O	2,4% mín.	3,73%
TiO <sub>2</sub>	1,0-2,0%	2,00%
K <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> )	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 <sup>(1)</sup>	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 pelotização de minério de ferro.

Parâmetro	Especificação	Resultado
SiO <sub>2</sub>	45% ± 2%	46,98%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14% mín	16,52%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% mín	17,06%
CaO	1,5% mín	1,62%
Na <sub>2</sub> O	2,8% mín	3,74%
TiO <sub>2</sub>	2,0% mín	2,31%
K <sub>2</sub> 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
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>2</sup> )	mín. 12,0	mín. 13,0
(2) RTU (N/cm <sup>2</sup> )	mín. 0,28	mín. 0,29
Permeabilidade (cm <sup>4</sup> /g/min)	140 - 160	160 - 205

Fonte: Fundição Tupy, Joinville-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:

- (i) absorção de líquido 5 vezes o seu peso;
- (ii) controle de odor, ou seja, a capacidade de promover a desodorização;
- (iii) ausência de pó;
- (iv) possuir cor clara;
- (v) possuir 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:

- (i) Como 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;
- (ii) Na pelletização de minérios, os polímeros orgânicos, já disponibilizados há mais de 20 anos. O atrativo maior é 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.
- (iii) 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.

Tendências Futura - Nos últimos anos, crescem as pesquisas visando o uso da esmectita como carga funcional nos polímeros. Para esse tipo de aplicação, as partículas individuais de esmectita são dispersas em uma matriz polimérica, resultando em um material compósito argila-polímero. Tendo em vista que a espessura das placas de argila estão próxima de 1 nm, o material compósito formado pode ser denominado de nanocompósito. O uso desse tipo de material tem ainda um mercado limitado, mas espera-se um crescimento, na medida que o mercado se adapte a essa nova tecnologia (Eisenhour and Reisch, 2006).

## 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 Fundação Tupy, Isaías Masiero, pelo fornecimento de informações sobre as especificações de bentonita para fundição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANHA, I. B. (2007). Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas, Tese de Doutorado, Programa de Química Orgânica do Instituto de Química – UFRJ, 2007.
- 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.
- EISENHOUR, D., REISCH, F. (2006). Bentonite. In: Industrial Minerals & Rocks, Ed. Jéssica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski, p. 357-368, 2006.
- HARBEN, P., KUSZVZART, M. (1996). Clays: Bentonite and Hectorite. In: Industrial Minerals – A Global Geology, Industrial Minerals Information Ltd., Metal Bulletin PLC, London, p. 128-138.
- 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, Editores: João A Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, CETEM/MCT, 398p, p. 373-376.
- RESENDE, M. M, SILVA, L. R., CANO, T. M. (2007). Bentonita. Sumário Mineral DNPM.
- USGS (2007). Clays. U. S. Mineral Commodity Summaries, January 2007, p. 46-47.



# CAPÍTULO 12

## Argila – Caulim

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

### 1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

O caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ . A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica

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

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

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

Caulins diferentes podem apresentar alvuras iguais, mas brancuras totalmente diferentes. Tanto a alvura quanto a brancura podem ser determinadas em espectrofotômetros, seja utilizando padrões do tipo TAPPI/GE ou ISO (Figura 1). O mercado norte-americano utiliza, como padrão, os valores de alvura determinados em  $^\circ\text{GE}$ , 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  $2\text{ }\mu\text{m}$ . A determinação dessa propriedade é realizada em equipamento chamado SEDIGRAPH e na falta deste, a pipeta de Andreasen.

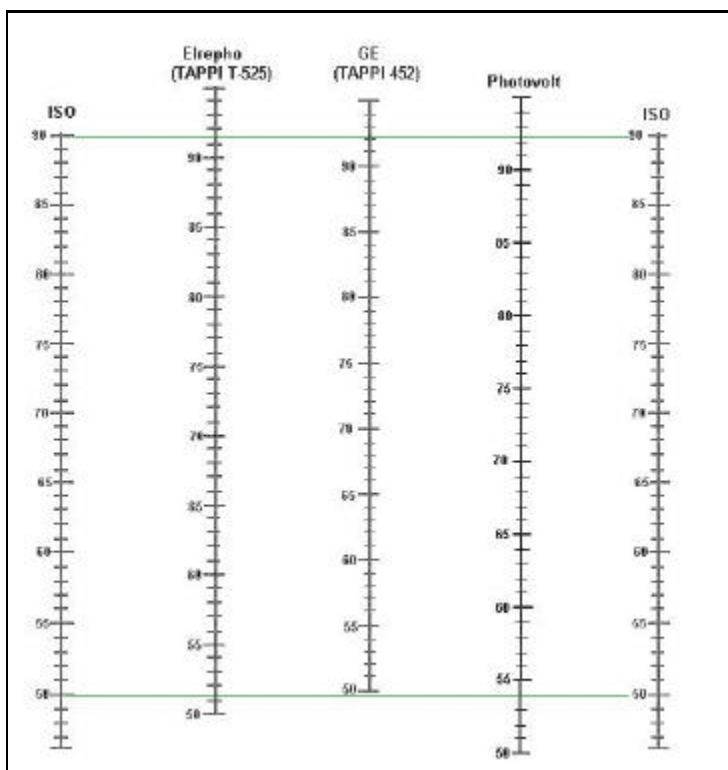


Figura 1 – Correlação entre as diferentes escalas de alvuras (ISO: International Standard Organisation; GE: General Eletric).

### Geologia

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

#### (i) Caulim Primário

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*, devido principalmente, à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de 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 Shangai (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 bastante difícil a sua remoção por uma simples classificação granulométrica, tornando o produto rico em quartzo e, portanto, abrasivo. O caulim "solfataras" pode ser usado na fabricação de cimento branco, onde a presença da sílica e de sulfato, mesmo em altos teores, não afeta as características do produto final.

## (ii) Caulim Secundário

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

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

As *argilas plásticas (ball clays)* são constituídas principalmente de caulinita, com a(s) presença(s) de 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 gibbsita e à haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. Esta diminui com a presença de impurezas do tipo ferro e óxido de cálcio. As *argilas silicosas (flint clays)* são constituídas de caulinita, contendo ferro e outros componentes 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

#### 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-scrafer* (Luz e Chaves, 2000). Somente é encaminhado à unidade de beneficiamento o caulim que apresentar um teor abaixo de 10% de areia (resíduos com tamanho superior a 44  $\mu\text{m}$ ) e alvura superior a 78°GE (Monte *et al.*, 2001). Na Mineração Horii, em Mogi das Cruzes-SP, a lavra do caulim é feita por meio de desmonte hidráulico, sendo a polpa resultante bombeada (bomba de cascalho) para lavadores rotativos, tipo DEA, onde é feito o desareamento por sedimentação. O rejeito, representando cerca de 85% da alimentação, é constituído principalmente de quartzo e é utilizado como agregado na construção civil (Luz e Costa, 1994).

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

## Processamento

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

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

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

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



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

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

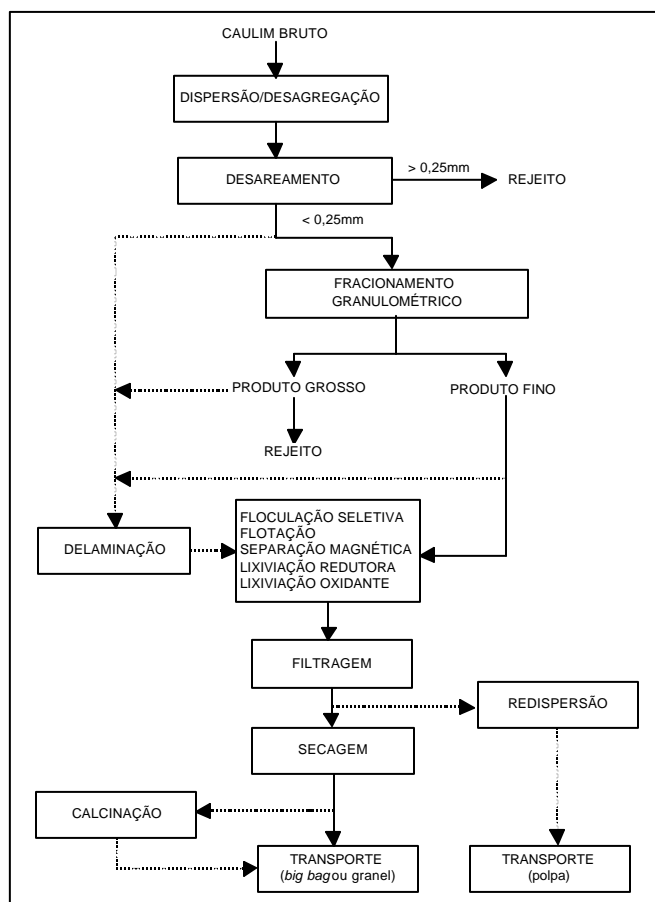


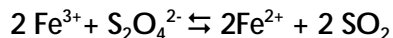
Figura 2 – Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.

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

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

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

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



Para remover as impurezas solubilizadas durante o alvejamento químico, a polpa é bombeada para filtros prensa ou filtros de tambor, onde é retirada grande parte da água presente no caulim e, por consequência, 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 filtração, 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 filtração é conduzida em filtros do tipo tambor. A “torta” proveniente dos filtros de tambor, com cerca de 35% de umidade, é redispersa utilizando reagentes químicos necessários para a dispersão e ajuste de pH da polpa. Esta é encaminhada para o *spray dryer*, onde é atomizada em pequenas partículas dentro de uma câmara de secagem por onde passa um fluxo de ar quente, a 300°C, reduzindo a umidade do caulim para 3 a 6%.

#### Processos Especiais

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

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

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

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

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

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

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

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

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

## Papel

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

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

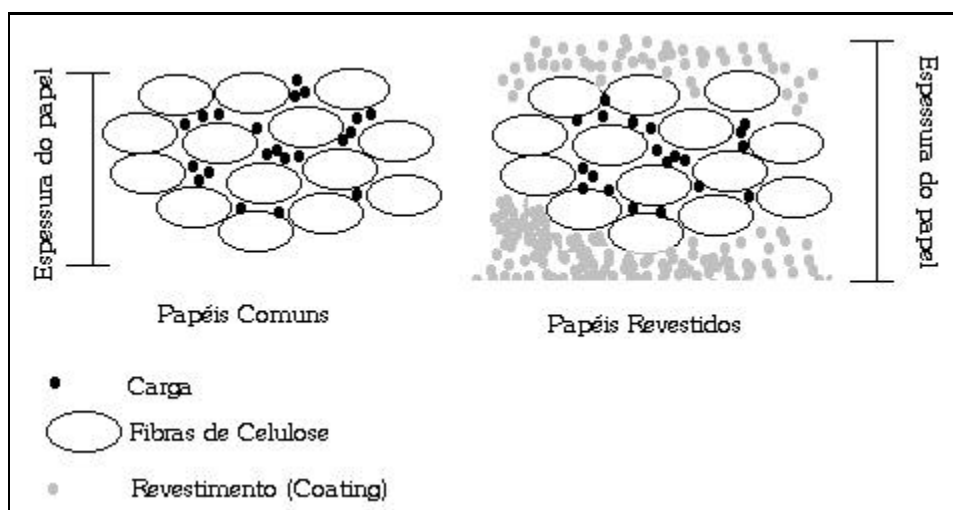


Figura 3 – Principais usos do caulim em papel (adaptado de Ionides, 2000).

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

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

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

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

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

Fonte: Hanson (1996).

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



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

Propriedades	Tipos de caulim			
	Standard/ Premium	Delaminado	Calcinado	<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 <sup>2</sup> /g)	6-20	6-20	8-16	15-24

Fonte: Ciullo (2004).

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

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

#### Cerâmica branca

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Fonte: Souza e Santos (1992).

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

Na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados, a adição de caulim deve-se, principalmente, à sua capacidade de manter a estabilidade da suspensão aquosa das partículas (barbotina) de frita, aplicada sobre o biscoito cerâmico, a fim de obter uma camada consolidada de esmalte que forma o 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 <sup>3</sup> )	2,64	2,66
Módulo de Ruptura à Flexão a 110°C (MPa)	0,87	0,66
Módulo de Ruptura à Flexão a 1150°C (MPa)	19,59	10,00
Módulo de Ruptura à Flexão a 1200°C (MPa)	28,85	13,21
Módulo de Ruptura à Flexão a 1250°C (MPa)	25,62	15,58
Absorção de Água a 1150°C (%)	17,15	16,40
Absorção de Água a 1200°C (%)	14,09	14,39
Absorção de Água a 1250°C (%)	12,74	12,96
Retração Linear a 110°C (%)	0,06	0,05
Retração Linear a 1150°C (%)	3,00	1,59
Retração Linear a 1200°C (%)	4,39	2,54
Retração Linear a 1250°C (%)	4,68	3,90
Porosidade Aparente a 1150°C (%)	31,21	29,47
Porosidade Aparente a 1200°C (%)	26,17	26,26
Porosidade Aparente a 1250°C (%)	24,07	24,40
Granulometria (% < 2 µm)	12,00	14,00

Fonte: Rodriguez *et al.* (2004).

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

#### Plástico

Existem mais de 500 tipos de plástico para as mais diversas aplicações. As cargas minerais são usadas em mais de vinte tipos de plástico. No entanto, apenas quatro tipos (polipropileno-PP; poliamida-PA; poliéster termoplástico-TPES e cloreto de polivinil-PVC) alcançam 90% do consumo das cargas

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

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

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

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

#### Tintas

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

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

Devido aos sítios ativos existentes em sua estrutura, os caulins calcinados são capazes de fornecer às tintas de alto *PVC*<sup>1</sup> (*pigment volume concentration*) melhor interface superfície/ar e alta opacidade a seco. Para tintas com *PVC* abaixo do crítico, como as tintas de semi e alto brilho, caulins Standard ou Premium finos, com tamanho médio similar ao  $\text{TiO}_2$  (0,2-0,4  $\mu\text{m}$ ), são capazes de gerar uma dispersão ótima das partículas de  $\text{TiO}_2$ , 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  $\mu\text{m}$  permite a substituição de 8 a 12% de  $\text{TiO}_2$  em tintas de alto brilho. A estrutura lamelar, com microporos, desse tipo de caulim, melhora a estabilidade da dispersão do  $\text{TiO}_2$ , 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.

### Borracha

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

---

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

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

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

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

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



### Catalisadores para Craqueamento de Petróleo

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

### Concreto de Alto Desempenho

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

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

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

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

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

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

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

#### Refratários Sílico-Aluminosos

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

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

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

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

## 5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

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

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

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

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

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

Na indústria de cerâmica branca, a quantidade de talco utilizada em revestimentos, azulejos, cerâmica artesanal pode variar de 7 a 15%. O talco lamelar de alta qualidade é usado como carga e como pigmento. O fibroso ou asbestino é empregado como agente de suspensão em diversos tipos de tinta, entre os quais tinta à prova de fogo. Na fabricação de tintas, o talco é utilizado naquelas para usos externos em superfícies expostas à abrasão e em tintas de baixa visibilidade. A indústria de papel consome grande quantidade de talco, utilizado como carga (*filler*) quando incorporada à massa e como pigmento alvejante. Serpentina e talco (silicatos hidratados de Mg), pirofilita (silicato hidratado de Al), wolastonita (silicato de Ca), cordierita (silicato de Mg e Al) e olivina (silicato de Mg e Fe) são usados subordinadamente nos refratários básicos, algumas vezes como fornecedores de  $\text{SiO}_2$  para a matriz cimentadora ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ ) do 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 pega. A gipsita é usada como fundente, fertilizante, como corretivo de solos alcalinos e também nos deficientes em enxofre e como carga na fabricação de papel e tecidos. Cerca de 75% da produção mundial é calcinada, a uma temperatura entre 120 e 165 °C, para produção de gesso hemidratado, que forma com água uma mistura de extrema plasticidade, usada em moldagem, fundição, cerâmica e pasta de

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

## 6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

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

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

### Ressonância Paramagnética Eletrônica

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

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

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

#### Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Caulinita

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

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

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

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

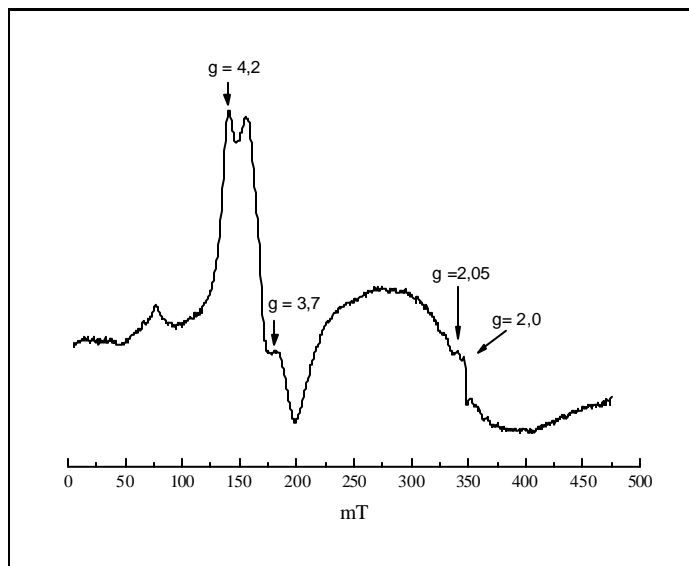


Figura 4 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da caulinita.

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

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

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

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

### Espectroscopia Mössbauer

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

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

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

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



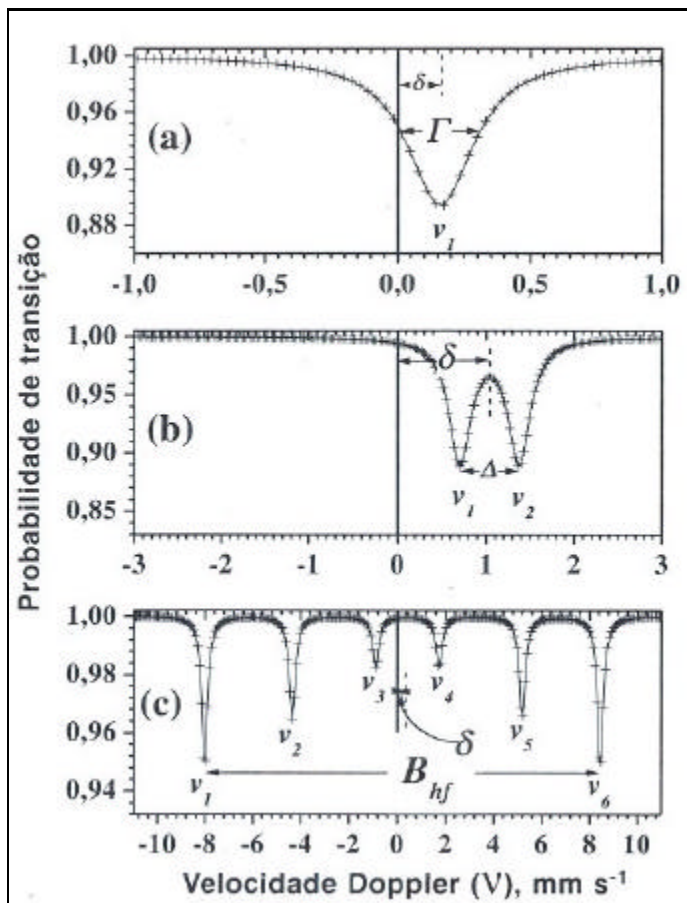


Figura 5 – Espectros Mössbauer mostrando as interações hiperfinas: a) deslocamento isomérico ( $\delta$ ).  $\Gamma$  é a largura a meia altura da linha (Lorentziana) experimental de ressonância. b) deslocamento quadrupolar ( $\Delta$ ) e c) interação magnética ( $B_{hf}$ ). Adaptado de J. D. Fabris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

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

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

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

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

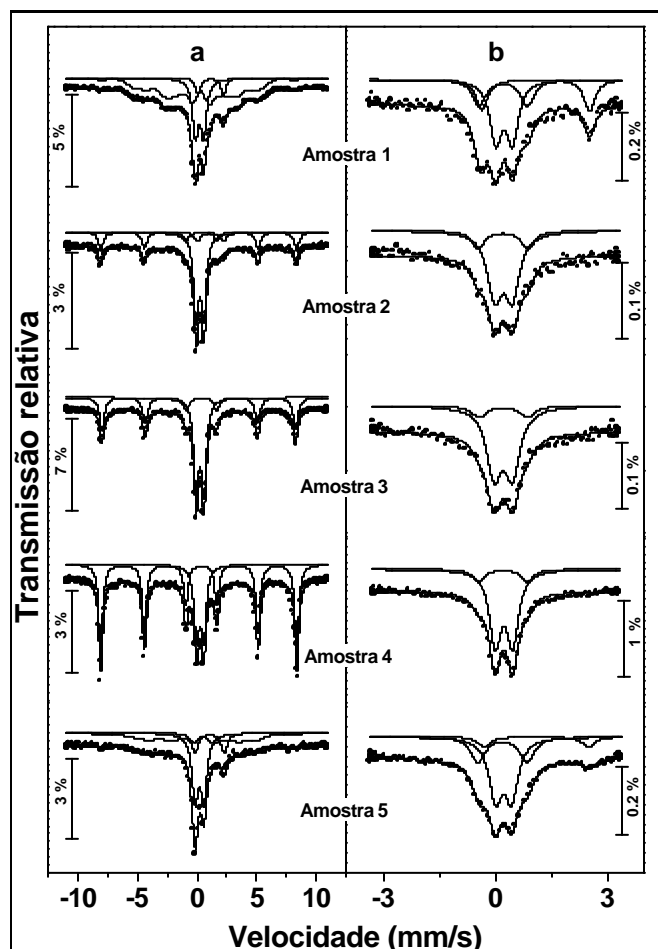


Figura 6 – Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de amostras de caulim (A) antes e (B) depois do processo de beneficiamento. Amostra 1, Mogi das Cruzes, SP; Amostra 2 e 3, Rio Capim, PA; Amostra 4, Rio Jarí, AP e Amostra 5, Seridó, RN.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACO. (2004). In: [www.abraco.org.br/corros19.htm](http://www.abraco.org.br/corros19.htm).

ALMEIDA, M. B. (2004). Informações pessoais.

ASHEK, L. (2003). New generation kaolin-based pigment extenders. In: [www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_\\_Features\\_\\_Item/0,1846,93741,00.html](http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,1846,93741,00.html).

BANCROFT, G. M. (1973). Mössbauer Spectroscopy: An Introduction from Inorganic Chemists and Geochemists. McGraw-Hill Book Company (UK).

BARATA, M. S. e DALMOLIN, D.C.C. (2002). Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. In: [www.antac.org.br/pdf/revista/artigos/Doc1616.pdf](http://www.antac.org.br/pdf/revista/artigos/Doc1616.pdf)

BELDA, A.; MARCO, J.; GIMENO, R.; ESCARDINO, A. SANCHÉZ, E.; AMORÓS, J. L. e BOU, E. (1998). Influência da porcentagem de caulim contida na camada de esmalte, sobre seu comportamento durante a queima. In: Cerâmica Industrial, nº 3, p. 14-22.

BRISTOW, C. M. (1987a). Kaolin paper underpins current demand. Industrial Minerals, July, p. 62-67.

BRISTOW, C. M. (1987b). World Kaolins: genesis, exploitation and application. Industrial Minerals, July, p. 45-87.

CARVALHO, E. A. (1996). Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93p.

CARVALHO, E. A. e ALMEIDA, S. L. M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos. CETEM, nº 41.

CIULLO, P. A. (2004). Kaolin clay: functional optical additives. In: [www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_\\_Features\\_\\_Item/0,1846,105008,00.html](http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,1846,105008,00.html)

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

- LUZ, A. B. e CHAVES, A. P. (2000). Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel, 72p., Série Rochas e Minerais Industriais nº 1, CETEM/MCT.
- LUZ, A. B. e COSTA, L. S. N. (1994). Relatório de viagem às minerações de caulim 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, p. 22-25.
- MARTIRES, R. A. C, SILVA, R. F. (2008). Caulim. Sumário Mineral/DNPM, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- MARTIRES, R. A. C. (2001). Caulim. Sumário Mineral, p. 42-43.
- MATHUR, S. (2002). Kaolin Flotation. Journal of Colloid and Interface Science. nº 256. p. 153-158.
- MEADS, R.E. and MALDEN, P.J. (1975). Electron spin resonance in natural kaolinites containing  $Fe^{3+}$  and other transition metal ions. Clay Minerals. vol. 10, p. 313-345
- MINDBRANCH. (2004). In: <[www.mindbranch.com/page/catalog/product/2e6a73703f636f64653d523234312d3733343426706172746e65723d30.html](http://www.mindbranch.com/page/catalog/product/2e6a73703f636f64653d523234312d3733343426706172746e65723d30.html)>
- MINEROPAR. (2004). In: [www.pr.gov.br/mineropar/htm/rocha/talco.html](http://www.pr.gov.br/mineropar/htm/rocha/talco.html)
- MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O.e CABO. S. S. (2001). Caulim CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores: João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, 398p, CETEM/MCT, p. 9-23.
- MOREIRA, M. D. (1994). Aplicações dos Minerais e Rochas Industriais. Sociedade Brasileira de Geologia. p. 37-45.

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

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



# CAPÍTULO 13

## Barita

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O mineral barita é um sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) 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 ( $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ ), mas é um mineral raro com pouca importância econômica.

O nome barita tem origem na palavra grega *baros* que significa *pesado*. O mineral foi descoberto, 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 (Searls, 2004) e, também, os detentores das maiores reservas, juntos somam 67,2% das reservas mundiais (Véras, 2006). Cerca de 90% da barita produzida no mundo 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 (indústria metalúrgica, de tinta, papéis, borracha, vidros, abrasivos etc.) 15% (Véras, 2006).

---

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

<sup>2</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento 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, Goiás, Paraná e São Paulo (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 perfilagem 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 anfibolitos. A reserva medida é da ordem de 364 mil toneladas, com teor médio de 85,7% de BaSO<sub>4</sub>.

Tabela 1 – Distribuição das reservas medidas brasileiras de barita.

Estado	Reserva Medida		
	Minério (t)	BaSO <sub>4</sub> (t)	Teor (%)
Bahia	2.389.124	1.898.211	66,35
Minas Gerais	32.233.931	5.623.173	17,11
Goiás	360.000	54.000	70,00
Paraná	175.080	174.901	80,17
São Paulo	68.000	28.560	-
TOTAL	35.229.725	7.781.358	19,75

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro 2006.

No ano de 2005, a produção nacional de barita bruta foi de 58,6 mil toneladas, representando apenas 0,77% da produção mundial. O estado da Bahia foi responsável pela totalidade da produção nacional e por 95% da oferta de produtos beneficiados (Véras, 2006). 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; e a Baroid Pigmina Comercial e Industrial Ltda., controlada pela Halliburton Ltda., instalada na Ilha Grande, município de Camamu.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 freqüentemente 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 em 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 ( $\text{SrSO}_4$ ) 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 ( $\text{BaCO}_3$  – carbonato de bário) e a sambornita ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  – 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).

### 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  $\text{BaSO}_4$  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, 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%  $\text{BaSO}_4$ ) 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 anfíbolitos. 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

#### 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 se faz 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 a detonação. A seguir, o minério 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.

#### 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 que lhe proporciona a hidrofobicidade necessária à flotação. O uso de métodos não-convencionais, como aglomeração esférica (Sadowski, 1993) e agregação hidrofóbica (Baltar e Almeida, 2002) tem sido sugerido para a recuperação da fração ultrafina.

Há restrições ao uso de concentrados de flotação nos fluidos de perfuração de poços devido à espumação provocada pela presença de surfatante na superfície da barita. A remoção do coletor 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 2) 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%  $\text{BaSO}_4$ ); (2) barita forno (84- 86%  $\text{BaSO}_4$ ); (3) barita forno (86-88%  $\text{BaSO}_4$ ) e (4) barita clara (88-90%  $\text{BaSO}_4$ ) 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 3).

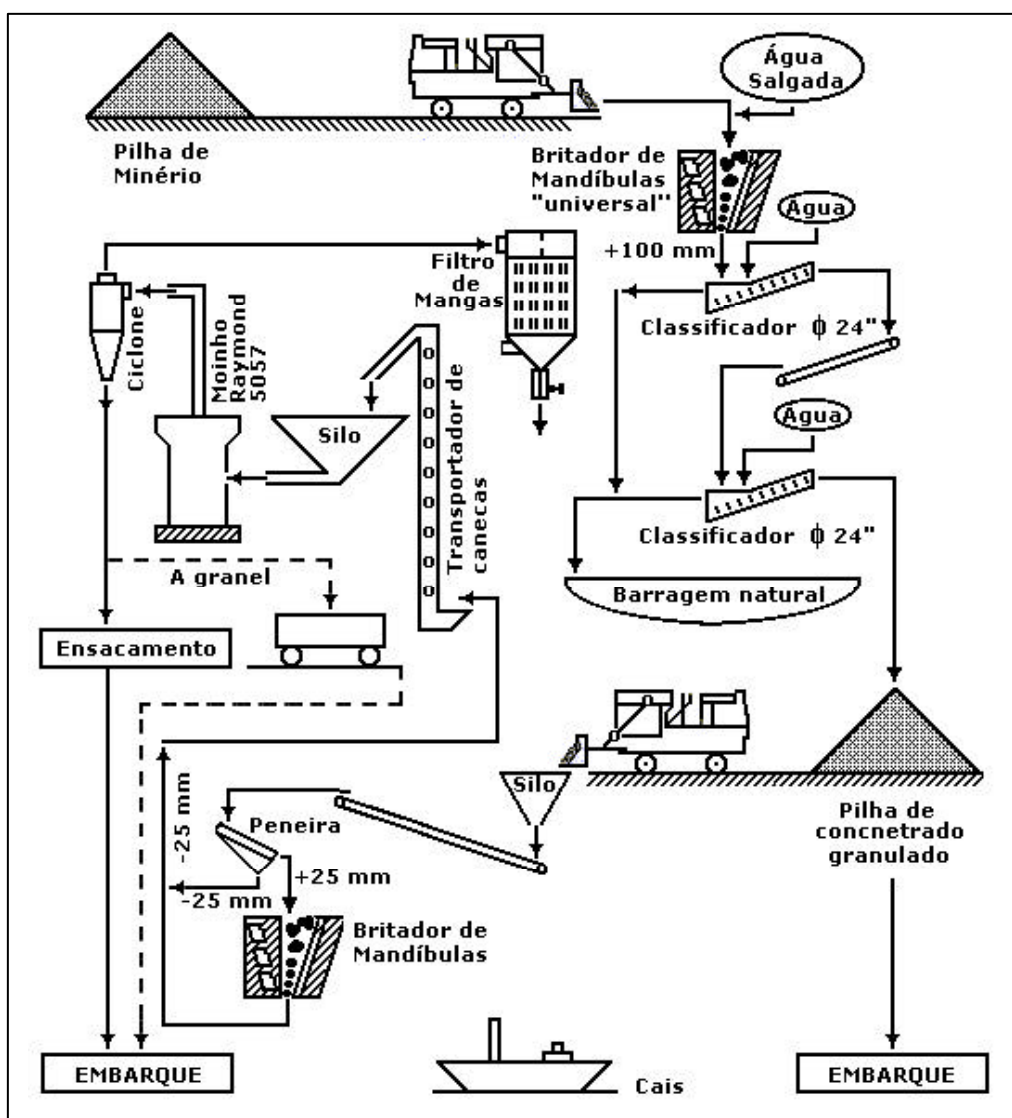


Figura 2 – Fluxograma típico de uma usina de processamento de barita.



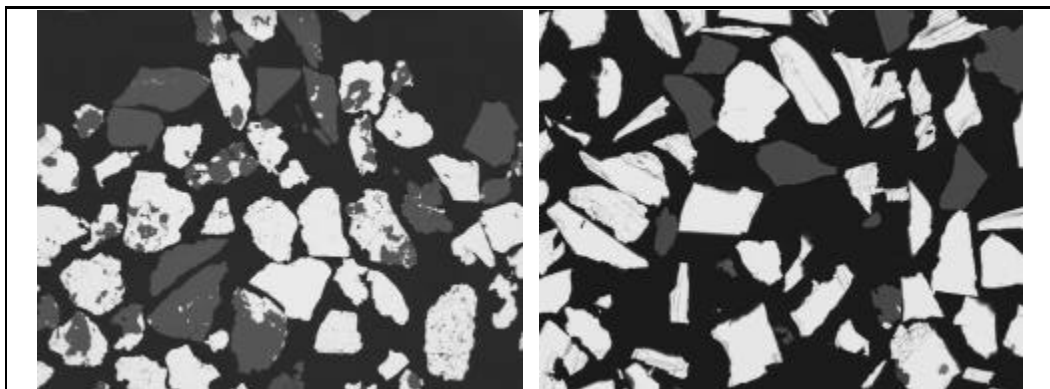


Figura 3 – Imagens de diferentes classes de tamanho da barita: frações 589 a 833  $\mu\text{m}$  (esquerda) e 53 a 74  $\mu\text{m}$  (direita), mostrando a relação entre o quartzo (mais escuro) e a barita (mais clara). MEV/BSD (Neumann *et al.*, 2002).

#### 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. Essas propriedades 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 - Um dos principais uso da barita 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 lamas 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 fluídos (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 - Devido à sua elevada densidade, a barita é usada, como carga, 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. (Griffiths, 1995).

Indústria Automobilística - 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.

Tinta - A barita e o 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 o tamanho de grão, a forma e o 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, nas tintas à base de água e nos substratos (*primers*) antiferrugem, a densidade de empacotamento da barita, e do sulfato de bário precipitado, produz 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 - A 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  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abaixo de 0,2%; apenas traços de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  abaixo de 1,5%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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:  $\text{BaSO}_4$  > 94%;  $\text{FeO}$  < 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
$\text{BaSO}_4$	94% max.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	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 ( $\mu\text{m}$ )	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 à 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 <sub>4</sub>		98,5 %	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		< 0,05 %	
CaO		0,1 %	
SiO <sub>2</sub>		0,3 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,3%	
BaSO <sub>4</sub>			
Abs. óleo (g/100 g)	14	15	15
Número Hegman	6,5	7	7,5
Tamanho em mm	% 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), celestita (SrSO<sub>4</sub>), 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 Mineraiis 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 de 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 6<sup>th</sup> Edition, Littleton, Colorado-USA, p. 125-134.
- CASTELLI, A. V. (1994) Well drilling materials. In: Industrial Minerals and Rocks, SMME, 6<sup>th</sup> edition, Editor Donald C. Carr, Littleton, Colorado-USA, p. 1113-1118.

- COFFMAN, J. S. e DLIGORE, 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.
- DNPM. Anuário Mineral Brasileiro, 2006.
- 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, 4<sup>th</sup> 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. (2006). Barita. *Sumário Mineral Brasileiro*, p. 53-57, 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.



# CAPÍTULO 14

## Bauxita

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Mônica Calixto de Andrade<sup>2</sup>  
Achilles Junqueira Boudort Dutra<sup>3</sup>

### 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entre 50 e 55%, e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% (Anjos e Silva, 1983; Pajin *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

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Engª Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

<sup>3</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

desenvolvimento do processo Hall-Héroult (1886), a alumina disponível foi, de modo crescente, 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, próteses 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 reserva mundial de bauxita é da ordem de 33,4 bilhões de toneladas. O Brasil responde por 3,5 bilhões de toneladas destas reservas, das quais 95% é bauxita metalúrgica. A produção mundial de bauxita, em 2006, foi de 177.775.000 t, cerca de 3,7% superior à produção de 2005. Cerca de 95% da produção é utilizada na obtenção do alumínio metálico, pelo processo Bayer, seguido do processo Hall-Héroult.

O Brasil produziu 22 milhões de toneladas em 2006 e se consolidou como o segundo produtor mundial do minério de alumínio, respondendo por 12,4% da produção mundial. No caso do metal, a produção mundial atingiu 33,1 milhões de toneladas de alumínio. 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.

Cerca de 34,5% da bauxita produzida no mundo provém da Austrália, destacando-se, ainda, como principais produtores, em termos percentuais: Brasil 12,4%; China 11,3; Guiné 8,6; Jamaica 8,4; Índia 7,3; Rússia 4,1; Venezuela 3,4.

Até o início do século, a China dominava o mercado de bauxita refratária, atendendo cerca de 70% da demanda mundial. Hoje, com o aumento da demanda interna, a produção chinesa destina-se ao consumo do próprio país.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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. A diferença principal entre boehmita e diásporo, em relação à gibbsita, está na estrutura cristalina. A gibbsita existe na forma cristalina e os outros, na forma de monohidrato. 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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.

Minerais de alumínio contidos nas bauxitas			
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula química	$\text{Al}(\text{OH})_3 - \gamma$	$\text{AlOOH} - \gamma$	$\text{AlOOH} - \alpha$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1: 3	1: 1	1: 1
(%) máxima de alumínio	65,4	85,0	85,0
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Ortorrômico
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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /L) (*)	128	54	Insolúvel
(*) Em solução de $\text{Na}_2\text{O}$ a 100 g/L, a 125 °C.			
Bauxita Não-Metalúrgica		Bauxita Metalúrgica	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,5 (máx.)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11 - 12
$\text{SiO}_2$	5 - 7	$\text{SiO}_2$	< 4,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	50	$\text{Al}_2\text{O}_3^*$	> 48
Densidade aparente > 3		*Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

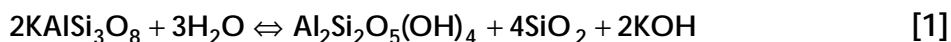
Fonte: Habashi, 1993.

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:

- (i) elevada porosidade na rocha;
- (ii) uma cobertura vegetal com adequada atividade bacteriológica;
- (iii) topografia plana ou, pelo menos, pouco acidentada que permita o mínimo de erosão;
- (iv) 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 realizam a conversão de minerais silicatados de alumínio constituintes da 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 ( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ) 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 solos 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

#### Lavra

A maior parte dos minérios de bauxita lavrados são gibbsíticos, seguidos por aqueles compostos de gibbsita, bohemita. As diferenças nas composições dos minerais influenciam o processamento dos mesmos.

Os métodos de lavra dos minérios de bauxita variam de acordo com a natureza dos corpos mineralizados das jazidas. A lavra destes 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, dispondo-se desde a lavra manual até os métodos, modernos com diversos tipos de equipamentos de mineração.

#### 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 alumínio. 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 anos. Todavia, com a demanda acentuada dos produtos minerais e elevação dos preços, presume-se, como resultado, um maior número de trabalhos publicados, principalmente, no sentido de se aproveitar os depósitos marginais de bauxita, inclusive, a remoção de sílica reativa dos minérios de alumínio. A sílica reativa, associada aos compostos de ferro e titânio, é responsável direto pelas condições de processamento dos minérios de alumínio.

Mesmo assim, os métodos de beneficiamento de minérios usados no processamento dos minérios de alumínio 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Em algumas operações, o minério é particularmente secado para facilitar o manuseio e/ou minimizar os custos de transporte. Nesta etapa, procede-se à 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. Já o 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 mais utilizado para remoção dos minerais de ferro, especificamente, os paramagnéticos. As principais operações do circuito de beneficiamento da bauxita são as seguintes:

- (i) formação de uma polpa com 25% de sólidos com minério de bauxita, seguida de atrição e classificação, a úmido, em 74  $\mu\text{m}$ , para remoção da fração fina;
- (ii) separação magnética para remoção de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ;
- (iii) 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;
- (iv) extrusão, quando necessária, e calcinação da bauxita beneficiada, seguida do acondicionamento do produto para expedição.

#### Beneficiamento de Minério de Alumínio para Fins Metalúrgicos

No beneficiamento de minérios de alumínio para fins metalúrgicos necessita-se de cuidado especial com a razão mássica  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , que provoca

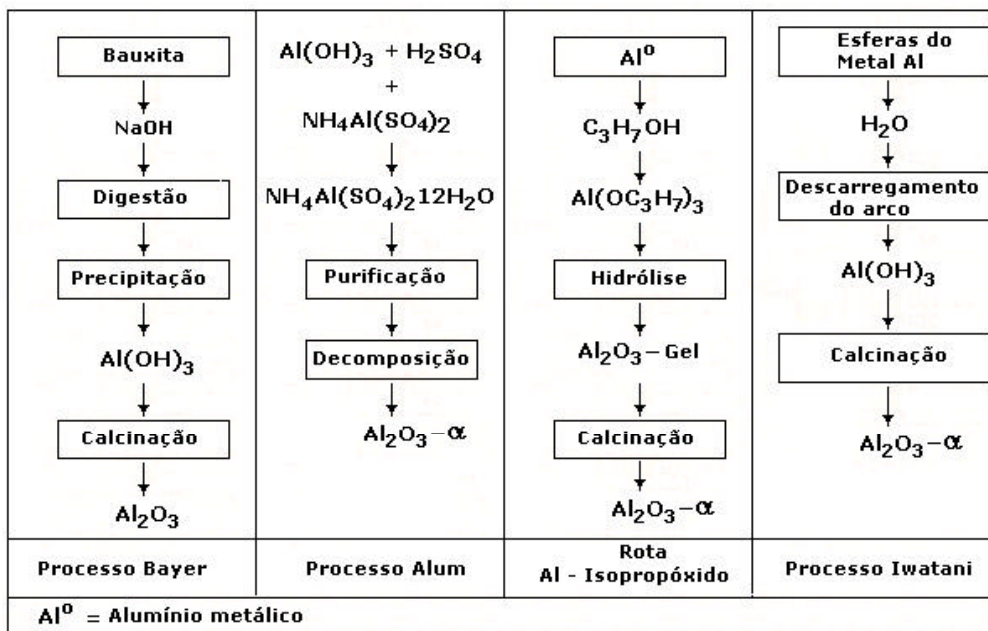
um efeito significativo sobre o processo Bayer. Na maioria das vezes, seu valor deve ser maior que 10. Quando há predominância de diásporo no minério de bauxita, o valor da razão mássica torna-se menor que 10. Neste caso, procede-se à sinterização do minério antes de submetê-lo ao processo Bayer para, então, produzir uma alumina com um determinado teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 capaz de remover a sílica livre e a caulinita contidas no minério (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 podem prejudicar o 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).

Processos de Obtenção de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Fonte: High -Tech, 1988.

## Processo Bayer para Obtenção de Alumina

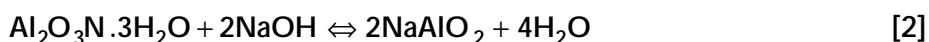
O concentrado de bauxita moída, em geral, abaixo de 208  $\mu\text{m}$  e uma razão mássica ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) maior que 10, é misturado a uma solução de soda cáustica, com a qual reage sob pressão, em reatores com dimensões de 5X30 m. Nestas condições, a bauxita dissolve-se formando 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, essas impurezas se dissolvem em solução cáustica, proporcionando a lixívia, dentre as quais destacam-se: fósforo, vanádio, zinco e



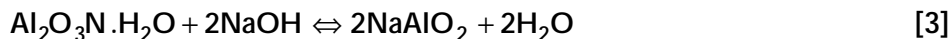
matéria orgânica. Adicionalmente, o processo químico, como um todo, é afetado quando ocorrem as interações de outras matérias-primas requeridas no processo e o efeito acumulativo de compostos na circulação do licor. Isso contribui, de forma negativa, à operação do processo e à qualidade final da alumina.

Neste contexto, são fundamentais para a digestão química dos minerais da bauxita 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. Tais mudanças afetam a clarificação da lixívia. As reações químicas básicas que ocorrem no processo Bayer estão descritas abaixo.

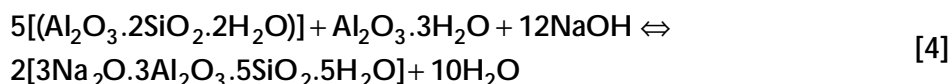
Para a gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )



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  $\text{SiO}_2$ , 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, sendo que a 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 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 à pressão, espessadores e filtros. A solução resultante segue para as torres de resfriamento e daí aos precipitadores, nos quais 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, no fluxograma da Figura 1 ilustram-se 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. Na Figura 2 ilustram-se as etapas do processo Bayer utilizado pela Alunorte em Barcarena no estado do Pará.

A produção de alumina, é feita pelos países: Brasil, 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-Héroult.

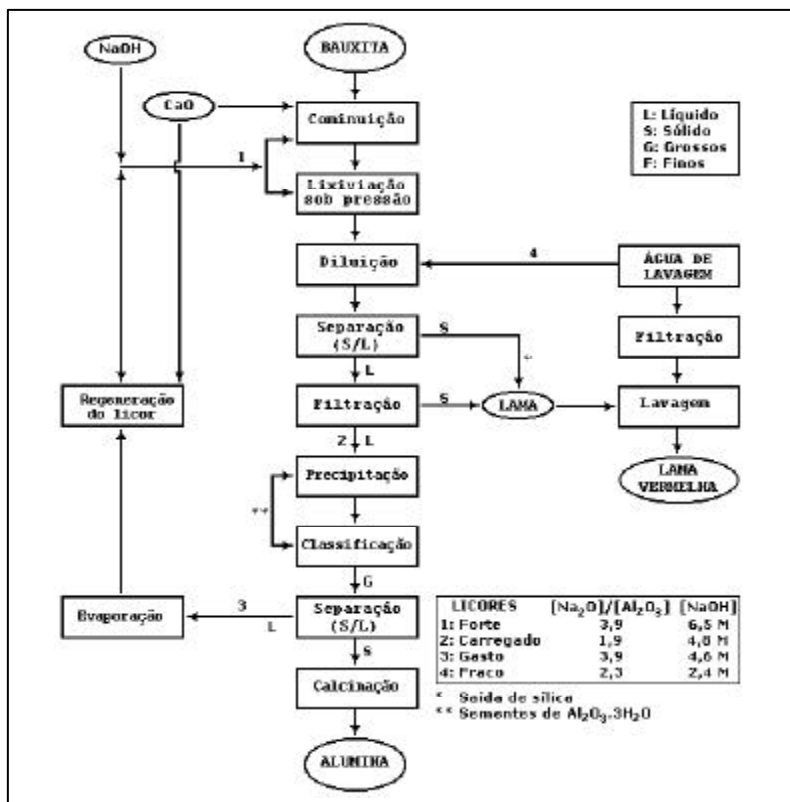


Figura 1 – Descrição ilustrativa das etapas relativas ao ciclo do processo Bayer.

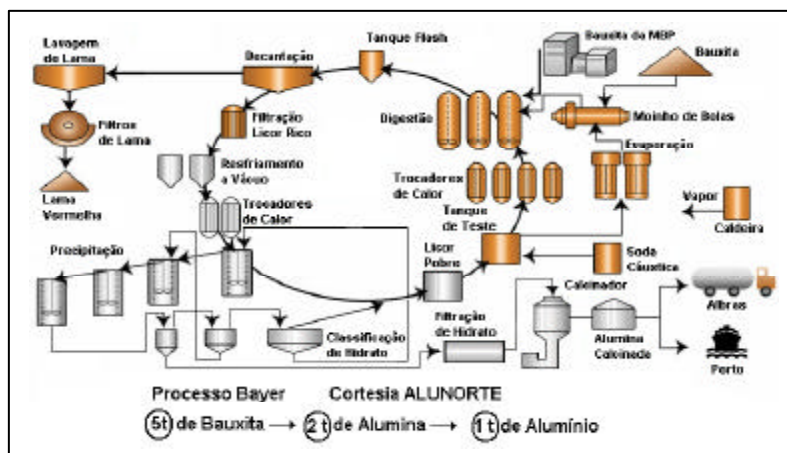


Figura 2 – Etapas do processo Bayer utilizado pela Alunorte em Bacarena no estado do Pará.

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 $Al_2O_3-\alpha$ (%)		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 $\mu m$		1-10	0-5
+ 74 $\mu m$		40-80	20-50
+ 43 $\mu m$		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 ( $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ) fundida (p.f.  $1.010^\circ\text{C}$ ), 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

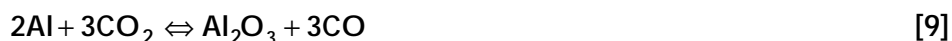


Adicionando-se as três equações, obtém-se a reação global de redução do alumínio com base em alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :



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 deve-se, principalmente, à reoxidação do alumínio depositado no catodo, pela ação do  $\text{CO}_2$  gerado no anodo (Huglen *et al.*, 1986), segundo a reação a seguir:



Os metais que possuem um potencial de redução menos negativo que o do alumínio ( $E^\circ = -1,662 \text{ V}$ , em água a  $25^\circ\text{C}$ ) dissolvidos no eletrólito 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  $10\text{-}20^\circ\text{C}$ , acima do ponto de fusão do eletrólito. A faixa operacional de temperatura do eletrólito, entre  $935$  e  $975^\circ\text{C}$  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 diminui a temperatura de operação, isto é, reduz o ponto de fusão do eletrólito, entretanto, há 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 contido no banho em algumas usinas, é geralmente adicionado na forma de  $\text{MgO}$ , para aumentar a condutividade e diminuir a densidade do eletrólito; porém o seu uso, assim como o do fluoreto de lítio, está limitado 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 em 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 constitui 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 de materiais indesejáveis ou mesmo ofensivos, na maioria das vezes contidos 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 mullita, 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. 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:

- (i) a remoção de toda água livre ou combinada;
- (ii) reações do estado sólido convertendo minerais silicatados (argilas) em mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ );
- (iii) transformações de fases dos minerais de alumínio, em que 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 mullita 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 do processo. Entre os três minerais de alumínio: a gibbsita é o mais solúvel, a boehmita tem solubilidade média e o diásporo é o menos solúvel (Tabela 1). Em segundo lugar, a razão alumina/ferro deve ser considerada. 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. 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, carbeto, cloridrato, cloreto, fluoreto, nitreto, oleato, dentre outros.

#### Bauxita para Cimento

Dois tipos de cimento são produzidos de acordo com o teor de ferro. O cimento de baixo ferro, que é conhecido como cimento de aluminato de cálcio, 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 deste 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  $Al_2O_3/SiO_2$  deve ser 10/1 ou a bauxita usada deve conter menos que 6% de sílica.

#### Bauxita Usada na Recuperação Secundária de Gás Natural e Petróleo

A bauxita calcinada, grau abrasivo, exhibe 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. 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 possui 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 à 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, por um processo de pelotização. Na etapa seguinte, o produto é secado e submetido a um aquecimento, que lhe confere as características exigidas para a aplicação. 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 deste 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 destes produtos de bauxita de alta resistência. Desse modo, constata-se uma demanda de sondagens em grandes profundidades, exigindo maiores volumes destes 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 PETROBRAS, na perfuração de poços de petróleo.**

Bauxita Sinterizada			Areia de Quartzo		
Abertura (mm)	Percentagens em peso		Abertura (mm)	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, elevado índice de biocompatibilidade, elevada resistência ao desgaste e alta resistência mecânica. Além disso, o produto favorece a 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 à 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.

As resistências à fadiga, a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos policristalinos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais elevados e menores para:  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , comparados aos teores dos mesmos óxidos para a bauxita metalúrgica, conforme ilustrado na Tabela 5. 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, inclusive 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 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	> 3,93	> 3,90
Tamanho médio do grão ( $\mu\text{m}$ )	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 ( $\mu\text{m}$ )	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,5	71,7	76,0	78,6	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,5	13,0	15,4	13,3	
SiO <sub>2</sub>	5,3	12,8	5,9	5,95	
TiO <sub>2</sub>	1,8	1,8	1,6	1,49	
CaO+MgO	0,3	0,1	0,5	0,19	
K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> )	2,24	1,98	2,0	2,15	
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	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	Eletofusão	Fluxo de Soda	Polimento de Superfícies		
Produto	Regular	Especial	BC-5	BC-8	BC-11
Análise Química (%)					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,6	81,5	75,6	75,8	73,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	8,75	13,4	14,7	15,5
SiO <sub>2</sub>	5,60	7,68	6,97	7,35	8,29
TiO <sub>2</sub>	1,80	1,38	1,86	1,96	2,04
K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> )	3,0	2,53	-	-	-
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,64	3,67	-	-	-
Densidade solta(g/cm <sup>3</sup> )	-	-	0,7	1,1	1,4
Densidade batida (g/cm <sup>3</sup> )	-	-	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
Mullita	-	-	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 Caldas-MG.

Aplicação	Purificação e Filtragem	Aplicação	Sulfato de Alumínio
Produto	Ativada	Produto	Seca e Moída
Análise Química (%)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,0 Mín
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0 Máx
SiO <sub>2</sub>	10,5	SiO <sub>2</sub>	6,0
TiO <sub>2</sub>	1,88	TiO <sub>2</sub>	1,40
Perda por calcinação (%)	2,74	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	0,34
Umidade (%)	3,0 Máx	Resíduo insolúvel (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	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 <sup>3</sup> )	0,98		
Adsorção de azo-benzeno	14,0 Mín		

**Tabela 7 – Especificações da bauxita por aplicação, bem como da bauxita comercial calcinada, da mullita 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80-88	84,5 mín.	55 mín.	45-55 min				50-55
SiO <sub>2</sub>	4-8	7,5 máx.	5-18 máx	6 máx				0-15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2,5 máx.	2,0 máx.	< 2,5				5-30 máx
TiO <sub>2</sub>	2.5	4,0 máx.	0-6	3 máx				0-6
Abrasivos	Adição de Fe para ajuste da relação Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> 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 mullita 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mín	80	88	86,5	86				85
Típico	82-84	90	88,3	89	87	84,5	78,6	85-87
SiO <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,25	76,3	72,3	77,7	76,0	76,8		
SiO <sub>2</sub>	24,5	23,3	28,5	21,8	23,0	22,8		
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,0	0,05	0,05	-		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,20	0,30	0,38	0,35	0,25	0,19		
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,04	-	-	-		
Especificações da Alumina Trihidratada (ATH = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O)								
	Hydral	Hydral	Hydral	Lubral	C-31	C-31	C-37	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	705	710	710B	710	-	-	-	
SiO <sub>2</sub>	Fino	Fino	Fino	Fino	Grosso	Grosso	Grosso	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,1	64,1	64,7	64,0	65,0	65,0	64,2	
Na <sub>2</sub> O (Total)	0,04	0,04	0,07	0,04	0,01	0,01	0,07	
Na <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> )	0,22	0,10	0,10	0,10	-	-	-	
Empacotado (g/m <sup>3</sup> )	0,3-1,0	0,3-1,0	0,3-1,0	0,3-1,0	0,04	0,04	0,2	
Área esp. (m <sup>2</sup> /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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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: argila caulínica, alunita ( $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ ) e anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). 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:

- (i) abundante ocorrência de jazidas de bauxita, que podem ser lavradas com baixo custo;
- (ii) processo Bayer permite a conversão de bauxita para alumina ainda com custo economicamente viável e obtenção de um produto final com pureza elevada;
- (iii) 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 do 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 de o alumínio aumentar sua participação neste setor.

## AGRADECIMENTOS

Ao Eng. Carlos Henrique Babsky Neves, da MBR, pelas 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, Tese de Doutorado em Engenharia Mineral.
- MÁRTIRES, R. A. C. (2007) Sumário Mineral 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, nº 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.

# CAPÍTULO 15

## Berilo

Marcelo Soares Bezerra<sup>1</sup>  
Júlio de Rezende Nesi<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O nome berilo é de origem antiga, sendo derivado da palavra grega *beryllos*, que era aplicado para designar as gemas verdes (esmeraldas), muito apreciadas como pedras preciosas e valorizadas pela humanidade. A denominação berilo 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 mineral berilo em hidróxido de potássio. Em 1828, na Alemanha, o metal berílio foi obtido em laboratório, na forma de pó, pela primeira vez, pelo químico alemão Friedrich Wöhler, pela redução de cloreto de berílio com potássio metálico em cadinho de platina.

Na França, Antoine 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). Posteriormente, em 1957, o nome foi unificado para berílio. Na França, ele ainda é conhecido pelo nome de glucínio. Esta denominação é devida ao gosto adocicado dos seus sais (mas não se recomenda provar, pois é venenoso).

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,

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, Especialista em Engenharia Econômica/UNICAMP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

<sup>2</sup>Geólogo/UFPE, Especialista em Geologia Econômica/UFOP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

através da eletrólise de uma mistura fundida de  $\text{BeF}_2$  e  $\text{BaF}_2$ , foi inventado por A. Stock e H. Goldschmidt, em 1932 (Greenwood e Earnshaw, 1989).

Trata-se de um metal muito leve, de baixa densidade ( $1,848 \text{ g/cm}^3$ ), bastante rígida, de coloração branco-prateada, com elevado ponto de fusão ( $1.287^\circ\text{C}$ ) e ponto de ebulição a  $2.469^\circ\text{C}$ . A maleabilidade é aproximadamente 33%, 1/3 maior que a do aço, tem uma grande condutividade térmica, não é magnético, é bastante permeável aos raios-X e libera neutrons quando é bombardeado com partículas alfa. Nas condições normais de temperatura e pressão, o berílio resiste a oxidação com o ar.

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 metal, ligas ou outro composto (óxidos e sais), detém um vasto campo de aplicações industriais, conforme será referido adiante. Devido à natureza tóxica do berílio e dos seus compostos, a sua manipulação exige cuidado especial, pois eles são potencialmente cancerígenos.

Entretanto, foi a partir de 1955 que o berílio passou a se tornar um metal estratégico, face às suas aplicações aeroespaciais. 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 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

### Mineralogia

Já são conhecidos 45 diferentes minerais que contêm berílio na natureza. Apenas dois deles, a bertrandita e o berilo são os principais e os mais importantes comercialmente. Eles constituem as principais fontes deste metal. Outros minerais de berílio, que no futuro podem tornar-se economicamente importantes, são fenaquita ou fenacita, eudidimita, berilita, crisoberilo e helvita (Harben e Bates, 1990).

A bertrandita destaca-se atualmente no cenário mundial como o principal mineral produtor de berílio. É composto por 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  $\text{BeO}$ . Ela ocorre na cor branca, amarela ou incolor, geralmente apresenta-se em pequenos cristais tabulares, ortorrômbicos, de granulação muito fina, com 0,025 mm de diâmetro, de clivagem basal perfeita, dureza 6 e massa específica 2,60  $\text{g/cm}^3$ .

O berilo constitui a segunda fonte deste metal. Ele é constituído por 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 ( $\text{BeO}$ ) ou 5,0% do metal berílio. As impurezas e as substituições por álcalis, principalmente sódio, potássio, lítio, e às vezes rubídio e cério, ou mesmo hélio e  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 seguintes cores: branca, verde pálida e/ou verde amarelada. É geralmente opaco. Os cristais possuem um aspecto prismático hexagonal (curto ou longo) e mais raramente tabular. 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  $\text{g/cm}^3$ , 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 Tanquinhos, 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.

### Geologia

Os principais depósitos minerais econômicos de berílio correspondem a dois tipos de jazimentos: de tufos vulcânicos pliocênicos alterados por hidrotermalismo, portadores de bertrandita, atualmente restritos aos Estados Unidos e de pegmatitos graníticos, portadores de berilo comum ou industrial, que ocorrem em quantidades comerciais somente neste tipo de rocha, cujos depósitos situam-se em diversos países do mundo.

Os pegmatitos graníticos são também portadores de berilo de qualidade gema, as águas marinhas. Em casos especiais, quando intrudidos em rochas máficas/ultramáficas formam depósitos de berilos verdes de qualidade gema, as esmeraldas.

O primeiro tipo de depósito de berílio, o mais importante comercialmente, 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).

O segundo tipo de depósito de berílio são os de pegmatitos graníticos que se classificam segundo o seu zoneamento interno. No caso do Brasil, 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. Ele classifica os pegmatitos em não diferenciados e diferenciados não zonados e zonados, ou seja, em ambos os casos, constituem 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. Ocorrem na forma de diques, em formas e tamanhos dos mais diversos, que parecem ligar-se às manifestações pós-tectônicas tardias da orogenia brasileira 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. Eles hospedam 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 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:

- (i) 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;
- (ii) um segundo tipo com um pouco de albita e moscovita, podendo ocorrer amazonita e/ou topázio incolor; apresenta zoneamento mais desenvolvido;
- (iii) 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 gnaisses, 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.

Outro tipo de depósito importante de água marinha são os de placers aluviais. Eles 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 Catuji. 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).

De menor importância são os depósitos eluvionares de água marinha, por vezes, associam-se ou não a uma “stone-line”, eluviões recobrimo os pegmatitos, como nas regiões de Catuji, Mucaia e Medina, em Minas Gerais, e em Jaquetó, na Bahia.

Em casos especiais, quando os pegmatitos inserem-se em rochas máficas/ultramáficas formam os depósitos de berilo verde de qualidade gema, 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 foram identificadas 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, no município de Paraná são conhecidas ocorrências de esmeralda, ainda a prospectar, e no Ceará, existem ocorrências também conhecidas nos municípios de Tauá e Coqui.

Outros depósitos mundiais potenciais de berílio também referidos, são os seguintes: de bertrandita, situado nos Estados Unidos, no Distrito de Gold Hill, em Utah, que é um depósito de veio de quartzo com bertrandita, calcita e adularia cortando um monzonito e dos Territórios do Noroeste do Canadá, a sudeste de Yellowknife. 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).

#### Reservas Minerais de Berilo

O Brasil detém uma das maiores potencialidades geológicas para depósitos de berilo industrial e de qualidade gema, que são os jazimentos de pegmatitos graníticos. 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 contido. 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, no caso a Borborema–Seridó, dos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba e de outros campos de pegmatitos graníticos menores, como no caso 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 dados sobre reservas oficiais conhecidas de berilo industrial aprovadas pelo DNPM.

Não obstante ao potencial de centenas de depósitos de pegmatitos graníticos inseridos nas províncias e em campos pegmatíticos, as reservas oficiais de berilo industrial citadas anteriormente 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 graníticos explorados por garimpagem no país.

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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup> de biotita-flogopita xistos com esmeralda, com um teor médio de 2,05 gramas de esmeralda por m<sup>3</sup> de xisto.

No contexto mundial, em depósitos não relacionados a pegmatitos graníticos, 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).

Quanto aos depósitos de pegmatitos graníticos, a China, Rússia e o Cazaquistão são detentores das maiores reservas mundiais de berilo industrial, seguindo-se Índia, França, Argentina, África do Sul, Uganda, Ruanda, Austrália, e outros.

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 contido nos minerais berilo e bertrandita são da ordem de 80.000 toneladas.

#### Produção e Consumo de Berilo

A “corrida” pelo mineral berilo no Brasil, ocorreu principalmente no intervalo entre os anos de 1935 e 1945, atingindo o seu ápice durante a Segunda Guerra Mundial. E, isto ocorreu, porque os Estados Unidos estimularam a procura de minerais estratégicos, especialmente os minérios de tungstênio, berílio e tântalo, objetivando incrementar as necessidades dos países aliados por insumos minerais básicos, principalmente de uso bélico.

A sua exploração abrangeu principalmente, a região Nordeste, englobando os Estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Alagoas, Bahia e o nordeste de Minas Gerais. Houve uma grande mobilização de geólogos e engenheiros de minas, tanto do governo brasileiro, representado pelo DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral), tendo a frente o Engenheiro de Minas Francisco Moacir de Vasconcelos, quanto do governo norte-americano, representado pelo USGS (United States Geological Survey), com destaque para o geólogo W. D. Johnston Jr. Em conjunto, estes técnicos descobriram e estudaram dezenas de depósitos e ocorrências de scheelita, berilo, tantalita-columbita, cassiterita, ambligonita, espodumênio, água-marinha e outros minerais.

Os norte-americanos criaram uma comissão de compras que foram instaladas nas cidades de Campina Grande, na Paraíba, e Governador Valadares, em Minas Gerais e estas se tornaram os principais pólos comerciais dos produtos resultantes da exploração dos pegmatitos, principalmente de berilo, tantalita-columbita, cassiterita, ambligonita, espodumênio, água-marinha e outros.

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, segundo dados extraídos dos Relatórios da Diretoria do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) elaborados naqueles anos.

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 por 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 cerca de 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 as principais, 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 dos preços neste 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 óxido de berilo (BeO) pela empresa Proberil, que se instalou em Resende, no Estado do Rio de Janeiro, mas 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.

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 da China, França 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 2006, a sua produção atingiu 100 toneladas de berílio contido, correspondente a 74% da produção mundial. Segue a China com 16% (20 toneladas de berílio contido) e em seguida, Moçambique com 5% (6 toneladas de berílio contido). Juntos, estes três países respondem por 96% da oferta mundial de berílio. Na Tabela 1, é apresentada a evolução da produção mundial de berílio contido, sendo evidenciada a expressiva participação americana, seguida pela China. No Brasil, a produção anual do concentrado de berilo continua pequena, irrisória, inferior a 5 toneladas métricas.

A demanda estimada para bens de uso final nos Estados Unidos, maior produtor e consumidor mundial, é a seguinte: 60% para componentes eletrônicos, 20% para componentes elétricos, 10% para aplicações aeroespaciais e 10% em outros usos, conforme pode ser observada na Figura 1, segundo Cunningham (2005).

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 mecânico.

Tabela 1 – Produção mundial de berílio contido (t).

País	2003	2004	2005	2006
Brasil	-	-	-	-
Cazaquistão	4	4	-	-
China	15	15	20	20
Moçambique	-	-	6	6
Rússia	40	40	-	-
Estados Unidos	85	100	110	100
Outros	4	4	2	1
Total	148	163	138	127

Fonte : Mineral Commodities Sumaries-2003/2006.  
Inclui produção de bertrandita e de berilo industrial.

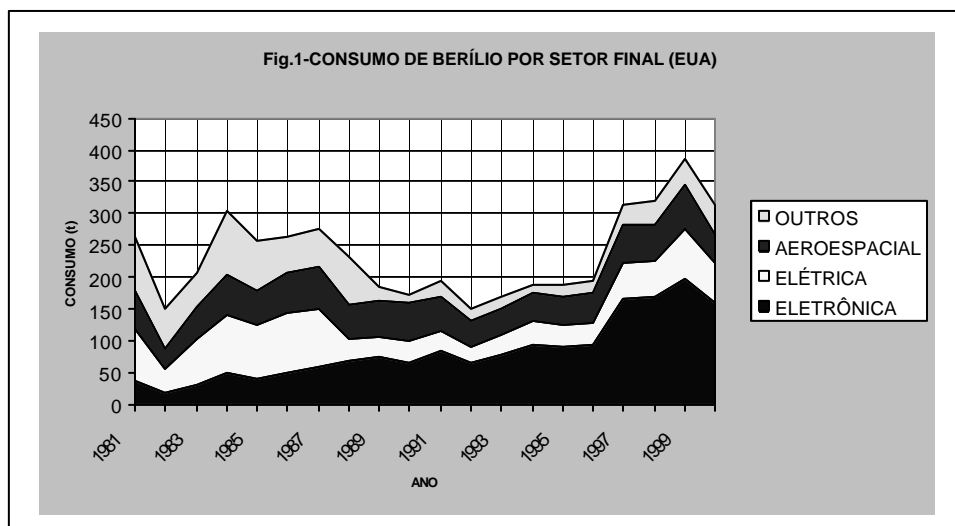


Figura 1 – Consumo de berílio por setor final (EUA).

Com referência ao berilo verde e esmeralda no Brasil, os garimpos de Carnaíba e Socotó, na Bahia, de Santa Terezinha de Goiás, em Goiás e de Itabira e Capoeirana, em Minas Gerais, correspondem as principais áreas de produção de esmeralda bruta lapidável.



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 2003, 2004 e 2005, foi de 345 kg, 81 kg e 223 kg, respectivamente, sendo principalmente proveniente do Estado de Minas Gerais, segundo o Sumário Mineral/DNPM. Esta estatística, entretanto, não inclui a produção clandestina de berilo verde e esmeralda das áreas da Bahia e Goiás e de 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 heterogêneo, 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 revolido 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 de Corativas

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 dourado, amarelo esverdeado ou amarelo amarronzado, 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:

- (i) Lapidação - que consiste no corte da superfície mineral em diversas facetas, em talhes que realcem a cor e o brilho da gema.
- (ii) Design - desenho detalhado da peça elaborando estilos artísticos no metal que irá acomodar a pedra, de maneira a sobressaltar as suas características.
- (iii) Fundição - escolha, derretimento e mistura dos metais para escultura da peça.

- (iv) Moldagem - consiste no trabalho artístico com o metal para modelagem da peça.
- (v) Cravamento da Pedra - tem por objetivo fechar as garras do metal moldado, para fixar a pedra na peça.
- (vi) 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 berílio requerem cuidados especiais para reduzir os riscos potenciais da beriliose, 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. vol. 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, vol. 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, vol. 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. (2005). Beryllium. In: Minerals yearbook - 2005. Metals and minerals. U.S. Geological Survey, vol.1 Disponível em -<http://www.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/beryllium/berymyb02pdf>
- 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/of03-282>
- 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: Clarendon Press, 730p.
- GOVETT, G. J. S. (1983). Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Amsterdam: Elsevier, 461p.
- 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, vol. 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, vol.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, nº 404, novembro, p. 43-45.
- 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, vol. 4. il. p. 223-242.

# CAPÍTULO 16

## Calcário e Dolomito

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Salvador Luiz Matos de Almeida<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

Talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto o calcário e dolomito. Estas 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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:

- (i) desde os materiais de construção civil à produção de alimentos;
- (ii) da purificação do ar ao tratamento de esgotos;
- (iii) do refino do açúcar à pasta de dentes;
- (iv) da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.  
<sup>2</sup>Engº Metalurgista/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

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 dolomito e do mármore, este um produto metamórfico. 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:  $\text{CaCO}_3$  (ou  $\text{CaO}$ ),  $\text{MgCO}_3$  (ou  $\text{MgO}$ ), 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, da qual se espera a maior demanda do produto. Contudo, até o presente, não há produtos nanocarbonatados à disposição do mercado.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcário e dolomito. Os calcários são rochas sedimentares compostas, basicamente, por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 ( $\text{FeCO}_3$ ), ankerita ( $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$ ) e a magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), estão comumente associados ao calcário e ao dolomito, contudo em menor quantidade.

Quadro 1 –Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 colorida, 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 ( $\text{FeCO}_3$ )	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. Cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ )	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.

## Geologia

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comuns, 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 comuns 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, freqüentemente, 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 a forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e ação de solvente, 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 ser examinadas, sob o aspecto econômico, para se verificar se elas afetam a utilidade da rocha. Estas impurezas acompanham o processo de deposição do  $\text{CaCO}_3$  ou ocorreram em estágios posteriores à deposição. Tais impurezas podem ser fatores limitantes ao aproveitamento econômico dos calcários, 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, illita, 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 a sílica, encontra-se nos calcários sob a forma de argilominerais, embora outros aluminossilicatos, 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.

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.

Os compostos de ferro no calcário são prejudiciais à sua aplicação para vários fins industriais, como: cerâmicas, 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 são 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, estas 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.

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### Lavra

A maior parte das minas de calcário são lavradas 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 sócioeconômicos. 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, estas 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.

#### 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 no caso de haver uma 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 usados 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, sendo, 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 CaCO<sub>3</sub>, em decorrência da liberação do CO<sub>2</sub>. 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)<sub>2</sub>], um produto mais estável, objeto da etapa seguinte.

Finalmente, a cal hidratada, ao reagir com dióxido de carbono, resulta no carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), 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  $\text{CO}_2$  disponível na própria fábrica, insumo necessário à produção do PCC. As vantagens do PCC em relação ao calcário natural, versão GCC (*ground calcium carbonate*), 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 ( $<10 \mu\text{m}$ ) ou, simplesmente, carbonato de cálcio moído, conhecido por GCC, 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:

- (i) caracterização das rochas carbonatadas;
- (ii) moagem e classificação destes 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, gerando 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 estarem 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 se evitar a contaminação por ferro. Para moagem mais fina, são utilizados moinhos micronizadores ou de bolas, contudo permanecem os cuidados especiais para se evitar a contaminação por ferro.

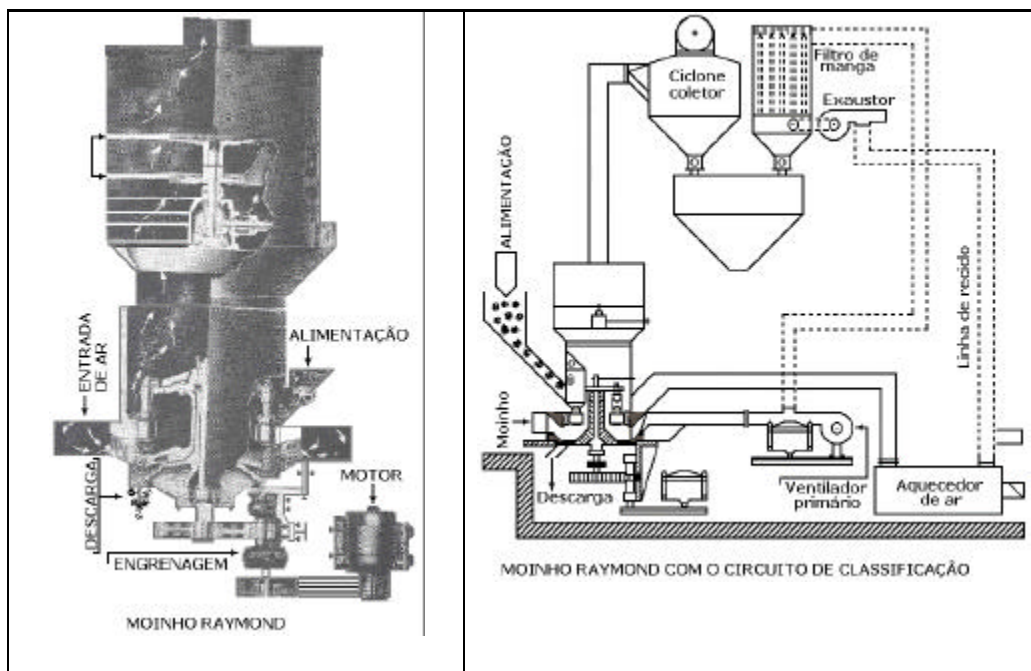


Figura 1 – À esquerda uma imagem do moinho Raymond e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com esse moinho.

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  $\mu\text{m}$ , a segunda, chamada de ultrafina, com o produto final da moagem abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . 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 se 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. Este garante a fluidez da polpa, melhorando a eficiência da moagem, mas deve ser avaliado o efeito do 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, nos quais 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, o 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 de qualquer outro metal em óxido, aos quais, antigamente, dava-se 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, quais sejam:

- (i) o calcário deve ser aquecido até a temperatura de dissociação dos carbonatos;
- (ii) 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;
- (iii) o dióxido de carbono liberado deve ser removido do ambiente de calcinação o mais rápido possível, pois o CO<sub>2</sub> liberado percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido.

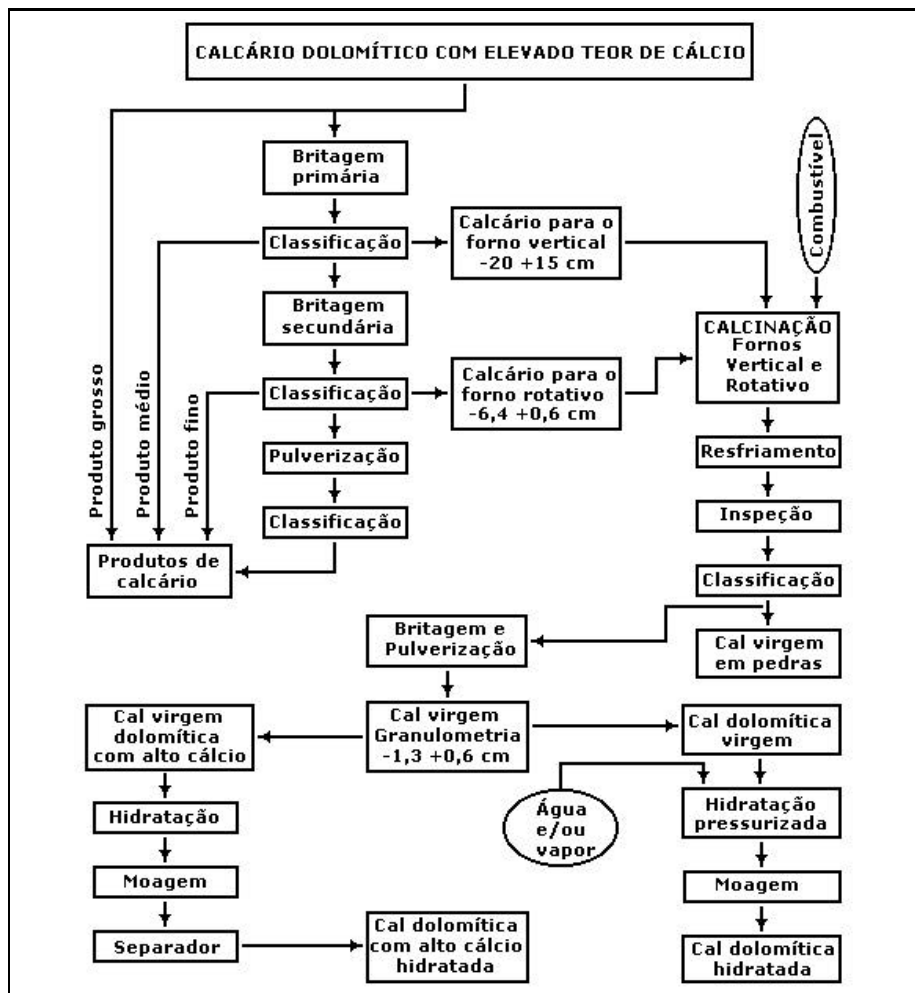


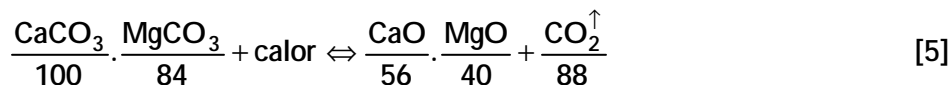
Figura 2 – Fluxograma do circuito de obtenção de cal com base em carbonato de cálcio dolomítico (Freas, 1994).

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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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, ocorre a liberação do  $\text{CO}_2$  na interface. A calcinação depende, dentre outros fatores, das:

- (i) impurezas naturais presentes na rocha;
- (ii) diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- (iii) variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- (iv) 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:

- (i) na calcita há 56% de CaO e na dolomita 21,95% de MgO e 30,4% de CaO;
- (ii) as temperaturas de decomposição, durante a calcinação, ocorrem em faixas diferentes de temperatura para a calcita e a dolomita;
- (iii) a perda ao fogo para os dois minerais é 44% para a calcita e 48% para dolomita, que corresponde, basicamente, à liberação de CO<sub>2</sub>.

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 CO<sub>2</sub> liberada durante a calcinação. Assim, o uso de calcários com granulometrias finas pode resultar na compactação da carga do forno. Isso torna lento ou interrompe o fluxo do CO<sub>2</sub> 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

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, no ano de 2007, o Brasil produziu cerca de 46,4 milhões de toneladas de cimento. Para cada tonelada de cimento produzida, é necessária 1,4 tonelada de calcário (Lins, 2007). Logo, a produção de carbonato de cálcio na indústria de cimento, em 2007 foi de 65 Mt ( $46,4 \times 1,4 = 65$ ).

##### Uso do Calcário para Cal Virgem

Para cada tonelada de cal virgem, necessita-se de 1,7 tonelada de calcário (Lins, 2007). Como, em 2006, o consumo de cal brasileiro foi de 7,1 Mt, resulta numa produção de 12 Mt de calcário para cal virgem ( $7,1 \times 1,7 = 12$ ).

##### Uso do Carbonato de Cálcio Natural na Indústria de Papel

Este setor consome cerca de 1,3 milhão de t/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 o consumo é igual 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:

- (i) por meio de dosagem e distribuições granulométricas apropriadas, proporciona aos compostos de PVC dureza, propriedades de tensão, textura e brilho superficial;
- (ii) controla a viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem das placas;
- (iii) proporciona resistência ao polímero e baixa o custo do produto acabado;
- (iv) 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 aplicação.

Quanto à forma de secagem, as tintas podem ser classificadas em:

- (i) secagem física – o filme de tinta se forma pela simples evaporação do solvente;
- (ii) secagem físico-química - a evaporação da água é acompanhada de coalescência dos grãos em suspensão na água;
- (iii) 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 em leitos 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 à 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:

- (i) espaçador e redutor da quantidade de  $\text{TiO}_2$  necessário à pintura;
- (ii) 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  $\mu\text{m}$ , destina-se (10%) à produção dos leitos de base da tinta. O material ultrafino, com granulometria na faixa entre 1 e 0,7  $\mu\text{m}$ , 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,  $\text{TiO}_2$ , 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 feito, 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 nas quais se garante proteção à corrosão. Para tanto, o automóvel passa por uma imersão no banho de deposição catódica, no qual 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 em que 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, os pigmentos e a carga (cerca de 25%) conferem propriedades, tais como: espaçamento, opacidade, alvura, durabilidade, além da redução de custos.

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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). 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 de o 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  $\text{CaO}/\text{MgO}$  de 3/2. A dolomita, com essa composição, facilita aos fabricantes de vidros planos balancear a mistura dolomita/calcário. Na fabricação de vidros para embalagens, 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 utilizados 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 e temperaturas de queima mais elevadas. Nestas condições há formação de fases cristalinas na forma de aluminossilicatos 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, aos 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-traço contidos na rocha calcária. O calcário também neutraliza a acidez gerada pelos fertilizantes nitrogenados, tais como nitrato, amônio e sulfatos, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo.

A taxa de aplicação do calcário no solo ( $\text{kg/m}^2$ ) depende de muitos fatores, entretanto a mais usual inclui-se na faixa entre 0,1 e 0,9  $\text{kg/m}^2$  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  $\mu\text{m}$  e, ainda, maior desempenho do calcário na correção do solo.

Em 2007, a produção de calcário na agricultura foi de 26,5 Mt, segundo o SINDICALC (Sindicato da Indústria de Calcário do Rio Grande do Sul).

#### 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.

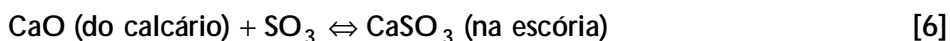
O consumo de carbonato de cálcio é sazonal, mesmo assim, há uma taxa média de  $\text{CaCO}_3$  na alimentação de animais, ligada ao tipo de animal em questão. Por exemplo, para o gado de corte, demanda-se de 1,1 a 1,2% em peso de  $\text{CaCO}_3$ , na composição do bolo alimentar, e, para o frango de corte, essa demanda cresce para 3% de  $\text{CaCO}_3$ . A granulometria do carbonato de cálcio deve estar com 95% abaixo de 150  $\mu\text{m}$  e 80% abaixo de 74  $\mu\text{m}$ , baixo teor de sílica e elevadas restrições aos elementos arsênio e flúor.

#### Rochas Ornamentais ou Decorativas

As rochas carbonatadas, calcário, dolomito e, sobretudo, mármore, em alguns casos, são usadas como rochas ornamentais ou decorativas. 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, com aquelas que contêm enxofre, segundo a reação:



Reações desse tipo são importantes nos processos pirometalúrgicos de altas temperaturas, nos quais o CaO produzido pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  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:

- (i) escorificar as impurezas da carga, por meio do mecanismo acima;
- (ii) 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  $\text{SiO}_2$ . A granulometria deve ser entre 20 e 49 mm. A perda ao fogo deve ser em torno de 40%.

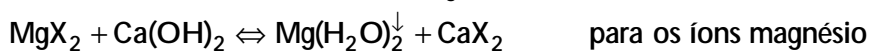
#### Uso do Carbonato de Cálcio no Tratamento da Água

Por dureza entende-se a característica conferida à água pela presença de sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos (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 a dureza da água torna-se necessária.

Assim, a cal hidratada  $\text{Ca(OH)}_2$  é um dos reagentes mais usados para remoção dos íons cálcio e magnésio da água, segundo as reações:



Onde X pode ser : Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$ .

Tabela 2 – Principais especificações da cal hidratada usada no tratamento de água.

Composto	Peso (%)	Composto	Peso (%)
Ca(OH) <sub>2</sub>	95,83-97,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
CaCO <sub>3</sub>	1,3-1,56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16-0,20
CaSO <sub>4</sub>	0,30-0,48	SiO <sub>2</sub>	0,16-0,40
MgO	0,27-0,72	H <sub>2</sub> O	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 acrescentado à mistura é particularmente crítica e deve conter um mínimo de 98,5% de CaCO<sub>3</sub> (55,2% de CaO) e um máximo de 0,035% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,0% de matéria orgânica, 2,0% de umidade e 0,1% de MnO, PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SO<sub>2</sub> (Tabela 3), enquanto na Tabela 4 constam as especificações químicas e físicas de calcário para a indústria de tintas, utilizadas pela RENNER.



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 <sub>3</sub>	97,80	1,68	0,00	100
Carbonato de magnésio	MgCO <sub>3</sub>	1,21	1,19	0,35	99,83
Óxido de ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,095	0,84	5,06	94,80
Óxido de Cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 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 <sub>2</sub>	0,56	PAN	-	1,60
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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.

Características		(%)
Óxido de cálcio	CaO	29,68
Óxido de magnésio	MgO	21,97
Óxido de ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06 máx.
Óxido de manganês	MnO	0,00
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23
SiO <sub>2</sub>	não há controle	
Alvura ISSO	-	90-95
Absorção em óleo (1)	-	15-20
PH	-	9-10
Umidade (%)	-	0,02
Granulometria	-	abaixo de 25 µm

(dados da RENNERT – Curitiba, 2003).

## 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  $\text{CaCO}_3$ , baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio e, em particular, baixo teor de  $\text{MgCO}_3$ , 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%  $\text{CaCO}_3$ ) para fabricação de cimento.

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
PPC*	37,35	MgO	1,19
$\text{SiO}_2$	9,40	$\text{SO}_3$	0,10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,37	$\text{K}_2\text{O}$	0,26
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,26	$\text{Na}_2\text{O}$	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, nº 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.
- LINS, F. A.F. (2007). Cimento. Anuário Estatístico, 2007, Setor de Transformação de Não-Metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral – DTTM/MME - Ministério de Minas e Energia – MME, p. 25-33.

- LINS, F. A. F. (2007). Cal. Anuário Estatístico, 2007, Setor de Transformação de Não-Metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral – DTTM/MME - Ministério de Minas e Energia – MME, p. 65-68.
- 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, nº 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.
- SINDICALC. (2006). Dia Nacional do Calcário Agrícola destaca a importância da calagem. Sindicato da Indústria de Calcário no Rio Grande do Sul. [www.calcario-rs.com.br/reportagens.sp?id=14](http://www.calcario-rs.com.br/reportagens.sp?id=14), p. 1-2.

# CAPÍTULO 17

## Cianita Refratária

Caroline Meira Lopes de Castro Joffily<sup>1</sup>  
Claudinei Gouveia de Oliveira<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A cianita é um mineral com alta porcentagem de alumina, com cerca de 60% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo por isso um dos mais importantes minerais usados na produção de alumina de alto teor (50-55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os teores elevados em alumina permitem que a cianita seja amplamente empregada como mineral industrial por suas características refratárias (Bulut e Yurtsever, 2004). A cianita quando calcinada e transformada em mulita (mineral com excelentes propriedades físicas e mecânicas a temperaturas elevadas) apresenta alto ponto de fusão, baixa expansão térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, estabilidade térmica, baixa densidade e baixa constante dielétrica. Essas propriedades permitem que a mulita seja utilizada na fabricação de tijolos refratários e peças cerâmicas. A cianita é também utilizada como mineral gemológico.

Os Estados Unidos da América são os principais produtores de cianita e mulita no mundo. Sua principal reserva está localizada no Estado da Virgínia, com produção anual em torno de 150 mil toneladas. No Brasil, as principais ocorrências e depósitos estão localizados em Goiás, com destaque para o depósito da Serra das Araras no município de Santa Terezinha, Minas Gerais e Bahia. No entanto, a produção do país ainda é muito baixa.

### 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

A cianita ( $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}\text{SiO}_5$ ) é um nesossilicato triclinico que integra o grupo mineralógico dos aluminossilicatos, de fórmula geral  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , e que tem andaluzita ( $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[5]}\text{SiO}_5$ ) e silimanita ( $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[4]}\text{SiO}_5$ ) como polimorfos (Klein e Hurlbut, 1999). O arranjo cristalino da cianita é 1:1, em que cadeias de octaedros de Al-O, que se distribuem paralelamente ao longo do eixo cristalino c, são ligadas entre si pelos íons Si, Al e O. Os íons de Si são coordenados por

---

<sup>1</sup>Geóloga/UnB, M.Sc. em Geologia Econômica/UnB.

<sup>2</sup>Geólogo/Unb, D.Sc. em Geologia Econômica/UnB, Professor Associado do IG-UnB.

quatro íons de oxigênio e o Al por seis, onde o Si fica entre quatro oxigênios e resulta em um tetraedro  $\text{SiO}_4$  independente. Os átomos de oxigênio têm ordenação cúbica, compacta e ligeiramente distorcida (Deer *et al.*, 1966).

A cianita é normalmente azul, mas pode ser verde e cinza, e apresenta como importante propriedade distintiva dureza 5 ao longo do prisma e 7 no sentido transversal. A substituição em qualquer um dos quatro sítios octaédricos de  $\text{Al}^{3+}$  pode resultar na variação de cor do cristal. De acordo com Owens e Dickerson (2001), na Província de Piedmont (Estado da Virgínia – EUA) ocorrem dois tipos de cianita, sendo um azul acinzentado pálido a branco e outro azul acinzentado escuro a azul esverdeado. Análises por microsonda eletrônica do primeiro tipo revelam cerca de 0,4% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ , enquanto que a segunda é constituída quase exclusivamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . A adição de elementos na cadeia cristalina da cianita pode afetar significativamente a absorção e a reflexão da luz do visível. Elementos como cromo, ferro e titânio podem estar presentes na estrutura da cianita e alterar suas propriedades físico-químicas (Gil Ibarugghi *et al.*, 1991). Ti e Fe são comuns, enquanto Cr é raro e se associa à cianita que se cristaliza sob pressão muito elevada (Seifert e Langer, 1970; Cooper, 1980; King, 2003). O nome da cianita é derivado da palavra grega *kyanos* que significa azul (Klein e Hurlbut, 1999).

A estabilidade dos polimorfos de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  depende principalmente da pressão e temperatura. São pequenas as diferenças na entropia e energia livre entre os três polimorfos, mas a substituição parcial de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  pode resultar na distorção da estrutura e em uma ligeira troca por outros componentes (Miyashiro, 1973).

### 3. TIPOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE CIANITA

A cianita, também denominada de distênio, ocorre como porfiroblastos ou agregados cristalinos em xistos aluminosos, paragnaisses e quartzitos localizados em terrenos metamorfizados em fácies anfíbolito a granulito e em zonas de deformação de alta pressão, como zonas de cisalhamento (Miyashiro, 1973; Simandl *et al.*, 1999). Neste contexto, muscovita, granada, silimanita e estauroлита ocorrem comumente associados com a cianita.

As rochas com concentrações elevadas de cianita são derivadas de protólitos com alta concentração de alumina, tais como rochas sedimentares finas, paleoregolito ou zonas de alteração hidrotermal. A classificação dos depósitos de cianita em proporções economicamente explotáveis é descrita por Bennet e Castle (1975) em quatro tipos principais: cianita quartzito, cianita xisto, cianita gnaiss e cianitito. Os depósitos ocorrem comumente na forma de lentes

e bolsões e em corpos planares ao longo de zonas de cisalhamento (Simandl *et al.*, 1999).

Os principais depósitos de cianita quartzito estão localizados nos EUA, Suriname, Noruega, Kênia e Austrália. Estas rochas contêm de 15 a 40% de cianita (10 a 25% de  $Al_2O_3$ ) e caracterizam-se por apresentar baixos teores de potássio e sódio, e traços de cálcio e magnésio. Quando em cianita xistos e gnaisses, a cianita representa entre 2 a 25% do volume da rocha e ocorre disseminada em ganga de biotita, feldspatos, muscovita, granada e hornblenda. Este tipo de depósito apresenta viabilidade econômica somente quando intensamente intemperizado, de modo que a lavra seja de baixo custo, ocorra a céu aberto e envolva grande volume de material desagregado com alto teor de cianita (Bennet e Castle, 1975).

Em depósitos de cianitito, a cianita é encontrada como nódulos e matacões resultantes da segregação de sedimentos aluminosos metamorizados em alto grau. A principal ocorrência deste tipo de depósito é descrita na Índia, que vem sendo explorada há mais de 40 anos (Bennet e Castle, 1975).

A cianita também é encontrada em concentrações residuais ou em solos originados da erosão mecânica ou desagregação de depósitos primários. Este é o caso dos depósitos encontrados nos estados de Minas Gerais e Bahia.

As principais ocorrências e áreas mineradas em Minas Gerais situam-se no Quadrilátero Ferrífero, em Mateus Leme e Nova Lima, e na região de Diamantina e Andrelândia. A principal reserva encontra-se em Andrelândia, nos depósitos eluviais provenientes da desagregação de mica xistos quartzosos (Alecrim, 1982). Quartzo, hematita, mica e rutilo são os principais minerais inclusos nos cristais de cianita, assim como grafita fina, gibsitita e goetitita ocorrem na crosta laterítica ao redor da cianita maciça oxidada. Processos de beneficiamento são realizados para separar os elementos deletérios como o Fe, que degrada a qualidade do minério como refratário (Brandão e Mendes, 1998).

Na Bahia, a cianita representa 1% dos recursos minerais cadastrados no Brasil (Sampaio *et al.*, 2004). A reserva mais significativa é relatada no município de Anagé, próximo a Vitória da Conquista, que ocorre sob a forma de depósitos residuais areno-argilosos resultantes da alteração intempérica de xistos que contêm quartzo, biotita, cianita, granada e estauroilita. A reserva medida desta jazida é de 115 mil t (Silva Sá e Nery, 2002).

Em Goiás, são cadastradas 27 ocorrências de cianita distribuídas em cerca de dezoito municípios, com destaque para Santa Terezinha de Goiás, Mara Rosa, Pilar de Goiás, Crixás, Córrego São Domingos (São João da Paraúna),

Serra do Tombador (SE de Mozarlândia), Campos Verdes, Edealina, Porangatu, Pirenópolis, Estrela do Norte, Silvânia, Nerópolis e Mutunópolis (Lacerda *et al.*, 1999).

As ocorrências nos municípios de Santa Terezinha de Goiás, Porangatu, Pilar de Goiás, Nova Iguaçu e Mara Rosa estão associadas a falhas regionais (ex. falha Rio dos Bois) e/ou a zonas de intensa alteração hidrotermal no domínio do Arco Magmático Mara Rosa. Na Serra do Tombador e Pirenópolis, são encontradas nos mica xistos do Grupo Araxá, enquanto nas regiões de Silvânia e Nerópolis são associadas a gnaisses e granitóides do Complexo Granulítico Anápolis-Itauçu (Lacerda *et al.*, 1999).

A maior reserva oficial de cianita do Brasil, com cerca de 2 Mt, encontra-se em Santa Terezinha de Goiás, onde o principal depósito localiza-se na Serra das Araras no contexto do Arco Magmático de Mara Rosa (Schobbenhaus, 1997) (Figura 1). Este depósito foi alvo de exploração durante a década de 1980 e muito contribuiu para a economia local. As rochas portadoras de cianita são cianitito, muscovita cianitito, muscovita-cianita quartzito e cianita quartzito derivadas do metamorfismo em fácies anfíbolito de produtos gerados por alteração hidrotermal avançada associada à mineralização de Cu-Au na região (Oliveira *et al.*, 2004).

Estas rochas, que podem ser encontradas em forma de matacões e blocos ao longo de serras estreitas e lineares (Figuras 2 e 3), são ainda utilizadas como guias exploratórios para depósitos de cobre e ouro. Depósitos de cianita similares aos do Arco Magmático de Mara Rosa são relatados por Owens e Pasek (2007) na Província de Piedmont, Estado da Virgínia (EUA).

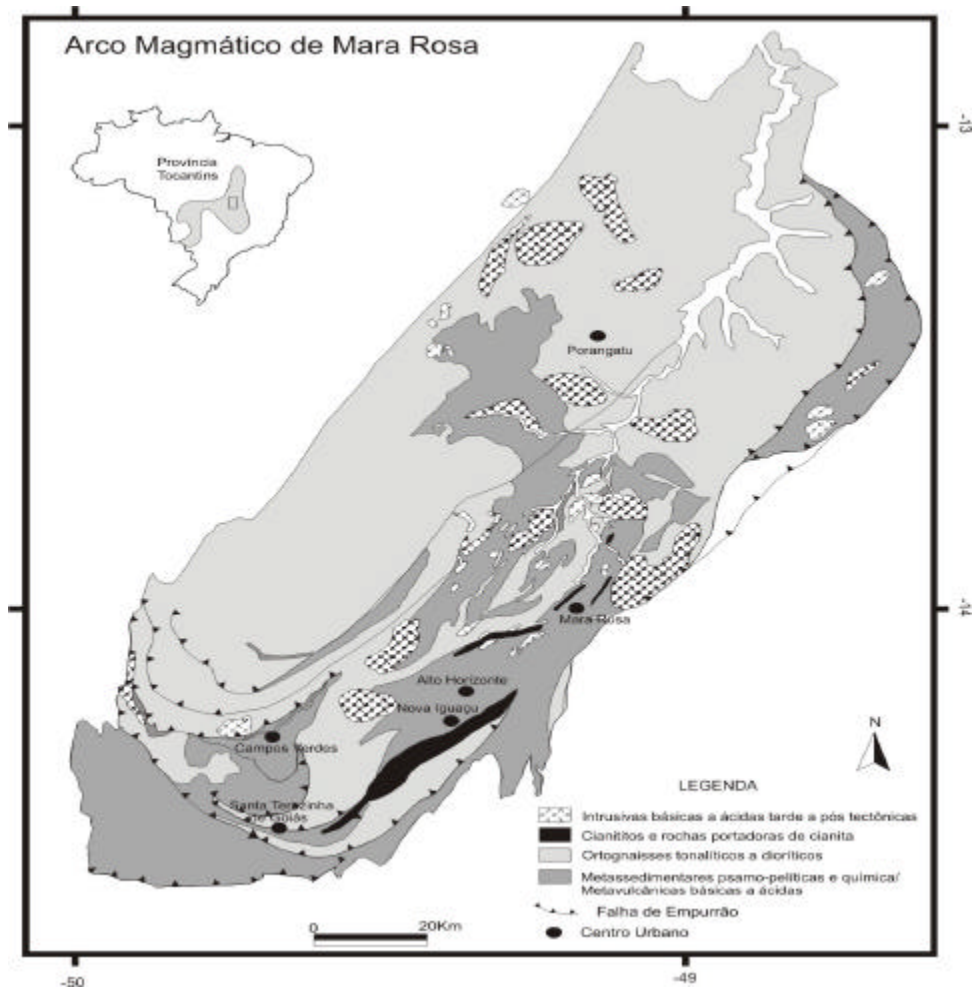


Figura 1 – Localização da maior reserva de cianita do país, em Santa Terezinha de Goiás-GO, na Serra das Raras Arco Magmático de Mara Rosa (Schobbenhaus, 1997).





Figura 2 – Os cianititos e demais rochas que contêm concentrações elevadas de cianita ocorrem comumente em blocos e matacões ao longo de serras lineares e estreitas que marcam o traço de zonas de cisalhamento regionais.

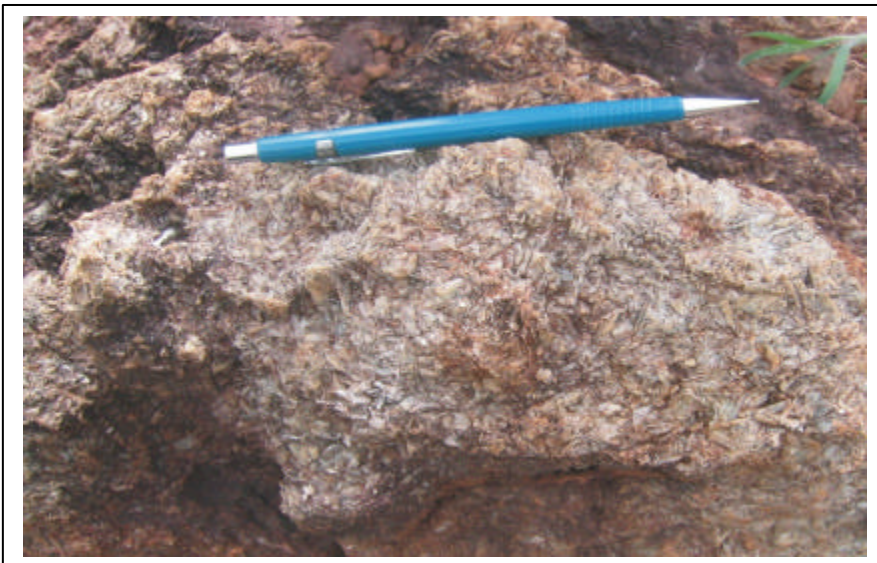


Figura 3 – Detalhe da foto anterior destacando bloco de cianitito com microestrutura diablástica e cristais centimétricos de cianita.

#### 4. LAVRA E PROCESSAMENTO

A cianita é concentrada comercialmente em diferentes contextos com o emprego de vários métodos de mineração e processamento mineral, em que se destacam seleção manual de blocos (ou catação), separação gravítica, separação magnética e flotação. Bulut e Yurtsever (2004) fizeram recentemente uma revisão do processamento mineral de cianita. A flotação é o método mais comum para o beneficiamento de cianita. Neste caso, a moagem com moinho de bolas cerâmicas é recomendada quando metais liberados da moagem com bolas de aço podem ativar minerais da ganga.

A flotação eficiente requer ainda adequada deslamagem e condicionamento a elevadas razões de sólidos. Isso para evitar a presença indesejável de pirita e outros sulfetos, que tendem a flotar antes da remoção de lama. Os coletores catiônicos são usados para flotação de minerais de ganga como as micas, que são prejudiciais quando concentrados de cianita são usados em materiais refratários. A cianita é separada do quartzo por flotação utilizando-se espumantes como coletor e carbonato de sódio e silicato de sódio como reagentes de controle. Coletores do tipo sulfonato também podem ser empregados para a flotação de cianita. Em alguns experimentos têm sido testados silicato de sódio, ácido cítrico, ácido láctico, ácido sulfúrico e as suas combinações como depressores para quartzo, mica e outros minerais de ganga. Porém, nenhum destes reagentes, sozinho ou em combinação, produziram resultados satisfatórios. Foram também realizados experimentos para flotar primeiro a mica e então a cianita, deprimindo quartzo.

#### 5. USOS E FUNÇÕES

Aproximadamente 95% da produção de cianita no mundo são consumidas por indústrias de refratários, da qual 60% são para fundição e processamento de metais ferrosos, 20% para metais não ferrosos e 15% para fabricação de vidros e cerâmicas (MacDonald, 1992). Refratários são materiais resistentes ao calor acima de 1500°C que constituem os forros para fornalhas e reatores de alta temperatura e que suportam o desgaste e a corrosão física por agentes químicos (Jensen e Bateman, 1981). A cianita é utilizada principalmente como mineral refratário devido a sua grande e irreversível expansão térmica, que ajuda a neutralizar a contração normal existente na maioria dos outros materiais refratários, como as argilas (Potter, 2003).

A cianita é utilizada na indústria de refratários na sua forma calcinada, transformada em mulita. A total transformação da cianita em mulita ocorre a temperaturas entre 1350 e 1400°C (Sainz *et al.*, 1997). A conversão da cianita em mulita resulta em um nível mais elevado de refratariedade e de resistência ao choque térmico. A mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) é utilizada como constituinte de produtos cerâmicos por apresentar excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como: baixa constante dielétrica, baixa expansão térmica, alto ponto de fusão, estabilidade mecânica a altas temperaturas e resistência a impactos e corrosões químicas (Aksel, 2003). Em consequência, o emprego da mulita em produtos refratários visa aumentar a resistência termal e a deformação sob pressão. Artigos especiais que podem ser usados nos fornos requerem uma quantidade grande de mulita, a fim de suportar o choque térmico repetidas vezes; com isso a maioria dos artigos utilizados em cozinhas contém mulita.

Nos Estados Unidos, a cianita produzida na Virginia pela *Kyanite Mining Corporation* é aplicada principalmente em fundições, peças de veículos, artigos para cozinha, porcelanas elétricas, artigos de banheiro, fornos caseiros, abrasivos e azulejos de paredes e pisos. A cianita e a mulita são utilizadas extensivamente em fundições de materiais ferrosos e não-ferrosos como moldes; e, quando em frações finas (0,35 e 0,57mm), em pulverizadores para remoção de metal.

A utilização de mulita estende-se a produtos de fricção, como forros de freio e revestimentos de embreagem para aumentar a qualidade de abrasão (fricção) dos produtos, de modo que tenham duração prolongada. Quase todos os forros de freios usados em veículos de estrada de ferro e em caminhões de grande porte contêm de 50 a 80% de mulita. Outra utilização deste mineral é como abrasivo de nível médio, onde são componentes ligantes que agregam as partículas de maior abrasão. Além destas qualidades, a cianita e a mulita possuem condutividade elétrica extremamente baixa e, por isso, podem ser utilizadas em porcelanas elétricas como isolantes.

## 6. ESPECIFICAÇÕES

O concentrado de cianita para indústria de refratários deve conter o mínimo de impurezas, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  (Bulut e Yurtsever, 2004). Recentemente, a Diretoria Geral de Desenvolvimento Tecnológico (*Directorate General of Technical Development-DGTD*) dos Estados Unidos da América, por meio do Sub-Comitê de Material Refratário Bruto, recomendou especificações para a indústria de refratários, onde determina a qualidade do concentrado de cianita. Os parâmetros determinados

limitam em um máximo de 1,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O concentrado de alta qualidade (*grade I*) deve conter no mínimo 58% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e comprimento das partículas entre 25 e 300  $\mu\text{m}$ . Já o de menor qualidade (*grade II*) tolera 54% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e não possui especificações quanto à dimensão das partículas. Os valores de refratariedade recomendados, de acordo com o Cone Pirométrico Equivalente\* (P.C.E.), são de no mínimo 37 (*grade I*) e 36 (*grade II*).

Diferentes depósitos possuem diferentes impurezas e com isso as indústrias assumem parâmetros e regras variadas com relação a quantidades de elementos deletérios (Tabela 1). Como é o caso da *Kyanite Mining Corporation* (KMC), na Virginia (EUA), que tem como deletérios óxidos de Fe, Ti e álcalis. A empresa assume como parâmetro que a combinação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  deve ser menor que 1% para um resultado satisfatório, mas aceita variação entre 1,0-1,5%, enquanto que para os álcalis a concentração não deve ser superior a 0,3% (Dilip Jain, diretor do serviço técnico da KMC, comunicação pessoal 2005). A Indústria de Refratários Togni S/A, que opera em Minas Gerais, admite quantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menor ou igual a 2% e álcalis até 1% para um concentrado de boa qualidade (Osvaldo Luís Regonha, consultor da Togni S/A, comunicação pessoal 2005).

Tabela 1 – Parâmetros químicos do concentrado de cianita considerados pelo *Directorate General of Technical Development* (DGTD), *Kyanite Mining Corporation* (KMC) e pela Togni S/A.

	DGTD Grade I	DGTD Grade II	KMC	Togni S/A
$\text{Al}_2\text{O}_3$	58% (mín.)	54% (mín.)	54-60% (mín.)	60% (mín.)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5% (máx.)	1,5% (máx.)	1-1,5% (máx.)	2,0% (máx.)
$\text{TiO}_2$	-	-	-	-
Álcalis	-	-	0,3% (máx.)	1% (máx.)
Tamanho	25-300 $\mu\text{m}$	-	35-325 mesh	1 mm (mín.)
P.C.E.	37 (mín.)	36 (mín.)	-	-

\* Cone Pirométrico Equivalente é a medida de refratariedade dada de acordo com os testes feitos com o material em um cone padrão. A deformação e o amolecimento resultantes da elevação de temperatura são comparados aos materiais padrões.

## 7. MERCADO E PRODUÇÃO

A produção mundial de cianita, incluindo silimanita e andaluzita, mostra um constante aumento desde 1928 (Kelly e Potter, 2004). Em 1946, a Índia era o maior produtor com 16 mil t, alcançando 119 mil t em 1970. Nos anos 1990, sua produção declinou abruptamente para 5 a 10 mil t (Potter, 2000). A cianita foi explorada no Kênia entre 1946 e 1955, com o ápice da produção em 1949 (24 mil t) (Potter, 2000). Entre 1925 e 1986, a cianita foi produzida nos Estados Unidos nos estados da Califórnia, Geórgia, Carolina do Norte e Sul. A partir de 2000, os EUA tornaram-se líderes na produção de cianita com 90 mil t (Potter, 2000). Em 2003, a produção mundial de cianita e minerais relacionados foi de 410 mil t, sendo os maiores produtores, os EUA, a África do Sul e a França (Potter 2004).

O Brasil possui reserva base (medida + indicada) de cianita e outros minerais refratários de 3,6 Mt, onde 63% estão inseridas no estado de Goiás e o restante em Minas Gerais (34%) e Paraíba (3%) (DNPM/DIDEM, ano base 2004). Dados de 2003 mostram reserva base pouca expressiva no estado da Bahia (69 t) e Tocantins (41 t). As reservas declaradas do Estado de Goiás estão todas dentro do município de Santa Terezinha de Goiás e Pilar de Goiás, no contexto do Arco Magmático de Mara Rosa, com 2,2 Mt e 51 mil t, respectivamente.

O Brasil teve seu ápice na produção de cianita em 1980 (18,2 mil t) (Alecrim, 1982), e desde 1996 é registrada uma variação na produção de material refratário bruto no país. Em 2004 ocorreu aumento significativo, onde Minas Gerais foi responsável por 96% da produção estimada em 726 t (*run of mine*) (DNPM/DIDEM 2005).

Quanto à produção de materiais refratários manufaturados, o que inclui peças cerâmicas para construção, tijolos, peças cerâmicas refratárias, o Brasil vem aumentando desde 2002. A *Millenium Chemical* do Brasil S.A., empresa que atua na Paraíba, é a responsável por este aumento. Desde 1999, ela declara a produção de concentrado de cianita e em 2004 atingiu 2.147 t (DNPM/DIDEM 2005).

No comércio exterior, o Brasil tem baixa contribuição com relação à exportação de produtos refratários. A Argentina é o principal comprador de material bruto (cianita, andaluzita e silimanita) do Brasil, enquanto o Mercado Comum do Sul (MERCOSUL), Oceania e África, de manufaturados. A importação brasileira de bens primários refratários mostra uma tendência inversa à de exportação, ou seja, a quantidade de produtos importados está

crescendo de forma irregular desde 1995. Os principais países de origem em 2004 foram a França (43%), África do Sul (27%), Estados Unidos (27%) e Japão (2%) (DNPM/DIDEM 2005).

Entre 1934 e 1940, o valor da cianita e de outros minerais refratários, no mercado mundial, era alto e inconstante. A partir da II Guerra Mundial, o avanço tecnológico e industrial de países desenvolvidos exigiu cada vez mais matéria prima para utilização em equipamentos e fabricação de peças que utilizam materiais refratários. Com isso, a produção está em constante aumento e os preços estão mais baixos e estáveis. Os preços destes minerais atualmente variam principalmente de acordo com a qualidade e quantidade de compra. Um lote de 18 t de cianita calcinada com 56-60% de  $Al_2O_3$  valia US\$ 225-268/t em 2005 (*Industrial Minerals*, 2005).

## 8. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A cianita na indústria de refratários pode ser substituída por mulita sintética, argilas resistentes ao calor e materiais de alta alumina. Os principais materiais para produção de mulita sintética são bauxita, caolinita e outras argilas, e areia silicosa. (Potter, 2007). Novos estudos apontam o topázio como um mineral capaz de se transformar em mulita quando calcinado, podendo assim ser um substituto da cianita.

## AGRADECIMENTOS

Os autores são particularmente gratos aos editores deste livro pela iniciativa destes em preencher uma lacuna na literatura técnica do Brasil sobre um assunto de grande importância para a economia nacional e que está diretamente ligado ao bem-estar da sociedade e à sustentabilidade do meio-ambiente, ou seja o uso racional e a aplicação adequada dos minerais e rochas industriais. Além disso, acreditam que este livro será um importante meio de consulta para estudantes, professores e profissionais ligados ao setor produtivo brasileiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALECRIM J. D. (1982). Recursos minerais da Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, Metamig, 298 pp.
- AKSEL C. (2003). The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behavior of alumina-mullite refractory materials. *Ceramics International* 29:183-188.
- BENNET P. J. e CASTLE J. E. (1975). Kyanite and related minerals. In: Leford S. J. (ed) *Industrial Minerals and Rocks*. New York, NY, p. 729-736.
- BRANDÃO, P. R. G. e MENDES L. C. (1998). Kyanite from Minas Gerais, Brazil: characterization for use in ceramic materials. *Innovations Miner. Coal Process Proc. Int. Miner. Process. Symp. 7th*. 295-300.
- BULUT, G. e YURTSEVER, C. (2004). Flotation behavior of Bitlis kyanite ore. *Internacional Journal Mineral Processing*. 73: 29-36.
- COOPER, A. F. (1980). Retrograde alteration of chromian kyanite in metachert and amphibolite whiteschist from the Southern Alps, New Zealand, with implications for uplift on the Alpine Fault. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, p. 153-164.
- DEER W. A.; HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1966). *Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 558 pp (Trad.: Conde, L.E.N, 1981).
- GIL IBARGUGHI, J. I; Mendia, M. e GIRARDEAU, J. (1991). Mg- and Cr-rich staurolite and Cr-rich kyanite in high-pressure ultrabasic rocks (Cabo Ortegal, northwestern Spain). *American Mineralogist*, 76: 501-511.
- Industrial Minerals (2005). Prices July 2005, *Mineral PriceWatch*, p. 66-67.
- JENSEN, M. L. E BATEMAN, A. M. (Eds.) (1981). *Economic Mineral Deposits*. Third edition. John Wiley & Sons, New York, 593 pp.
- KELLY, T. D. e POTTER, M. J. (2004). Kyanite and Related Materials Statistics. In: *Annual Publications USGS, open-file report 01-006. Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States. Version 9.2, Online Only*

- KING, R. J. (2003). Minerals explained 38, Kyanite. *Geology Today, January-February*, 19, nº 1. p. 33-36.
- LACERDA Filho, J. V.; REZENDE, A. e SILVA, A. (1999). Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e do Distrito Federal. Escala 1:500.000. 2ª edição. Goiânia: CPRM/METAGO/UnB, 203 pp.
- MACDONALD, R. H. (1992). Various industrial mineral commodities; Nova Scotia Department of Natural Resources, Mines and Energy Branches, Economic Geology Series 1992-1. Chapter 2, Andaluzite and Related Materials, p. 5-13.
- MIYASHIRO, A. (1973). Metamorphism and metamorphic belts, London, Georger Allen & Unwin Ltd.
- OLIVEIRA, C. G.; PIMENTEL, M. M., MELO, L. V. e FUCK, R. A. (2004). The copper and gold deposits of the Neoproterozoic Mara Rosa magmatic arc, central Brazil. *Ore Geology Reviews* 25: 285-299.
- OWENS, B. E. e DICKERSON, S. E. (2001). Kyanite color as a clue to contrasting protolith compositions for kyanite quartzites in the Piedmont Province of Virginia, *Geological Society of America Abstracts with Programs*, vol., 33, nº 2, p. 70.
- OWENS, B. E. e PASEK, M. A. (2007). Kyanite quartzites in the Piedmont Province of Virginia: Evidence for a possible high-sulfidation system. *Economic Geology* 102(2): 495-509.
- POTTER, M. J. (2000). U. S. Geological Survey Minerals Yearbook - 2000. Kyanite and Related Materials, United State, 44.1-44. 3 p.
- POTTER, M. J. (2003). U. S. Geological Survey Minerals Yearbook - 2003. Kyanite and Related Materials, United State, 42.1-44.2 p.
- POTTER, M. J. (2004). U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January . Kyanite and Related Minerals, United State, 92-93 p.
- POTTER, M. J. (2007). U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January.



- SAINZ, M. A.; SERRANO, F. J.; BASTIDA, J. e CABALLERO, A. (1997). Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite. *Journal of the European Ceramic Society* 17:1277-1284.
- SAMPAIO, A. R.; MARTINS, A. M.; LOUREIRO, H. C.; ARCANJO, J. B.; MORAES Filho, J. C.; SOUZA, J. D.; PEREIRA, L. H.; COUTO, P. A.; SANTOS, R. A.; MELO, R. C.; BENTO, R. V. e BORGES, V. P. (2004). Projeto Extremo Sul da Bahia: Estado da Bahia: Geologia e Recursos Minerais. Salvador, CBPM, Série arquivos abertos 19, 55 pp.
- SCHOBENHAUS, C. (1997). Geologia da Cianita. In: C. Schobbenhaus, E. T. Queiroz & C. E. S. Coelho Principais Depósitos Minerais do Brasil, CPRM, p. 251-254.
- SEIFERT, F. e LANGER, K. (1970). Stability relations of chromium kyanite at high pressures and temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 28: 9-18.
- SILVA SÁ, J. H. e NERY, M. A. C. (2002). Desempenho da mineração na Bahia: 1989 a 2000. Salvador, SICM.COMIN; UFBA, 232p.
- SIMANDL, G. J.; PARADIS, S.; MCCRACKEN, W. H. e HANCOCK, K. D. (1999). Kyanite, muscovite, garnet in metasediments. In: G.J. Simandl, Z.D. Hora end D.V. Lefebure (eds.) *Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles*, vol. 3, Industrial Minerals, British Columbia Ministry of Energy and Mines.

# CAPÍTULO 18

## Cromita

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Mônica Calixto de Andrade<sup>2</sup>  
Paulo Renato Perdigão Paiva<sup>3</sup>

### 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 metalúrgicas 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 metalúrgicas, 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 a 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 como *commodities* e, mais ainda, a difusão dos aços inoxidáveis fez do cromo um produto vital na indústria metalúrgica (Maliotis, 1996).

---

<sup>1</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> Metalurgista/UFOP, M.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Bolsista do CETEM/MCT.

Similarmente, a utilização de vários processos metalúrgicos de temperaturas elevadas converteu o cromo num constituinte indispensável aos produtos refratários. Entrementes, houve uma expansão das aplicações químicas tanto da cromita como dos compostos de bicromatos, o que fez do metal uma matéria-prima essencial para uma variedade de produtos na indústria química.

As maiores reservas mundiais de cromita encontram-se assim distribuídas: Cazaquistão (26,1%), África do Sul (15%), Índia (3,2%) e outros países (59%) (Gonçalves, 2007).

O total das reservas brasileiras (medidas mais indicadas) é de 15 milhões de toneladas, que equivale a 4.992 mil toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, distribuídas entre os estados (Gonçalves, 2007):

- (i) Bahia (79,7%), nos municípios de Campo Formoso, Andorinha, Uauá e Santa Cruz;
- (ii) Amapá (7,2%), no município de Mazagão;
- (iii) Minas Gerais (3,1%), no município de Alvorada de Minas.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 carácter oxidante da atmosfera e à 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 32% de  $\text{FeO}$ . Entretanto, estes valores nunca são encontrados nos minerais naturais, em decorrência das impurezas. O magnésio e o alumínio ocorrem 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.

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 – 62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 33
FeO	0 – 18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 - 30
MgO	6 – 16	-	-

Fonte: (Bacellar e Leal, 1973).

Sob o aspecto cristalográfico, a cromita é um óxido com a estrutura dos espinélios, cuja forma geral consiste em  $XY_2O_4$ , na qual os quatros átomos de oxigênio estão associados aos cátions X e Y. Na estrutura cristalina do espinélio, o elemento X pode ser: Fe, Mg, Mn, Ni ou Zn. Os elementos ilustrados por Y podem ser Al, Cr e Fe. Na Tabela 2, constam as séries dos espinélios, as quais incluem as séries:

- (i) do espinélio baseada no alumínio;
- (ii) da cromita baseada no cromo;
- (iii) da 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.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cromita) e MgO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cromita magnésiana).

Tabela 2 – Série dos espinélios, série cromita e a série magnetita.

Séries	Elemento Básico	Mineral	Fórmula Química
Cromita	Cromo	Cromita	FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Magnesiocromita	MgO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Espinélio	Alumínio	Espinélio	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Hercinita	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Gahnita	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Galaxita	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Magnetita	Ferro	Magnetita	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Magnesioferrita	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Franklinita	(Fe,Zn,Mn)-(Fe,Mn) <sub>2</sub> ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Jacobsita	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		Trevorita	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Fonte: Bacellar e Leal, 1973.

## 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 compactas conhecidas 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 possuem idades superiores a 1,9 bilhão 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 Zimbábue, 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

#### 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 predomínio desse último.

Na lavra a céu aberto, emprega-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 chega, 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 quando 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 nos minérios consistentes 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).

#### Processamento

Consiste no enriquecimento do minério de cromo, a fim de elevar o teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 platinas 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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 e 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).

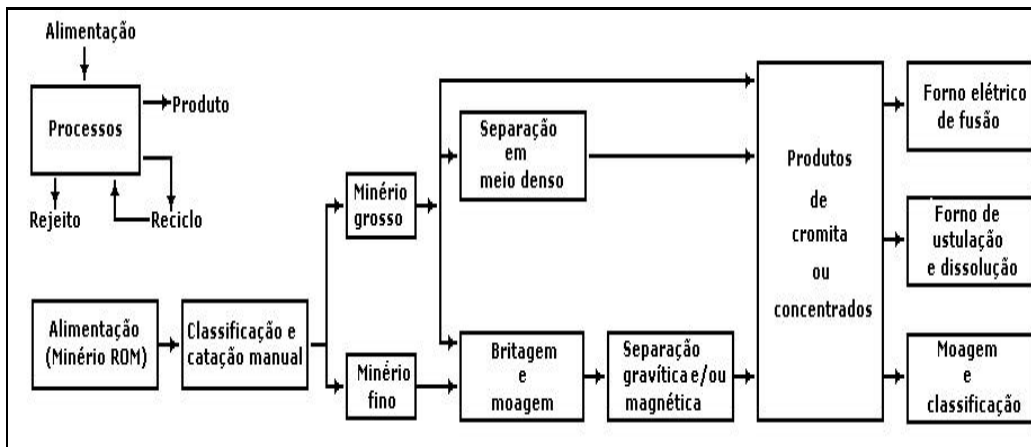


Figura 1 – Fluxograma representativo da obtenção de produtos de cromo, incluindo o beneficiamento e os processos metalúrgicos (Papp, 1994).

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 fino, o que, torna impraticável o método de catação manual ou de meio denso. Assim, a viabilidade técnica define a utilização de processos mecanizados, ou seja, separações gravítica e/ou magnética com intensidade de campo acima de 1,0 T.

Os métodos convencionais de separação gravítica são, universalmente, os mais utilizados na concentração de cromita. Neste caso, os equipamentos mais empregados incluem tambores e ciclones de meio denso, jigues, mesas vibratórias e espirais. Vale registrar:

- (i) a elevada densidade do mineral em relação aos minerais de ganga e sua granulometria de liberação adequada ao processo;
- (ii) o fato de os métodos convencionais de separação gravítica possuírem flexibilidade operacional, exigirem pequeno investimento de capital e 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  $\mu\text{m}$ , 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 destas tecnologias emergentes que despontam como um potencial capaz de separar eficientemente espécies minerais até o limite granulométrico de 20  $\mu\text{m}$  (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 possui 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 subsequentes 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 jiques, 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.

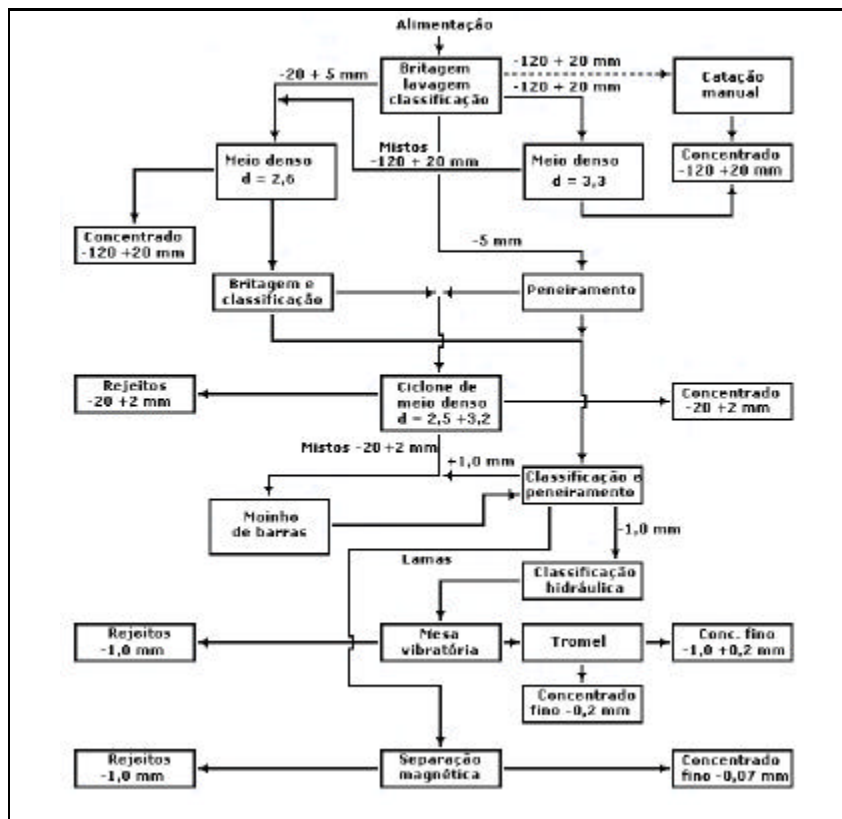


Figura 2 – Fluxograma típico do beneficiamento dos minérios de cromo, indicando as faixas granulométricas de cada etapa (Maliotis, 1996).

#### 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, que segue métodos convencionais de separação gravítica, permite obter produtos para as indústrias metalúrgicas, químicas 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, *et al.*, 2001).

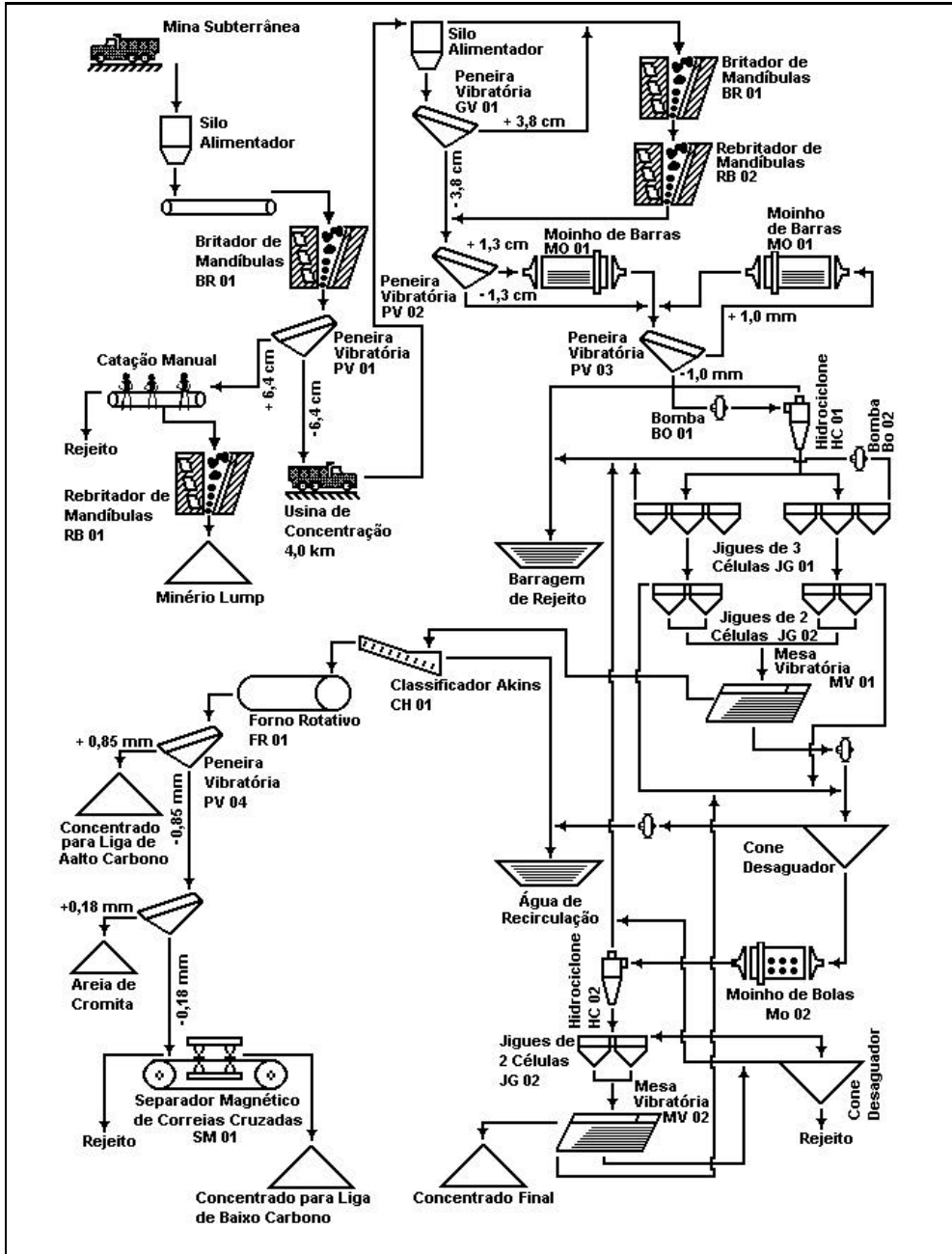


Figura 3 – Fluxograma de beneficiamento de minério de cromita da mina Ipuera, FERBASA. (Fonte: Sampaio *et al.*, 2001).

#### 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	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3 + Al_2O_3$	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.

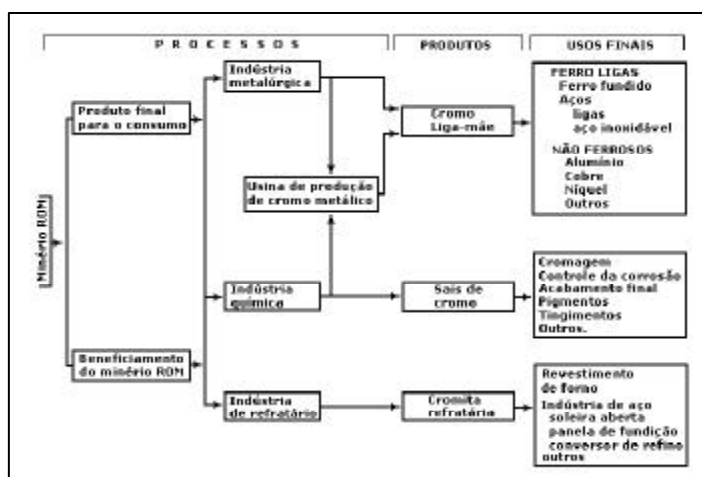


Figura 4 – Fluxo dos produtos de cromo desde o minério até o uso final do metal (Papp, 1994).

### Indústria Metalúrgica

Este setor da indústria responde por 80% do consumo mundial de cromita compacta ou concentrado de alto teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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.nucleinox.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.

Constata-se também 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 unidos 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 diminui. 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, em que 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 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, de início, utiliza o metal como pigmento e compostos de tingimento. No começo do século XX, iniciou-se o emprego do cromo na eletrodeposição, na qual se utiliza o metal de uma solução de ácido crômico. 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 manufaturados 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.

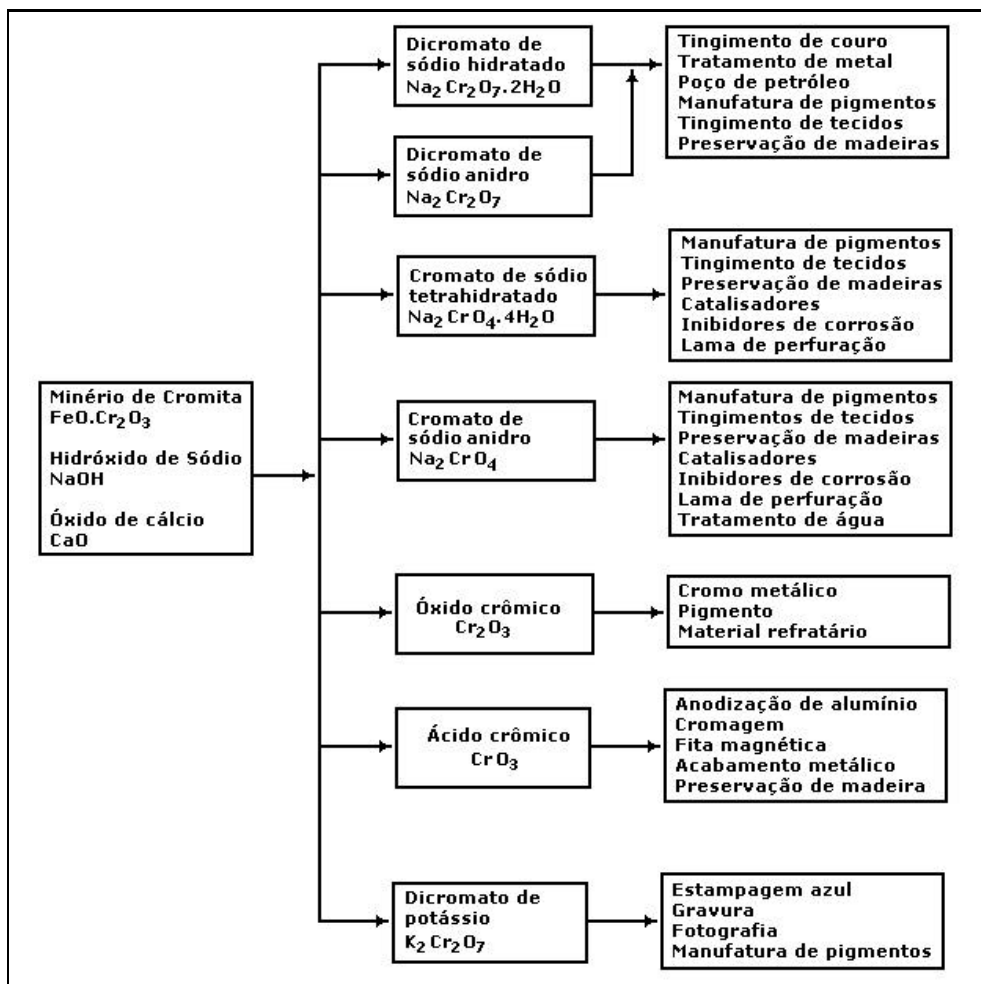


Figura 5 – Produtos químicos de cromo e seus usos finais. (Fonte: Papp, 1994).



### 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 físicas e químicas 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).

A natureza das matérias-primas e os processos de produção das areias de fundição podem revelar variações na forma, superfície e distribuição granulométrica das partículas que as compõem. Além disso, outros fatores, como composição química, ponto de sinterização, expansão térmica, permeabilidade de gases e reatividade química com metal, dentre outros, 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:

- (i) estabilidade térmica, o que reduz as variações dimensionais do molde;
- (ii) difusibilidade térmica, o que permite menor tamanho do grão metálico;
- (iii) relativa impermeabilidade aos metais fundentes, o que assegura melhor acabamento superficial dos aços;
- (iv) resistência à penetração dos metais sob solidificações;
- (v) elevado ponto de fusão, o que possibilita fundir metais refratários;
- (vi) quimicamente não reativa, que impede reações indesejáveis como a descarbonetação de aço.

Suas desvantagens, comparadas à 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 frequentemente empregada como areia de faceamento conjugada à de quartzo para 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 a 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. Há disponíveis no comércio quatro tipos de concentrados de cromita baseados no uso dos produtos: metalúrgicos, químicos, 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 químicas, de fundição e de refratários.

ORIGEM	ESPECIFICAÇÕES													
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Ni	P	S	Cr/Fe
<b>Cromita para a Indústria Metalúrgica</b>														
<b>Brasil</b>														
Vila Nova	=49	-	17/19	=3	11-13	-	5-7,5	-	-	0,1	-	-	-	=1,7
<b>Cromita para a Indústria Química</b>														
<b>Brasil</b>														
Vila Nova	=49	-	17/19	=3	11-13	-	5-7,5	-	-	0,1	-	-	-	=1,7
<b>África do Sul</b>														
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
<b>Areia de Cromita para a Indústria de Fundição</b>														
<b>África do Sul</b>														
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	-
Winterveld 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
<b>Cromita para a Indústria de Refratários</b>														
<b>África do Sul</b>														
ANGLO	AMER													
Marico	48,3	20,7	-	0,9	17,2	-	12,4	0,4	-	0,01	-	-	-	2,1
RAND MINES														
Winterveld 1	46,6	24,9	-	0,7	15,4	-	11,5	0,5	0,3	0,25	-	0,003	0,002	-
Winterveld 2	46,5	24,5	-	0,8	15,6	-	11,5	0,5	0,3	0,25	-	0,003	0,002	-
Winterveld 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
<b>Filipinas</b>														
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														

Fonte: Papp, 1994.

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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, o substituem em certas ligas inoxidáveis e a magnesita 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 nº 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*, nº 15, p. 91-93.
- GONÇALVES, M. de M. (2003). Cromo. Balanço Mineral Brasileiro 2001, DNPM.
- GONÇALVES, M. de M. (2007). 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, nº 9, p. 1041-1049.
- KOTZIN, E. L. (1994). Foundry sands. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6<sup>th</sup> 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*, 6<sup>th</sup> 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, nº 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.; HEISKANE, K. e RUOKONEN, E. (1996). The effect of surface potential on the flotation of chromite. *Minerals Engineering*, vol. 9, nº 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, nº 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, nº 10, p. 1177-1184.



# CAPÍTULO 19

## Diamante

Mario Jorge Costa<sup>1</sup>  
Adão Benvindo da Luz<sup>2</sup>

### 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

---

<sup>1</sup>Geólogo/UFPE, M.Sc. Leicester University, Inglaterra, Consultor/MJC Consultoria de Geologia Ltda.

<sup>2</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

qualidade, isto é equivalente a duas toneladas métricas de gemas (Cassedanne, 1989).

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 desencadearam 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 560 milhões de quilates (UENF, 2004; Olson, 2008).

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](http://www.gemesis.com) e no [www.apollodiamond.com](http://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 ( $\text{CH}_4$ ) 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 feito 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 Danese (2008), a produção mundial de diamantes naturais, em 2006, foi de 176,6 milhões de quilates e os principais produtores são: Rússia (21,84%), Botswana (19,53%) Austrália (17,05%), Congo (16,51) e África do Sul (8,50) que contribuíram, em 2006, com 83,43% da produção de diamante e detém 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.

No ano de 2006, a produção de diamante natural, no Brasil, foi de 181.350 e continua dominada pelo segmento de garimpagem e a produção, por parte de empresas, representa apenas 13% do total, o equivalente a 24.283 quilates,. 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.

Em 2006, o Brasil importou, na forma de diamantes brutos, US\$224 mil e exportou US\$5,4 milhões (Danese, 2008).

Segundo ainda esse mesmo autor, 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 14.500 quilates, e representando 8% da produção de diamantes brutos.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 CO<sub>2</sub> e

H<sub>2</sub>O, 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 estabilizada 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 freqüência, um outro modelo de sistemas kimberlíticos, sob a forma de chaminés múltiplas ou gêmeas, conforme ilustrado na Figura 3.

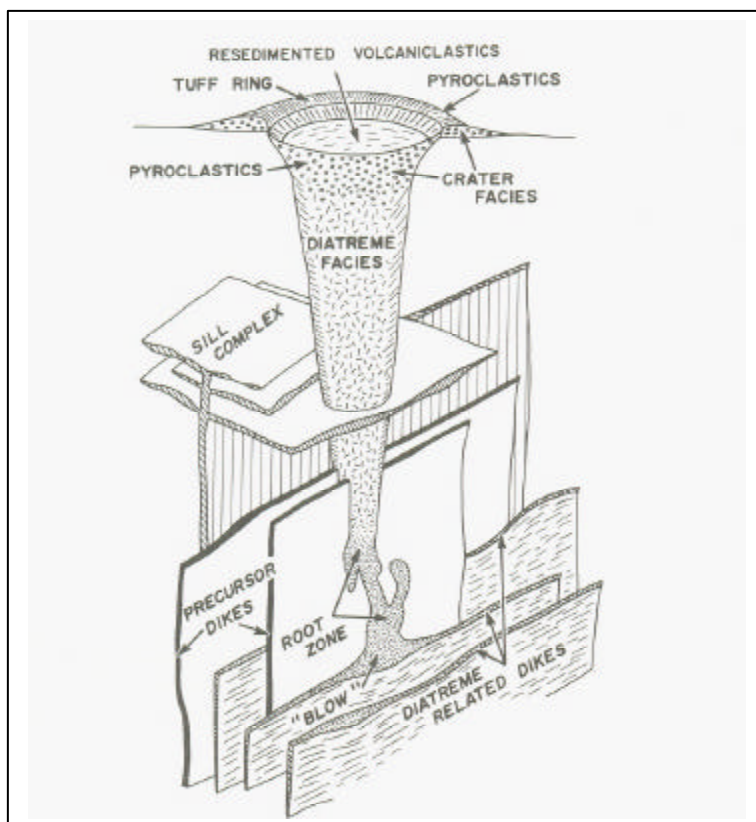


Figura 1 – Modelo clássico de “pipe” kimberlítico do tipo Sul-Africano, segundo Clement (1975), modificado por Mitchel (1995).

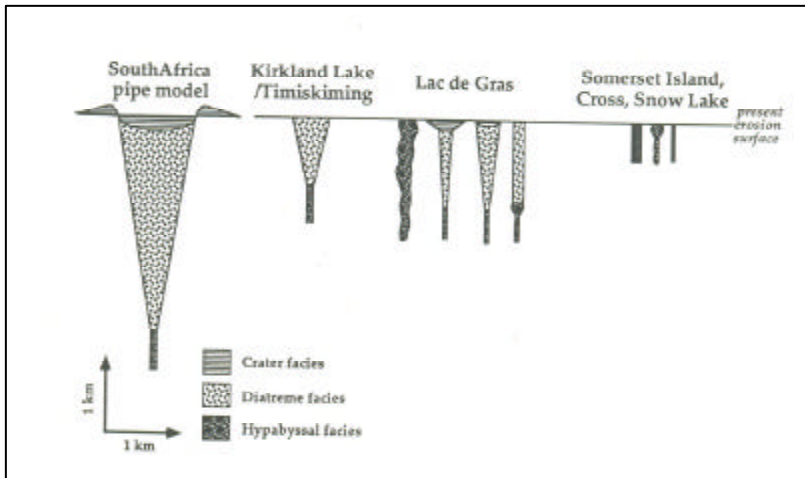


Figura 2 – Comparação de modelos de “pipes” canadenses e sul-africanos, segundo Kjarsgaard (1996). O autor, citado, observa que os kimberlitos, da área de Lac de Gras (Mina Ekati), são como “miniaturas” do modelo morfológico sul-africanos.

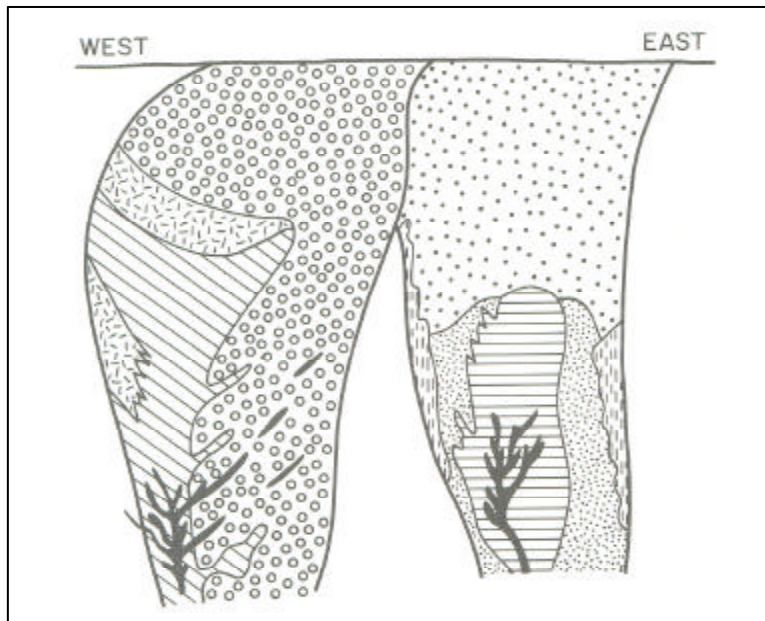


Figura 3 – Seção transversal do kimberlito Udachnya, Yakutia. Um modelo morfológico de intrusão dupla, multifásica, comum nos cratons da Sibéria. (Mitchell, 1986, citado por Mitchell, 1995).



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.

#### Mineralogia

A suíte mineralógica clássica das rochas kimberlíticas, lamproitos 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, lamproitos 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
PICROILMENITA 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
FLOGOPITA/MICA	Silicato, Al, Mg, K, Fe, Ti, Cr.	Bronze, Marron Avermelhada	2,5-3 / 2,78-2,85
OLIVINA Forsterita	Silicato, Mg, Fe, Ni, Mn	Verde Amarelado	6-7 / 3,2-3,33
ENSTATITA/BRONZITA (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

### 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.

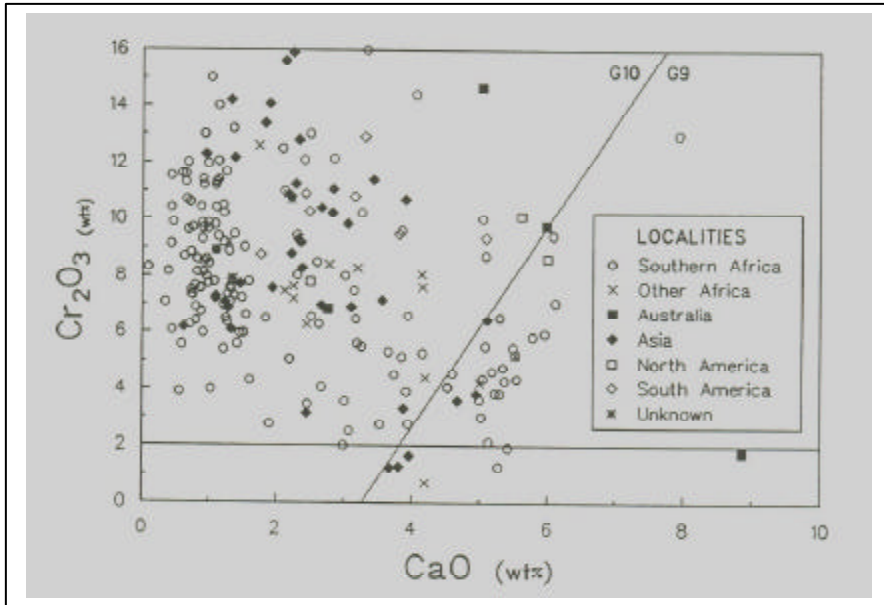


Figura 4 – Diagrama  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  para inclusões de granadas peridotíticas de várias localidades. Oitenta e cinco por cento das granadas caem no campo pobre em Ca, em relação à linha inclinada definida por Gurney (1984). Estas granadas de composição sub-cálcica são denominadas 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 stopping* 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 jiques 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 trómeis, 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 jigues 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* (limpeza), *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 jigues 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).

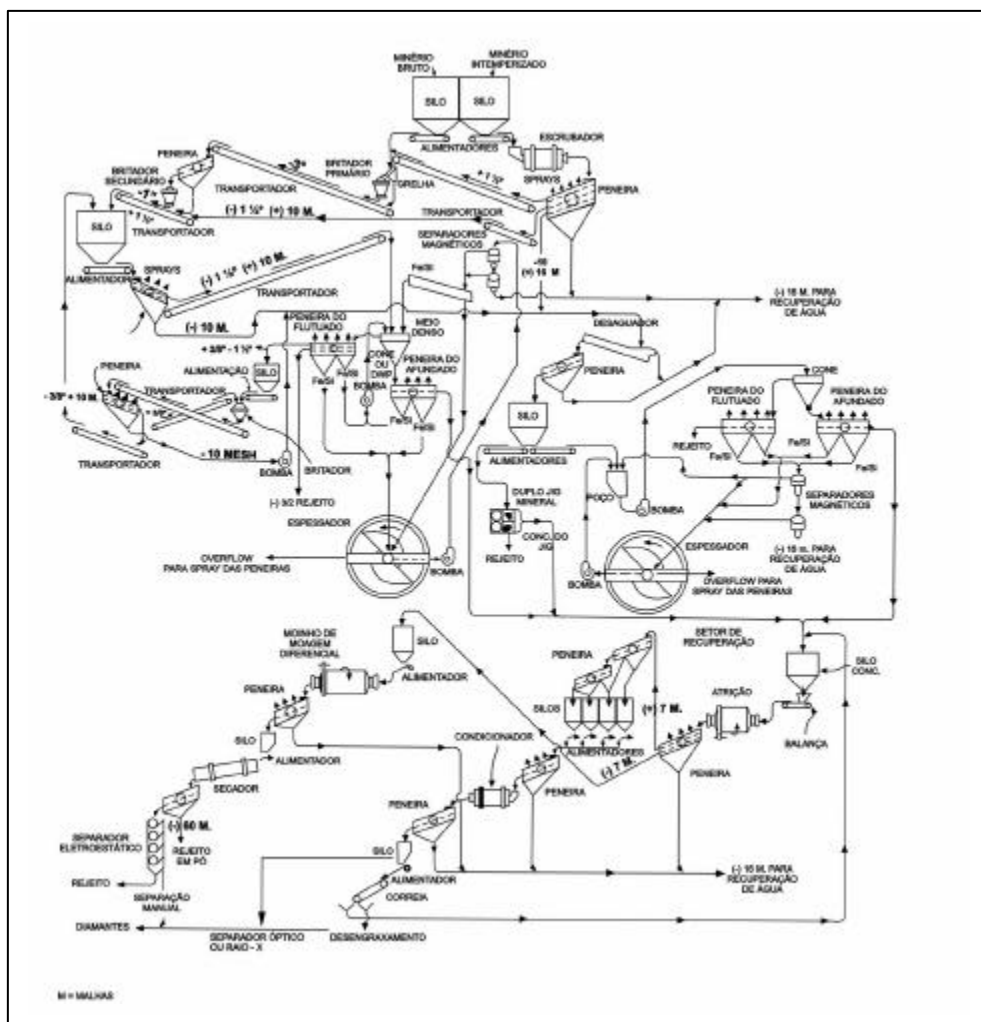


Figura 5 – Fluxograma de beneficiamento de diamante (K. Reckling *et al.*, 1994, adaptado) para minérios duros e intemperizados.

#### 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  $\mu\text{m}$ ), 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 têm 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:

- (i) FL: sem defeito (*flawless*), livre de manchas internas visíveis sob magnificação de 10 vezes; pequenos detalhes externos, são tolerados;
- (ii) VVS: ínfimas inclusões (*very, very slightly included*), quando as inclusões ou manchas são muito difíceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- (iii) VS: pequeninas inclusões (*very, slightly included*), quando as inclusões e manchas externas são difíceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- (iv) SI: pequenas inclusões (*slightly included*), quando as inclusões e manchas externas são fáceis de localizar, sob magnificação de 10 vezes;
- (v) 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

Segundo Hausel (2006), o diamante tem valores intrínsecos atribuídos às suas propriedades únicas, tais como dureza, transparência e condutividade térmica. A indústria do diamante continuará forte porque é um material indispensável às nações desenvolvidas. 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. vol. 92, p. 223-228.

CLIFFORD, T.N. (1966) Tectono-metallogenic units and metallogenic provinces of Africa. Earth and Planetary Science Letters, vol.1, p. 421-434

DANESE, L. C. (2008). Diamante. In: Sumário Mineral – DNPM, ([www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br))

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 emphasizing 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. Penguin Books Canada Ltd, Toronto.

HARBEN, P. W. (1995). Diamond. In: The Industrial Minerals HandyBook, 2<sup>nd</sup> Edition, p. 53-56.

- HAUSEL, W. D. (2006). Diamonds. In: Industrial Minerals and Rocks, Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Triverdi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski, p. 415-432.
- 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). Industrial Diamond. In: Industrial Minerals and Rocks, 6<sup>th</sup> 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, vol. 53, p. 183-204.
- 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, nº 1, 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 nº 37, p. 33-44.
- UENF (2004). UENF produz 10 mil quilates de diamante, [www.uenf.br](http://www.uenf.br).
- [www.gemesis.com](http://www.gemesis.com).
- [www.apollodiamond.com](http://www.apollodiamond.com).

# CAPÍTULO 20

## Diatomita

Silvia Cristina Alves França<sup>1</sup>

Adão Benvindo da Luz<sup>2</sup>

Paulo Francisco Inforçati<sup>3</sup>

### 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 e elevados valores de porosidade e área superficial, especiais para o mercado dos auxiliares 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, vernizes, laquês e diferentes óleos e produtos químicos (HARBEN e KUZVART, 1996). Ainda segundo esses autores, os principais usos da diatomita, como carga, são nas indústrias de tinta, papel, borracha, pasta de dente, fármacos, polimento, etc.

---

<sup>1</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> da CIEMIL.



A diatomita produzida no Brasil não tem sido, até hoje, suficiente para atender ao consumo interno e, por isso, no ano de 2006 importou 8.184 t, de diversos países, como México (83%), Estados Unidos (6%), Argentina (6%), Áustria (2%), outros (3%) (KLEIN, 2008). Os campos de aplicação de diatomita, no Brasil, são as indústrias de bebidas, açúcar e farmacêutica, como agente de filtragem e as indústrias de tinta e vernizes, como agente de carga.

A produção brasileira de diatomita beneficiada e comercializada, no ano de 2006, foi de 8.968 t, com um aumento de 17% em relação ao ano anterior. O segmento de filtragem representa 80% do consumo da diatomita. O Estado da Bahia manteve-se na liderança do setor, produzindo quase 100% da diatomita beneficiada e comercializa no Brasil (KLEIN, 2008).

Os Estados Unidos da América continuam como o maior produtor mundial de diatomita, com uma produção anual em 2007 de 830.000 t de diatomita, vindo a seguir a China com 420.000 t.

## 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 terra diatomácea, se está associada a calcário é denominada de marga diatomácea, etc.

Os contaminantes afetam, de maneira adversa, as propriedades da diatomita e, por consequência, 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 FILHO e VEIGA, 1980 e HORN FILHO, 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, Peru (HARBEN E KUZVART, 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, situada no município de Pacajus - CE, a diatomita ocorre no fundo de lagoas e encontra-se associada a camadas de argilas caulínicas, areia de quartzo, matéria orgânica e óxidos de ferro (HORN FILHO 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, como pode ser observado na imagem de microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 1.

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.

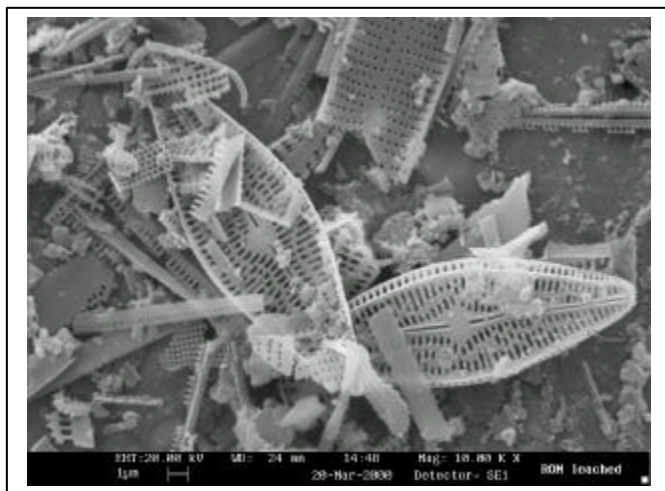


Figura 1 – Carapaças de diatomita in natura da Mina Ponte - formato navicular (França e Luz, 2002).

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 da diatomita ocorrer em lagos, a lavra é feita por dragagem. Como a diatomita é um sedimento fácil de desagregar, 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 caminhões e transportada para a área de estocagem de 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 barcas e transportada para as margens das lagoas. 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 tem-se resultado de uma análise química da diatomita da Mina Ponte.

Tabela 1 – Composição química (base seca) da diatomita bruta da Mina Ponte.

Compostos	(%)
SiO <sub>2</sub> total	88,2
SiO <sub>2</sub> amorfa	70,5
SiO <sub>2</sub> quartzo	7,0
SiO <sub>2</sub> caulinita	10,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
Perda ao fogo	2,2



Figura 3 – Frente de lavra de diatomita – Mina Ponte, Mucugê-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 madeira, 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 nas etapas 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, depois de calcinados, possam ser usados como agente de filtração (FRANÇA *et al*, 2003; FRANÇA e LUZ, 2002; HORN FILHO e VEIGA, M. M., 1980; SOBRINHO e LUZ, 1979).

Ainda segundo esses autores, 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a uma concentração de 2% em peso. A barrilha é um composto fundente, 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 seguir, a mistura é alimentada ao forno de calcinação, onde a temperatura varia de acordo com o teor de material orgânico presente 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, por meio da destruição da estrutura fina, formando aglomerados de partículas, principalmente se há o uso do fluxante carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). 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  $\text{m}^2/\text{g}$  para 0,5 a 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 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 na faixa de 4,5 a 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/FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

A composição química fundamental e a estrutura porosa das carapaças das algas diatomáceas concedem à diatomita um valor comercial e performance 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 alimentícias, de bebidas, 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  $\mu\text{m}$ , 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, é requerido 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 vazão, 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 serão 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 <sub>2</sub> (%)	90,0	± 3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6,0	± 3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,2	± 0,1
Na <sub>2</sub> O (%)	0,5	± 0,2
K <sub>2</sub> O (%)	0,3	± 0,2
Perda ao fogo (%)	1,0	máximo
Densidade aparente livre (g/cm <sup>3</sup> )	0,170	± 0,030
Wasserwert (L/h)	15	10 a 25
Granulometria - retido em 200 #(%)	8	± 3,0

Fonte: CIEMIL (2003) Wasserwert – ensaio específico para determinar capacidade de filtração.

**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 <sub>2</sub> (%)	87,0	± 3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,0	± 2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,2	± 0,1
Na <sub>2</sub> O (%)	2,5	máximo
K <sub>2</sub> O (%)	0,3	± 0,2
Perda ao fogo (%)	1,0	máximo
Densidade aparente livre (g/cm <sup>3</sup> )	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 composta por 5,0 gramas do material.

#### 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 na fabricação 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.

Na Tabela 4 são apresentadas as especificações da diatomita calcinada utilizada como carga industrial; as especificações são bem semelhantes para todos os casos de utilização citados.

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 <sub>2</sub> (%)	93,0	± 3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,0	± 1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,3	± 0,1
TiO <sub>2</sub> (%)	0,2	± 0,1
Na <sub>2</sub> O (%)	0,2	máximo
K <sub>2</sub> O (%)	0,2	máximo
Perda ao fogo (%)	2,5	máximo
Densidade aparente livre (g/cm <sup>3</sup> )	0,220	± 0,030
Absorção de óleo (%)	80	mínimo
Granulometria - retido em 325 #(%)	1,0	máximo

Nota-se que o material utilizado para carga industrial deve apresentar granulometria bem mais fina do que o utilizado como auxiliar de filtração.

## 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). Filtros sintéticos, principalmente cerâmicos, poliméricos, ou filtros com membrana de carbono e filtros de membrana de celulose, estão se tornando competitivos como meio filtrante. Podem ser citados outros materiais alternativos usados como filtro: calcário moído, mica moída, sílica e areia moída, perlita, talco e vermiculita. (DOLLEY, 2008).

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, 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%  $\text{SiO}_2$ , 12-18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 4-6%  $\text{K}_2\text{O}$  (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 apresenta, 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 filtragem 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 filtragem 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  $\text{g/cm}^3$ ; ii) fino: granulometria abaixo de 10 mm e densidade de 0,09 a 0,12  $\text{g/cm}^3$ ; 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 aluminossilicato da família das micas e com algumas propriedades semelhantes à diatomita calcinada. A vermiculita expandida apresenta valores de densidade aparente de 0,21  $\text{g/cm}^3$ , 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<sup>a</sup> edition, Senior Editor: CARR, D. D., p. 397-412.
- DIEKMAN, D. (1985). Overview and Uses of Perlite. Preprint nº 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.
- DOLLEY, T. P. (2008), Diatomite. In: U.S Geological Survey, Mineral Commodity Summary, [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov).
- FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B. (2002). Beneficiamento de diatomita da Bahia. Série Rochas e Minerais Industriais nº 7, 52p, CETEM/MCT.
- FRANÇA, S. C. A., MILLQVIST, M. T., LUZ, A. B. (2003). Beneficiation of Brazilian diatomite for filtration application industry. Minerals & Metallurgical Processing, February 2003, vol. 20, nº 1, p. 42-46.
- HORN FILHO, F. X., VEIGA, M. M. (1980). Beneficiamento do Diatomito de Canaveira do Estado do Ceará, Série Tecnologia Mineral nº 8, Seção Beneficiamento nº 6, 18p. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).
- HORN FILHO, F. X., (1981). Beneficiamento do Diatomito de Canaveira – Ceará. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 139p.
- HARBEN, P. W. and KUZVART, M. (1997). Diatomite. In: Industrial Minerals Global Geology, p.161-167, Industrial Minerals Information Ltd, London.
- HARBEN, P. W. and 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 Handbook, 2<sup>nd</sup> edition, p.156-161, Industrial Minerals Division, Metal Bulletin, PLC, New York.
- KLEIN, S. L. (2008). Diatomita. In: Sumário Mineral -DNPM, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- SOBRINHO, J. A. C., LUZ, A. B. (1979). Beneficiamento de Diatomita do Ceará. Série Tecnologia Mineral nº 5, Seção Beneficiamento nº 5, 34p, PM/MME, Brasília, 1979.
- SOUZA, J. F. (1973). Perfil Analítico da Diatomita. Boletim nº 11, Ministério das Minas e Energia/DNPM, Rio de Janeiro.

# CAPÍTULO 21

## Feldspato

Adão Benvindo da Luz<sup>1</sup>  
Fernando A. Freitas Lins<sup>2</sup>  
José Mario Coelho<sup>3</sup>

### 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% K<sub>2</sub>O e os de sódio 7% Na<sub>2</sub>O (Harben, 1994).

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 e rochas graníticas são a principal fonte de feldspato. Outras fontes alternativas de feldspato, como nefelina sienito, têm sido estudadas em laboratório, no entanto não foram ainda viabilizadas, comercialmente (Braga *et al.*, 1998). Espera-se que, no curto prazo, a Mineralli irá produzir nefelina sienito em Lavrinha-SP.

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 crescente da reciclagem de vidro. Esse aumento pela demanda de feldspato deve-se ao desenvolvimento do processo de produção de porcelanato que utiliza 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).

---

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

<sup>2</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT; atualmente, Diretor de Transformação e Tecnologia Mineral do MME/SGM.

<sup>3</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Economia Mineral/UNICAMP, Professor Adjunto do Departamento de Geologia/UFRJ.

Segundo POTTER (2008), a produção mundial de feldspato, em 2007, atingiu 16 Mt (20% a mais que em 2006), com a seguinte distribuição: Itália 25%, Turquia 14%, China 13%, Tailândia 7%, Japão 6%, Estados Unidos 5 %, França 4%, representando 74 % do total.

O Brasil produziu, em 2006, pelos dados oficiais, 166 mil t de feldspato bruto e 72 mil t de feldspato beneficiado (Jesus, 2007). Já em 2007, 182 mil t de feldspato bruto e 166 mil t do beneficiado (Joachim, 2008). Os principais estados produtores de feldspato bruto, em 2007, foram Paraná (68%), Santa Catarina (15%), São Paulo (7%), Minas Gerais (6%) e Paraíba (3%). No entanto, segundo Bezerra *et al.* (1994) e Mota (2002), os dados do DNPM não incluem a produção garimpeira, estimada em 30% da oficial. Partindo-se desta informação, a produção anual de feldspato em 2006 estaria por volta de 240 mil t/ano.

No Brasil, as principais empresas produtoras de feldspato são em MG: Arqueana de Minérios e Metais Ltda, Mineração de Feldspato Ourofinense Ltda, Mineração Portobelo Ltda e Mineração Brasil Ltda; na PB: José Valmor Facher; no PR: Incepa Revestimentos Cerâmicos Ltda; no RN: Mineração Ubadeira e Elisabeth Produtos Cerâmicos Ltda; e em SC: MIVAL-Mineração Vale do Rio Tijucas Ltda e Ibitama Mineração Ltda; dentre outras (Jesus, 2008).

Levando em conta o consumo, além de feldspato, de outros fundentes (rochas graníticas, filito, fonolito, nefelina sienito, areias feldspáticas, dentre outros), Coelho e Cabral Jr (2007) estimaram, para o ano de 2006, o consumo total de 500 mil t e fizeram a previsão de consumo, para 2010, em torno de 650 mil t, devido ao crescimento das indústrias de revestimentos, colorifícios e sanitários. Em 2006, os segmentos industriais de revestimentos cerâmicos, colorifícios e vidro, consumiram 395 mil t (180, 110 e 105 mil t, respectivamente), representando cerca de 80% dos feldspatos e outros fundentes consumidos, sendo o restante usado em louças sanitárias, de mesa e porcelanas elétricas (Coelho e Cabral Jr, *op. cit.*).

O aumento esperado no consumo de feldspato no Brasil exigirá uma reestruturação da indústria cujos traços marcantes serão a regionalização da produção, visando à 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). Esta reestruturação já pode ser visualizada com a participação do Sul do País com 81,7% da produção oficial, tendo o Paraná com 50,7% e Santa Catarina com 31,0%.



Esta reestruturação aumenta se levar em conta a produção da Mineralli, que em 2006, foi de 90 mil t de feldspato e areia feldspática e que esta empresa, a partir de setembro de 2008, irá produzir 80 mil t de nefelina sienito em Lavrinhas – SP.

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 2008, em países selecionados.

Tabela 1 – Preços internacionais de feldspato em alguns países (US\$/t).

País	Tipo de Feldspato	Preço
África do Sul	tipo cerâmico	112-165
	feldspato moído (200 $\mu$ )	70
	V= Micronisado	205
Índia	Feldspato K minério bruto (100-700 $\mu$ )	25-27
	feldspato moído (<74 $\mu$ )	70
Turquia	Feldspato Na 1,0 cm	22-23
	feldspato moído (63 $\mu$ )	75-80
	tipo vidro (500 $\mu$ )	70
Estados Unidos	tipo cerâmico 170-200 $\mu$ (Na)	60-75/ t curta
	200 $\mu$ (K)	125/t curta
Estados Unidos	tipo vidro	
	30 $\mu$ (Na)	40-52
	80 $\mu$ (K)	85-90

Fonte: Mineral Industrial, PriceWatch, 2008.

A Tabela 2 apresenta uma série histórica dos preços do feldspato bruto na boca da mina no Brasil, de 1990 a 2007, de beneficiado, bem como os preços de exportação e importação. Verifica-se, para o tipo bruto, uma tendência (com oscilações) de declínio dos preços praticados internamente, a partir de 1990. O tipo beneficiado mostra recuperação de preço a partir de 2004; nota-se que o feldspato beneficiado apresenta preços 3 a 6 vezes superiores ao feldspato bruto, no mercado interno. O feldspato exportado, a partir de 2003, alcança

preços 2 a 3 vezes maiores que o beneficiado comercializado internamente. Os preços de importação, de modo geral, são 2 a 3 vezes o de exportação, indicativo de qualidade superior. Por fim, verifica-se que os preços internacionais da Tabela 1, em geral, são inferiores aos de exportação apresentados na Tabela 2, nos últimos 4 anos.

Tabela 2 – Evolução dos preços FOB (correntes e constantes) de feldspato bruto (ROM) e beneficiado no mercado interno e os preços de exportação e importação (US\$/t).

Ano	Bruto (corrente)	Bruto (constante, 2000)	Beneficiado (corrente)	Exportação (corrente)	Importação (corrente)
90-93	45 a 62	59 a 75	n.d.	-	-
1994	52	60	n.d.	82	732*
1995	50	56	n.d.	387*	79
1996	41	45	n.d.	290*	224
1997	71	76	n.d.	94	206
1998	69	73	n.d.	91	312
1999	12	12	n.d.	50	543
2000	17	17	n.d.	197	575
2001	16	n.d.	68	48	414
2002	8	n.d.	50	43	573
2003	17	n.d.	45	167	704
2004	19	n.d.	54	130	787
2005	9,5	n.d.	67	105	2.400*
2006	40	n.d.	76	206	857*
2007	11	n.d.	80	275	2.333*

Fonte: elaboração dos autores a partir de Ramos (2001), até 2000, e do Sumário Mineral (DNPM).  
(\*) Menos de 50 t. Os preços, talvez produtos muito especiais, são extraordinariamente altos.

A balança comercial, em 2007, apresentou um superávit de US\$ 1,46 milhão, resultado das exportações de feldspato de 5.419 t, por um valor de US\$ 1,49 milhão, a um preço médio FOB de US\$ 275/t. As importações foram insignificantes (12 t de feldspato no valor de US\$ 28.000) (Joaquim, 2008). A Tabela 3 apresenta a evolução do comércio internacional de 2002 a 2007, mostrando superávit a partir de 2005.

Tabela 3 – Evolução da balança comercial de feldspato entre 2002 e 2007 (em US\$ mil).

	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Exportação	143	22	41	121	1.751	1.489
Importação	590	479	231	48	12	28
Saldo	(446)	(456)	(191)	73	1.739	1.461

Fonte: banco de dados do MDIC/Aliceweb.

## 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 4 (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 menor quantidades de outros íons (DANA, 1970). Os feldspatóides mais frequentes são a leucita ( $K(Si_2O_6)$ ) e nefelina ( $(Na,K)AlSiO_4$ ). Existem outros feldspatóides (sodalita, lazurita) que, por serem raros, não são apresentados no presente capítulo. A nefelina é a espécie mais comum dos feldspatóides, podendo ocorrer em rochas ígneas, tanto plutônicas quanto vulcânicas (SEGEMAR, 2000).

Tabela 4 – Série dos plagioclásios.

Série dos Plagioclásios	% de Albita	% de Anortita
Albita $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	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 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	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, na região Nordeste, e na província oeste do 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:

- (i) Alaskitos;
- (ii) Nefelino sienito;
- (iii) Granitos;
- (iv) Aplitos;
- (v) Areia feldspática;
- (vi) Rochas intrusivas, tipo **anortosito**, parcialmente caulinizadas; e
- (vii) Filitos.

Alaskito - é a principal fonte de feldspato nos EUA. Ocorre no distrito de Spruce Pine, Carolina do Norte. Olson (1944), citado por Kaufmann (1994), define alaskito como sendo 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 5 (Luz *et al.*, 2001).

Tabela 5 – Análise química de um concentrado de feldspato obtido por flotação de um alaskito, na Feldspar Corporation-Spruce Pine-Carolina do Norte.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	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 6 (Braga *et al.*, 1998).

Tabela 6 – 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

Fonte: Braga *et al.*, 1998.

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, passa a ser lavrado em função de 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,7% Na<sub>2</sub>O; 3,6% K<sub>2</sub>O; 0,9% CaO) (Harben, 1995); em Jundiá - SP, o granito de mesmo nome (3,5% Na<sub>2</sub>O; 4,5% K<sub>2</sub>O, 1,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que era utilizado *in natura* até pouco tempo, está sendo beneficiado pelo Grupo Minerali SpA em Itupeva - SP, com uma capacidade instalada de 120 mil t (Crossley, 2003). A Tabela 7 apresenta as especificações dos produtos da Minerali de Itupeva.

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 Virginia-USA (condado de Hanover, Piney River), de produção comercial de feldspato, a partir de depósitos de aplito (Kaufmann e Vandyk, 1994).

Areia Feldspática - segundo Harben (1995) 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 freqüentes, a turmalina, granada e micas (Francisco Javier, 2002). No Brasil, na baixada fluminense, nos município 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%  $Na_2O$ ) e ultimamente esses materiais estão sendo estudados, em laboratório, visando seu aproveitamento para a indústria de vidro e cerâmica.

Tabela 7 – Feldspato produzido pela Minerali do Brasil.

Nome Comercial	Produtos para Cerâmica, Vidros e Colorifícios							
	MB 1300		F60/15	MB 710		MB 610		F60/15V
Química (% Peso)	Min	Max	Típica	Min	Max	Min	Max	Típica
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,20	13,00	13,00%	12,20	13,00	12,20	13,00	13,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,22	0,2		0,21		0,21	0,2
SiO <sub>2</sub>		77,45	77,4		77,35		77,35	77,4
TiO <sub>2</sub>		0,01	0,0		0,01		0,01	0,0
Na <sub>2</sub> O	3,80	4,30	4,3	3,80	4,40	3,80	4,40	4,3
K <sub>2</sub> O	4,20	4,60	4,4	4,20	4,60	4,20	4,60	4,4
CaO	0,31	0,37	0,3	0,32	0,38	0,32	0,38	0,3
MgO		0,05	0,1		0,05	-	0,05	0,1
Umidade		0,15	0,2		0,15		0,15	0,2
Quartzo		30	33		33		33	33
Feldspato Na		39	39		39		39	39
Feldspato K		27	27		27		27	27
Outros		1	1		1		1	1
Granulometria								
ASTM	Mm	Retido Ac. (%)	Retido Ac. (%)		Retido Ac. (%)		Retido Ac. (%)	Retido Ac. (%)
13	1,18	13	13		0		0	0
16	1,00	21	21		0		0	0
20	0,85	0,85			2		0	0
35	0,5	51	51		7		1	1
60	0,25	73	73		37		30	30
100	0,15	82	82		56		49	49
140	0,106	86	86					
200	0,075							
325	0,045							
Fundo	<0,106	100	100		100		100	100

Rochas intrusivas parcialmente caulinizadas - o anortosito 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%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,0%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,66%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 9,15%  $\text{CaO}$ ).

Filito - é uma rocha metamórfica de granulação fina constituída de caulinita, sericita e quartzo, é 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. A Tabela 8 mostra a composição típica do filito (IPT, 1981).

Tabela 8 – Composição mineralógica do filito Itupeva-SP.

Cor	PF	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
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

Fonte: IPT/1981.

### 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 da região 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 requerem um feldspato bastante puro e moído (Saller, 1999).

Segundo Bayraktar e Çakir (2002), na Turquia, na região de Cine-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 9.

Tabela 9 – Composição típica de um feldspato sódico, tipo *Standard*, da Turquia, região de Çine-Milas.

Composto	Teor (%)
Na <sub>2</sub> O	8,50 – 10,60
K <sub>2</sub> O	0,25 – 1,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 – 0,30
TiO <sub>2</sub>	0,20- 0,40

Além da britagem e peneiramento, foi implantada 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 contêm 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.

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 com sulfonato de petróleo como coletor e separação do feldspato e quartzo com amina (coletor), em pH ácido, regulado com HF (Luz *et al.*, 2001).

#### 4. USOS E FUNÇÕES DO MINERAL (ATUAIS E POTENCIAIS)

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 tem mostrado que, com o uso de feldspato, é possível melhorar o desempenho desses produtos (Kauffman e Vandyk, 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 vidro quanto cerâmica, o feldspato contribui como fonte de  $\text{SiO}_2$  (Harben, 1995).

A formulação de qualquer cerâmica tradicional é constituída de dois elementos principais: o material plástico, constituído de caulim e argila, e o material duro, 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  $1.170^\circ\text{C}$ ) 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 :

- (i) vidro-formadores (formadores da rede);
- (ii) estabilizadores;
- (iii) fundentes ou fluxos e
- (iv) acessórios.

Vidro-formadores são compostos cujos átomos formam arranjos tetraédricos gerando cadeias que podem se dispor de forma aleatória, formando o vidro. 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 e estabilizadores são óxidos que conferem, ao vidro, um elevado grau de resistência química (Maia, 2003).

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, 1995).

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, tais como carga, indústria de vidro e cerâmica (Tabelas 10 a 16).

## 6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Na indústria cerâmica, os principais substitutos do feldspato são a areia feldspática e nefelina sienito. No Brasil, diversas substâncias minerais estão sendo utilizadas como fundente, em substituição ao feldspato, como o granito tipo Jundiá e filito. Na indústria de vasilhame de vidro vem sendo usadas: escória de alto forno, areia feldspática e nefelina sienito. Na indústria de vidro plano, está sendo usada a alumina calcinada e alumina hidratada. No caso de fibra têxtil, caulim (Coelho, 2001).

Tabela 10 – Especificações de feldspatos usados como carga.

Especificação\Produto	Minspar 3	Minspar 4	Minspar 25	Minspar 7
Brilho (G.E. bightness)	89,6	91,4	91,5	92,2
Peso específico (lb/gal)	21,61	21,61	21,61	21,61
Densidade aparente (lb/ft <sup>3</sup> )				
Solto (não compactado)	44	40	40	38
Compactado	70	60	60	55
Umidade	0,1	0,1	0,1	0,1
PH	8,7	9,3	9,3	9,3
Abs.de oleo ( <i>rub out</i> ) ASTM D 282-31	16 – 17	18 – 19	19 - 20	21 - 23
% em peso passante em:				
74µm	99,6	100	100	100
44µm	96	99,95	100	100
30µm	87	94	99	100
20µm	72	88	96	100
10µm	41	60	70	90
05µm	19	30	35	55
Tamanho médio, µm	12	8	7	4,8
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	0,8 – 0,9	1,0 – 1,2	1,2 – 1,4	1,5 – 1,6

Fontes: K-T Feldspar Corp. USA e Harben (1995).

Tabela 11 – Especificações comerciais para feldspato para vidro e porcelana.

Especificação /Produto	Vidro F-20	Vidro C-20	Vidro G-40	Vidro Aplito*	Porcelana NC-4	Porcelanana C-6	Porcelana G-200	Porcelana K-200
SiO <sub>2</sub>	68,20	68,90	67,70	63,10	68,15	68,70	67,00	67,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,00	18,75	18,50	22,00	19,00	18,50	18,30	18,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,07	0,1 max	0,10	0,067	0,07	0,08	0,07
Cão	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 <sub>2</sub> O	3,00	3,85	4,10	3,00	4,00	4,10	10,50	10,10
Na <sub>2</sub> 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
Análise granulométrica - % retida acumulada								
16 malhas	0,1	0,4		0	Fonte: Feldspar Corp., USA			
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				
200 malhas			97,5					

Fonte: Redeker, 1977.

Tabela 12 – Uma comparação de diferentes fontes de alumínio na cerâmica e vidro.

	Nephelina sienito	Feldspato sódico	Feldspato potássico	Aplito com baixo teor de ferro	Escória calumite
SiO <sub>2</sub>	61,40	67,54	67,04	63,71	38,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,74	19,25	18,02	21,89	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	4,95	4,05	12,10	2,37	0,5
Na <sub>2</sub> O	9,54	6,96	2,12	5,60	0,4
P.F.	0,60	0,13	0,30	0,21	1,1 (S cpds)

Fonte: Harben (1995).

Tabela 13 – DAM<sup>(1)</sup> Feldspato para cerâmica sanitária – análise química (% em peso).

Especif./Produto	CA44 T200	CA57 T200	CM77 T200	FT 200	EA2 BF	SPSB
SiO <sub>2</sub>	74	66	67	74,3	74	73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	20	19	14,5	15,5	16,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,55	0,36	0,35	0,4	0,34
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,25	0,23	0,20	0,05	0,15
Na <sub>2</sub> O	4,5	5,7	7,25	5,5	4,0	7,2
K <sub>2</sub> O	4,5	6,8	4,1	2,8	5	1,3
Cão	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

<sup>(1)</sup>DAM-Denain Anzin Minéraux.

Tabela 14 –Especificações (% em peso) dos Feldspatos da Moinhos Estrela do Sul.

Especificações\Produto	Serie 1000 TR <sup>(1)</sup>	Serie 1000 OP <sup>(2)</sup>	Serie 1000 OP <sup>(3)</sup>
P.F.	<0,30	<0,30	<0,30
SiO <sub>2</sub>	66,50	68,20	71,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,60	17,50	18,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,08	0,09
Na <sub>2</sub> O	3,28	2,90	1,45
K <sub>2</sub> O	10,60	10,30	8,10
Cão	<0,21	<0,30	<0,45
MgO	<0,01	<0,10	<0,03

(1) Feldspato potássicos empregados na fabricação de revestimentos cerâmicos, louça sanitária, fritas e esmaltes; (2) Feldspato potássicos empregados pelos coloríficos par produção d eengobes e vidrados; (3) Albita utilizada para produção de esmaltes, possui alta fusibilidade e alvura.

Tabela 15 – Feldspato proveniente dos pegmatitos da Carolina do Norte.

	Feldspato para Vidro		Feldspato para Porcelana			Areia Feldspática
Nome Comercial	F-20	K-40	NC-4	K-200	Foot Spar	-
Ponto de Venda	S.P.*	K.Mt.**	S.P.	K.Mt.	K.Mt.	K.Mt.
Análise Química (% peso)						
SiO <sub>2</sub>	68,00	67,10	68,15	67,10	68,70	79,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00	18,30	18,88	18,30	19,27	12,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
Cão	1,85	0,36	1,60	0,36	tr	0,52
MgO	Tr	tr	tr	tr	tr	TR
K <sub>2</sub> O	3,75	10,10	4,50	10,10	3,69	2,62
Na <sub>2</sub> O	7,15	3,80	6,70	3,80	7,91	4,80
Li <sub>2</sub> 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
Análise Granulométrica (% peso acumulado) - Série Tyler						
+ 20 malhas	0,1	-	Moído	Moído	0,1	Moído
+ 48 malhas	42,0	-	Para passar em	Para passar	Na	-
+ 100 malhas	85,5	56,15	170; 200	120; 170	35,1	
+ 200 malhas	97,2	90,05	ou 250	2000; 250	75,1	
325 malhas	-	-	malhas	malhas	-	
Densidade e PCE						
Densidade aparente lb/ft <sup>3</sup>	90	80-85	50-55	55-60	80	85-90
PCE (cone pirométrico equivalente)	9	-	9	-	-	-
*Spruce Pine, ** Kings Mountain						

Fonte: Redecker (1977).

Tabela 16 –Especificações (% em peso) dos feldspatos da Mineração Jundu Ltda.

Especif./ Produto	F 20/18 G <sup>(1)</sup>	F 20/23 G <sup>(2)</sup>	F 28/18 G <sup>(3)</sup>	N 20/40 G <sup>(4)</sup>
P.F.	0,70	0,530	0,580	–
SiO <sub>2</sub>	67,50	70,00	67,50	55,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,00	17,00	18,00	20,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,19	0,10	4,00
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	14,00	12,20	14,00	20,00
CaO	0,20	0,20	0,20	–
TiO <sub>2</sub>	0,010	0,010	0,010	–
MgO	0,10	0,10	0,10	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,20	0,20	–
Umidade	0,010	0,250	0,200	–

(1) Feldspato Tipo I # 20 Granel; (2) Feldspato Tipo IV # 20 Granel; (3) Feldspato Tipo III # 28 Granel; (4) Fonolito # 20 Granel.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto de Geociências/UFRJ por haver permitido que o Prof. José Mario Coelho participasse na elaboração desse texto, sobre feldspato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAYRAKTAR; ÇAKIR, U. Quality feldspar production at Çine Akmaden. *Industrial Mineral*, nº 416, May, 2002, p. 56-59.

BRAGA, P. F. A., SAMPAIO, J. A., LEAL FILHO, L. S. Estudos de beneficiamento de feldspato em rochas alcalinas. In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 1998, Água de S. Pedro - SP, p. 509-518.

COELHO, J. M. Impacto da reestruturação do setor de feldspato no Brasil sobre as empresas de pequeno porte: importância de uma nova abordagem na análise de investimento. 2001, Campinas. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas.



- COELHO, J. M.; SUSLICK, S B; FURTADO, R. Projeção da demanda de feldspato no Brasil. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, Florianópolis. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, 2001, vol. 1.
- COELHO e CABRAL JR. Panorama de mercado dos minerais industriais de pegmatito: destaque ao feldspato. Currais Novos, 2007, 66 p.
- CROSSLEY, P. A feast of feldspar. *Industrial Mineral*, nº 432, Sept, 2003, p. 36-49.
- DANA, J. D. Grupo dos Feldspatos. In: *Manual de Mineralogia*. Editora do Livro Técnico SA, Rio de Janeiro, 1970, vol. 2, p. 536-556.
- FRANCISCO JAVIER, A. I; LEOPOLDO, J. C.; JOSÉ LUIS, C. A. 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, 2002, 4-7 Junio.
- HARBEN, P. W. Feldspar. In: *The Industrial Mineral Handy Book –A Guide to Markets, Specifications, & Prices*, 2<sup>nd</sup> Edition. Editor P. W. HARBEN, 1995, p. 62-65.
- HARBEN, P. W., KUZVART, M. Feldspar. In: *Industrial Minerals – A Global Geology*, Industrial Mineral Information, Metal Bulletin PLC, London, 1996, p. 168-174.
- JESUS, C. A. G. Feldspato. In: *Sumário Mineral-DNPM*, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), 2007.
- JOAQUIM, L. G. Feldspato. In: *Sumário Mineral-DNPM*. [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), 2008.
- KAUFFMAN, R. A., VAN DYK, D. Feldspars. In: *Industrial Mineral and Rocks*, Donald D. Carr, Senior Editor, 6<sup>th</sup> Edition, SMME, Littleton, Colorado, 1994, p. 473-481.
- LUZ, A. B., BALTAR, C. A. M., MACHADO, A. O. D. Relatório técnico de viagem aos Estados Unidos, no âmbito do projeto CTPETRO, 2001, 30p, RV-10/01-CETEM.

- LUZ, A. B., LINS, F. F., PIQUET, B., COSTA, M. J. COELHO, J. M. Pegmatitos do Nordeste – Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Série Rochas e Minerais Industriais nº 9, 49p., CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2003, [www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br).
- MAIA, S. B. Composição dos vidros e tipos principais. In: O Vidro e sua Fabricação. Editor Samuel Berg Maia, Editora Interciência, 211p, Rio de Janeiro, 2003. Cap 3, p. 21-30.
- MOTA, J. F. M., COELHO, J. M., JUNIOR, M. C. ZANARDO, A. e TANO, L. C. Raw materials for porcelainized stoneware tiles. *Tile & Brick Int.*, 2002, vol. 18, nº 6, p. 358-363.
- MOTTER, B. Feldspar for the sanitaryware industry. *Industrial Minerals*, March 2000, nº 390, p. 81-87.
- PENNEY, C. A feast of feldspar. *Industrial Minerals*, September, 2003, nº 432, p. 36-49.
- POTTER, M. J. Feldspar. In: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2008, p. 60-61.
- PRICEWATCH. Mineral Industrial, april, 2008.
- RAMOS, L. J. Feldspato. Balanço Mineral Brasileiro, 2001 [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- REDEKER, I. H. Flotation of feldspar, spodumene, quartz and mica from pegmatite in North Caroline, USA. Sonderdruck aus Zeitschrift ERZEMETALL, Band 30, H. 12. S. Dr Riedrer Verlag GMBH Stuttgart, 1997, p. 566-572.
- SALLER, M. Feldspar and nepheline syenite reviewd. *Industrial Mineral*, October, 1999, nº 385, p.43-51.
- SÃO PAULO. Secretaria de Indústria. Comércio Ciência e Tecnologia. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Mercado consumidor mineral do Estado de São Paulo. São Paulo, 1981. Secretaria Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia.
- SEGEMAR Feldspato y Mica, SEGEMAR-Serviço Geológico Minero Argentino, INTEMIN-Instituto de Tecnologia Minera, IGRM- Instituto de Geologia y Recursos Minerales, Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM, nº 5, 2000, marzo, 91p.

# CAPÍTULO 22

## Fluorita

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>2</sup>  
Mônica Calixto de Andrade<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A fluorita é a maior fonte comercial do elemento flúor, descoberto por (Scheele), 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

---

<sup>1</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

<sup>3</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

beneficiamento de minérios de fluorita com dolomita e barita, enquanto as técnicas de briquetagem e pelletização 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 (51,4%), México (17,8%), Mongólia (6,9%), África do Sul (4,5%) e Rússia (3,9%). As maiores reservas lavráveis de fluorita estão na África do Sul (17,1%), México (13,3%) e China (8,8%), de acordo com dados do DNPM (Peçanha, 2007).

A produção brasileira de fluorita beneficiada, em 2006, foi de 63,6 mil t, distribuídas entre o grau ácido (65%) e o grau metalúrgico (35%). 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 2006, o Brasil importou 15,1 mil t de fluorita grau ácido e 17,8 mil t de fluorita grau metalúrgico (Peçanha, 2007). No Brasil os estados produtores são Santa Catarina, com 73,6%, e Rio de Janeiro, com 26,4% (DNPM, 2006).

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

Fluorita (fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ ) é um mineral de cor muito variável, clivagem perfeita, hábito predominantemente cúbico, traço incolor e brilho vítreo (Harben, 1995). Teoricamente, a fluorita pura ( $\text{CaF}_2$ ) contém 51,1% de cálcio e 48,9% de flúor. Todavia, há sempre alterações na sua rede cristalina, na qual 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, 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 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), 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 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ :F). Visto que a quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 mais usada em todo o mundo (Harben, 1996).

### 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:

- (i) filões em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares;
- (ii) depósitos estratiformes em rochas carbonatadas;
- (iii) substituindo rochas carbonatadas ao longo dos contatos com rochas ígneas intrusivas;
- (iv) depósitos marginais em rochas carbonatíticas e alcalinas;
- (v) 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<sup>2</sup>. 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 ocorrem, geralmente, inclinados, com possanças de 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

#### Lavra

A fluorita é muito resistente ao intemperismo químico, o que contribui para sua estabilidade nas 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, associados à 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, as quais são as 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 são subterrâneas, e a lavra é feita segundo os métodos *shrinkage* e rebaixo de câmaras. Nas minas com encaixante sem 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, classificado como 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 de 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.

### 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 (com o propósito de obter 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 afim de possuir 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 a fim de proporcionar um concentrado com o teor adequado ao uso na metalurgia.

Em países com abundância e, conseqüentemente, baixo custo de mão-de-obra, 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  $\mu\text{m}$ . Quando há lama no minério, em geral, realiza-se uma deslamagem prévia. 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. Estes minerais também flutam com coletores carboxílicos, dificultando a seletividade. Para a depressão da calcita, costuma-se usar amido ou quebracho. Para deprimir a barita, é comum 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:

- (i) quebracho, utilizado como depressor dos minerais calcita e dolomita;
- (ii) silicato de sódio, para promover a dispersão da polpa e deprimir os óxidos de ferro e sílica;
- (iii) cromatos, amido e dextrina, em geral, para deprimir a barita;
- (iv) cianeto, empregado para deprimir os sulfetos residuais;
- (v) 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 e 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  $\text{CaF}_2$ .



## 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-wirpool* com seção dupla, a partir do qual são obtidos produtos com granulometria entre 8 e 20 mm. O produto com teor de 82,6% de  $\text{CaF}_2$ , é o concentrado grau metalúrgico. O misto, com teor de 34,8% de  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  e 2%  $\text{SiO}_2$ . No fluxograma da Figura 2, estão ilustradas as diversas operações do processo de flotação (Sampaio *et al.*, 2001).

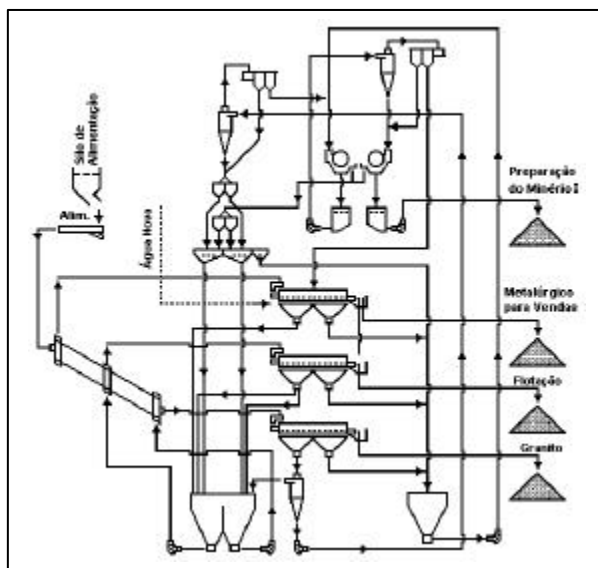


Figura 1 – Fluxograma de concentração, em meio denso, de minério de fluorita (Sampaio *et al.*, 2001).

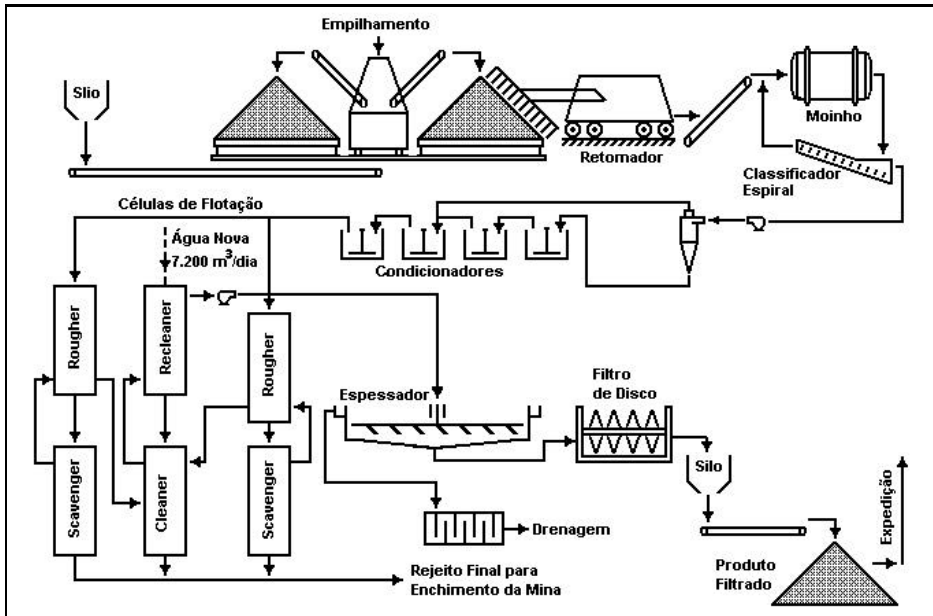


Figura 2 – Fluxograma de concentração de fluorita de Santa Catarina por flotação (Sampaio *et al.*, 2001).

#### 4. USOS E FUNÇÕES

A fluorita possui uma ampla variedade de utilização industrial, considerada vital para a segurança e economia de um país (Miller, 2001).

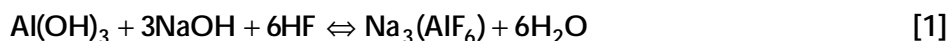
##### Fluorita Grau Ácido

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  $\text{CaSO}_4$  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 automobilísticas e de eletrodomésticos. Também são usados como propelentes de aerossóis empregados na fabricação de inseticidas, dentre outros. Quando lançado 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 Equação 1.



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 sua 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 consumidos 12 kg de criolita. O fluoreto de alumínio também é utilizado no processo de redução da alumina, uma vez que, assim como a criolita, 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 destas 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, dirigem-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 atuais reduzam o consumo de fluorita grau metalúrgico, a siderurgia continua ocupando posição de destaque no consumo deste produto. Com a mesma finalidade, a fluorita é utilizada na fundição de ferroligas 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, na qual é misturada às demais matérias-primas, com a função de diminuir a temperatura de trabalho do forno rotativo; 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. Este 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 quais (Skillen, 1993; Bourne, 1994):

- (i) atua como opacificador quando aplicada em igual quantidade com os feldspatos, na manufatura do vidro cristal;
- (ii) possui baixo índice de refração e pequena dispersão, o que favorece a manufatura de vidro cristal;
- (iii) atua com auxiliar de fluxante na produção de certos de vidros transparentes;
- (iv) forma complexos, como o ferro-flúor ( $\text{FeF}_6$ ), que atua no sentido de conferir lustro e descolorir o vidro;
- (v) em pequenas quantidades, nos vidros soca-cal, atua como agente fluxante; além disso, o  $\text{F}_2$  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 deste 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 do composto gasoso  $\text{SiF}_4$ . Acredita-se que este 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, já que misturas grossas tendem a promover a formação de pontos pretos (*pinholing*). Por essa razão, utiliza-se material moído a uma granulometria abaixo de 150  $\mu\text{m}$ , 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 de até 4% e na faixa de 25 a 50% (Skillen, 1993). Entre 4 e 25% não há efeito fluxante. O cálcio da fluorita combina-se mais facilmente com outros componentes da composição do esmalte, comparado ao cálcio do Cão, 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  $\text{CaCO}_3$ . 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 a 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 de nitrato (até 11%) 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  $\text{CaF}_2$ , em geral, na faixa de 92-97%. As impurezas e 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 208  $\mu\text{m}$ . Na Tabela 1, estão 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).

CE	México	África do Sul	Marrocos	Espanha	China
$\text{CaF}_2$ (%)	97,52	97,42	98,23	97,56	98,5
$\text{SiO}_2$ (%)	0,89	0,34	0,57	0,98	0,80
$\text{CaCO}_3$ (%)	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
$\text{P}_2\text{O}_5$ (ppm)	540	260	50	180	200
NaCl (ppm)	40	320	200	180	-
CE - compostos e/ou elementos					

## Fluorita Grau Metalúrgico

As especificações dos concentrados de fluorita grau metalúrgico exigem teores na faixa entre 60 e 85% de  $\text{CaF}_2$  (Miller, 2001), muito embora sejam encontradas unidades industriais operando com teores de concentrados da ordem de 90% de  $\text{CaF}_2$ . Os teores de sílica devem ser, no máximo, de 15%. A fluorita, em contato com o  $\text{SiO}_2$ , forma o  $\text{SiF}_4$  que, além de desperdiçar o flúor, é um composto tóxico. A granulometria deve estar abaixo de 35  $\mu\text{m}$ , porém, com menos de 15% abaixo de 1,6  $\mu\text{m}$ .

A indústria de fundição exige teores acima de 82,0% de  $\text{CaF}_2$  e máximo de 14,0% de  $\text{SiO}_2$ . Quanto à granulometria, o mercado utiliza produtos com, no mínimo, 90% de  $\text{CaF}_2$ , entre 5 e 20  $\mu\text{m}$  e 20 e 40  $\mu\text{m}$  (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.

$$PE = (\text{CaF}_2) - 2,5(\% \text{SiO}_2) \quad [2]$$

onde:

2,5 fator multiplicativo;

$\% \text{SiO}_2$  = percentagem de sílica no concentrado, obtida por análise química;

$\text{CaF}_2$ ) = percentagem de fluoreto de cálcio no concentrado, obtida por análise química.

Logo, um concentrado com 85% de  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  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 a até 5 cm nas suas maiores dimensões. Os ligantes usados no processo de briquetagem são melação 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  $\text{CaF}_2$ , comparados aos 90% dos briquetes obtidos com base no concentrado 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  $\text{CaF}_2$  na faixa de 95 a 96%. O segundo, que contém teores de  $\text{CaF}_2$  desde 85% até mais que 90%. Finalmente, um produto classificado como grau médio, com teor de  $\text{CaF}_2$  variando de 93 a 94%. Essas especificações foram também estabelecidas pelos consumidores. Quanto às impurezas, devem ser consideradas:  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\mu\text{m}$ . 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, 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, 6<sup>th</sup> 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, 6<sup>th</sup> Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 135-147.
- DNPM (2006). Anuário Mineral Brasileiro.
- HARBEN, P. W. (1995). The Industrial Minerals HandyBook II. 253p., p.183-186. Metal Bolletín PLC. London.
- HARBEN, P. W. (1996). Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p.175-185.
- 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, 193p.
- 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. (2007). Sumário Mineral, DNPM. p. 56-57.
- 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.

# CAPÍTULO 23

## Gipsita

Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>1</sup>  
Flavia de Freitas Bastos<sup>2</sup>  
Adão Benvindo da Luz<sup>3</sup>

### 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 rehidratada.

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

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas/UFPE.

<sup>2</sup>Engª de Minas/UFPE, Indústria do Gesso-PE.

<sup>3</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

a ser utilizado como corretivo de solos. O 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 (15,9%), Irã (10,0%), Canadá (8,6%), Tailândia (7,3%), Espanha (6,8%) e China (6,8%). O Brasil possui a maior reserva mundial (1,2 bilhão de toneladas), mas só contribui com 1,4% da produção mundial (Lyra Sobrinho *et al*, 2006).

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 89,4% da produção de gipsita e por 81% da produção brasileira de gesso (Lyra Sobrinho *et al*, 2006). 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).

Em 2005 a produção brasileira de gipsita bruta foi de 1,58 milhões de toneladas. Estima-se que 60% foi calcinada para a produção de gesso, 34% foi usada na forma natural para produção de cimento e 6% foi utilizada como corretivo de solos (Lyra Sobrinho *et al*, 2006).

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

### 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:  $\text{CaSO}_4$ ) 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:

- (i) Espato Acetinado: variedade com aspecto fibroso e brilho sedoso;
- (ii) Alabastro: variedade maciça, microgranular e transparente, usada em esculturas;
- (iii) 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 <sub>3</sub>	46,6
H <sub>2</sub> 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  $\beta$ , conhecida no Araripe como cocadinha.

## 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

#### 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



desmante. 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 conformações 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 Mineradora São Jorge no Pólo Gesseiro de Pernambuco.

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.

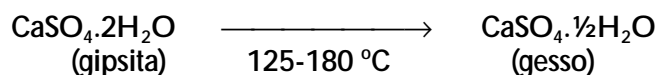
#### Processamento

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 ( $\text{CaSO}_4$ ) (Calvo, 2003):

- (i) 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);
- (ii) 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;
- (iii) Entre as temperaturas de 700 e 900 °C forma-se um produto inerte, sem aplicação industrial;
- (iv) A partir dos 900 °C ocorre a dissociação do sulfato de cálcio com formação do CaO livre.

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.

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  $\beta$  e gesso  $\alpha$ , respectivamente, ambos com uma ampla variedade de aplicações industriais. O preço de hemidrato  $\alpha$  é cerca de 6 vezes maior do que o do hemidrato beta (Regueiro e Lombardero, 1997).

A produção de gesso  $\beta$  é obtida a partir das espécies cocadinha, rapadura e estrelinha (Baltar *et al.* 2006). O processo 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  $\beta$ , 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.

Na empresa INGESEL, o minério ainda na mina, passa 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  $\beta$ .

Por sua vez, utiliza-se a variedade mais pura de gipsita, a pedra Johnson, para a produção do gesso  $\alpha$  (Baltar *et al.* 2006). 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  $\alpha$  é caracterizado por apresentar cristais compactos, regulares e resistentes. O hemidrato  $\alpha$ , sendo um produto de melhor qualidade, tem maior valor comercial e é utilizado em aplicações mais nobres do que o hemidrato  $\beta$ . 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 m<sup>3</sup> 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  $\alpha$  ou gesso  $\beta$ ), 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):

- (i) **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);
- (ii) **espassantes:** usados para aumentar a consistência da pasta de gesso. O amido pode ser utilizado com essa finalidade;
- (iii) **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;
- (iv) **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;

- (v) impermeabilizantes: são produtos que provocam a obstrução dos poros da massa de gesso proporcionando um certo grau de impermeabilidade à água;
- (vi) umectantes: usados para evitar o surgimento de grumos indesejáveis, durante a preparação da pasta de gesso;
- (vii) aerantes: usados em situações onde se deseja incorporar ar nas pastas de gesso;
- (viii) 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  $\beta$  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:

- (i) gesso de fundição utilizado para a confecção de pré-moldados (fabricados simplesmente com gesso ou como placas de gesso acartonado);

- (ii) placas para rebaixamento de tetos, com produção artesanal (Figura 5) ou em plantas modernas com máquinas automáticas com sistemas de alimentação de pasta;
- (iii) blocos para paredes divisórias;
- (iv) gesso para isolamento térmico e acústico (produto misturado com vermiculita ou perlita);
- (v) gesso para portas corta fogo;
- (vi) gesso de revestimento de aplicação manual, utilizado para paredes e tetos, geralmente em substituição de rebocos e/ou massas para acabamento;
- (vii) gesso de projeção, para aplicação mecanizada de revestimento de parede;
- (viii) gesso com pega retardada, para aplicação de revestimento manual;
- (ix) 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  $\alpha$  ou  $\beta$ , dependendo da aplicação (Regueiro e Lombardero, 1997):



- (i) Cerâmica: A pasta obtida a partir da rehidratação do hemidrato  $\alpha$  (ou mistura de hemidratos  $\alpha$  e  $\beta$ ) 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;
- (ii) Indústria do Vidro: O gesso é utilizado como fonte de cálcio e de enxofre em substituição ao sulfato de sódio;
- (iii) 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  $\beta$ . 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; Kebel, 1994);
- (iv) 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);
- (v) Decoração: Utilizado para confecção de elementos decorativos como estatuetas e imagens, sendo obtido a partir do gesso beta de fundição;
- (vi) Escolar (giz): Utilizado em salas de aula e produzido a partir do gesso  $\beta$  de fundição, com o uso de aditivos;
- (vii) Ortopédico: Obtido a partir do gesso  $\alpha$ , após a adição de produtos químicos;

- (viii) **Dental:** Usados para confecção de moldes e modelos. Pode ser dos tipos III e IV. Ambos obtidos a partir do gesso  $\alpha$ , 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;
- (ix) **Bandagens de alta resistência:** Produto obtido a partir do gesso alfa;
- (x) **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  $\beta$  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  $\alpha$  (Baltar *et al.*, 2004a). Em cada caso, o processo envolve o uso de aditivos (agregados, produtos químicos, corantes etc.).

No Brasil, cerca de 40% da gipsita produzida, em 2005 (Lyra Sobrinho *et al.*, 2006), foram consumidas *in natura* pela indústria cimenteira (34%) e uso agrícola (6%), enquanto 60% foram utilizadas nas calcinadoras para a produção de gesso. 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

### 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:

- (i) NBR 12127 – Gesso para construção – Determinação das propriedades físicas do pó – Método de ensaio.
- (ii) NBR 12128 – Gesso para construção – Determinação das propriedades físicas da pasta – Método de Ensaio.
- (iii) NBR 12129 – Gesso para construção – Determinação das propriedades físicas da pasta – Método de Ensaio.
- (iv) NBR 12130 – Gesso para construção – Determinação de água livre e de cristalização e teores de óxido de cálcio e anidro 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 <sub>3</sub> )	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 <sup>2</sup> )	NBR-12129	> 30
Massa Unitária (kg/m <sup>2</sup> )	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 <sub>3</sub> )	> 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	

#### 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.)

## 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 <sup>2</sup>
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 <sup>3</sup> )	2,6
Abrasividade (mg)	10 a 14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,06 (máx.)
SiO <sub>2</sub> (%)	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 gesseiro 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 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) complementa o uso do calcário, sendo importante nas camadas mais profundas (20 a 40 cm), 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. F. e LUZ, A. B. (2004). Diagnóstico do pólo gessoeiro 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 LUZ, A. B. (2006). Minería y calcinación em el pólo yesero de Pernambuco (Brasil). Boletín Geológico y Minero, 117 (4): 695-702, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- 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 Calcinção 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), 267p.
- FERNÁNDEZ, L. R. (1997). Boletim 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, 8ª Edição. Carr, D. D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 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, p. 325-336.



- LYRA Sobrinho, A. C. P.; AMARAL, A.J.R. e DANTAS, J.O.C. (2004). Gipsita. Sumário Mineral DNPM, p. 80-81.
- LYRA Sobrinho, A. C. P.; AMARAL, A. J. R. e DANTAS, J. O. C. (2006). Gipsita. Sumário Mineral DNPM, p. 175-178.
- 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). p. 241-249.
- PERES, L.; BENACHOUR, M. e SANTOS, W. A. (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 em el sector de las rocas y minerales industriales. Ilustre Colégio 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), p. 591-598.
- VELHO, J.; GOMES C. e ROMARIZ, C. (1998). Minerais Industriais. Universidade de Aveiro, 591p.

# CAPÍTULO 24

## Grafita

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Paulo Fernando Almeida Braga<sup>2</sup>  
Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>3</sup>

### 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 como 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, inclusive excelentes propriedades refratárias, dentre outras.

---

<sup>1</sup>Eng° de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE - UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng° Químico/UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Mineral/EPUSP, Pesquisador do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng° Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

A grafita em flocos cristalinos ocorre, usualmente, em leitos 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. Esta 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 Sirilanka. Trata-se de uma forma altamente cristalina e seu teor de carbono chega a 97%.

As reservas mundiais de grafita somam cerca de 398.860 Mt, das quais 55% estão localizadas na China. Há ocorrência de grafita em quase todos os estados brasileiros, todavia os estados de Minas Gerais, Ceará e Bahia totalizam 104,8 Mt. A produção mundial de grafita, em 2007, foi de cerca de 1,030 Mt. Destacam-se como maiores produtores China (70% da produção mundial), Índia, Brasil, Coréia do Norte e Canadá (Duarte, 2007 e Olson, 2006).

O crescimento do consumo mundial 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 de 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. Há, também, uma tendência pela procura de produtos mais leves e resistentes, até com maior durabilidade, que tornou o mercado promissor. Estima-se que a demanda de grafita com elevado teor de carbono e baixo conteúdo de impurezas está avaliada em 100 mil t/ano, para aplicações apenas em baterias e células a combustíveis (Crossley, 2000).

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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) distinguem-se por meio de testes químicos e físicos. A densidade do carvão vegetal varia de 1,3 a 1,9. A densidade do cristal (sistema hexagonal) 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 do diamante é 10.

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  $C^{4-}$  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:

- (i) densidade mais baixa, comparada à do diamante;
- (ii) maior facilidade em dividir-se em lâminas finas;
- (iii) 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.

A grafita natural encontra-se nas formas: laminada, agregada em flocos (*flakes*) e disseminada 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, possuem 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/cm<sup>2</sup>. O mineral sublima entre 3.300 e 3.500°C, na pressão de 1.033 kg/cm<sup>2</sup>. 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 à temperatura de 300°C (Taylor, 1994).

### Geologia

A grafita natural corresponde à 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, 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. Na Figura 1, são ilustradas amostras de grafita em flocos, grafita de veio cristalino e grafita amorfa.

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, anfíbólio e granada, calcita, mica e ferro. 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, os flocos de grafita podem 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 exibe 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 do 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 desta 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  $\mu\text{m}$ . 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.

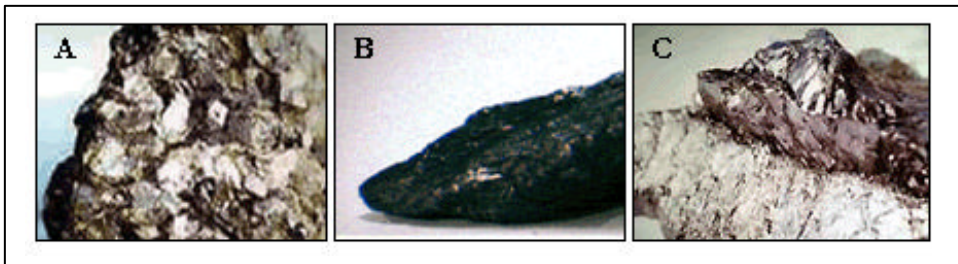


Figura 1 – Amostras de grafita em flocos (A), grafita de veio cristalino (B) e grafita amorfa (C).

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### 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 stoping and filling*, usando, quando necessário, suportes especiais para as paredes. A perfuração manual é usada para realizar lavra seletiva e evitar produção de finos e 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  $\mu\text{m}$ .

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 subterrâneos 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 entre outros.

## Processamento

Os teores de carbono nos minérios de grafita variam desde 5% até valores superiores a 15%. As principais impurezas consistem em: silicatos, silimanita, óxidos de ferro, pirrotita, biotita, granada, caolinita, alumina e 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  $\mu\text{m}$ .

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 trata-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 multiestágios (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, estes atuam como processos 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:

- (i) O 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 Forsberg, 2001).
- (ii) Para minérios com teores entre 10 e 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).
- (iii) 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 *et al.*, 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. A lixiviação pode ser feita utilizando o

ácido hidrófluorídrico para remover as impurezas silicatadas e ácido hidróclórico na remoção dos carbonatos. Todavia, cada minério consiste numa situação à parte e um cuidado especial deve ser dado às suas peculiaridades (Lu e Forssberg, 2002).

#### 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](http://www.grafite.com)).

A Nacional de Grafite Ltda (NGL) lava e beneficia a grafita em suas três unidades produtoras, Itapecerica, Pedra Azul e Salto da Divisa. O processo inicia na etapa de lavra em suas minas a céu aberto com uma relação estéril/minério de 3:1. O minério de grafite é lavrado com auxílio de máquinas escavadeiras e tratores de esteira. Caminhões basculantes o transportam até o pátio de alimentação, para homogeneização de forma sistemática em pilhas de alimentação. O objetivo desta operação é reduzir a variabilidade natural do minério (Nacional de Grafite, 2008).

Na usina de beneficiamento, o minério é submetido a sucessivas etapas moagem (barras/bolas) e flotação (*rougher*, *scavenger* e sete etapas de *cleaners*) até atingir concentrados com um teor de 98% de C. No processo de flotação, utilizam-se, além do regulador de pH, o querosene como coletor, o óleo de pinho como espumante e o metassilicato de sódio como depressor de sílica. A recuperação global do processo de beneficiamento é de 80%.

Um tratamento químico adicional, como a lixiviação ácida, é realizado para remoção das impurezas remanescentes no concentrado de grafita obtido por flotação. Após o tratamento químico, a grafita é lavada com água desmineralizada até pH neutro. A operação final de beneficiamento consiste na remoção final da umidade, com auxílio de filtros tipo prensa e secadores rotativos.

Alguns produtos da NGL são obtidos depois de algumas operações adicionais de beneficiamento físico e/ou químico, como descritos a seguir (Nacional de Grafite, 2008).

**Moagem e Classificação** – O concentrado de grafita é moído em moinhos de jato e/ou martelos, com o devido controle da distribuição granulométrica do produto moído. Os diferentes métodos de moagem, seguidos de peneiramento ou classificação em aeroclassificado, imputam ao produto final características distintas de densidade e de superfície específica.

**Briquetagem** – O objetivo da operação de briquetagem é produzir, com base no concentrado flotado, aglomerados ou briquetes de grafite para o uso como carburante ou aditivos de carbono.

**Intercalação** – Devido à sua grande anisotropia, os cristais de grafita permitem a intercalação de sais em sua estrutura, e quando aquecidos, estes sais evaporam provocando o rompimento de ligações interplanares, "expandindo" a grafita.

#### 4. USOS E FUNÇÕES

A grafita tornou-se um produto essencial no desempenho dos 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; escovas de carbono; catalisadores; coberturas; cadinhos; laminados; materiais de fricção; células a combustíveis; lubrificantes; lápis; plásticos e resinas.
Microcristalina ou amorfa Aditivos de carbono; coberturas; materiais de fricção; lubrificantes; lápis; refratários.
Veio cristalino ou <i>lump</i> - Baterias; lubrificantes.
Grafita Tratada/Formas
Esfolheada/Expandida Baterias; coberturas; laminados; gaxetas; isolantes; lubrificantes; pinturas; vedações.
Coloidal Baterias; filmes resistentes de carbono; catalisadores; suspensões condutivas; lubrificantes; ligas metálicas; agentes liberadores 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.

Também a grafita em flocos é utilizada, 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, um bom condutor de calor, proporciona resistência à corrosão e ao choque térmico, além disso, não é 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, 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 antiestático 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

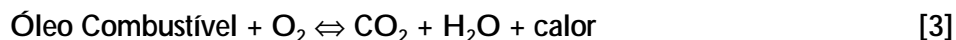
A grafita sintética primária é essencialmente carbono puro. Sua manufatura consiste na grafitização do coque de petróleo, um resíduo da destilação de petróleo contendo cerca de 95% de carbono. O coque mais o carvão betuminoso e uma pequena quantidade de óleo de petróleo são aquecidos e submetidos à extrusão, formando uma barra verde, forma 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 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, seguida 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 em comparação a sua correlata natural, propriedades estas 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, além do 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 tênis. A produção mundial de grafita sintética, cerca de 1,5 milhão de toneladas, está restrita aos países desenvolvidos, os quais não dispõem de reservas de grafita natural.

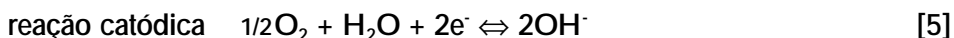
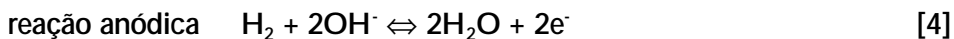
#### Células a Combustível

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 a 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 das 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, dois itens são muito exigidos:

- (i) o teor de carbono na grafita deve ser, no mínimo, de 98% e os mesmos devem estar livres, praticamente, de impurezas;
- (ii) a condutividade elétrica.

Ao primeiro caso, acrescenta-se a granulometria abaixo de 5  $\mu\text{m}$ . 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.

No segundo caso, o item mais exigido nas especificações é a condutividade elétrica. Não obstante, constata-se, neste setor, 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 se comparado ao da grafita sintética (Kalyoncu, 2001).

A utilização de outros componentes, que não a grafita, aumentou de forma significativa para produção de baterias alcalinas, considerando-se sempre os itens qualidade e desempenho. Neste contexto, o crescimento do mercado de baterias 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 especificação 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 multiaplicação, como em: 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 – Especificações da grafita, considerando suas aplicações e comércio dos seus diversos produtos, HABEN, 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, painelas de fundição	85-95	+100 µm
Tijolos refratários (A)	70-80	-20 mm +20 µm
Tijolos refratários (F)		-150 +180 µm
Tijolos magnesita-carbono (F)		-710 +150 µm
Refratários Al Grafita (F)		-600 +150 µm
Outras		
Revestimento de freios	98 (mínimo)	-75 µm
Baterias, pilhas secas	88 (mínimo)	85% -75 µm
Baterias alcalinas	98 (mínimo)	-75 +5 µm
Escova de carvão	95-99	-50 µm
Revestimento condutor (A)	50-55	-
Explosivos	-	-150 µm
Grafita expandida	90 (mínimo)	- 2 mm +250 µm
Grafita laminada	90 (mínimo)	-
Lubrificantes	98-99	-106 +55 µm
Moderador de nêutron	99	-
Lápis	80-82	Extrafino
A – Grafita amorfa F – Grafita em flocos.		
Especificações comerciais da grafita		
Origem	Tamanho do cristal	(%) 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 extrafinos	-	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		
<b>Lumps</b> grossos	10 mm	92-99
Poeira de rebarba	-5 mm	80-99
Pó	+74 µm	70-99

Tabela 2 – Teores de cinza e outras impurezas contidas na grafita de diversas origens, valores em percentagens, inclusive algumas especificações química e física da grafita de Liunão, China (Crossley, 2000).

Compostos	Madagascar	México	Índia	China	Noruega	Canadá
Cinza	12	3,8	11,8	16,9	8,8	23,5
SiO <sub>2</sub>	44,6	51	56	49,7	56,7	64,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,8	14,5	20,3	19,7	15,6	13,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,8	29,5	14,9	19,2	10,5	12,3
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,7	1,1	1,6	1,1	0,4
CaO	0,2	1,5	1,5	1,9	3,5	3,7
MgO	2,3	1,5	3	4,2	6,1	1,4
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,6	0,5	0,7	3,5	0,6
K <sub>2</sub> O	0,7	0,7	2	2,6	2,4	2
Especificações da grafita de Liunão (China)						
Especificações químicas						
Compostos	(%)	(%) Típico	Compostos	(%) Típico		
Carbono fixo	95,0 (mín.)	95,66	MgO	0,09		
Cinza	5,0 (máx.)	4,79	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96		
Voláteis	-	0,55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76		
CaO	6,0 (máx.)	0,54	SiO <sub>2</sub>	2,41		
Especificações físicas: granulometria abaixo de 150 µm e umidade de 0,3%.						

## 6. PRINCIPAIS PRODUTORES

### Produtores Internacionais

A produção mundial de grafita é 720 Mtpa, sendo que, 70% corresponde à produção chinesa, colocando a China na vanguarda da produção mundial. Os três principais produtores chineses têm escala de produção compatível com empresas americanas e alemãs. Além desses, existe um grande número de pequenos produtores (Olson, 2006).

Os Estados Unidos e a Alemanha se destacam pelo valor agregado de seus produtos e, normalmente, adquirem o concentrado de grafita no mercado *spot*, em seguida, transformam-no em um produto com elevado valor agregado.

Recentemente os Estados Unidos e a Alemanha associaram-se a empresas chinesas para fornecimento de matéria-prima necessária à obtenção de produtos de grafita com elevado valor agregado (Taylor Jr., 2006).

A Índia, segunda maior produtora de grafita, tem quase toda sua produção destinada ao mercado interno. As empresas de pequeno porte são responsáveis por toda essa produção (Roskill, 2002).

No Quadro 2, estão indicadas as principais empresas produtoras de grafita, sua localização e capacidade instalada (Roskill, 2002).

Quadro 2 – Principais empresas produtoras de grafita.

Produtor	Localização	Capacidade Instalada
Jixi Liумao Graphite Mine	China	60.000
Hunan Lutang Graphite Mine	China	70.000
Jilin Graphite Industry Company	China	50.000
Asbury Graphite	EUA	216.000 (7 unidades)
Superior Graphite	EUA	60.000 (3 unidades)
GraphTech International	EUA	210.000
Graphit Kropfmuhl AG (GKAG)	Alemanha	20.000
SGL Carbon AG	Alemanha	-
Stratmin Graphite (Timcal Group)	Canadá	25.000
Nacional de Grafite	Brasil	30.000

Fonte: Crossley, 2000 e Roskill, 2002.

#### Produtores Nacionais

O Brasil é o terceiro maior produtor de grafita do mundo, atrás apenas de China e Índia. A produção brasileira, em 2005, foi de 75.500 t (Sumário Mineral DNPM). A maioria da produção está concentrada em um único produtor, a Nacional de Grafite Ltda, com operações em Minas Gerais (Pedra Azul, Salto da Divisa e Itapeçerica). Outras empresas operam em pequena escala, algumas das quais ainda usam técnicas simples de processamento mineral (Duarte, 2006).

A Grafita MG Ltda produz, aproximadamente, 15.000 tpa de grafita natural em Minas Gerais, nos municípios de Serra Azul e Mateus Leme. Em 2005, a companhia produziu 14.210 t de grafita, com 14% de carbono. A moagem constitui a única etapa de beneficiamento mineral, cujo produto moído é vendido para produtores de ferro-gusa.

A Extrativa Metalquímica S.A., empresa fundada no ano 2000, após absorção da Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda, opera no estado da Bahia, em Maiquinique, em uma mina a céu aberto. A capacidade instalada da usina é de 7.200 tpa e, em 2005, a companhia produziu 4.457 t de grafita com teores de 75 a 95% em C e granulometria na faixa de 75 mm a 43 mm. A grafita produzida é destinada às indústrias siderúrgica, de refratários, de baterias, de tintas e vernizes, de borrachas, de fundição e de produtos químicos.

A Nacional Grafite Ltda, empresa brasileira fundada em 1939, tem suas atividades concentrada, na mineração e no beneficiamento da grafita natural cristalina. É o maior produtor nacional, respondendo por mais de 75% da produção no País. Em 2005, produziu 56.848 t nas suas três unidades produtoras, Itapecerica, Pedra Azul e Salto da Divisa, todas em Minas Gerais. O seu processo de produção, desde a prospecção do minério até o produto final, é certificado com ISO 9001:2000.

Sua maior operação está localizada no município de Pedra Azul, com uma capacidade instalada de 36.000 tpa de produto beneficiado. Dentre os produtos da unidade industrial, destacam-se: grafita em flocos, aditivos de carbono, carburantes, lubrificantes agrícolas e grafitas micronizadas. A produção de Pedra Azul, no ano de 2005, foi de 35.684 t.

A unidade de Itapecerica tem uma capacidade instalada de 9.000 tpa para processamento e reprocessamento (produto da unidade de Salto da Divisa) da grafita para uso em baterias, refratários, escovas e pó para metalurgia. O produto final resultante do beneficiamento tem elevadas pureza (99,95% de C) e aceitação no mercado. Os principais produtos da unidade de Itapecerica são: grafitas de alta pureza, grafitas expansíveis, dispersões e lubrificantes, grafitas micronizadas, aditivos de carbono e carburantes.

Salto da Divisa é a mais recente unidade da Nacional de Grafite e iniciou sua operação em 1996. O depósito contém grafita com 6% de C e está situado 200 km a leste de Pedra Azul e 750 km a nordeste de Itapecerica. A usina, com capacidade produtiva de 12.000 tpa, fornece os seguintes produtos de grafita em flocos grandes e para aditivos de carbono e carburantes. No ano de 2005, produziu 9.711 t de produtos semi-acabados para posterior reprocessamento em Itapecerica (Nacional de Grafite, 2008).

## 7. 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 aquecer 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, nº 11, November, p. 1165-1169.
- BONNISSEL, M. L. Luo e TONDEUR, D. (2001). Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*, vol. 39, nº 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. (2006). DNPM/MG – Sumário Mineral.
- DUARTE, M. A. (2007). 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. In: <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.
- NACIONAL DE GRAFITE, (2008). Produção: geologia e mineração; plantas e processo. Disponível em: [http://200.212.139.132/grafite/inicio\\_pt.asp](http://200.212.139.132/grafite/inicio_pt.asp)> Acessado em 11/06/2008.
- OLSON, D. W. (2006). Graphite. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. In: <http://minerals.usgs.gov/minerals>.

- 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, nº 1-2, February, p. 87-96.
- PUGH, R. J. (2000). Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. *Minerals Engineering*, vol. 13, nº 2, February, p. 151-162.
- ROSKILL (2002). *The Economics of Natural Graphite*. 6º ed. London: Roskill information Services Ltd, 133p.
- RUSTU, K. S. (2001). Graphite, U.S. Geological Survey, Minerals Yearbook - 2001, In: <http://minerals.usgs.gov/minerals>
- TAYLOR JR., H. A. (1994). Graphite. In: *Industrial minerals and rocks*, 6<sup>th</sup> Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 561-570.
- TAYLOR JR, H. A. (2006). Graphite. In: *Industrial Mineral and Rocks*, 7<sup>th</sup> Edition, Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowsk, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 507-518.
- WAKAMATSU, T. e Y. NUMATA. (1991). Flotation of graphite. *Minerals Engineering*, vol. 4, nº 7-11, p. 975-982.
- XIANJUN, L E FORSSBERG, E (2001). Flotation selectivity and upgrading of Woxna fine graphite concentrate. *Minerals Engineering*, vol. 14, nº 11, November, p. 1541-1543.



# CAPÍTULO 25

## Halita

Paulo Roberto Cabral de Melo<sup>1</sup>  
Renato Senna de Carvalho<sup>2</sup>  
Dorival de Carvalho Pinto<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O mineral halita, cloreto de sódio (NaCl), tem seu nome mineralógico originário da palavra latina sal, que deriva do grego antigo *alas* ou *alati* no idioma atual. O termo halita, em geral, refere-se às suas ocorrências naturais, tais como sal de rocha, sal gema ou sal fóssil.

O sal, também conhecido como cloreto de sódio (NaCl), é constituído de dois elementos: sódio e cloro. O sódio é um elemento metálico de cor prata, bastante instável, o qual reage violentamente na presença de água, enquanto que o cloro é um gás perigoso, que pode ser letal. A combinação destes dois elementos forma o cloreto de sódio, que é um composto branco essencial à própria vida humana.

Virtualmente, toda pessoa no mundo tem contato direto ou indireto com o sal, diariamente. Para se ter uma idéia, 0,28% do peso do corpo humano é constituído de cloreto de sódio. É comum, as pessoas acrescentarem sal à comida como uma forma de enaltecer o sabor ou conservá-la por mais tempo. No hemisfério Norte é comum aplicar-se sal granulado nos passeios públicos ou rodovias, para remover o gelo no inverno. Na Figura 1 constam fotos de um cristal de halita e de testemunho de sondagem desse mineral.

A história registra exemplos da grande influência do sal, tendo a existência deste recurso mineral, em determinados locais, propiciado o surgimento de cidades, influenciando os seus nomes, tais como Salzburg na Áustria, Salzgitter na Alemanha e Saltville nos EUA. Populações migraram em busca de sal e guerras foram travadas para sua obtenção ou proteção.

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, Especialista em Engenharia de Segurança/PUC-MG, Diretor da Consalt Consultoria Mineral Ltda.

<sup>2</sup>Geólogo/UFBA, Sócio Gerente da Geopex Consultoria Ltda.

<sup>3</sup>Engº de Minas/UFPE, Ph.D. em Economia Mineral/Colorado School of Mines, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

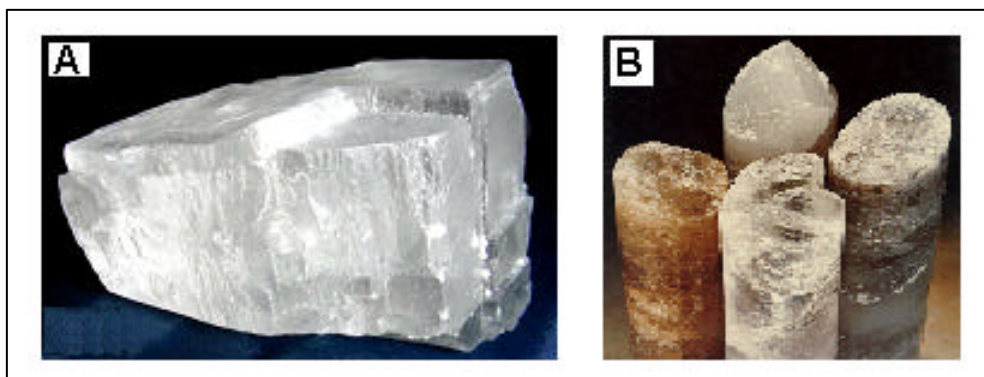


Figura 1 – Em A, cristal de halita (NaCl) e, em B, foto de testemunho de sondagem de halita.

### Mineral Halita

O homem pré-histórico supria suas necessidades em sal, por meio da carne de animais. A partir do momento em que a civilização passou de nômade para uma sociedade agrícola, tendo vegetais e cereais adicionados à sua dieta, percebeu-se a necessidade de adicionar sal à carne, como suplemento. É recomendado um consumo de sal de 6 g/dia, portanto, produzir sal é uma atividade mundial e de considerada importância econômica.

Evidências arqueológicas indicam que o sal era extraído de ocorrências salinas a céu aberto, próximas do Mar Morto, antes da Idade de Bronze. Os sumérios, 3.500 a.C., já salgavam carne e preservavam alimentos. Aproximadamente, 1.000 a.C., os troianos aprenderam a usar o sal para preservar pescado. As civilizações marítimas, tal como os fenícios, faziam um intenso comércio com sal, através do Mediterrâneo. Os chineses já produziam sal, 3.000 a.C. e 2.000 a.C., o imperador Yu instituiu um tributo a ser pago com sal, sendo deste modo supridas as necessidades da corte.

A palavra salário é originária do latim sal e remonta aos tempos romanos, quando parte do pagamento dos soldados era feito com porções de sal, tendo sido a primeira estrada do império romano, a via salária.

É possível se encontrar vários registros bíblicos sobre o sal, desde o livro de Gênesis, mas foi no famoso Sermão da Montanha que Cristo destacou a sua importância ao compará-lo com os apóstolos, ao afirmar: “Vós sois o sal da

terra; e se o sal for insípido, o que há de se salgar? Para nada mais presta, senão para se lançar fora, e ser pisado pelos homens" (Mateus 5:13).

Considerando que o sal é um bem de consumo (*commodity*), que tem uma demanda universal, governos frequentemente intervinham para controlar sua produção e distribuição para geração de renda, de modo a financiar projetos de interesse de cada país.

O monopólio do estado na produção de sal foi comum na história como, por exemplo, em Roma, no ano 506 a.C. A taxa sobre sal foi também usada na França sob o nome de *gabelle*, sendo parte da insatisfação e da revolta do povo que resultou na Revolução Francesa, só eliminada em 1790. Em 1805, essa voltou a ser aplicada para elevar a arrecadação para as guerras de Napoleão continuou como imposto até 1945.

O Mahatma Ghandi, em 1922, organizou na Índia, sob domínio inglês, uma marcha até o mar para protestar contra impostos sobre o sal, então monopólio do estado, iniciando, desta forma, outra série de protestos que levaram à proclamação da independência daquele país.

A maioria dos depósitos subterrâneos de sal gema, em camadas e domos, foi descoberta durante a pesquisa de hidrocarbonetos, em virtude de ocorrerem em bacias sedimentares, ou seja, em ambientes de mesma idade geológica. Com a utilização dos métodos de pesquisa geofísica sofisticados, como a sísmica 3D, é possível identificar ocorrências de sal em grande profundidade, sem que necessite sua comprovação por meio da perfuração. É creditada à Petrobrás a descoberta dessas ocorrências salinas no país.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

Halita, cuja composição química é NaCl é o nome mineralógico para o sal, que pode ser analisada por difração de raios X; possui uma estrutura simples, além de ser também um exemplo clássico de um composto com ligação iônica.

A Figura 2 ilustra a estrutura cristalina da halita, enquanto na Tabela 1 reúnem-se as suas principais características.

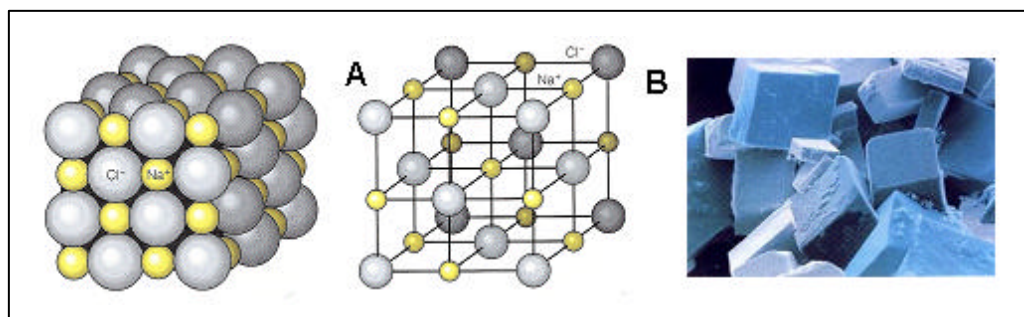


Figura 2 – Em A, estrutura atômica da halita e, em B, fotomicrografia de cristais de halita.

Tabela 1 – Principais propriedades físicas da halita.

Propriedades	Halita		
Brilho	Vítreo, normalmente incolor para branco, mas, quando impura pode exibir tonalidades amarelo, vermelho, azul e púrpura.		
Cor	Incolor a ligeiramente colorida (branca a amarela, azul a roxa).		
Transparência	Transparente a translúcido		
Sistema Cristalino	Isométrico, hexaoctaédrica, 4/m 32/m		
Hábito	Usualmente cúbico, raramente octaédrica, alguns cristais possuem configuração afunilada, maciço, granular a compacto.		
Fratura	Conchoidal, brilhante		
Clivagem	(001) perfeita		
Germinação	Observada em (111)		
Dureza (escala de Mohs)	2,0 a 2,5	Ponto de ebulição	1.413°C
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,168		
Índice de refração	1,554	Solubilidade a: (0°C)	35,7 partes por 100 partes de água
Ponto de fusão	840°C	(100°C)	39,8 partes por 100 partes de água

## Geologia dos Depósitos Evaporitos

Evaporito é uma rocha sedimentar formada pela precipitação dos sais contidos em uma solução química inorgânica, que se depositam quando salmouras de lagos e marés interiores se evaporam. A formação de evaporitos marinhos requer condições de extrema restrição de circulação de águas marinhas, aliada a condições climáticas específicas que possibilitem que a razão de evaporação seja superior à taxa de influxo marinho. A restrição à livre circulação de águas marinhas, ou barreiras, pode ser oferecida por condições geomorfológicas, estruturais ou mesmo orgânicas (recifes).

Barreiras efetivas à circulação devem se estender acima do nível do mar e compreendem áreas de crosta continental ou, mais raramente, ilhas oceânicas. Os vales profundos (*rift valleys*) que intersectam uma antiga margem continental, ou oceanos juvenis com margem elevada, são ambientes ideais para a formação de evaporitos (Kinsman, 1973).

A composição dos sais depositados e a relação volumétrica dos mesmos estão diretamente condicionadas à composição iônica das águas que os originaram, mais comumente a própria água do mar, cuja composição média está ilustrada na Tabela 2. Embora a água do mar se constitua em um sistema iônico complexo, a seqüência dos sais depositados por sua evaporação segue uma ordem definida, de acordo com a solubilidade dos diversos constituintes.

Tabela 2 – Principais componentes da água do mar.

Principais Componentes da Água do Mar			
Componentes Químicos	Conteúdo (ppm)	Componentes Químicos	Conteúdo (ppm)
Cálcio (Ca)	0,419	Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> )	0,146
Magnésio (Mg)	1,304	Sulfato (SO <sub>4</sub> )	2.690
Sódio (Na)	10.710	Cloro (Cl)	19.350
Potássio (K)	0,390	Bromo (Br)	0,070
Total de sólidos dissolvidos (salinidade)			

Fonte: US Geological Survey.

Assim, a sucessão vertical de sais depositados inclui os componentes menos solúveis na base, até os mais solúveis no topo da seqüência, na ordem: calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), gipsita ( $\text{CaSO}_4$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ) e sais de potássio e magnésio (silvinita –  $\text{NaCl.KCl}$ , bischofita –  $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ); embora uma gama de outros componentes possa ocorrer, de acordo com as variações físico-químicas da salmoura durante os vários estágios da evaporação.

A mesma seqüência vertical é notada horizontalmente em vista do princípio da contemporaneidade de mudanças na concentração da salmoura ao longo da bacia, desde regiões proximais, nos limites com o mar aberto, até as regiões distais, mais continentalizadas. As concentrações, máximas ou mínimas, são atingidas quase que simultaneamente em toda a bacia, com variações de teores em função da posição relativa dentro da mesma. As variações laterais na concentração da salmoura se dão já no estágio inicial de entrada da água do mar na bacia. A água do mar, movendo-se através da barreira de restrição, torna-se, por evaporação, altamente concentrada antes mesmo de alcançar a bacia evaporítica propriamente dita, criando um forte gradiente horizontal de salinidade.

As salinidades mais baixas são restritas às zonas proximais, aumentando gradativamente nas regiões distais, forçando o retorno (refluxo) das salmouras mais densas em direção ao mar aberto. Durante as fases de baixa concentração, ou seja, quando o nível do mar é acentuadamente elevado, possibilitando um intenso refluxo das salmouras densas, não há possibilidade de criação de condições de alta salinidade. Inversamente, nas fases de mar baixo, o refluxo das salmouras densas é diminuto ou quase ausente, ocasionando um aumento acentuado da salinidade, com precipitação generalizada de halitas e de sais de potássio nas regiões distais e centrais mais protegidas da bacia.

A alternância de fases de altas e baixas salinidades divide a seqüência em intervalos ou ciclos evaporíticos. Os ciclos de primeira ordem são aqueles definidos pelo aumento da salinidade de cada constituinte contido na salmoura, desde aquele de mais baixo (carbonato) até os de mais alto teor (sais de potássio e magnésio), voltando novamente ao mais baixo.

Cada ciclo evaporítico é marcado, no topo e na base, por camadas contínuas de folhelhos pretos, predominantemente orgânicos, extremamente favoráveis à geração de hidrocarbonetos. Seu elevado conteúdo em  $\text{H}_2\text{S}$  torna-os hospedeiros preferenciais para depósitos de sulfetos metálicos. A origem desses folhelhos pretos, na base de cada ciclo evaporítico, foi estudada por Hite

(1970), Kirkland & Evans (1981), Demaison & Moore (1980) e outros. Tais estudos constataram um acentuado aumento na produtividade de *phytoplankton*, em ambientes hipersalinos, em consequência de:

- (i) concentração e suprimento contínuo de nutrientes (N e P) em ambientes evaporíticos;
- (ii) espécies que conseguem sobreviver em tais ambientes há pouca ou nenhuma competição com outras espécies, com respeito à alimentação, ao espaço, etc. O aumento progressivo da salinidade causa uma contínua depleção em oxigênio, tendo em vista o decréscimo da solubilidade deste elemento com o aumento da salinidade no último caso, a remoção do oxigênio cria severas condições anóxicas, nas quais os processos de decomposição da matéria orgânica, depositada no fundo, são realizados à custa de bactérias anaeróbicas, que reduzem o  $\text{SO}_4$  existente nos sedimentos, dando origem à formação de gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Dessa forma, nos estágios de alta concentração, antecedendo a precipitação dos primeiros sais, o fundo da bacia é capeado por uma espessa camada de matéria orgânica, em condições anóxicas e altamente enriquecida em  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os ciclos evaporíticos, como descritos, formam a peça-chave para o estudo sistemático e o entendimento paleogeográfico de uma bacia evaporítica. O modelo de sedimentação evaporítica descrito foi comprovado para os sais do permo-carbonífero da bacia do Amazonas e para os sais da margem continental brasileira.

#### Classificação dos Depósitos

Geologicamente, o sal é encontrado na natureza em forma de solução ou em estado sólido. Para a sua obtenção existem processos específicos de extração.

Ocorrência em forma de solução - oceanos, lagos, aquíferos subterrâneos e fontes de salmoura natural.

Ocorrência no Estado Sólido

Depósitos a céu aberto.

Depósitos subterrâneos, em forma de camadas ou domos/diapiros.

Oceanos – nestes estão as maiores reservas de sal do mundo. Os oceanos contêm 530 milhões de km<sup>3</sup> de água. Aproximadamente 42% de sal encontram-se dissolvido. Um km<sup>3</sup> de água do mar contém 93 toneladas de matéria dissolvida, das quais se podem considerar 73 toneladas de cloreto de sódio. O sal contido nos oceanos varia de 1 a 5%, dependendo da localização, mas em média pode-se considerar 3,5%.

Lagos – são resultados de acumulação natural de água em depressões topográficas, ou confinadas por barreiras naturais. As rochas circunvizinhas, com solubilidade distinta, cuja composição depende da sua origem, ficam expostas à ação do intemperismo e seus sais são transportados pelas águas superficiais e acumulados nestes ambientes lacustres. Estes lagos mineralizados podem conter apenas cloreto de sódio ou também outros sais.

Aqüíferos subterrâneos – a água subterrânea tem seu grau de salinidade variável, desde uma água pura até uma solução saturada. São classificadas como conatas e meteóricas. A composição e a salinidade da água subterrânea podem variar de acordo com as condições ambientais. Clark (1924) classificou as águas subterrâneas nos seguintes grupos: cloretos, sulfatos, carbonato, sulfato-carbonato, mistura de (cloreto sulfato, cloreto carbonato, sulfato carbonato, cloreto sulfato carbonato), silicosas, borato, nitrato, fosfato e ácidas. Podem ocorrer concentrações de 0 a 254 mg/L. Salmouras com elevadas concentrações de magnésio e bromo, são as fontes de suprimento destes elementos.

Fontes naturais de salmoura – contato da água de aqüíferos subterrâneos, com depósitos de sal dispostos em camadas ou domos, promove sua dissolução, e o cloreto de sódio em solução aflora em surgências naturais ou quando captado por poços.

#### Depósitos de Sal Sólido

O sal cristalizado pode ser encontrado em depósitos superficiais, em camadas e em domos salinos, conforme ilustrado na Figura 3.





Figura 3 – Foto ilustrativa de um sedimento de sal – Açude em Soledade/PB.

#### Depósitos de Sal a Céu Aberto e Subterrâneo

O sal é também encontrado em depósitos sedimentares, em forma de camadas de espessura variável. Está associado com outras rochas sedimentares, tais como folhelhos, calcários calcíferos e dolomíticos, gipsita, anidrita e outros sais evaporíticos. Os depósitos salinos são encontrados em todos os períodos geológicos, desde o Cambriano até o Terciário, havendo evidências que indicam também os depósitos no Pré Cambriano. Praticamente são encontrados em vários países em todo mundo. Alguns depósitos atingem algumas centenas de metros de espessura, cobrindo áreas de extensão quilométricas; muitas teorias e novas idéias procuram explicar a gênese da formação desses imensos depósitos.

#### Domos de Sal – Diapiros

O sal é muito vulnerável a pressão e temperatura. Considerando este fato, a pressão que é exercida sobre a camada salina, devido ao peso estático dos sedimentos que estão capeando-a e/ou a forças tectônicas laterais, faz com que o sal flua de forma ascendente, devido à sua propriedade física visco-elástica. Inicialmente, ocorre a formação de um anticlinal e posteriormente um domo, quando a pressão aumenta, fazendo com que as rochas que capeiam o corpo salino sejam rompidas, podendo chegar próximo à superfície.

Alguns domos possuem diâmetro variando de 1.000 a 6.400 m, e a dimensão vertical, mesmo sem confirmação, pode ultrapassar 13 km. No Quadro 1, ilustra-se a idade geológica dos depósitos de sal.

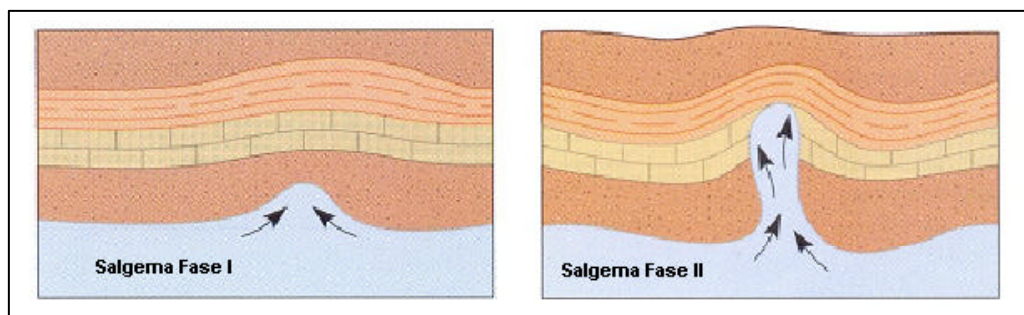


Figura 4 – As duas fases de formação de um domo salino.

Quadro 1 – Descrição da idade geológica dos depósitos de sal.

Era Cenozóica	
Recente	Salinas e Lagos salinos
Pleistoceno	Israel, México, Estados Unidos, Rússia.
Plioceno	Itália, Jordânia, Estados Unidos.
Mioceno	Argélia, Chipre, República Checa, República Dominicana, Egito, Iran.
Oligoceno	Iraque, Marrocos, Polônia, Espanha, Sudão, Síria, Turquia, Rússia..
Eoceno	França, Alemanha, Iran, Iraque, Espanha, Turquia.
	Belize, Iran, Marrocos, Paquistão, Estados Unidos.
Era Mesozóica	
Cretáceo	Angola, Bolívia, Brasil, Colômbia, Congo, Líbia, México, Marrocos, Nigéria, Peru, Senegal, Estados Unidos, Rússia.
Jurássico	Chile, Cuba, Alemanha, Kuwait, Tanzânia, Estados Unidos.
Triássico	Argélia, Bolívia, Bulgária, Etiópia, França, Alemanha, Grécia, Líbia, México, Marrocos, Holanda, Peru, Portugal, Espanha, Suíça, Tunísia, Reino Unido.
Era Paleozóica	
Permiano	Austrália, Brasil, Dinamarca, Alemanha, Grécia, Holanda, México, Peru, Polônia, Reino Unido, Estados Unidos, Rússia.
Pensilvaniano	Brasil, Estados Unidos.
Mississipiano	Canadá, Estados Unidos, Rússia
Devoniano	Austrália, Canadá, Estados Unidos
Siluriano	Canadá. Estados Unidos.
Ordoviciano	Bolívia, Estados Unidos.
Cambriano	Austrália, Canadá, Iran, Paquistão, Rússia.
Era Precambriana	Austrália, Iran, Paquistão

Fonte: Adaptado de LEFOND, 1969.

## Distribuição dos Maiores Depósitos de Sal no Brasil

As maiores reservas de sal se localizam na bacia Amazônica (Formação Nova Olinda), Sergipe/Alagoas (Formação Maceió e Muribeca/Mb Ibura), Recôncavo (Fm Afligidos/Mb Pedrão), Espírito Santo (Fm Mariricu/Mb Itaúnas) no continente. No mar encontram-se depósitos desde a Bacia de Santos, a sul, até a Bacia de Sergipe/Alagoas. Na pesquisa recente de hidrocarbonetos, bacia de Santos, foi ultrapassada, pela perfuração, uma camada de sal de 2.000 m, no intervalo entre 4.000 e 6.000 m, tendo sido encontrado um grande campo de petróleo/gás, na camada denominada pré-sal.

## Origem do Sódio e Cloro na Água do Mar

Há muitos anos divulgam-se a teoria de que os oceanos eram originalmente corpos de água doce e que esta água se tornou mineralizada ao longo do tempo geológico, por meio da lixiviação das rochas continentais. O transporte do sódio e cloreto e outros íons em solução, para o mar, pelos dos rios, possibilitou a salinização. Não há, entretanto, evidência geológica ou biológica que suporte esta teoria. Outra teoria para salinização dos oceanos admite que gases de origem vulcânica proveniente do magma, constituídos de sais, ao manter contato com o vapor de água da evaporação dos oceanos, se precipitam com a condensação no mar ou no continente, retornando para este ambiente.

## 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

### Lavra

São várias as operações de lavra de sal, como as descritas a seguir e de forma sucinta.

### Mineração por dissolução subterrânea

Os primeiros registros da utilização deste método de lavra foram encontrados na China por volta de 250 a.C., onde poços foram perfurados em depósitos profundos de sal. Para injeção e produção da salmoura eram utilizados tubos de bambu. A base da tecnologia atual teve sua origem na França, por volta de 858 d.C. Tal método de lavra possibilita que ocorrências de sal gema situadas em grandes profundidades possam ser extraídas sob a forma de salmoura saturada em cloreto de sódio, com baixo custo.

O advento de técnicas empregadas na perfuração de poços de petróleo/gás possibilitou que algumas dessas fossem utilizadas neste processo, o qual fez com que simples ocorrências se transformassem em jazidas de valor econômico.

Faz-se necessário que se tenha água superficial ou subterrânea (poços) de qualidade, para possibilitar o seu emprego como solvente. Geralmente, uma mineração que emprega este método está ligada a uma planta química para produzir soda-cloro ou de barrilha. A salmoura resultante segue, por duto, para suprir as necessidades deste insumo daquela indústria. Em virtude de tais processos químicos necessitarem de sal, em forma de salmoura em solução, e não de sal sólido, não se promove a sua evaporação, o que elevaria substancialmente o custo unitário deste insumo mineral. No caso de uso de sal sólido, o sal proveniente de salinas seria mais econômico, mesmo considerando-se o custo de transporte e algum beneficiamento. A Morton Salt, em Glendale, Arizona, Estados Unidos, produz salmoura saturada por meio de poços, que posteriormente é bombeada para painéis de cristalização, tal como nas salinas, e daí se obtém o sal cristalizado, com custo reduzido e alta produtividade. O mesmo também ocorre em algumas minerações na Austrália.

Caso o sal fosse extraído por lavra subterrânea convencional, para posterior transferência para a indústria química, ocorreriam dois problemas: além dos custos de produção elevados, teria que ser processado para eliminar impurezas, para, depois, já na indústria, ser transformado em salmoura, se o processo de eletrólise requerer que a alimentação do sal seja nesta forma.

Para acesso ao corpo salino, que poderá ser em camadas ou domos, são perfurados poços tubulares profundos (Figura 5). Em seguida, cada poço é revestido com tubulação de aço carbono, da superfície até alguns metros no interior da camada de sal. O espaço existente entre o diâmetro de perfuração e o revestimento é totalmente cimentado até a superfície. Deste modo, todos os aquíferos existentes acima do sal são isolados e protegidos. Em seguida, é descida a tubulação de produção pelo interior deste revestimento cimentado, sendo posicionada alguns metros abaixo do mesmo. Finalmente, desce-se uma tubulação de menor diâmetro pelo interior da tubulação de produção, ficando instalada bem abaixo deste, empregada para a injeção de água. Tanto a tubulação de produção quanto a de injeção podem ser movimentadas, ficando presas na superfície, na cabeça do poço que se denomina "árvore de natal". Nada impede, contudo, que possa ser invertida a profundidade da injeção e produção/captação, o que modifica a configuração da cavidade, crescendo mais

na parte superior e menos na inferior. Podem-se, contudo, alternar os dois modos, injeção direta e reversa. Este processo se denomina extração de sal por dissolução, por poços isolados, mas poderia também ser feito por poços conjugados, onde se injeta por um poço e recupera-se a salmoura por um ou mais poços que estão interligados. A comunicação entre esses pode ser feita segundo ligação entre as cavidades geradas por poços isolados, fazendo-se a conexão pelo encontro das duas cavernas geradas no mesmo intervalo, ou via fraturamento hidráulico. Normalmente, empregam-se poços conjugados quando a espessura de sal não é de pequena potência, mas tem grande continuidade.

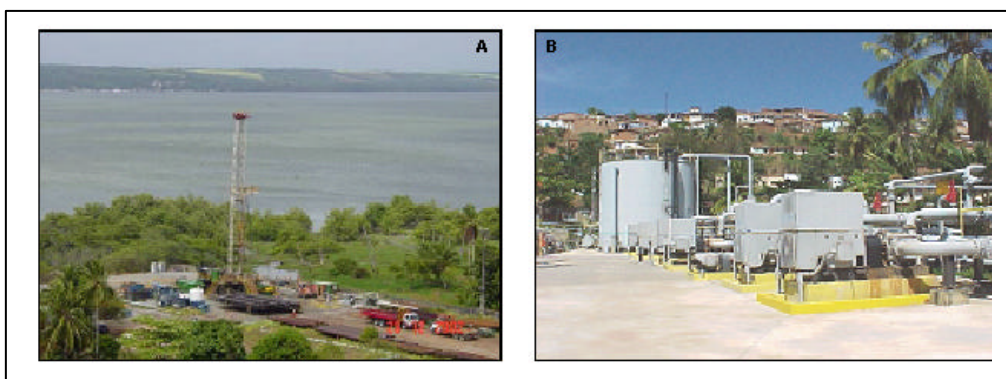


Figura 5 – Em A, sonda em operação na perfuração de poços (poço M-27D) e em B, a estação de bombeamento (cortesia Braskem).

#### Controles da Lavra por Dissolução

Periodicamente, a cavidade salina que está sendo formada pela extração do sal é examinada com um “eco-sonda” sonar (Figura 6), que determina o volume, direção preferencial da dissolução, forma e seu maior diâmetro. A Sonarwire Inc. USA é a companhia que executa tais serviços no Brasil.

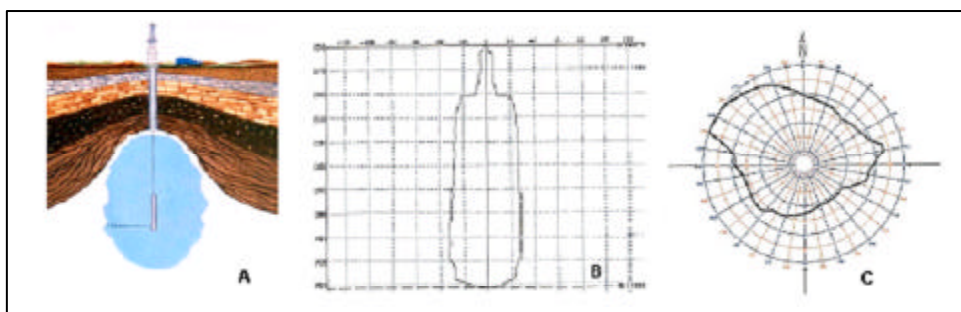


Figura 6 – Em A, um desenho ilustrativo de uma ecosonda (sonar), em B, o corte transversal da cavidade e, em C, uma vista de cima da cavidade.

### Controle da Lavra por Dissolução

Os poços operados isoladamente, no final, terão suas cavidades separadas por um pilar de sal. Também é mantida uma laje de sal, na parte superior, conferindo estabilidade ao volume espacial gerado pela extração do sal. Depois de desativada, a cavidade ficará sempre preenchida com salmoura, tal como na sua fase operacional. No caso de poços conjugados, em geral, são dispostos em linhas e, entre as mesmas, se deixa um maciço de sal separando-as.

São utilizadas as cavidades desativadas para armazenar petróleo e gás, principalmente aquelas desenvolvidas em domos salinos e aquelas onde o sal foi extraído já com a finalidade de vir a estocar tais produtos. Jazidas de sal, em camadas, também têm sido utilizadas, desde que tenham grande espessura. A forma ideal da cavidade deverá ser cilíndrica, onde a altura é bastante maior que o diâmetro e a parte superior deverá ter a configuração ilustrada na (Figura 7).

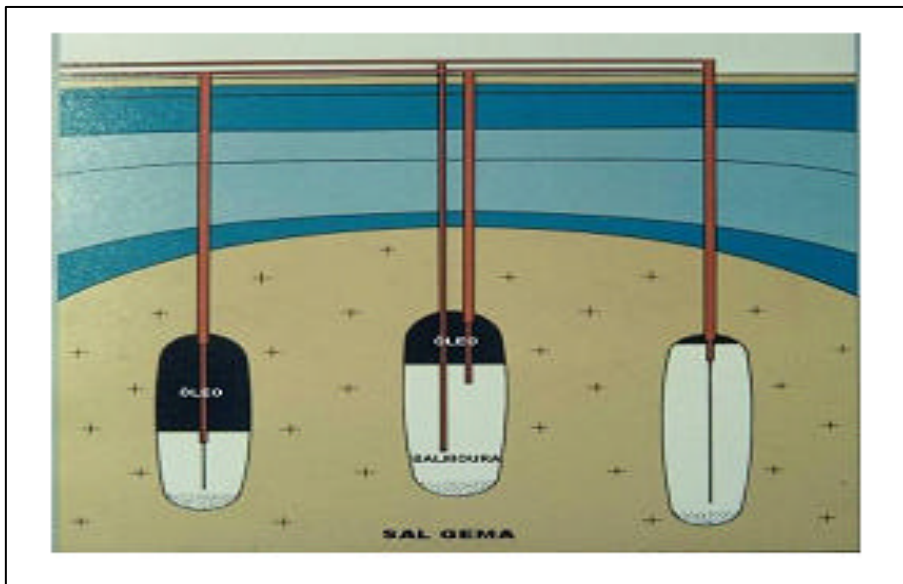


Figura 7 – Petróleo estocado em cavidades salinas.

As dimensões mais utilizadas dos revestimentos/tubulações que fazem parte integrante do poço são: revestimento cimentado Ø 9 5/8" (230 mm), tubulação de produção Ø 7" (178 mm) e tubulação de injeção Ø 4 1/5" (115 mm). Em domos salinos, em função da grande espessura, os revestimentos poderão ser de maior dimensão, ou seja, 13 3/4" (350 mm), 10 3/4" (273 mm) e 7" (178 mm), respectivamente. Pois, como possuem uma grande reserva de sal, podem produzir grande volume de salmoura concentrada, com poucos poços.

No Brasil, emprega-se este método na Braskem S.A. (ex Salgema Mineração Ltda.), em Maceió, Alagoas (Figura 8) e na Mineração e Química do Nordeste – Dow Química, na Ilha de Matarandiba, na Bahia. Ambas iniciaram sua produção na década de 70. A salmoura produzida abastece as unidades de produção, cloro-soda, destas empresas.

Na América do Norte - Canadá, USA e México - várias minerações de sal utilizam este processo de lavra.

Na América do Sul, além do Brasil, recentemente a Colômbia (Brinsa) extraem sal gema por este método. Na Argentina, é utilizado o processo de dissolução subterrânea para extração de sais de potássio, em Neuquén. A Vale deu início a um projeto piloto, em Sergipe, com o propósito de lavar por dissolução, carnalita ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) no estado de Sergipe.

A extração de sal por dissolução subterrânea é empregada em praticamente todos os países da Europa, além da Rússia, Austrália e China. Na Figura 8 ilustra-se um fluxograma de dissolução subterrânea com a seção transversal da jazida e a foto de um poço.

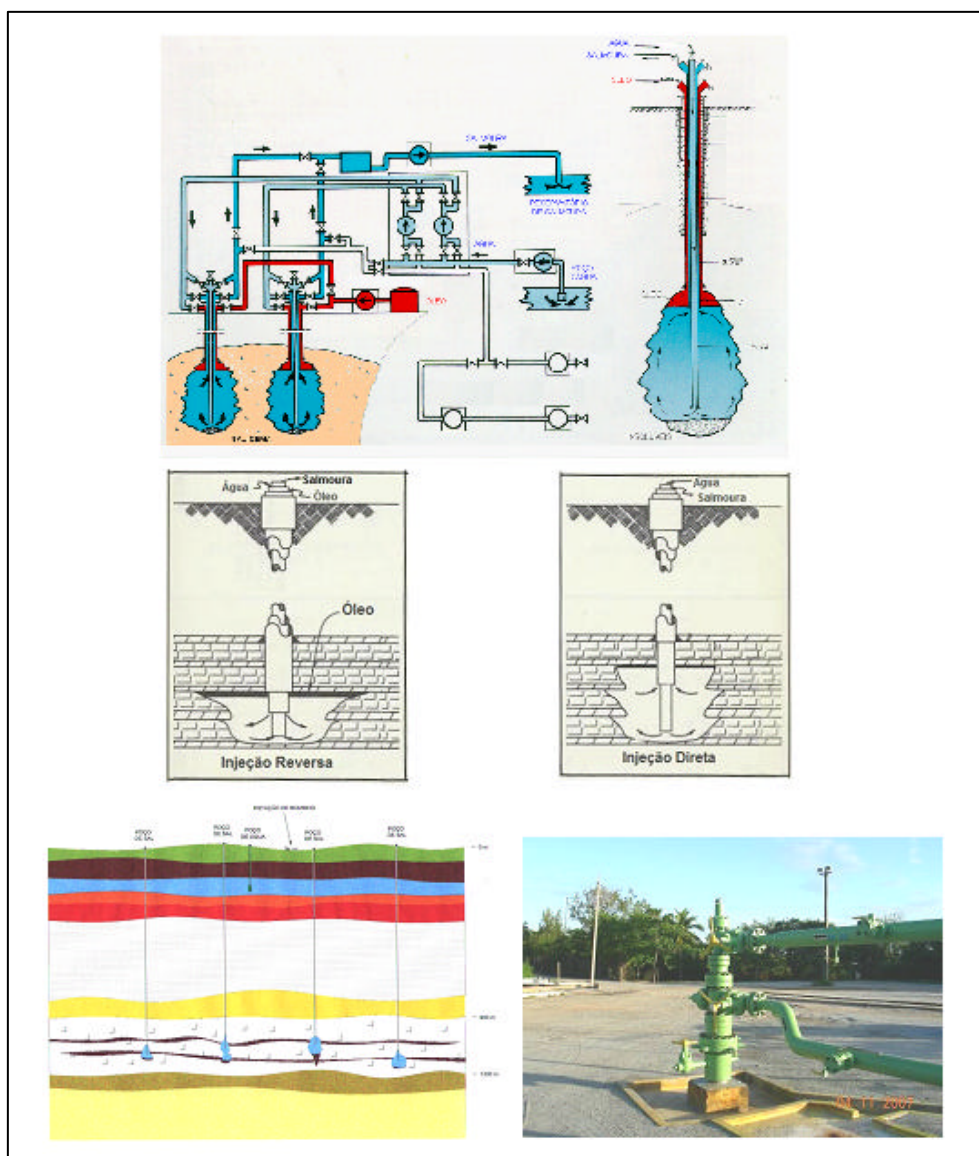


Figura 8 – Fluxograma dissolução subterrânea com a seção transversal da jazida de sal e a foto de um poço M#20D (Cortesia Braskem).



### Mineração Subterrânea Convencional

Geralmente é empregado este tipo de lavra em depósitos de sal não muito profundos, tais como domos salinos cujo topo está próximo da superfície, ou em camadas, nas quais as galerias não devem estar além de 900 m de profundidade.

Como exemplo: a Solvay Salz GmbH, em Borth na Alemanha, opera uma das maiores minas de sal da Europa, cuja camada de sal tem 150 m de espessura e a atividade de lavra se processa no intervalo entre 750 a 900 m de profundidade, se restringindo a uma espessura de 20/30 m de pura halita, capeada por anidrita, produzindo 2 milhões de toneladas de sal por ano. Próximo a esta mina há uma moderna unidade de evaporação a vácuo (*vacuum pan*), onde o sal é transformado em salmoura; após o beneficiamento, obtêm-se um sal de elevada pureza.

Tanto em depósitos de sal gema em domos ou em camadas, o sal é extraído utilizando-se praticamente o mesmo processo empregado para mineração de carvão, denominado “câmaras e pilares” (*room-and-pillar*). Evidentemente, na lavra do carvão mineral, a existência de gases, material sólido em suspensão e outras dificuldades, aliada a baixa resistência mecânica do corpo mineralizado, faz com que as dimensões das galerias sejam bem reduzidas, comparadas com aquelas abertas no corpo salino.

Em um depósito subterrâneo de sal poderá ocorrer gás metano, mas, praticamente, não existem resíduos sólidos em suspensão, com exceção de micro partículas de sal. A recuperação chega até ser 50% superior àquela obtida em uma mina de carvão, pois, o tamanho dos painéis de lavra, geralmente de grandes dimensões, possibilita a operação de mineradores contínuos, carregadeiras e perfuratrizes no interior da mina. Na maioria das minas ocorre britagem nas frentes de lavra.

Inicialmente, são construídos geralmente dois poços verticais (*shafts*) ligando a superfície até o interior do corpo salino. A construção do poço é o maior custo individual deste tipo de mineração, principalmente quando tem que atravessar aquíferos. Algumas vezes, tem-se que usar o processo de congelamento daquele intervalo. Hoje já existem cimentos especiais que facilitam o isolamento dos aquíferos para a descida dos anéis de concreto usados para revestimento.

Por um poço descem o pessoal e materiais e pelo outro é retirado o minério lavrado, por caçambas (*skips*). As distâncias entre os *shafts* variam, podendo ultrapassar 200 m.

Em algumas minerações é injetado ar refrigerado para proporcionar o conforto térmico adequado. O ar segue por dutos por um poço e é conduzido até as frentes de lavra, enquanto o ar quente retorna à superfície por outro poço. Como exemplo, no Brasil tem-se a mina de potássio de Taquari/Vassouras, lavrada pela Vale em Rosário do Catete/SE, que emprega este tipo de sistema, chegando a reduzir em até 7°C, a temperatura nas frentes de lavra.

Os equipamentos utilizados na lavra descem desmontados pelo poço e toda a manutenção é feita no interior da mina. Em geral, os equipamentos são movidos a eletricidade ou a baterias, para evitar emanações de monóxido e dióxido de carbono. As galerias obedecem a um determinado *lay out* e seu avanço pode ser feito com mineradores contínuos, que extraem o sal já próximo da granulometria desejada, seguindo por meio de correias transportadoras para o poço de extração, do qual é levado até a superfície. As minas mais antigas usavam vagonetas para o transporte. Na lavra do sal também se faz uso de explosivos, e os furos são feitos por perfuratrizes especiais (jumbo) que efetuam várias perfurações ao mesmo tempo, seguindo uma malha predeterminada. A parte inferior da frente é cortada rente à base, para possibilitar um maior rendimento do desmonte. A finalidade é a obtenção de uma adequada fragmentação, possibilitando o seu transporte diretamente com carregadeiras frontais para o britador de mandíbulas ou de martelo situados no mesmo nível da frente de lavra.

Em algumas minas, a carregadeira alimenta caminhões de grande porte, que se encarregam de transportar até o equipamento de britagem. Algumas minerações preferem britar e promover a separação granulométrica do sal na superfície. O explosivo que se usa normalmente é o nitrato de amônio com óleo diesel (ANFO) e os furos são carregados pneumaticamente.

Na Figura 9 ilustra uma frente de lavra, em A, salões e pilares de uma mina de sal e, em B, a operação de carregamento dos furos com ANFO, na Mina de Borth/Solvay Alemanha.

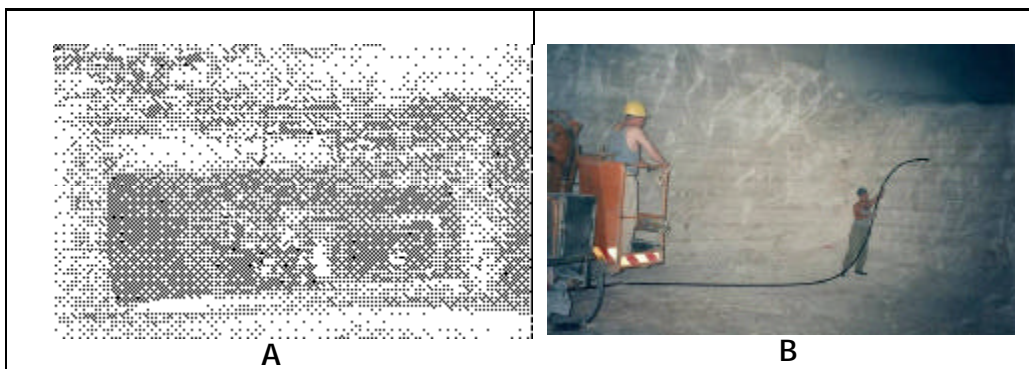


Figura 9 – Frente de lavra, em A, salões e pilares de uma mina de sal e, em B, a operação de carregamento dos furos com ANFO.

As minerações procuram obter a máxima recuperação possível de sal, com segurança e menor custo, mesmo assim, o custo/tonelada é mais elevado do que o sal obtido de salinas. Muitas vezes, o emprego deste método de lavra se torna econômico em função da proximidade ao mercado consumidor. Neste caso, o custo de logística será bem menor, além de competitivo. As dimensões dos pilares (altura e largura) são função da:

- (i) profundidade das rochas que capeiam o depósito;
- (ii) espessura da camada salina;
- (iii) ausência de camadas insolúveis intercaladas no corpo salino.

São também obtidos com base em testemunhos de sondagem, parâmetros geomecânicos, para os estudos de mecânica de rochas, antes e durante a lavra. Desse modo, serão mantidas ou alteradas as dimensões das câmaras (salões) e pilares das novas frentes de lavra. Nos domos salinos, a altura e largura das câmaras e o tamanho dos pilares são bem maiores, em decorrência da imensa massa de sal existente na parte superior e nas laterais das galerias. Os pilares são mantidos como suporte permanente, após a lavra das câmaras (salões).

Em função das características de cada jazida, técnicas da engenharia de minas são desenvolvidas ou aprimoradas, utilizando dados geológicos e parâmetros geomecânicos.

A produção de NaCl (halita), na maioria das vezes, destina-se ao descongelamento de estradas (*deicing*). Nesse caso, não há necessidade de qualquer tratamento para remoção de impurezas e sim da classificação

granulométrica para atender ao mercado. Em algumas minas, onde o sal possui pureza elevada, esse pode ser usado, sem beneficiamento, na alimentação animal e humana. O sal obtido por meio de dissolução subterrânea, depois de evaporados a vácuo, é adequado para os mercados que exigem elevados volumes e pureza.

A mina de Avery Island, pertencente à Cargill, é a maior mina subterrânea de sal dos EUA, localizada a 225 km a oeste do Estado de Louisiana. Nesta mina, o sal é extraído no interior de um domo salino de grande dimensão, 2.400 m de largura e profundidade superior a 10.000 m. O intervalo lavrado situa-se entre os níveis 433 e 533 m, onde se encontram 6 (seis) níveis de galerias. Estima-se uma reserva total deste domo em 150 bilhões de toneladas, sendo a produção atual de 2,5 milhões de toneladas por ano. Na Figura 10 consta um corte transversal de uma mina subterrânea e a operação de remoção do sal na frente de lavra.



Figura 10 – Em A, corte transversal de uma mina de sal, em B, remoção de sal da frente de lavra (Mina Klodawa – Polônia).

#### Mineração a Céu Aberto

Os depósitos de sal superficiais tiveram sua origem, na maioria das vezes, devido à evaporação de salmouras provenientes de antigos mares, que ficaram confinados em extensas depressões no continente. Neste ambiente, com ausência de precipitação pluviométrica, os sais foram se depositando de forma seletiva, em função da composição da salmoura, até que toda a água foi evaporada. Considerando que o sal está depositado em uma planície, não tendo elevações, o processo indicado e empregado é o comumente denominado de

“cava”, onde são abertas inicialmente trincheiras que se vão e alargando na horizontal e, ao mesmo tempo, se aprofundando. Ocorrendo algumas pequenas elevações, o acesso ao corpo mineralizado se dá pelo processo de lavra a céu aberto convencional, com bancadas e de forma descendente.

Alguns lagos ou antigos mares, hoje, são lavrados de forma ainda rudimentar; ao mesmo tempo, encontram-se minerações que empregam tecnologia avançada, tal como na mina de sal de Punta del Lobos, situada a 60 km a Sudoeste da cidade de Iquique, no norte do Chile, pertencente à Salineira Punta de Lobos – SPL – K+S Gruppe multinacional Alemã. O sal é extraído de um grande depósito superficial de Taparacá, com 40 km de extensão e 4 km de largura. A SPL produz 5,5 milhões de toneladas de sal, que é transportado por correia transportadora, com 25 km de comprimento, até o porto de Patillos. Esta companhia pretende ampliar a produção para processar 27 mil toneladas diárias, exportando 3,5 milhões de toneladas para os Estados Unidos, para emprego no descongelamento de estradas. A SPL exporta sal desta mina para a Carbocloro/SP, que o utiliza para a produção de cloro e soda cáustica.

Na Figura 11 ilustram-se as lavras de sal a céu aberto e as instalações portuárias utilizadas para o embarque do sal.



Figura 11 – Em A, lavra a céu aberto de sal no Chile e, em B, instalações portuária para o embarque do sal (Cortesia-SPL).

Este processo de obtenção de sal consiste na progressiva evaporação de salmoura das seguintes fontes:

- (i) água do mar;
- (ii) salmouras de depósitos subterrâneos;
- (iii) mares confinados no continente;
- (iv) salmouras artificiais obtidas por dissolução subterrânea.

Para que se tenha eficiência neste processo natural, necessita-se que haja ventos, forte incidência de luz solar, alta evaporação, baixa precipitação pluviométrica e terrenos planos. Na região onde estão concentradas as maiores salinas do país, no Estado do Rio Grande do Norte, a relação evaporação/precipitação pluviométrica é de 5/1, já na Austrália chega a alcançar 15/1. Pode-se considerar como viável esta atividade, quando a relação atinge 3/1. As salinas, preferencialmente estão localizadas próximas ao mar, pois terão uma fonte de alimentação e descarte das águas amargas, com custo reduzido além de menor impacto ambiental.



Figura 12 – Em A, imagem satélite de salinas, RN, em B, operação não mecanizada da salina.

O processo de extração de sal, em salinas, varia desde um simples trabalho manual, tal como nos tempos antigos, até aqueles com alta taxa de mecanização, em que são usadas bombas e equipamentos para a colheita do sal sólido, sua estocagem em pilhas, lavagem e outros.

Tal como na agricultura, o sal resultante da evaporação da água é colhido, em geral, anualmente, por meio da escarificação da camada de sal acumulada sobre o assoalho dos tanques/painéis de cristalização. Este assoalho é

constituído de sal que é previamente formado e deve possuir resistência suficiente para suportar o peso dos equipamentos, servindo também para impermeabilizar o solo, evitando infiltração de salmoura concentrada e sua contaminação.

A área de evaporação abrange, quase sempre, mais de 90% da superfície total da salina. Na sua construção são levadas em consideração, as características geográficas e topográficas da área. A área de cristalização ocupa apenas 10% da salina.

Na Figura 13 constam os cristalizadores de sal, estocagem, inclusive o fluxograma das operações da Salina Diamante Branco em Mossoró-RN.

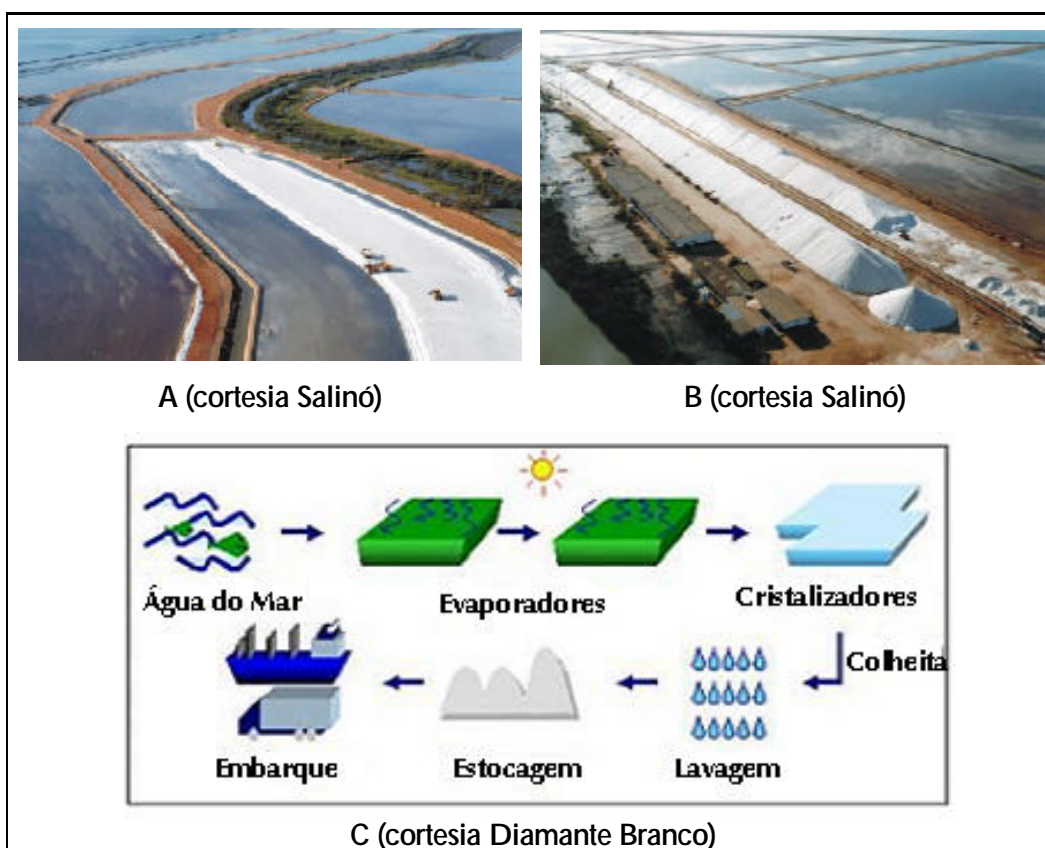


Figura 13 – Em A, cristalizadores, em B estocagem de sal na Salinor em Mossoró-RN. Em C, o fluxograma das operações da Salina Diamante Branco em Macau-RN.

Como a água do mar contém vários sais dissolvidos, haverá uma precipitação e separação dos mesmos em função de suas relativas solubilidades. Os sais menos solúveis são os primeiros a se precipitar e os mais solúveis serão os últimos, sendo a solubilidade de um determinado sal afetada pela temperatura e pela presença de outros sais em solução. Por ordem decrescente de solubilidade, os principais sais contidos na água do mar são: carbonato de cálcio, carbonato de sódio, sulfato de cálcio, cloreto de sódio, sais de potássio, magnésio e brometo de sódio, ou seja: calcita, gipsita, halita, astrakainita, epsomita, kainita, hexahidrita, kieserita, carnalita e bishofita. Devido à diferença de solubilidade, tem-se a precipitação seletiva dos vários sais e deste modo se obtém o cloreto de sódio com grau de pureza para atender as necessidades do mercado.

Quando a concentração de sais da água do mar vai aumentando, devido à evaporação, precipitam-se os sais menos solúveis. É importante a determinação do intervalo ideal de concentração dos diversos sais, para que se tenha a recuperação do cloreto de sódio com maior grau de pureza.

#### Controles do Processo

Os níveis de salmoura existentes na área da salina são controlados pela determinação de sua densidade em  $\text{g/cm}^3$ , concentrações em graus Bé, ou em graus Salometer. São medidas as espessuras das lâminas de água, a espessura de sal, acumulada pela precipitação dos cristais de cloreto de sódio. A densidade da água do mar é de aproximadamente  $1,0247 \text{ g/cm}^3$  ou 3,5 Bé para uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , devendo alcançar no seu final, a densidade de  $1,216 \text{ g/cm}^3$  ou 25,6 Bé, no momento em que a salmoura alcança sua saturação em cloreto de sódio.

#### Colheita e Lavagem

Esta operação ocorre em Mossoró RN, entre agosto e janeiro, pois é o período de seca na região salineira. Na Norsal/RN, o sal é colhido, mecanicamente, pelas colhedeiças e transportado em caçambas puxadas por tratores para o sistema de lavagem. A lavagem utiliza uma salmoura saturada e controlada, que evita a dissolução do sal e reduz o teor de impurezas. O sal lavado é centrifugado e segue em correia transportadora para a unidade de beneficiamento ou para estocagem em com dimensões medidas de 7 x 400 m (altura x comprimento) (Figura 13B).



A mudança do método convencional de operação das salinas foi, para o de fluxo contínuo, gradativamente, empregado pelas salinas do Rio Grande do Norte, elevando substancialmente a produtividade.

No Quadro 2 estão relacionados os produtores de sal do Rio Grande do Norte e suas capacidades de produção. Em linhas gerais, as cinco etapas empregadas pela Norsal/RN estão descritas a seguir:

- (i) bombeamento da água do mar que irá percorrer por cerca de 60 dias, os tanques da salina;
- (ii) água do mar passa por uma série de chicanas, por gravidade, nas quais ocorre uma redução do nível da solução em cerca de 8 mm/dia;
- (iii) aumento da concentração de sal na salmoura;
- (iv) nos últimos tanques de evaporação se introduz um micro-crustáceo – artêmia salina, que age como filtro biológico, absorvendo todos os microorganismos, purificando a salmoura, prosseguindo o processo de evaporação contínua até próximo do limite de saturação da solução, para então ser transferida para os tanques de cristalização.
- (v) Nos cristalizadores, a evaporação da salmoura saturada precipita os cristais de sal, até, praticamente, todo o cloreto de sódio se depositar, a solução restante, denominada de águas amargas, é descartada no oceano.

Quadro 2 – Produtores de sal do Rio Grande do Norte e suas capacidades de produção – 2006.

Empresas	Capacidade de Produção	(%)
SALINOR – Salinas do Nordeste S/A	2.300.000	39,18
Henrique Lage Salineira do Nordeste S/A	700.000	11,93
F. Souto Ind. Com. e Nav S/A	525.000	8,94
Salina Diamante Branco Ltda	450.000	7,67
CIMSAL–Com. Ind. Moagem e Ref. Sta. Cecília Ltda	380.000	6,47
Norte Salineira S/A Ind. e Com. Norsal	360.000	6,13
Salineira São Camilo Ltda	200.000	3,41
Souto Irmão e Cia. Ltda	200.000	3,41
Ind. Salineira Salmar Agropecuária Ltda	100.000	1,70
Francisco Ferreira Souto Filho	95.000	1,62
Andrea Jales Rosado	80.000	1,36
Salinas Córrego	80.000	1,36
Salina Soledade Ltda	70.000	1,19
Salina Cristal S/A	60.000	1,02
SOCEL – Sociedade Oeste Ltda.	50.000	0,85
CIEMARSAL – Com. Ind. e Exp. de Sal Ltda	40.000	0,68
Salina Serra Vermelha I	36.000	0,61
Produsal	22.000	0,38
P. Roberto Moagem e Ref. de Sal	20.000	0,34
Marisal Ltda	20.000	0,34
Ciasal Ltda	20.000	0,34
Salinas Boi Morto	20.000	0,34
Macau Salineira Ltda	12.000	0,21
Sertão Ind. e Moagem de Sal Ltda	12.000	0,21
Salinas Coqueiros	10.000	0,17
Irmãos Filgueira Ltda	8.000	0,14
Total	5.870.000	100,00

Fonte : Sindicato das Industrias de Extração de Sal do Estado do Rio Grande do Norte – Siesalrn.

### Principais Características da Indústria do Sal

Entre as principais características da indústria do sal, destacam-se as seguintes:

- (i) os métodos de produção variam com o tipo e nível da tecnologia aplicada;
- (ii) o sal é produzido por pelo menos 124 países;
- (iii) é um produto de fácil obtenção, que na maioria das vezes é consumido próximo do seu local de extração;
- (iv) o produto sofre pouca influência do comércio internacional.

A produção de sal depende das condições atmosféricas, em alguns casos de forma significativa. A elevação do índice pluviométrico nas áreas de evaporação solar reduz sua produção, em contraposição, um inverno menos rigoroso no hemisfério norte impacta a demanda por sal destinado ao descongelamento de estradas.

## 4. PRODUÇÃO

### Produção Doméstica e Mundial de Sal

Na Tabela 3 ilustram-se a produção nacional e os principais produtores mundiais de sal. Dados atualizados da produção mundial de 2005 mostram que a China ultrapassou os Estados Unidos, tornando-se o maior produtor mundial em 2005 e 2006. Este crescimento se deve à elevação da demanda doméstica dos setores de cloro/soda e barrilha, estimando-se que em 2010 atinja 70 milhões de toneladas, pelas mesmas razões. Acrescentam-se também as exportações chinesas de barrilha para a Ásia.

Há um número elevado de novos projetos e expansões na Austrália com a perspectiva de elevar a produção em 3,5 milhões de t/ano, visando atender à crescente demanda da Ásia. A Austrália lidera, no mundo, a produção de sal de evaporação solar, em função das características climáticas daquele país. Os recursos mundiais de sal são imensuráveis e os oceanos contêm reservas de grande expressão. Os nos quais, as condições climáticas impossibilitam a extração, por evaporação solar, possui depósitos de sal gema subterrânea que atendem suas necessidades domésticas e chegam a possibilitar exportação.

Tabela 3 – Reservas e produção nacional, inclusive os principais produtores mundiais de sal.

Produção Nacional de Sal						
Substâncias	Unidade da Federação	Reserva Medida(t)	Produção (t)			
			2005	2006	2007	
Salgema	Alagoas	106.008.009	855.934	879.874	876.972	
	Bahia	505.322.066	703.050	743.625	772.264	
Sal Marinho		611.330.075	1.558.984	1.623.499	1.649.236	
	Ceará		69.000	74.000	69.600	
	Piauí		15.000	10.000	8.000	
	Rio de Janeiro		91.135	120.000	221.250	
	Rio Grande do Norte		5.344.483	4.918.197	5.066.241	
Total de Sal			5.519.618	5.122.197	5.365.091	
			7.078.602	6.745.696	7.014.327	
Principais Produtores Mundiais de Sal						
Países	Produção de Sal (1.000 t)					(%)
	2003	2004	2005	2006	2007	
China	32.400	37.100	44.550	54.030	56.000	22,44%
EUA	43.700	46.500	45.100	44.300	43.800	17,55%
Alemanha	15.700	16.000	18.672	17.480	18.000	7,21%
Índia	15.000	15.000	15.503	15.500	15.500	6,21%
Canadá	13.300	14.100	14.500	15.000	15.000	6,01%
Austrália	9.800	11.200	12.384	12.000	12.400	4,97%
México	8.000	8.200	9.242	8.171	8.200	3,29%
Reino Unido	5.800	5.800	5.800	8.000	8.000	3,21%
Brasil	6.100	6.500	7.079	6.746	7.014	2,92%
França	7.000	7.000	7.079	6.746	7.014	2,80%
Chile	4.600	6.000	4.940	6.000	6.100	2,44%
Países Baixos	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	2,00%
Polônia	1.500	1.500	5.000	5.000	5.000	2,00%
Espanha	3.200	3.200	3.200	3.850	3.900	1,56%
Ucrânia	2.300	2.300	2.300	3.500	3.500	1,40%
Itália	3.600	3.600	3.600	3.000	3.000	1,20%
Rússia	2.800	2.800	2.800	2.800	2.800	1,12%
Romênia	2.400	2.450	2.445	2.445	2.500	1,00%
Egito	2.400	2.400	2.400	2.400	2.400	0,96%
Turquia	2.200	2.250	2.200	2.200	2.200	0,88%
Irã	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0,80%
Outros Países	21.200	7.100	22.281	24.594	20.286	8,01%
Total	210.000	208.000	238.000	251.000	250.000	100,00%

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – 2007 (DNPM); consulta a produtores.

## 5. USOS E FUNÇÕES

O sal é um componente essencial em nossas vidas diárias, com mais de 14.000 usos conhecidos. Muitos destes usos derivam das propriedades químicas do sódio e do cloro e dos seus papéis essenciais na nutrição humana e animal, como também muitos outros usos comuns, porém, igualmente importantes.

O sal é um produto multiuso, em decorrência das propriedades do sódio e do cloro, além de ser uma substância essencial à nutrição humana e animal, inclusive outros mais comuns. Desse modo são conhecidos cerca de 14.000 usos do sal.

### Indústria Química

Desde a invenção do processo de eletrólise, no final do século 19, o sal tornou essencial à indústria química, a qual é a maior consumidora de sal, principalmente, na indústria de cloro e soda. Estes dois elementos químicos são essenciais em muitos processos de geração de produtos de consumo, tais como:

- (i) cloreto de polivinila (PVC), um termoplástico que utiliza cloro e eteno;
- (ii) a soda cáustica na obtenção de polpa de celulose e no beneficiamento da bauxita para obtenção da alumina (processo Bayer).

Para um consumo de 1,46 t de sal no processo de eletrólise são produzidas 0,88 t de cloro e 1,00 t de soda cáustica. Praticamente metade da produção mundial de sal se destina ao suprimento desta atividade.

O sal é usado como a matéria-prima básica na fabricação de cloro, porque é uma fonte barata e extensamente disponível de íons cloreto. Para produção de soda, o sal é a principal fonte de íons sódio. Quase todo cloro doméstico e soda produzidos são obtidos com base na eletrólise da salmoura, usando-se uma das três tecnologias mundialmente conhecidas: diafragma, mercúrio e membrana. Uma pequena parte da produção de cloro e soda é obtida como subproduto na fabricação de magnésio e sódio metálico. O processo eletrolítico decompõe o cloreto de sódio e água formando o cloro, soda cáustica e hidrogênio. O gás cloro se forma no ânodo, enquanto no cátodo a água é decomposta para formar o hidrogênio e os íons hidroxila, que se

combinação com os íons sódio, obtendo-se o hidróxido de sódio (soda cáustica), conforme a representação esquemática da Figura 4.

A sua segunda maior utilização do sal é na indústria química é na fabricação de carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a barrilha sintética, sendo a trona o mineral que tem esta composição. O sal também é usado na produção de:

- (i) clorato de sódio, pela eletrólise de uma salmoura acidificada que usa ácido clorídrico ajustada a um pH de 6,5;
- (ii) sódio metálico, pela eletrólise de uma mistura salina que contém 33,2% de cloreto de sódio e 66,8% de cloreto de cálcio que são adicionados para reduzir a temperatura de fusão do sal.

Na fabricação do sabão em pó e detergentes, o sal é utilizado como agente de carga e um coagulante para dispersão coloidal após a saponificação. Na indústria farmacêutica, o sal é um reagente químico e é usado como eletrólito em soluções salinas. Também é usado com ácido sulfúrico para produzir sulfato de sódio e ácido clorídrico.

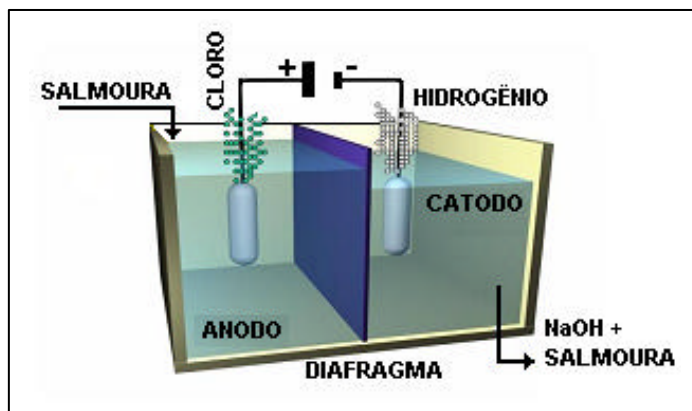


Figura 14 – Representação esquemática de uma célula eletrolítica (Cortesia Braskem).

#### Indústria Alimentícia

Praticamente todas as pessoas utilizam alguma quantidade de sal em seus alimentos, todavia o consumo humano do sal corresponde cerca de 4% do total produzido. O sal é acrescentado ao alimento, tanto pelo produtor como pelo consumidor, como um enaltecedor do sabor, conservante, aditivo controlador

da fermentação, agente controlador da textura e fomentador da cor. Em ordem decrescente de consumo de sal, pode-se classificar o mercado consumidor na área de alimentos:

- (i) indústria frigorífica, onde o sal é acrescentado às carnes processadas para promover desenvolvimento da cor em toucinhos, presuntos e outros produtos derivados de carnes processadas. Como um conservante, o sal inibe o crescimento de bactérias que conduziriam ao desperdício do alimento;
- (ii) indústria de laticínios, onde é acrescentado sal ao queijo como um agente controlador da cor, fermentação e textura, incluindo os fabricantes de manteiga, margarina, leite condensado, creme de leite, sobremesas congeladas, sorvetes e outros produtos especiais;
- (iii) indústria de enlatados, o sal é adicionado principalmente como um enaltecedor e conservante do sabor, além de ser usado como um portador para outros ingredientes, agente desidratante e inibidor de enzimas;
- (iv) indústria da panificação, onde é adicionado sal para controlar a taxa de fermentação na massa de pão, para fortalecer o glúten (um complexo protéico em certas massas) e como um enaltecedor de sabor.

#### Indústrias em Geral

Há ainda diversos outros usos para o sal nas indústrias em geral. Entre esses, podemos destacar em ordem decrescente de importância:

- (i) na pesquisa de petróleo e gás, para flocular e aumentar a densidade do fluido de perfuração;
- (ii) na indústria têxtil, usado para precipitar os corantes e separar os contaminantes orgânicos e para padronizar as estamparias;
- (iii) no processamento de metais é usado na concentração do urânio para formar o óxido de urânio (*yellow cake*), inclusive no beneficiamento do alumínio, berílio, cobre, aço e vanádio;
- (iv) na indústria de papel e celulose é usado para alvejar a polpa da madeira e na produção de clorato de sódio, o qual, com ácido sulfúrico e água, produz o dióxido de cloro;

- (v) na indústria de tinturaria e tratamento de couros, o sal é acrescentado às peles animais para inibir atividade microbiana no lado inferior das peles e para atrair a umidade de volta às peles;
- (vi) na indústria de borracha é utilizado na fabricação de borracha sintética, neopreno e outros tipos de borrachas brancas;
- (vii) na indústria petroquímica, com outros usos de menor importância.

#### Agricultura

Como suplemento alimentar na pecuária, ao qual se adicionam outros elementos essenciais, tais como enxofre, selênio etc., sendo comercializado em granel ou em forma de blocos, fornecendo suplementação alimentar que não é encontrada no pasto e que é importante para uma nutrição apropriada.

#### Tratamento de Água

Para redução da dureza das águas contendo cálcio e magnésio em excesso, os quais contribuem para a redução do diâmetro dos dutos residenciais e equipamentos industriais, devido à acumulação destes elementos. O uso do sal em unidades de tratamento visa à regeneração de resinas de troca iônica que atuam de forma a remover os íons que causam tais problemas.

#### Outros Usos

Praticamente depois da indústria química, a segunda maior utilização do sal no hemisfério norte é no descongelamento das vias para promover acessibilidade das rodovias, tendo sido utilizado por várias décadas para este propósito. Gabriel Daniel Fahrenheit descobriu que o sal misturado ao gelo, em uma temperatura ambiente abaixo de zero, gera uma solução líquida cuja temperatura está bem abaixo do ponto de congelamento da água.

No mundo, são produzidas, aproximadamente, 250 milhões de toneladas de sal por ano, das quais 130 milhões de toneladas são processadas, transformando-se em produtos químicos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOUGHTON, L. D. - Solution Mining Well - completion Services and Techniques - SME Mining Engineer Handbook, vol. II, - New York, 1973.
- BRAITSCH, O. - Salt Deposits their Origin and Composition - Edited by W. von Engelhardt, Tübingen, T. Hahn, Aachen R. Roy, University Park, Pa. J. W. Winchester, Tallahassee, Fla. - P. J. Wyllie, Chicago, Ill, 1971.
- CÂMARA, C. A. L. - Produção de Sal por Evaporação Solar - Operação e Dimensionamento de Salinas - 1999.
- DIAS, G. H., ARAÚJO, G. A. - A Importância da Indústria Salineira para o Município de Areia Branca - RN - Gov.do Estado do Rio Grande do Norte, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - Mossoró, 2005.
- FELDMAN, Susan R. - Industrial Minerals and Rocks - Salt - Commodities, Markets and Uses - Society Mining Engineer - SME, 2006.
- GEERTMAN, R M. (Editor) - 8<sup>th</sup> World Salt Symposium vol. 1 and 2, First Edition, (2000) Edited by Rob M.Geertman - Elsevier, 2000.
- KAUFMANN, D. W. - Sodium Chloride - Edited by Dale W.Kaufmann, - Hafner Publishing Company, New York,- 1971
- KOSTICK D. S. - Salt , Minerals Yearbook 2005, US Geological Survey, 2005.
- LEFOND. Stanley J., Charles H. JACOBY, C. H. - Industrial Minerals and Rocks - Salt 4<sup>th</sup> Edition, - Stanley J. Lefond, editor,. AIME, 1975.
- NORSAL, [www.norsal.com.br](http://www.norsal.com.br) , acessado em junho/2008.
- QUERIO, C.W. - Application of Turbulence in Solution Mining - Chlorine Bicentennial Symposium, Edited by Thomas C. Jeffrey and Peter A. Dana, 1974, p. 74-85.
- RICHNER D. R., SHOCK, D. A. Shock, AHLNESS, J. K. Ahlness, TWEETON, D. R. Tweeton. LARSON, W. C. Larson, Millenacker, D. J. Millenacker, and SCHMIDT, R. D. - , Schmidt, Solution Mining. In: *Situ Techniques*, SME Min. Engr. Handbook, 2<sup>nd</sup> Ed., vol. 2, (1992).

SALINA DIAMANTE BRANCO, [www.salbrasil.com.br](http://www.salbrasil.com.br), acessado em junho de 2008.

SALINOR, [www.salinor.com.br](http://www.salinor.com.br), acessado em junho de 2008.

SALT INSTITUTE, Solution Mining /Sea Salt/Rock Salt/Evaporated - [www.saltinstitute.org](http://www.saltinstitute.org) - acessado em maio/may 2008.

SCHMITTINGER P.; FLORKIEWICZ, T.; CURLIN, L. C.; LUKE, B.; SCANNELL, R.; NAVIN, T.; ZELFEL, E.; BARTSCH, R. -; Chlorine; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999.

SLEZAK, M. - Techniques in The Development of Salt Caverns for Multiple Use - Chlorine Bicentennial Symposium, edited by Thomas C. Jeffery and Peter A. Dana, 1974, p. 63-73.

U. S. Geological Survey, - 2007, Mineral Commodity Summaries 2007: U.S. Geological Survey, 2007.

U. S. Geological Survey - 2006, Mineral Yearbook 2006: U.S. Geological Survey, 2006.

WIKIPEDIA - Halite - [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org), acessado em junho de 2008.

# Capítulo 26

## Lítio

Paulo Fernando Almeida Braga<sup>1</sup>  
João Alves Sampaio<sup>2</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O lítio foi descoberto em 1817 por Arfwedson, ao estudar o mineral petalita, não conseguindo, no entanto isolar o metal, o que só viria a ser conseguido por Bunsen e Matthiessen em 1855, usando a técnica de eletrólise do cloreto de lítio fundido. O Lítio deriva da palavra grega pedra (*lithos*), pois, naquele tempo, acreditava-se que o lítio só ocorria nas pedras.

O lítio é um metal leve e o mais eletropositivo dos elementos metálicos. Tem brilho prateado e é encontrado nas rochas magmáticas. O lítio não ocorre livre na natureza e, mesmo combinado, está longe de ser abundante. Na crosta terrestre, encontra-se bastante distribuído, sendo-lhe atribuída uma percentagem da ordem de 0,004%. Os compostos de lítio são obtidos nos minerais: espodumênio, lepidolita, ambligonita ou petalita, que são aluminossilicatos de lítio. Atualmente, as principais fontes de lítio são os evaporitos (salmouras com alto teor de lítio).

A Alemanha foi a primeira produtora industrial de minerais de lítio, utilizando minérios provenientes da Bohemia e Saxonia. A partir de 1886, a França iniciou sua produção de ambligonita proveniente da região de Montebrias. A partir do ano de 1900, os Estados Unidos passaram a dominar o mercado mundial de minérios e compostos de lítio. Em 1930, a Foote Mineral Co. inicia sua produção de carbonato de lítio (via processo alcalino), utilizando como insumo principal, o espodumênio proveniente da sua jazida em Kings Mountain na Carolina do Norte. A LITHCOA (Lithium Coporation of América) desenvolveu, em 1946, o processo ácido mais eficiente que o alcalino para produção de carbonato de lítio e inaugurou, em 1955, sua usina de beneficiamento em Bessemer City, também na Carolina do Norte (Almeida, 1973).

---

<sup>1</sup>Engº Químico/UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

A partir de 1986, iniciou-se um deslocamento da produção de lítio para o Chile e Argentina, utilizando-se como matéria-prima os evaporitos (salmouras concentradas), com alto teor de lítio, do deserto do Atacama (Chile) e do Salar del Hombre Muerto (Argentina). Em ambos os casos, operados pelas empresas norte americanas Cyprus Foote Mineral Co. (antiga Foote) e FMC Corp. Lithium Division (antiga LITHCOA). Tal fato culminou com o fechamento das unidades produtoras na Carolina do Norte, que produziam carbonato e hidróxido de lítio à base de espodumênio, cujos custos de processamento eram bem superiores ao carbonato produzido pelos evaporitos (Harben e Edwards, 1997).

Atualmente, os minerais de lítio, como a petalita e o espodumênio, têm seu uso exclusivo como um mineral industrial, com aplicações específicas na indústria de vidros e cerâmicas, não sendo mais utilizados para produção de compostos de lítio (carbonato e hidróxido).

No Brasil, a Companhia Brasileira de Lítio – CBL faz a lavra subterrânea de minério de lítio, em pegmatitos, nos municípios de Araçuaí e Itinga-MG. O concentrado de lítio (espodumênio) produzido é transferido para a fábrica da CBL, em Divisa Alegre, MG, na qual é transformado em carbonato e hidróxido de lítio (Ramos, 2006).

Os principais produtores mundiais atuantes no mercado de lítio e seus derivados são a TANEX Corporation (incluindo SQM – Chile e Gwalia – Austrália), a ROCKWOOD (incluindo Chemetall – Alemanha, Cyprus Foote – EUA, SCL – Chile) e a FMC Corporation (Minera Del Altiplano – Argentina e FMC Lithium Division & Manufacturing – EUA). Essas empresas participam com mais de 90% das reservas e da produção mundial.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O lítio é um metal branco-prateado, pouco mais duro que o sódio, porém mais macio que o chumbo. É o mais leve de todos os metais, com peso específico de  $0,534 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, a metade da água. Como os outros metais alcalinos de seu grupo (sódio, potássio, rubídio e céσιο), o lítio é quimicamente muito ativo e nunca ocorre como um elemento puro na natureza. É encontrado na forma de um mineral ou como um sal estável (Kunasz, 2006).

A distribuição do lítio nas rochas ígneas é função do seu tamanho, de sua carga e pela relação  $(\text{MgO}+\text{FeO})/\text{Li}_2\text{O}$ . Nos estágios iniciais da cristalização do magma, essa relação é muito grande e, conseqüentemente, o magnésio e o ferro

serão substituídos por minerais ferromagnesianos, em detrimento do lítio, que será concentrado no magma residual. O resultado deste processo é a concentração desse elemento químico nas rochas e em pegmatitos silicatados.

Os pegmatitos são rochas ígneas com granulometria grossa formadas pela cristalização de líquidos pós-magmáticos. Os pegmatitos estão associados, geneticamente, com seus vizinhos intrusivos. Mineralogicamente, os pegmatitos graníticos contêm feldspato, quartzo e mica, como os componentes principais, e uma variedade de elementos acessórios, como o lítio, o berílio, o tântalo, o estanho e o céσιο, que podem ocorrer ou não em concentrações economicamente significativas (Luz *et al.*, 2003).

O lítio também é encontrado, em quantidades significativas, em águas associadas às fontes geotermiais na Islândia (Rejkavik), na Nova Zelândia (Waikareí), na Califórnia (Imperial Valley) e no México (campo geotermal de Agua Prieta). Concentrações altas de lítio (até 47 ppm Li) foram encontradas na fonte geotermal de El Tatio, localizada ao norte do Salar de Atacama. O lítio também ocorre, em altas concentrações, nas salmouras de lagos do deserto da Califórnia (Searles Lake), de Nevada (Clayton Valley) e de Utah (Great Salt Lake). Também é encontrado em numerosas salmouras, no Chile (Atacama, Pedernales e outros), na Bolívia (Salar de Uyuni), na Argentina (Salar del Hombre Muerto, El Rincon), no Tibet (Lake Zabuye), onde foi descoberto o carbonato de lítio natural, e na República Popular da China (Qinghai Basin) (Ide e Kunasz, 1989).

#### Minerais de Lítio

Os minerais de lítio ocorrem na natureza, principalmente, em pegmatitos graníticos, que são rochas ígneas de granulometria grossa compostas por quartzo, feldspato e mica. O espodumênio e os demais minerais de lítio ocorrem, geralmente, como um mineral acessório nos pegmatitos. Embora o lítio ocorra em diferentes minerais, somente o espodumênio, a lepidolita, a petalita, a ambligonita e a montebrasita são utilizados como fontes comerciais de lítio. Atualmente, as principais fontes de lítio explotadas, comercialmente, são o espodumênio e a petalita. Na Tabela 1, estão apresentados os principais minerais de lítio, teor do óxido de lítio e algumas de suas características físicas.

Tabela 1 – Minerais de lítio com o teor do óxido de lítio e algumas características físicas.

Minerais	Fórmula	D1	D2	%Li <sub>2</sub> O	
				Teórica	Típica
Ambligonita	LiAl(PO <sub>4</sub> )(F,OH)	3	5,5 - 6	11,9	5,0
Eucryptita	LiAl(SiO <sub>4</sub> )	2,65	6,5	11,9	5,0
Lepidolita	K(Li,Al <sub>3</sub> )(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	2,8 - 3,3	2,5 - 3	3,3 - 7,8	3,0 - 4,0
Montebrasita	LiAlPO <sub>4</sub> F	3,0	5,2 - 6	7,0	
Petalita	LiAl(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	2,3 - 2,5	6 - 6,5	4,9	3,0 - 4,5
Espodumênio	LiAl(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	3 - 3,2	6,5 - 7,5	8,0	1,5 - 7,0
Zinnwaldita	K(Li,Al,Fe) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	2,9 - 3,3	2,5 - 4	5,6	2,0 - 5,0

D1 – Densidade D2 – Dureza Moh.

Fonte: Harben e Kuzvart (1996); (Roskill, 2002).

### Salmouras de Lítio

Os evaporitos de lítio ocorrem em alguns salares formados por bacias de drenagens fechadas nas quais a taxa de evaporação é maior do que a precipitação pluviométrica. A maioria dos evaporitos tem uma crosta de sal misturada com areia, argila e outros materiais e é nos interstícios dessa crosta de sal porosa que os evaporitos salinos se depositam. Evaporitos com viabilidade econômica são encontrados somente nas camadas desérticas da terra, perto de vulcões geologicamente de idade mais recente (menos de 50 milhões de anos). Os evaporitos foram formados e concentrados ao longo dos anos pela atividade vulcânica-geotermal e pela retenção dos sais em suas bacias de drenagens. A taxa de evaporação solar excessiva, maior que a taxa de precipitação, gerou um enriquecimento dos elementos contidos (Mg, Na, K, Li, I, B) nesses evaporitos, que foram mantidos por um período superior a um milhão de anos.

Na Tabela 2, constam a concentração de lítio, magnésio, potássio e sódio nos principais evaporitos do mundo. A relação magnésio/lítio é importante, porque, quanto mais elevada essa relação, maior será o consumo de calcário necessário para remoção do próprio magnésio. No Salar de Atacama, as concentrações de lítio podem variar de 0,02/0,03 ppm, perto das bordas, 0,05/0,16 ppm, nas zonas intermediárias, e 0,15/0,64, no centro do salar.

Depósitos comerciais de salmouras de lítio são encontrados em concentrações de 0,15% de Li, no Salar de Atacama, no Chile, e com menos de 0,03% de Li, em Silver Peak, Nevada, EUA. O Salar do Uyuni, na Bolívia, contém 0,025% de Li. Algumas salmouras geotermiais contêm valores significativos de lítio, como os encontrados no Imperial Valley, na Califórnia (Kusnasz, 2006).

Tabela 2 – Principais salmouras de lítio e suas composições químicas.

Salmouras de Lítio (%)	Li	Mg	K	Na	Mg/Li	Mg/Li
Salar de Atacama, Chile	0,15	0,96	1,80	7,60	6,4	12
Salar de Uyuni, Bolivia	0,025	0,54	0,62	9,10	21,6	24,8
Salar del Hombre Muerto, Argentina	0,06	0,07	0,60	9,50	1,2	10
Silver Peak, NV, EUA	0,02	0,03	1,00	7,50	1,5	50
Great Salt Lake, UT, EUA	0,006	0,80	0,40	7,00	133	67
Mar Morto, Israel/Jordânia	0,002	4,0	0,60	3,00	2000	300
Água do Mar	0,00002	0,13	0,04	1,80	6500	2000

Fonte: Roskill (2002).

### 3. LAVRA E BENEFICIAMENTO

#### Lavra

Minérios de lítio são lavrados por método a céu aberto ou por meio de lavra subterrânea. Em Greenbushes, na Austrália Ocidental, a lavra do espodumênio é feita a céu aberto com bancadas de até 7 m, sendo desmonte feito por meio de explosivo. A capacidade de produção da lavra é de 7.000 t/mês de minério, com relação estéril:minério de 2:1. Em Bikita, no Zimbábue, a lavra da petalita também é feita a céu aberto. Em Manitoba, Canadá, a lavra do minério de lítio (espodumênio e da montebrasita) é realizada pelo método subterrâneo “câmara e pilar”, utilizando-se câmaras de 15 m de largura com área da seção reta dos pilares de 7,7 m<sup>2</sup>. O volume de minério lavrado é da ordem de 89%, sem diluição (Harben, 2002).

A extração e o processamento de salmouras ricas em lítio utilizam métodos mais simples e mais baratos do que a lavra de minerais pegmatíticos, como o espodumênio e a petalita. No Salar de Atacama, no Chile, as salmouras são bombeadas de uma profundidade de 30 m, para as lagoas de evaporação na

superfície. O NaCl cristalizado (halita) é retirado das lagoas, e a salmoura remanescente, enriquecida com potássio, lítio e boro, é bombeada para novas lagoas de evaporação, onde são precipitados na forma de silvita. Após a remoção destes, a salmoura remanescente contém 1% de Li e, depois de contínuas evaporações, é precipitada no seu ponto de saturação, com 6% de Li (equivalente a 38% de LiCl), mais 1,8% de Mg e 0,8% de B. O produto cristalizado é purificado para retirada de Mg e B e depois encaminhado à usina de carbonato de lítio. Na Figura 1, ilustra-se um diagrama em blocos do processo de obtenção de carbonato de lítio à base de salmouras.

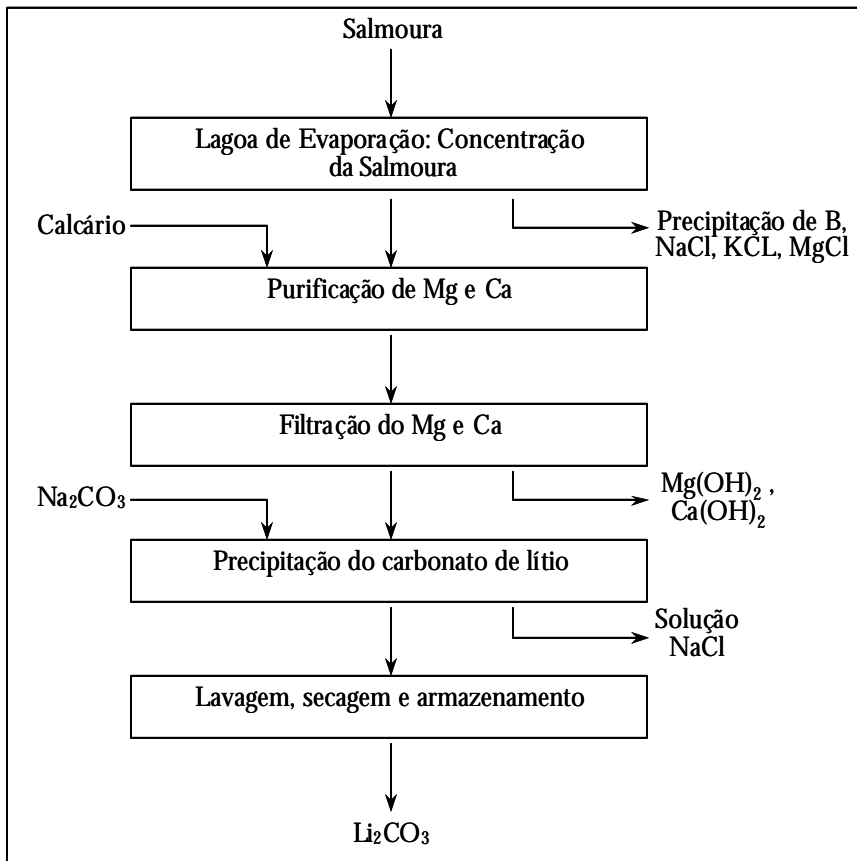


Figura 1 – Diagrama em blocos do processo de obtenção de carbonato de lítio à base de salmouras.



## Beneficiamento

As operações de beneficiamento dos minérios de lítio são muito dispendiosas, em função do baixo teor do metal. Normalmente, após as etapas de britagem para redução granulométrica, o minério é submetido às operações de concentração. A catação manual (*handsorting*), a separação em meio denso (tambor ou *dynawhirlpool*) e a separação magnética de alta intensidade são as operações mais utilizadas. A concentração por flotação encontra-se em desuso, em decorrência da complexidade do circuito e das novas fontes de lítio (salmouras). O diagrama em blocos da Figura 2, contém o circuito de concentração de espodumênio da Sons of Gwalia, em Greenbushes, Austrália.

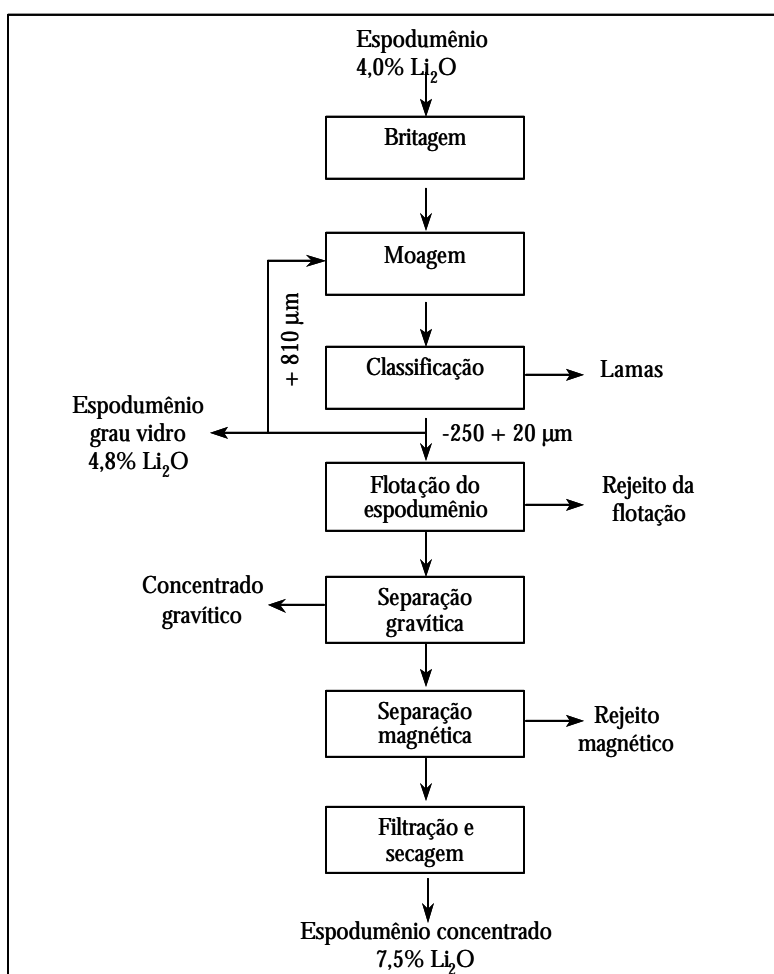


Figura 2 – Circuito de concentração de espodumênio da Sons of Gwalia.

Existem duas rotas principais para obtenção do carbonato e do hidróxido de lítio, após a etapa de concentração mineral. A primeira rota é o processo ácido, no qual o concentrado de espodumênio decrepitado é sulfatado com ácido sulfúrico e, depois de lixiviado com água, sofre a precipitação do carbonato de lítio, após a reação com a barrilha. A segunda rota é o processo alcalino, no qual o concentrado de espodumênio é calcinado com cal hidratada e o clínquer formado é moído e lixiviado com água e, em seguida, cristalizado sob forma de hidróxido de lítio monohidratado (Almeida, 1973).

No Brasil, a produção industrial de compostos de lítio é obtida diretamente do mineral espodumênio, que é um aluminossilicato ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) portador de lítio, com teor de 1 a 1,5% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A etapa inicial do processo para obtenção de carbonato e de hidróxido de lítio consiste na concentração do espodumênio por meio denso ou catação manual, obtendo-se um concentrado com teores de 5,5 a 7,5% em  $\text{Li}_2\text{O}$ . O concentrado de lítio requer uma etapa específica de tratamento térmico (decrepitação) em fornos calcinadores rotativos a 1.000-1.100°C, para conversão do  $\alpha$ -espodumênio em  $\beta$ -espodumênio. A seguir, a digestão do concentrado de espodumênio decrepitado (calcinado) pode ser realizada com ácido ou álcali, e o produto final obtido será um carbonato ou um hidróxido de lítio. No processo de digestão ácida, utiliza-se o ácido sulfúrico (98% p/p) em excesso (30%) como agente lixiviante, à temperatura de 250°C, em fornos sulfatadores. O sulfato de lítio formado é lixiviado com água, purificado e precipitado com barrilha, para obtenção do carbonato de lítio. No diagrama em blocos da Figura 3, ilustra-se o processo ácido de obtenção do carbonato de lítio.

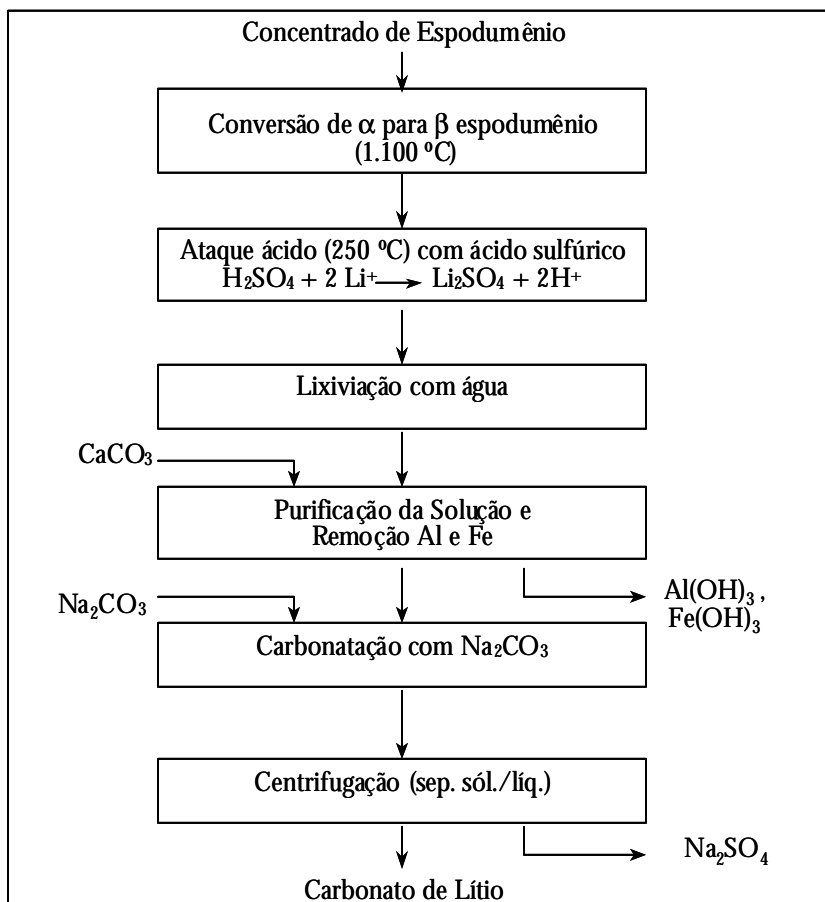


Figura 3 – Processo ácido de obtenção do carbonato de lítio.

No processo de digestão alcalina, o concentrado de espodumênio é misturado com uma suspensão de cal hidratada. A mistura resultante alimenta um forno rotativo de calcinação aquecido com chama direta. Ainda no forno, ocorre a evaporação da água e a sinterização do material em forma de clínquer com 50 mm de diâmetro. O espodumênio reage com a cal (CaO) formando um aluminato de lítio e um silicato de cálcio. Durante a lixiviação, o excesso de cal se hidrolisa em hidróxido e, numa reação posterior, o aluminato de lítio reage com o hidróxido de cálcio, formando um hidróxido de lítio solúvel e um precipitado de aluminato de cálcio. O hidróxido de lítio, depois de concentrado, é cristalizado sob a forma de hidróxido de lítio monohidratado. No diagrama em blocos da Figura 4, consta a descrição do processo alcalino de obtenção do hidróxido de lítio monohidratado (Almeida, 1973).

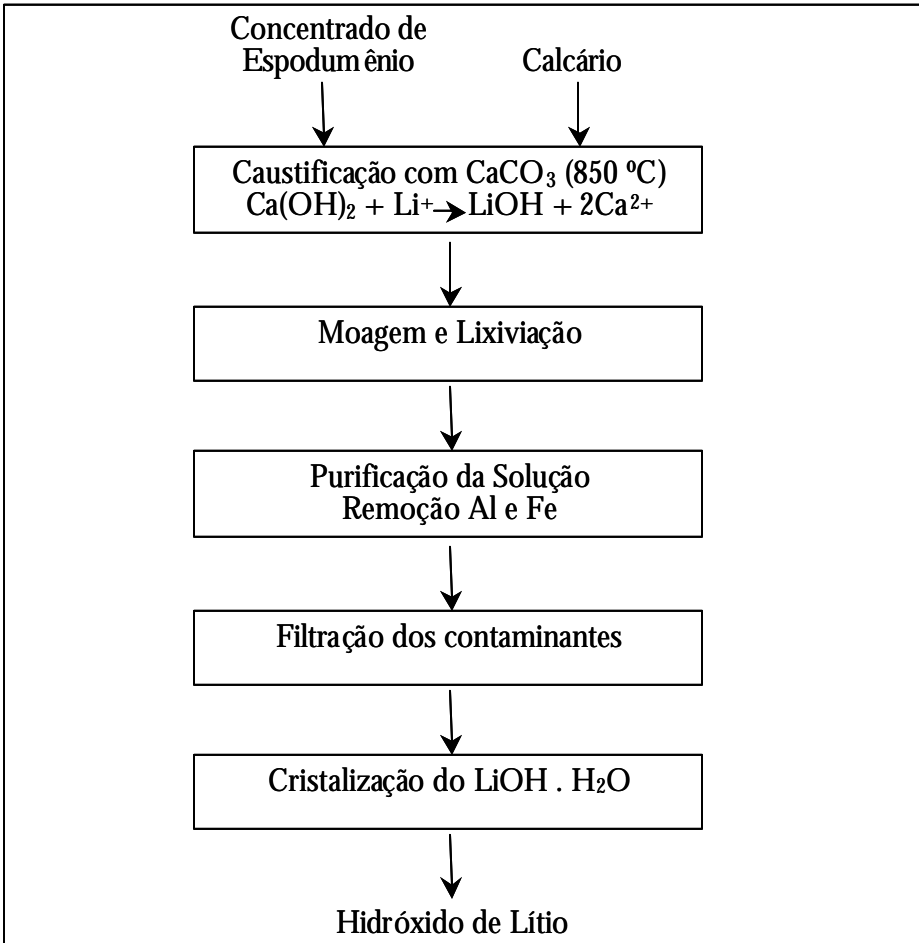


Figura 4 – Processo alcalino de obtenção do hidróxido de lítio.

O hidróxido de lítio monohidratado tem maior uso direto como fonte de lítio e é o principal produto oriundo da maioria dos concentrados. É utilizada, de forma intensiva, na produção de graxas lubrificantes especiais, para assegurar maior viscosidade em diferentes temperaturas. Na forma anidra, é um absorvente ideal para gás carbônico. O carbonato de lítio é o segundo produto de lítio em consumo industrial. É usado diretamente na indústria de vidro e cerâmica e na indústria de alumínio primário.

#### 4. PRINCIPAIS PRODUTORES DE LÍTIO

Atualmente três produtores se destacam na fabricação de carbonato de lítio a partir de salmouras, Cyphrus Foote, FMC Corp e a SQM. Na China, a China Xinjuang Nonferrous Metals Corporation of Mingyuan produz carbonato de lítio a partir de minérios próprios ou importados (Saller, 2000).

Na produção de concentrados industriais de espodumênio e petalita, três companhias se destacam, a saber: a Sons of Gwalia, na Austrália; a Tantalum Mining Corporation, no Canada e a Bikita Minerals, no Zimbábue. Outras quatro companhias, Zabaikalsky GOK (Rússia), Arquena de Minérios e Metais (Brasil), Companhia Brasileira de Lítio (Brasil) e a Sociedade Mineira de Pegmatites Lda (Portugal), produzem quantidades pouco significativas e de uso local. Na Tabela 3, estão relacionados os principais produtores mundiais de carbonato e de minerais de lítio, inclusive sua localização e capacidade instalada (Ebensperger *et al.*, 2005).

Tabela 3 – Principais produtores de carbonato e minerais de lítio, capacidades expressas em t/ano.

Companhia	Localização	Mineral/Produto	Capacidade
Salmouras (Evaporitos)			
SQM SA	Atacama, Chile	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LiOH	20.000
SCL Cyphrus Foote	Atacama, Chile	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LiOH	10.300
Chemettall Foote	Silver Peak, Nevada, EUA	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LiOH	8.700
FMC Corp.	Catamarca/Salta, Argentina	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LiCl	11.300/8.700
Minerais			
Bikita Minerals Ltd	Victoria, Zimbábue	Petalita	50.000
Sons of Gwalia Ltd	Greenbushes, Austrália	Espodumênio	130.000
Tantalum Mining Ltd	Manitoba, Canadá	Espodumênio	87.000

Fonte: Saller, 2000.

#### 5. PRODUÇÃO MUNDIAL DE LÍTIO PRIMÁRIO

Na Tabela 4, estão registradas as produções mundiais de carbonato de lítio e minerais de lítio dos principais países produtores, no período de 1999 a 2005. A obtenção desses produtos de lítio é proveniente dos seguintes países:

- (i) Austrália, Canadá, Portugal e Zimbábue produzem espodumênio, petalita e lepidolita;
- (ii) Brasil e China produzem carbonato de lítio à base de minerais;
- (iii) Argentina, Chile e EUA produzem, à base de salmouras, carbonato e cloreto de lítio.

A produção mundial de lítio, em 2005, atingiu 18.809 t de lítio contido, com destaque para o Chile (44%), Austrália (19%), China (15%) e EUA (11%), totalizando 89%. O crescimento dessa produção foi de 15.259 t, em 2002, para 18.884 t, em 2005, isto é, 7% ao ano (Roskill, 2006).

O início das atividades produtivas da SQM no Salar de Atacama, no final dos anos 90, modificaram, de maneira fundamental, o panorama do mercado mundial de lítio. A grande capacidade produtiva da SQM, associada à uma política de baixos preços para o seu produto, paralisaram a produção de carbonato de lítio em empresas que utilizavam os minerais como matéria-prima, culminando com o fechamento das mesmas nos EUA, Austrália e Rússia.

Tabela 4 – Produção mundial (t) de lítio contido.

Países	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Argentina	1.426	884	1.097	1.457	2.174	2.118
Australia	1.970	2.400	2.370	2.370	3.550	3.600
Chile	6.740	5.890	6.630	7.830	8.270	8.200
China	2.440	2.440	2.440	2.540	2.630	2.740
Others	3.083	2.715	2.722	3.576	2.168	2.226
Total	15.659	14.329	15.259	17.773	18.792	18.884

Fonte: Roskill, 2006.

A China tornou-se um possível competidor desse mercado fechado. O sucesso no desenvolvimento de tecnologia para extração de lítio de salmouras com alto teor de magnésio levou ao início da produção de carbonato de lítio em salinas, nas províncias de Qinghai e Tibet. Com a implantação de novos projetos, a capacidade chinesa pode chegar a 45 mil toneladas anuais, em breve (Saller, 2000 e China News, 2005).

## 6. OFERTA E DEMANDA

A demanda por lítio experimentou forte crescimento ao longo da última década. O consumo mundial cresceu a taxas entre 4% e 5% ao ano, em parte desse período, passando de 70 mil toneladas equivalentes de carbonato de lítio, em 2002, para o recorde de 80 mil toneladas equivalentes em 2005.

A expansão foi impulsionada pela utilização de carbonato de lítio em baterias secundárias. Este uso foi responsável por 20% do emprego total do metal em 2005, entretanto, em meados de 2000, a fatia chegava a apenas 9%.

E as previsões permanecem otimistas, segundo estudo de mercado feito pela Roskill, intitulado *The Economics of Lítio* (10ª. edição). O crescimento global dessa indústria deve permanecer ao redor de 4% ao ano, com o consumo mundial batendo 97,4 mil toneladas equivalentes, em 2010. Nos produtos para o consumidor final, a ênfase se mantém no lítio iônico, e o lítio-polímero, empregado em baterias secundárias, alcançará maior expressão. Para a demanda por carbonato de lítio nessa aplicação, é previsto um aumento de 10% ao ano, de 16 mil toneladas para 25,8 mil toneladas, entre 2005 e 2010, equivalentes a um quarto do mercado global de lítio. As projeções alvissareiras se baseiam na promessa de crescimento da Ásia, em particular China, Coréia do Sul, Taiwan e Índia. O consumo per capita na região ainda é baixo, porém se acredita que há grande potencial de elevação. Em 2004, cada cidadão chinês consumia cerca de cinco vezes menos lítio que um norte-americano (Azevedo, 2007).

Até o fim da década, os eletrônicos portáteis concentrarão os segmentos de maior crescimento no consumo de baterias secundárias. Os embarques para o mercado asiático de produtos de lítio para a fabricação de telefones celulares crescerão 50% ao ano, no período. Na Rússia e Polônia, outros mercados promissores, a taxa é estimada em 70%. O crescimento do mercado dependerá da penetração dos veículos elétricos híbridos (VEHs) e das baterias de lítio empregadas para movê-los.

Espera-se que as montadoras iniciem a produção de VEHs, em escala industrial, a partir de 2008. A Toyota Motors, maior produtora mundial desse tipo de veículo, planeja expandir suas vendas para um milhão de unidades anuais até 2010, ao mesmo tempo em que substituirá baterias híbridas à base de níquel por produtos de lítio iônico. Esse mercado tem importância crucial, devido às quantidades significativamente maiores de lítio necessárias às baterias de alta voltagem para VEHs, em comparação às utilizadas em aparelhos eletrônicos portáteis (Roskill, 2006).

## 7. USOS E FUNÇÕES

O hidróxido e o carbonato de lítio são as principais formas em que o lítio é usado industrialmente. São considerados como derivados mútuos, pela carbonatação e decarbonatação, respectivamente.

O hidróxido e o carbonato de lítio são obtidos diretamente dos minerais e salmouras ricos em lítio. Já os outros compostos de lítio são geralmente obtidos pela reação dos mesmos com o ácido do sal desejado. Assim, pelo tratamento adequado, o hidróxido e o carbonato são as matérias básicas para a preparação de outros compostos e do metal.

O hidróxido de lítio monohidratado tem maior uso direto e é o principal produto inicial obtido a partir dos concentrados minerais ou do próprio carbonato. O carbonato de lítio é o segundo produto do lítio em consumo industrial e pode ser considerado como o mais significativo composto de lítio produzido correntemente, pois, além de ser o produto que corresponde ao maior volume de vendas, é usado diretamente na indústria cerâmica, sendo também considerado o insumo básico à obtenção de grande variedade de outros produtos de lítio.

Os principais usos do lítio, seja na forma de um concentrado mineral (espodumênio ou petalita) ou na forma de um produto químico (carbonato, hidróxido e derivados), incluem a fabricação de alumínio primário, a indústria de cerâmica e vidros, a fabricação de fritas, a produção de graxas especiais, a produção de baterias e acumuladores, a utilização em sistemas de ar condicionado e desumidificadores e a produção de fármacos. Na Figura 5, ilustram-se as principais aplicações do lítio, no ano de 2004, nos diversos setores industriais (Ebensperger *et al.*, 2005).



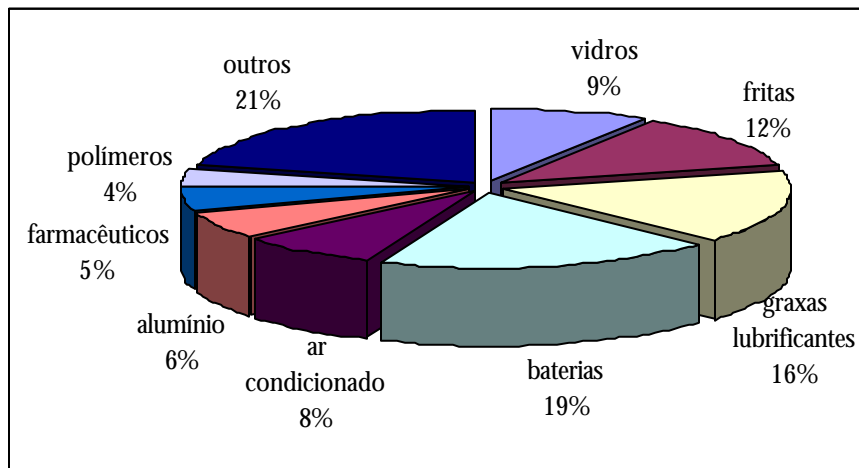


Figura 5 – Principais aplicações do lítio no ano de 2004, nos diversos setores industriais.

#### Graxas de Lubrificantes

Esta é a maior aplicação industrial do hidróxido de lítio que é utilizado na fabricação do estearato de lítio. As graxas de lítio possuem elevada resistência à umidade e à alta temperatura, inclusive propriedades de viscosidades adequadas à sua utilização em temperaturas de até 200°C. Finalmente, esse produto de lítio é intensamente utilizado na lubrificação de rolamentos de automóveis, aeronaves e maquinaria pesada.

#### Condicionadores de Ar/Gás e Tratamento de Ar

O brometo de lítio, na concentração de 54%, é intensamente usado como um meio de absorção de umidade em sistemas de refrigeração industrial. O princípio da absorção está baseado na troca de calor decorrente da transferência de água entre o vapor e a fase líquida. Essa solução de brometo de lítio pode ser reciclada indefinidamente, uma vez que o próprio brometo de lítio é estável (Chemetall, 2008).

Soluções de cloreto de lítio são usadas em controle de umidade industrial e sistemas desumidificantes. Essas são largamente usadas em processos fotográficos, laboratórios, processamento de alimentos, fabricação de fármacos etc. O cloreto de lítio é um produto antibacteriano, o que justifica sua aplicação para esses fins.

O óxido, hidróxido e peróxido de lítio servem para a remoção de gás carbônico do ar. Esses são usados, especificamente, em sistemas fechados, como submarinos e ônibus espaciais.

#### Eletrólise do Alumínio

Na produção de alumínio primário, a adição do carbonato de lítio (1-3%) no banho de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) tem por finalidade a redução da temperatura do banho, gerando uma redução no consumo de energia por meio de uma condutividade elétrica mais alta com uma menor viscosidade no interior da célula eletrolítica. Em termos de benefícios ambientais, as emissões de flúor podem ser reduzidas em até 30% com a adição do carbonato de lítio (Chemetall, 2008).

#### Baterias e Acumuladores

O lítio metálico é utilizado na fabricação dos anodos das baterias de lítio primárias com alta densidade de energia. Diversos sais de lítio (cloreto, brometo, iodeto, perclorato e nitrito) são usados como eletrólitos em baterias de lítio primárias e secundárias.

#### Cerâmicas, Fritas e Vidros

Minerais de lítio e carbonato de lítio são usados, com sucesso, na fabricação de fritas, cerâmicas e vidros. O óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) adicionado à massa da frita é benéfico no processo de fusão da fase vítrea diminuindo a temperatura de fusão e a expansão térmica e melhorando a viscosidade do meio. Vantagens adicionais incluem a melhoria na resistência química, densidade e trabalhabilidade. Uma aplicação clássica é na fabricação de painéis de vidro com grande resistência a intempéries. Tubos de cinescópio para televisores utilizam o carbonato de lítio na sua formulação.

#### Indústria Farmacêutica

Uma gama extensiva de produtos de lítio é usada como insumo em sínteses farmacêuticas, defensivos agrícolas, aromatizantes e outros intermediários orgânicos. O lítio metálico dissolvido em amônia líquida é um agente redutor na redução parcial de aromáticos durante a preparação de esteróides e vitaminas. O carbonato de lítio é um ingrediente ativo usado na indústria farmacêutica, para o tratamento de maníacos depressivos (distúrbios bipolares).

## Borracha e Plásticos

Uma das aplicações industriais mais importantes é a utilização do butilíto como iniciador da reação de polimerização de compostos aniônicos, na produção de vários tipos de borrachas sintéticas e plásticos. Outra aplicação é na produção de copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), usados na fabricação de solas de calçados.

## 8. ESPECIFICAÇÕES

Encontram-se, na Tabela 5, as especificações dos concentrados de minérios de lítio para diferentes aplicações, como carga, indústria de vidros e cerâmica. Na Tabela 6, são registrados dados relativos à composição química do carbonato e do hidróxido de lítio produzidos pela SQM S.A.

Tabela 5 – Composição química dos concentrados de espodumênio, petalita, ambligonita, montebrasita.

Espodumênio						
%	Canadá			Austrália		
	Típico	Vidro	-200#	Concentrado	Vidro	Fino
Li <sub>2</sub> O	7,25	6,80 min.	7,10	7,60	5,00	7,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,10 max.	0,07	0,15	0,04 max.	0,10
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	64,50	75,00	64,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,00	25,00	25,00	26,00	18,50	27,00
K <sub>2</sub> O	0,20	-	0,30	0,15	0,35	0,20
Na <sub>2</sub> O	0,30	-	0,35	0,31	0,25	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	-	0,35	0,12	0,35	0,25
Petalita, Ambligonita e Montebrasita						
Mineral	Petalita		Ambligonita	Montebrasita		
%	Zimbábue		Canadá			
	Típico	Baixo alcális	Típico	Típico		
Li <sub>2</sub> O	4,20 min.	4,40 min.	7,75 min.	7,00		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 max.	0,40 max	-	-		
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	27,50 min.	26,00		
K <sub>2</sub> O	0,35	0,40 max.	-	-		
Na <sub>2</sub> O	0,50 max.	0,15 max	-	-		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	20,00 min.	8,00 min		

Fonte: Harben (2002).

Tabela 6 – Dados relativos à composição química do carbonato e do hidróxido de lítio produzido pela SQM S.A.

Dados característicos do carbonato de lítio					
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99 %	Min.	Mg	0,01 %	Max.
Cl	0,02 %	Max.	B	10 ppm	Max.
SO <sub>4</sub>	0,05 %	Max.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003 %	Max.
Na	0,10 %	Max.	H <sub>2</sub> O	0,20 %	Max.
K	0,05 %	Max.	Insolúveis	0,02 %	Max.
Ca	0,04 %	Max.	PF	0,70 %	Max.
Fórmula química = Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			Aparência = Cristais brancos		
Dados característicos do hidróxido de lítio					
LiOH	56,5 %	Min.	Na	0,03 %	Max.
Cl	0,005 %	Max.	CO <sub>2</sub>	0,35 %	Max.
SO <sub>4</sub>	0,03 %	Max.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0015 %	Max.
CaO	0,03 %	Max.	Insolúveis	0,008 %	Max.
K	0,01 %	Max.	Fórmula química = LiOH.H <sub>2</sub> O Aparência = Cristais brancos		

Fonte : SQM (2006) e SQM (2007).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, A. L. (1973). Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial. 40 p.
- AZEVEDO, M. (2007). Mercado de baterias puxa demanda por lítio. Química e Derivados, nº 459, Mar.
- CHEMETALL, Lithium Division (2008). Applications. Disponível em <http://www.chemetallithium.com/>> Acessado em 09/06/2008.
- China News (2005). China`s largest lithium production base to open: China Tibet Information Center.
- EBENSPERGER, A., MAXWELL, P., MOSCOSO, C. (2005). The Lithium industry: Its recent evolution and future prospects: Resources Policy vol. 30, nº.3, Set, p. 218-231.

- HARBEN, P. W. (2002). Lithium Minerals and Compounds. In: The Industrial Minerals HandyBook IV – A Guide to Markets, Specifications, & Prices, 4<sup>th</sup> Edition, p. 184-192.
- HARBEN, P. W. e KUZVART, M. (1996). Lithium Minerals. In: Industrial Minerals – A Global Geology, Industrial Mineral Information, Metal Bulletin PLC, London, p. 223-231.
- HARBEN, P. W. e EDWARDS, G. (1997). Minsal lithium carbonate – Metamorphosis for lithium. Industrial Minerals, Feb., p. 25-39.
- IDE, F.Y. e KUNASZ, I. A. (1989). Origin of lithium in Sales de Atacama, northern Chile, geology of Andes and its relation to hydrocarbon and mineral resources. Earth Science Series 11:165-172.
- KUNASZ, I. (2006). Lithium Resources. In: Industrial Mineral and Rocks, 7<sup>th</sup> Edition, Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowsk, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 599-613.
- LUZ, A. B. et al. (2003). Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 49p.
- (1987). Lithium – No shortage in supply. Industrial Minerals. Jun., p. 22-39.
- RAMOS, L. J. (2006). Lítio. Sumário Mineral - DNPM.
- ROSKILL (1990). The Economics of Lithium. 6<sup>th</sup> ed. London: Roskill information Services, 255p.
- ROSKILL (2006 ou 2002). The Economics of Lithium. 10<sup>th</sup> ed. London: Roskill information Services Ltd, 255p.
- SALLER, M. (2000). Lithium takes charge – Supply & demand reviewed Industrial Minerals, Mar, p. 37-47.
- SQM (2006). Sociedad Quimica y Minera de Chile. Product Data Sheet – Lithium Products (Lithium carbonate).
- SQM (2007). Sociedad Quimica y Minera de Chile. Product Data Sheet – Lithium Products (Lithium hydroxide monohydrate).

# CAPÍTULO 27

## Magnesita

Lúis Rodrigues Armôa Garcia<sup>1</sup>  
Paulo Roberto Gomes Brandão<sup>2</sup>  
Rosa Malena Fernandes Lima<sup>3</sup>

### 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

---

<sup>1</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, Especialista em Engenharia Econômica/UNICAMP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

<sup>2</sup>Geólogo/UFPE, Especialista em Geologia Econômica/UFOP, CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

<sup>3</sup>Eng<sup>a</sup> de Minas/UFOP, D.Sc. em Tecnologia Mineral/UFMG, Professora Adjunta do Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP.

60% da produção mundial deste insumo mineral no ano de 2001. O Brasil tem a 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 deste bem em nosso país, que respondeu por cerca de 3% da produção mundial em 2001. A produção mundial de magnésio, excluindo os Estados Unidos, em 2005 foi de 610.000 toneladas curtas, assim distribuídas: China (73,8%), Canadá (8,2%), Rússia (8,2%), Israel (4,6%), Kazaquistão (3,3%), Brasil (1%) e Sérvia e Montenegro (0,3%).

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

### 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  $\text{CO}_2$ . Em termos elementares, a composição é a seguinte: 28,83% magnésio; 14,25% carbono; 56,93% oxigênio. O peso molecular da fórmula  $\text{MgCO}_3$  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  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MnCO}_3$  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 <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> (Å)	O <sub>1</sub> -O <sub>6</sub> (Å)	Volume octaedral (Å <sup>3</sup> )	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<sub>0,99</sub>Fe<sub>0,01</sub>CO<sub>3</sub>; (2) MgCO<sub>3</sub> (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).

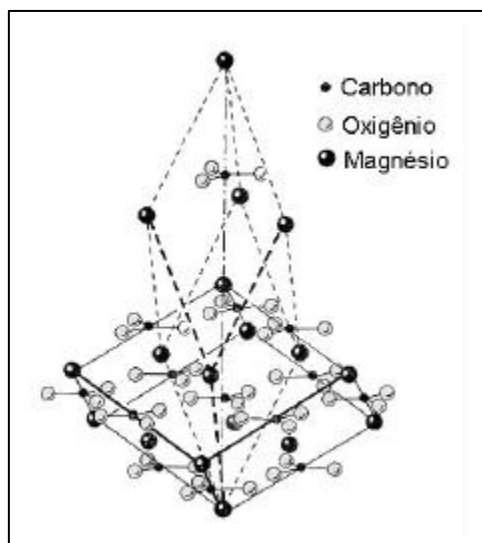


Figura 1 – Estrutura da magnesita. Fonte: adaptada de Kostov (1968).

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%, 1,252 Å com 60% e 1,336 Å 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 CO<sub>3</sub> paralelos a  $\{0001\}$  (Kostov, 1968).



## 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 distintivas 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 meta-vulcânicas 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 magnésíticas 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 CO<sub>2</sub>. 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 as fontes 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").

#### 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 67,12% da produção mundial deste insumo mineral no ano de 2005. 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	
	2004	2005 <sup>e</sup>	Reserva	Reserva Base
China	1.340	1.350	380.000,	860.000,
Rússia	288	250	650.000	730.000
Coréia do Norte	288	300	450.000	750.000
Turquia	576	570	65.000	160.000
Brasil	78	80	45.000	65.000
Grécia	144	150	30.000	30.000
Índia	107	110	14.000	55.000
Eslováquia	287	285	45.000	324.000
Áustria	202	200	15.000	20.000
Espanha	151	150	10.000	30.000
Austrália	94	95	100.000	120.000
Outros países	140	140	390.000	440.000
Total	3.695	3.680	2.194.000	3.584.000

Fonte: Adaptada de USGS Mineral Commodity Summaries, January 2006.

Dados em mil toneladas métricas de magnésio contido.

e = estimado.

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 Austrália.

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.

Estado/Município	Reserva/Toneladas					
	Medida		Indicada		Inferida	
	2000	2005	2000	2005	2000	2005
Bahia						
Brumado	352.615.406	-	275.953.641	-	91.102.190	-
Santo Sé	29.532.472	-	21.431.940	-	-	-
Subtotal	382.147.878	338.278.036	297.385.581	266.282.405	91.102.190	52.380.913
Ceará						
Iguatu	54.872.777	-	58.501.990	-	857.948	-
Jucás	5.174.905	-	-	-	-	-
Orós	13.556.215	-	-	-	-	-
Subtotal	74.296.045	73.122.888	58.501.990	53.410.110	857.948	134.750.000
Total Geral	456.443.923	411.400.924	355.887.571	319.692.515	91.960.138	187.130.913

Fonte: Adaptada de Anuário Mineral Brasileiro 2001 e 2005 – 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 Santo 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.

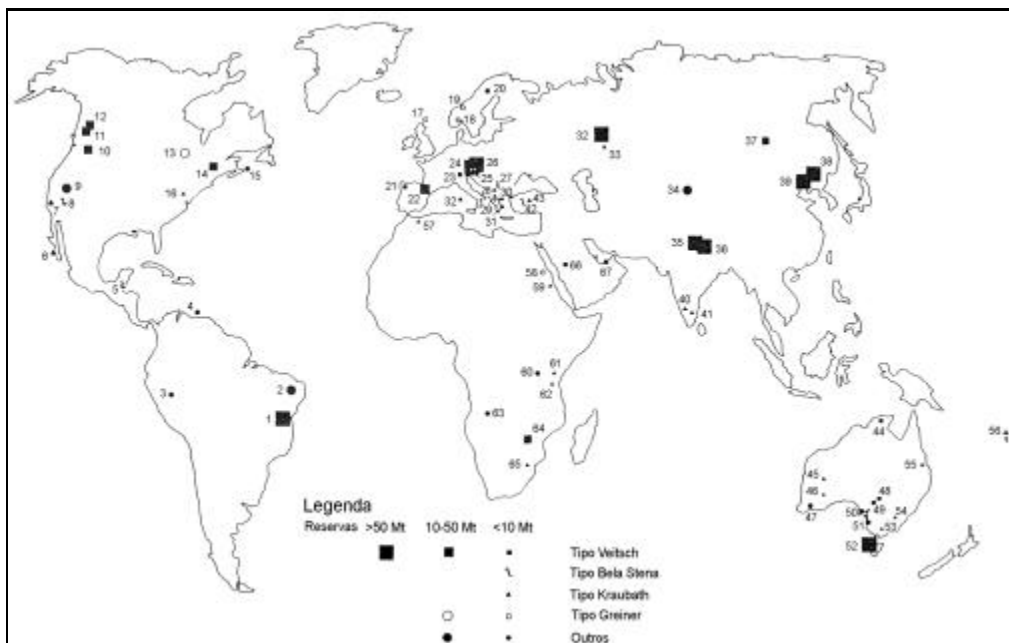


Figura 2 – Localização de depósitos de magnesita no mundo.

Fonte: Adaptada de Pohl e Siegl (1986).

#### Relação dos depósitos assinalados na Figura 2:

**Américas do Sul e Central:** 1 = Bumado, 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, Mongolia, 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, Zimbábwe, 65 = Barbeton, África do Sul, 66 = J. Rokham, Arábia Saudita, 67 = Sabkhas de Abu Dhabi.

## 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. Daubr e   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   cole o do Museu Nacional do Rio de Janeiro.

Siedel (1914) descreve um conjunto de minerais da cole o 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, clinoanf b lio (tremolita-actinolita), epidoto, zircão, magnesita e caulinita.

Arlt e Steinmetz (1915) descrevem uma cole o de minerais composta por berilo e outras fases paragenéticas oriundas do distrito de Bom Jesus dos Meiras, estado da Bahia, Brasil. Uma descri o morfológica detalhada, incluindo o cáculo 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   gênese das fases minerais descritas.

O primeiro trabalho sistemático sobre os depósitos de magnesita da Serra das  guas 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 considera es 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 Minvielle 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 dispondo-se seu eixo maior na direção N20°E, ocupando uma área de cerca de 142 km<sup>2</sup>. 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 hipoxerófito, 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 eqüinos 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 km<sup>2</sup>, 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 anfíbolíticos, com quartzitos subordinados, e uma assembléia singular de rochas metamórficas, o Grupo Serra das Éguas. Este último tem três unidades bem distintas, constituídas por anfíbolitos, mármore dolomíticos e actinolita-tremolita-mármore, na base; mármore magnésitico, actinolita-mármore e rochas cálcio-silicáticas, 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.

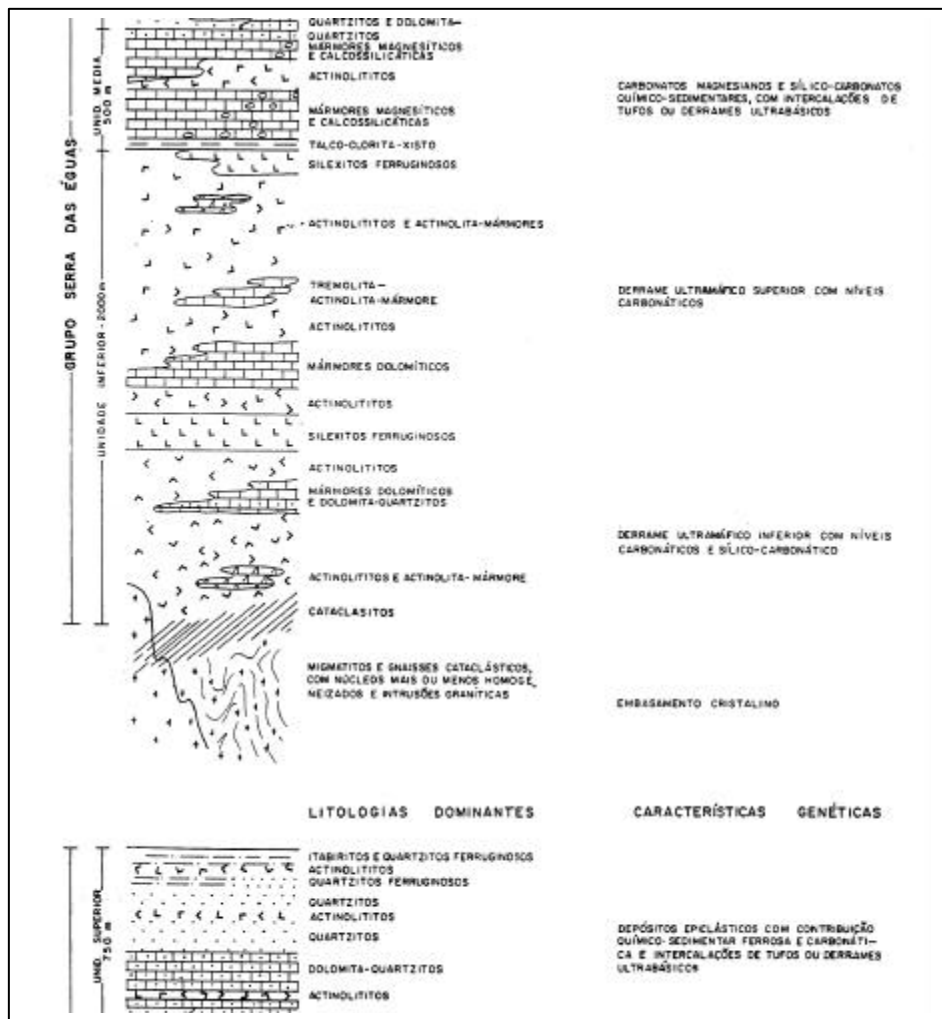


Figura 4 – Coluna estratigráfica simplificada do grupo Serra das Éguas.

Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

As minas

Os principais depósitos da Magnesita S.A., na Serra das Éguas, são:

- (i) Conjunto Mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba;
- (ii) Mina Pirajá;
- (iii) Mina Pedra de Ferro-Catiboaba;
- (iv) 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 Águas, enquanto a Figura 6 é a legenda para as simbologias utilizadas.

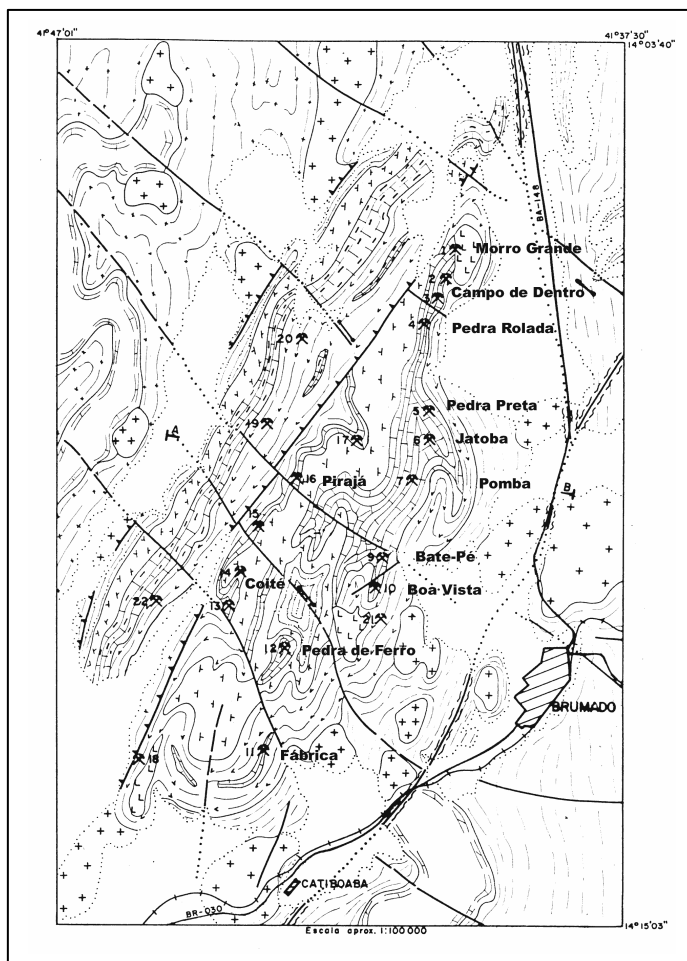


Figura 5 – Esboço geológico com localização do conjunto mineiro Pedra Preta - Jatobá-Pomba.

Fonte: Adaptado de Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

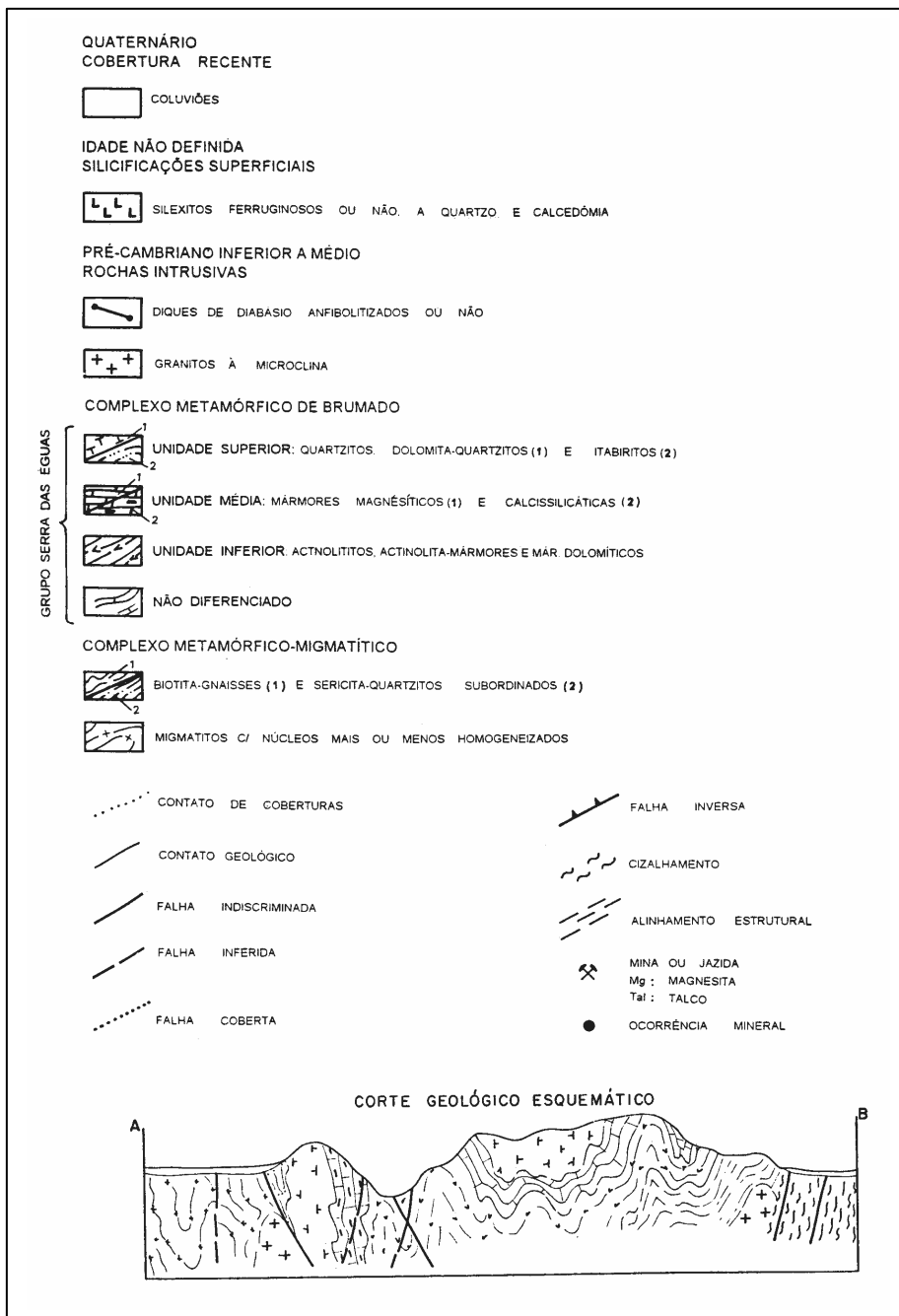


Figura 6 – Legenda para a Figura e corte geológico esquemático.  
 Fonte: Adaptado de Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).

### 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 Éguas, mostrada em um corte geológico na Figura 7.

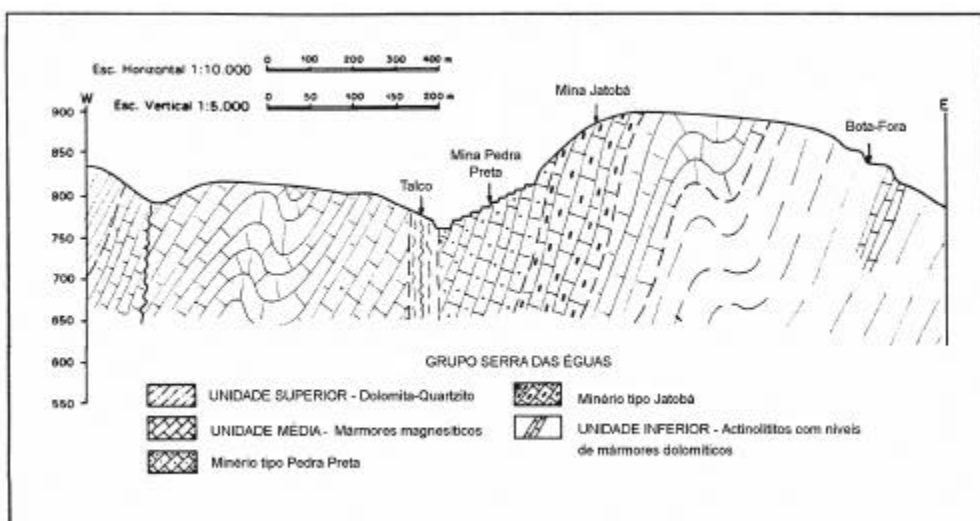


Figura 7 – Corte geológico esquemático da mina de Pedra Preta.

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:

- (i) PP-01 – para a produção de sínter M-10 – Pedra Preta
- (ii) PP-02 – para a produção de sínter M-20 – Pedra Preta
- (iii) 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 <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	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
Estéril silicoso	>20,0	<7,5	-	<3,5	<2,0	>60,0
Estéril ferruginoso	<20,0	>7,5	-	<3,5	<2,0	>60,0
Estéril 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, têm-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 de 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:

- (i) Acima de 70,0mm – graúdo;
- (ii) Entre 70,0mm e 28,6mm – cascalho;
- (iii) Abaixo de 28,6mm – fino (refugo).

A Figura 8 ilustra a produção do minério para o sínter M-10. Observe-se que o material fino (abaixo de 28,6 mm) é descartado como refugo.

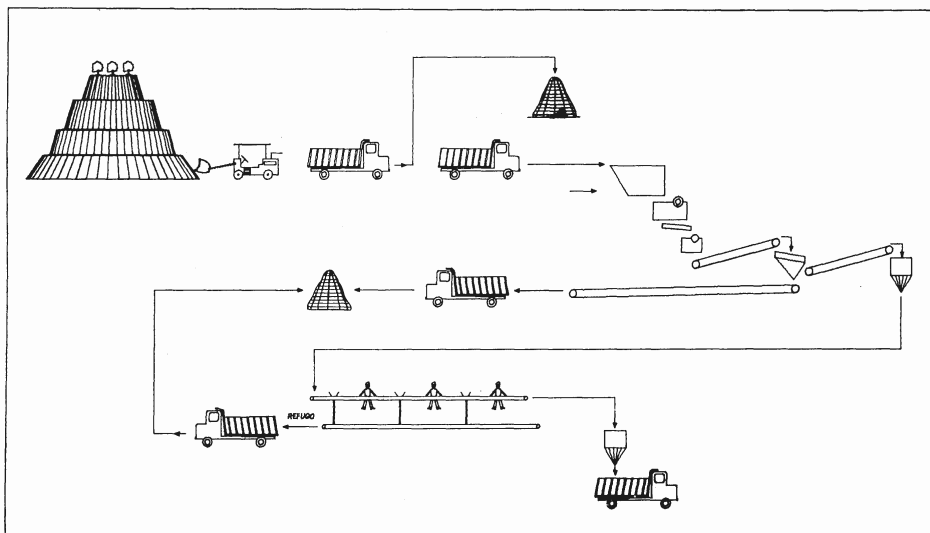


Figura 8 – Fluxograma da produção do minério para o sínter M-10.

Fonte: Oliveira, Fragomeni e Bandeira (1997).



Os minérios cascalho e graúdo, 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 rebitado, 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).

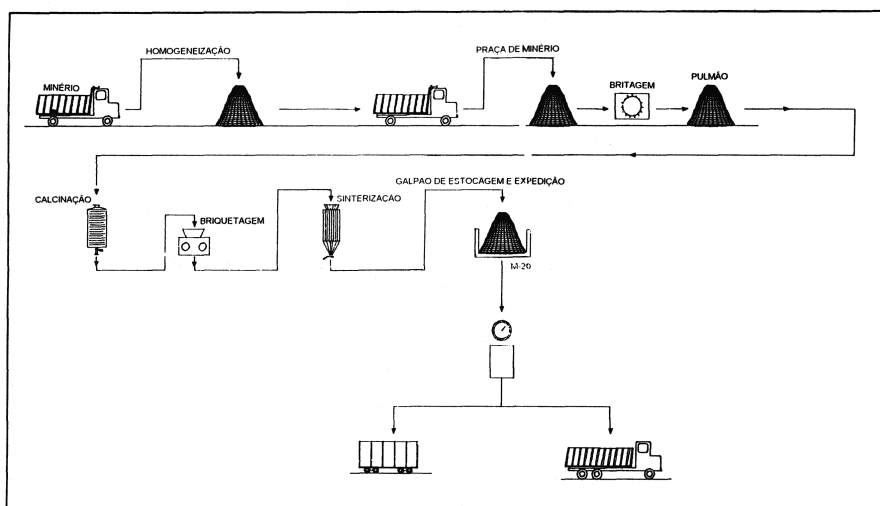


Figura 9 – Fluxograma da produção do minério para o sinter M-20.

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.

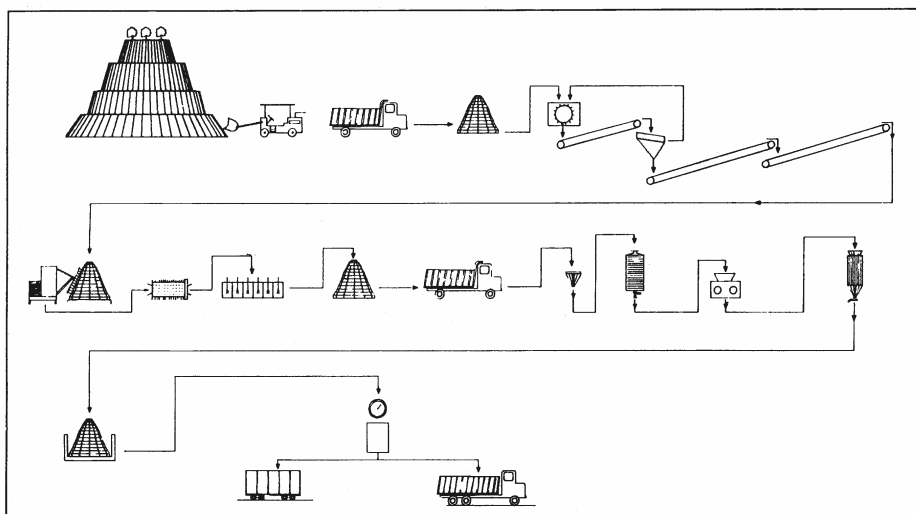
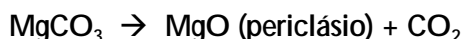


Figura 10 – Fluxograma da produção do minério para o sínter M-30.

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 magnésiano ou magnésia sinterizada. Teoricamente a reação que ocorre nos fornos é:



O material assim obtido é isento de CO<sub>2</sub>, não é reativo e o peso específico é bem elevado devido à densificação que ocorre durante o processo, com a eliminação do CO<sub>2</sub>.

#### 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:

- (i) Sínter magnesiano;
- (ii) Magnésia eletrofundida;
- (iii) Magnésia cáustica;
- (iv) Magnésio metálico;
- (v) 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/cm<sup>3</sup>; 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 <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤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 sínter de magnésia produzidos pela Magnesita S.A. As fases denominadas acessórias são M<sub>2</sub>S (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 <sub>2</sub> (% ponderal)	≤1,80	1,29	≤1,50	1,16	≤0,30	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% ponderal)	≤0,60	0,35	≤0,50	0,32	≤0,12	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% ponderal)	-	0,007	-	0,007	-	0,007
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	≥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 <sub>2</sub> S, CMS, MF		M <sub>2</sub> S, CMS, MF		M <sub>2</sub> S, CMS, MF	

Fonte: Magnesita S.A., Especificações de matérias-primas (1998).

Esp. = Especificação; Tip. = Valor Típico.

## 5. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Como minerais e materiais alternativos a magnesita pode-se citar (Possa e Damaceno, 1997):

- (i) alimentação animal - dolomita, calcário e talco;
- (ii) refratários – andalusita, bauxita, cromita, cianita, dolomita, grafita, olivina, pirofilita, areias refratárias, sílica, silimanita e zircão;
- (iii) reagentes de neutralização – soda cáustica, cal e barrilha.

## 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, jan./fev, p. 32-39
- 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, May-June, p. 196-204.
- 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, nº 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*, vol. 14. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., cap. X, p. 223-310.
- KOSTOV, I. (1968). *Mineralogy*. 1<sup>st</sup>. 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, 7<sup>th</sup>. 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, vol. 14. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., cap. X, p. 223-310.
- POSSA, M. V., DAMACENO, E. C. Magnesita: Aspectos Tecnológicos e Econômicos. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 40 p., 1997.
- 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. n °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, vol. 11). 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 (2006), Magnesium compounds, p.102-105. Site da Internet, 2006, <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, n° 28). Berlin-Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, cap.8, p. 241-257.



# CAPÍTULO 28

## Manganês

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Mônica Calixto de Andrade<sup>2</sup>  
Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>3</sup>  
Marcio Torres Moreira Penna<sup>4</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O manganês encontra-se na natureza combinada 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,

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia. Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Engª Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

<sup>3</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professor da COPPE/UFRJ.

<sup>4</sup>Engº de Minas/UFMG, Engenheiro do CDM/CVRD.

especialmente, com o ferro na produção de aço. Ainda neste mesmo setor, o manganês é usado em combinação com outros metais na produção de ligas de: cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo. As reservas (medida e indicada) mundiais de manganês para o ano de 2006 foram de 5,7 bilhões de toneladas. As maiores reservas localizam-se: Na África do Sul - 4,0 Bt; Ucrânia - 520 Mt; Gabão - 160 Mt; Índia - 160 Mt; Austrália - 160 Mt; China - 100 Mt. O Brasil detém 566 Mt de manganês contido no concentrado (Mártires e Santana, 2007).

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 agentes de vedação, aplicações no meio ambiente (tratamento de água, controle da poluição do ar, aditivos de combustão), inclusive 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

### 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 em que 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 ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ). 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 <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Braunita	2Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MnSiO <sub>3</sub>	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72	62,0	32	-	-
Jacobsita	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24	-	-	-	-
Manganita	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO <sub>2</sub> -γ	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO <sub>2</sub> -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn,Ca,Fe,Zn)SiO <sub>3</sub>	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn <sup>2+</sup> )(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mg).3H <sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub> que supostamente absorveu impurezas, incluindo água, sódio, potássio e bário.

Rodocrosita - é um carbonato (CaCO<sub>3</sub>) 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 CaSiO<sub>3</sub> no máximo 20% em peso; Fe<sup>2+</sup>, 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)<sub>4</sub>(Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub>). 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 a 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  $\text{SiO}_2$ , que a transforma em um oxissilicato, o único com alguma importância comercial.

Litiofilita - ( $\text{LiMnPO}_4$ ) é um óxido de manganês com quantidades variáveis de outros metais, como cobalto, níquel e cobre.

Nsutita - ( $\text{MnO}_{2,\gamma}$ ) 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.

## 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 processo químico. 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. Nestes 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 gnaisses.

Devido à complexidade no processo de formação dos depósitos de manganês, especialmente às 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 às 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

#### 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 cascalhos 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.

### 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:

- (i) metálicas – ferro, chumbo, zinco, níquel, cobre, cobalto, arsênio e minerais de prata;
- (ii) não-metálicas – enxofre, fósforo, álcalis e minerais alcalinoterrosos;
- (iii) gangas – sílica e alumina;
- (iv) 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, o manganês 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 contido na fração abaixo de 1,0 mm. Dentre os equipamentos gravíticos usados para concentrar o minério destacam-se: jiges, 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). Essa substituição pode ser parcial ou total, dependendo do tipo e uso do produto de manganês.

A preparação do EMD, com base em pirolusita, compreende quatro estágios: ustulação redutora, lixiviação, eletrólise e pós-eletrólise, como descritos a seguir.

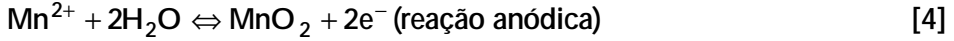
De início, procede-se à redução parcial do dióxido natural de manganês, segundo a reação:



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.

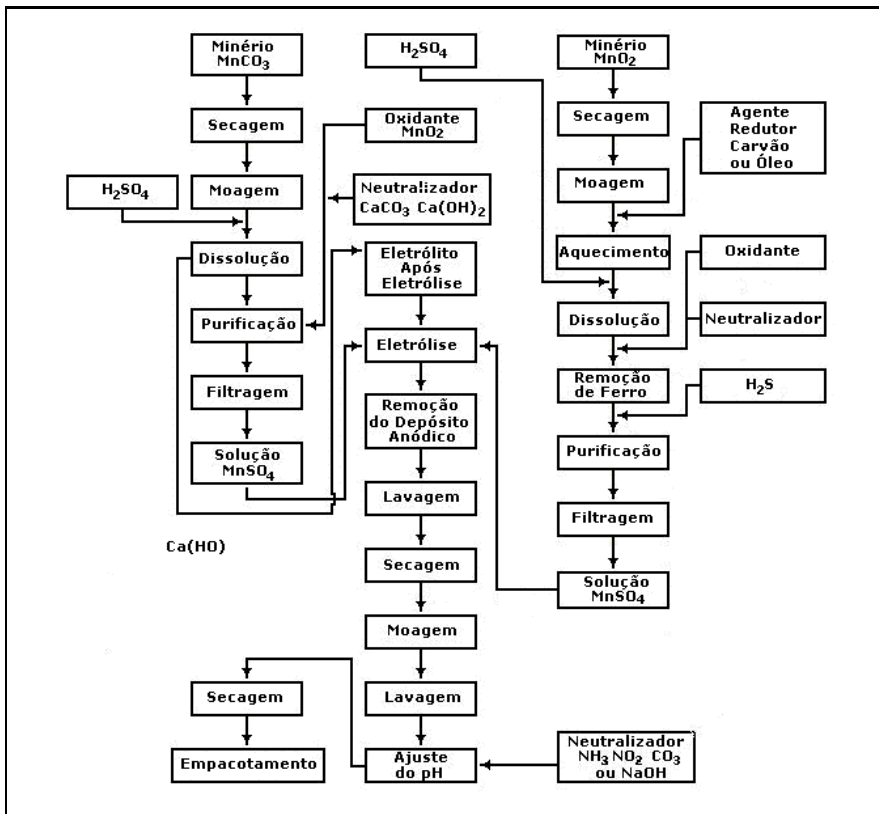


Figura 1 – Fluxograma do processo de obtenção do EMD.



## 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 Vale - Companhia Vale do Rio Doce. A composição mineralógica qualitativa 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 <sub>2</sub> (HO) <sub>2</sub>	Caulinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>
Todorokita	(Mn,Ca)Mn <sub>5</sub> O <sub>11</sub> .4H <sub>2</sub> O	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Criptomelana	KMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
Nautita	MnO <sub>2</sub> -γ, Mn(O.OH) <sub>2</sub>	Anatásio	TiO <sub>2</sub>
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>		
Composição Química do Minério			
Compostos	(%)	Compostos	(%)
Mn (T)	52,0-53,0	ZnO	0,08-0,10
MnO <sub>2</sub>	78,8-80,0	NiO	0,08-0,10
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5-4,2	Na <sub>2</sub> O	0,05-0,6
SiO <sub>2</sub>	1,4-2,0	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05-0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3-5,0	BaO	0,04-0,06
K <sub>2</sub> O	0,8-1,2	CuO	0,04-0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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

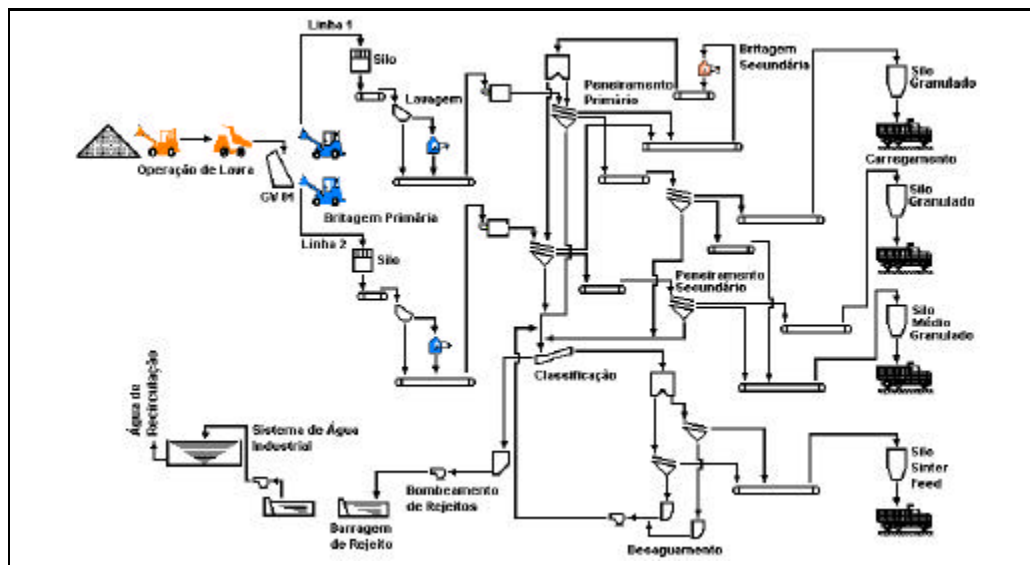


Figura 2 – Fluxograma de beneficiamento de minério de manganês na mina do Azul em Carajás, PA, (Sampaio e Penna, 2001).

#### 4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

Os produtos de manganês são classificados de acordo com as suas utilizações comerciais. 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 (máx.)	Cu = Pb + Zn	0,30 (máx.)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	11 (máx.)		

#### Grau Bateria

As especificações de concentrados de manganês para uso químico e na confecção de baterias são similares às aquelas aplicadas ao tipo metalúrgico. Todavia, reportam-se, com maior frequência, ao teor de MnO<sub>2</sub> correspondente a 63% de Mn. Um concentrado típico contém entre 70 e 85% de MnO<sub>2</sub>, isto é, entre 44 e 55% de Mn, conforme especificado 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 realizar 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 sobre o motivo pelo qual 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 MnO<sub>2</sub> 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 possuir no máximo 4% de óxido de ferro. Diferentes padrões de minérios são considerados ótimos, 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. Esta 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 <sub>2</sub>	75-85	Fe	0,2-0,3
Mn	48-58	SiO <sub>2</sub>	0,5-5,0
H <sub>2</sub> O	3-5	Impurezas metálicas	0,1-0,2
Dióxido de manganês eletrolítico – EMD			
MnO <sub>2</sub>	85 (mín.)	SiO <sub>2</sub>	0,5 (máx.)
Mn	58	Metais Pesados	0,3 (máx.)
H <sub>2</sub> 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 da solução eletrolítica produtos 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  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$  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 que varia 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 o permanganato de potássio e o sulfato de manganês. O permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , 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  $\text{MnO}_2$  (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 crômicos, sulfúricos 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 (Silicosos)	Austrália (Químico)
Mn	51	54,85	55,42	48	30,8	49	43	52
MnO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,64	0,76	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	2,6	1,06	4,28	4,6	12,68	6	13	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	-	Traços	-	-	0,1	-	-	-
S	-	-	0,012	0,03	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	-	0,025	-	-	0,15	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,19	-	-	0,15	-	-	-
P	0,15	0,08	0,039	0,05	0,06	0,09	0,075	0,08
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ausente	-	-	-	0,025	-	-
Cu	-	0,03	0,21	-	Traços	-	-	-
Pb	-	Ausente	0,98	-	Traços	-	-	-
Zn	-	0,01	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	2,05	0,56	-	-	0,17	1,7	1,4	0,8
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,05	-	-	0,05	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	0,41	-	2,5	33,68	-	-	-
H <sub>2</sub> O + Mo	-	2	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O Combinada	-	-	-	0,75	-	-	-	-
H <sub>2</sub> 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, 6<sup>th</sup> Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660.
- MÁRTIRES, R. A. C. e SANTANA, A. L. (2007). Sumário Mineral, DNPM.
- PAIXÃO, J. M. M.; AMARAL; J. C. MEMÓRIA; L. e FREITAS. L. R. (1995). Sulphation of Carajás manganese ore. Hydrometallurgy, (39) p. 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.



# CAPÍTULO 29

## Mica

Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>1</sup>  
João Alves Sampaio<sup>2</sup>  
Patrícia Maria Tenório Cavalcante<sup>3</sup>

### 1. 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, frágeis e as de intercadas deficientes. Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, lepidolita, glauconita, paragonita, flogopita, dentre outros. Por ser o grupo das micas composto de inúmeros minerais, 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. Estas lâminas 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 1,0 µm, porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15 µm.

---

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

<sup>2</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Engª. Mecânica/USU, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ.

Nas micas moscovitas, duas categorias se destacam: são encontradas nas formas de “folha” (*sheet*) e “moída” (*ground*). A mica folha pode ser classificada com base na cor, e no tamanho máximo de lâminas, o que permite a sua subclassificação em:

- (i) blocos - com espessura mínima de lâmina de 180  $\mu\text{m}$ ;
- (ii) finos - com espessura entre 50 e 180  $\mu\text{m}$ ;
- (iii) filmes - qualidade superior aos blocos, com espessura entre 20 e 180  $\mu\text{m}$ ;
- (iv) *splittings* - lâmina com máximo de espessura de 30  $\mu\text{m}$  e área útil de 483  $\text{mm}^2$ .

A mica moída domina, em termos de volume, as aplicações comerciais, incluindo-se nesta categoria a mica micronizada (tamanho médio de partícula < 53  $\mu\text{m}$ ), moída a seco (tamanho de partícula entre 1,2  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ ) ou a úmido (entre 45 e 90  $\mu\text{m}$ ) (Andry, 1992).

A comercialização mais significativa da mica ocorre segundo a conhecida forma, folhas de mica, cujo preço varia em 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, por Batista (2007), 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, 2007).

As reservas mundiais de mica são desconhecidas. Estima-se que os depósitos mais importantes de moscovita situam-se África do Sul, Brasil, Índia e Rússia. A produção mundial, em 2005, foi da ordem de 290.000 t (Batista, 2007).

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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  $\text{SiO}_4$ , 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, descritas no Quadro 1.

Quadro 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 forma uma espécie de sanduíche (lamela), na qual duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica, ocorre substituição de um quarto do silício por alumínio, ou seja, um dos quatro átomos de silício (tetravalente) do tetraedro é substituído por um átomo de alumínio (trivalente) 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, possuem dificuldade de ruptura. Por sua vez, os sucessivos sanduíches são unidos por ligações frágeis estabelecidas pelos cátions de compensação. Como consequência, as unidades estruturais são facilmente separadas resultando na clivagem perfeita.

A estrutura das micas é semelhante as das esmectitas que, comparativamente, possuem uma menor disponibilidade de cátions de compensação e uma 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,  $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH,F_2)$ , que cristaliza no sistema monoclinico. 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 1, constam suas principais propriedades físicas, segundo Tanner (1994).

Tabela 1 – Propriedades físicas da moscovita.

Propriedades		Propriedades	
Módulo de Elasticidade (Pa.10 <sup>9</sup> )	172	Densidade Relativa	2,77-2,88
Resistência à Compressão (Pa.10 <sup>6</sup> )	221	Dureza Mohs	2,8-3,2
Resistência à Tração (Pa.10 <sup>6</sup> )	225-297	Resistividade (ohms/cm <sup>3</sup> )	2x10 <sup>13</sup> -1x10 <sup>17</sup>
Temperatura de Decomposição* (°C)	850-940	Constante Dielétrica	6,5-9,0
* Dados experimentais dos autores.			



Figura 1 – Moscovita proveniente da província pegmatítica da Borborema (RN).

### Geologia

A moscovita é um dos tipos de mica mais comuns, podendo ocorrer em uma grande variedade de ambientes geológicos, em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Em geral, a moscovita é obtida industrialmente a partir de pegmatitos graníticos nos quais é gerada por metassomatismo dos feldspatos, com a remoção de KOH (Velho *et al.*, 1998), segundo a reação descrita na Equação 1.



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 aos 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, quartzos e micas (moscovita e biotita). Outros minerais frequentemente 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

#### 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 lixo, utiliza-se a lavra a céu aberto, com emprego de métodos convencionais. Nesses casos, a remoção do minério é feita com uso de equipamentos convencionais, como trator, retroescavadeira 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 Ubaeira, em Currais Novos, RN.

#### Processamento

Há duas situações distintas: o beneficiamento da mica em placa, *sheet*, e o beneficiamento da mica em escamas ou em fragmentos, *flake*, conhecida no Brasil como mica lixio.

O processo de beneficiamento da mica em placa consiste em operações manuais e, portanto, 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 lixio, que geralmente ocorre associada a silicatos, como quartzo, feldspato e caulim, exige técnicas de concentração mais sofisticadas. O processo convencional consiste, segundo Tanner (1987), basicamente, em:

- (i) moagem em moinho de barras;
- (ii) classificação granulométrica, com uso opcional de classificadores de arraste (*rake*), classificador hidráulico ou hidrociclones;
- (iii) espirais de concentradoras 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 diluído com água, em seguida, efetua-se a operação de classificação em Akins. A concentração é realizada em espirais de concentradoras (Figura 3A) e flotação (Figura 3B) realizada com amina, em meio ácido (pH 2,5 a 3,0), obtendo-se 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 a 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).

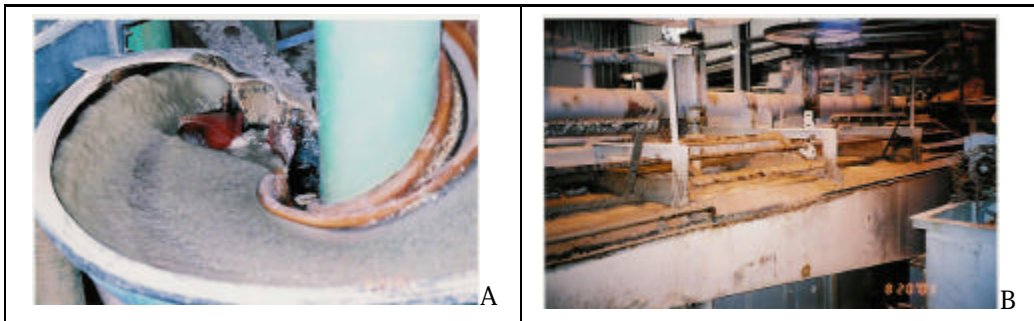


Figura 3 – Em A, concentração de moscovita por meio de espirais concentradora na usina da Oglebay Norton, Carolina do Norte. Em B, concentração de moscovita por meio de flotação na mesma usina.

Browning (1970) descreveu dois processos de flotação para concentração de mica proveniente de pegmatitos de Alabama, Geórgia e Carolina do Norte: um circuito para mica grossa e um circuito para mica fina. No primeiro, procedeu-se a flotação da mica com amina, em pH 4,0, após condicionamento com 40 a 45% de sólidos, em ácido sulfúrico. No segundo caso outro processo, a flotação foi levada a efeito ocorre em meio alcalino, com uma etapa de deslamagem inicial para remoção de argilas. A polpa foi submetida à operação de condicionamento, utilizando carbonato de sódio e sulfonato de lignina, em polpa com 40 a 45% de sólidos. Como coletor, utilizou-se uma combinação de ácido graxo e amina, em pH 8,0 a 10,5. Pugh *et al.* (1996) sugeriram um circuito de flotação da mica, em meio alcalino, com um cloreto de dodecilamina.



## 4. USOS E FUNÇÕES

### Moscovita folha

Possuem várias aplicações industriais, particularmente na indústria eletroeletrônica, devido à sua elevada resistência dielétrica e resistividade, baixa perda de potência (elevado fator Q) e baixo coeficiente de temperatura. Além destas 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 deste tipo de moscovita.

Janelas de microondas - estas janelas possuem excelente resistência mecânica e baixa perda de energia. A mica pode ser colocada utilizando métodos de baixa temperatura.

Condensador - a moscovita possui, em média, uma 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 espirais 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, inclusive 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, além de permitir sua moldagem com precisão.

Tubos e buchas - isolantes para componentes elétricos requerem tubos inorgânicos que podem ser feitos por moscovita.

Mísseis teleguiados - o uso da moscovita neste tipo de aplicação é secreto. Entretanto, as propriedades físicas da moscovita e a 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, neste tipo de aplicação, a 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 às suas propriedades de brilho, deslizamento e alta razão de aspecto (Preston, 1971 e Rajgarhia, 1987; citados por Tanner, 1994).

Papel de 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. A penetração nas superfícies porosas promove maior adesão do produto à superfície.

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  $\mu\text{m}$ . 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 lubricidade, 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 2 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  $\mu\text{m}$  (Harben, 1989).

## 6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os principais minerais alternativos à mica variam de acordo com a aplicação, conforme descrito no Quadro 2.

**Quadro 2 – 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 2 – Distribuições granulométricas da mica moída a seco e a úmido, para diversas aplicações, e a composição química genérica para dois minerais de mica.**

Tamanho de partículas (mm)	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 <sub>2</sub>	44-47	37-43	MgO	03,-1,5	23-29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-38	12-17	CaO	0,1	0,1-0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-5	0,2-2	Li <sub>2</sub> O	0,1-0,8	0-0,1
K <sub>2</sub> O	8,5-11,5	8,5-11,5	F	0-0,15	0,5-5,0
Na <sub>2</sub> O	0,1-0,8	0,3-0,8	P	traços	traços
TiO <sub>2</sub>	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. (2007) - 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*, vol. 247, p. 269-273.
- CASTRO, C. e JATOBÁ, L. (2004) - *Litosfera: Minerais, Rochas, Relevo*”, Editora Universitária da UFPE, 109p.
- DANA, H. (1959) - (Anual de Mineralogia) - Editora da Universidade de São Paulo, vol. 2, 642p.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1962) - *Rock-Forming Minerals*, vol. 3, Longmans, 270p.
- ERNST, W. G. (1971). *Minerais e Rochas*, Editora Edgard Blücher, 163p. 1962.
- 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. *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, 1987.

# CAPÍTULO 30

## Nefelina Sienito

João Alves Sampaio<sup>1</sup>  
Sílvia Cristina Alves França<sup>2</sup>  
Paulo Fernando Almeida Braga<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A nefelina (Na,K)(AlSiO<sub>4</sub>) é um mineral 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, anfibólio alcalino e biotita. A rocha ocorre, em geral, na forma irregular em corpos intrusivos de tamanhos variados, sua 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

---

<sup>1</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> Químico/UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador do CETEM/MCT.

menor quantidade de agente vitrificante. Tais razões justificam a procura pelos produtos de nefelina sienito, por parte das indústrias de vidro e cerâmica.

A aplicação dos produtos de nefelina sienito em diversos setores da indústria, especialmente de vidros e cerâmicas, encontra, no entanto dificuldade em relação ao teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e da granulometria de liberação dos minerais portadores de ferro. Em alguns casos, o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 do processo de flotação seguido de lixiviação, torna-se uma alternativa tecnológica para o caso (Braga *et al*, 1998; França e Sampaio, 2002).

Embora o mercado seja favorável a nefelina sienito, há dificuldades em se obter produtos com baixo teor de ferro. Estas dificuldades tornam-se mais acentuadas nas indústrias de vidro e cerâmica, nas quais a rocha sofre a concorrência de feldspato e aplitos. No Brasil, ela ainda não é utilizada nestas aplicações, embora haja registro de tentativas nesse sentido.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

Sempre que se fala na 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 aluminossilicato 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 correspondem aos 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).

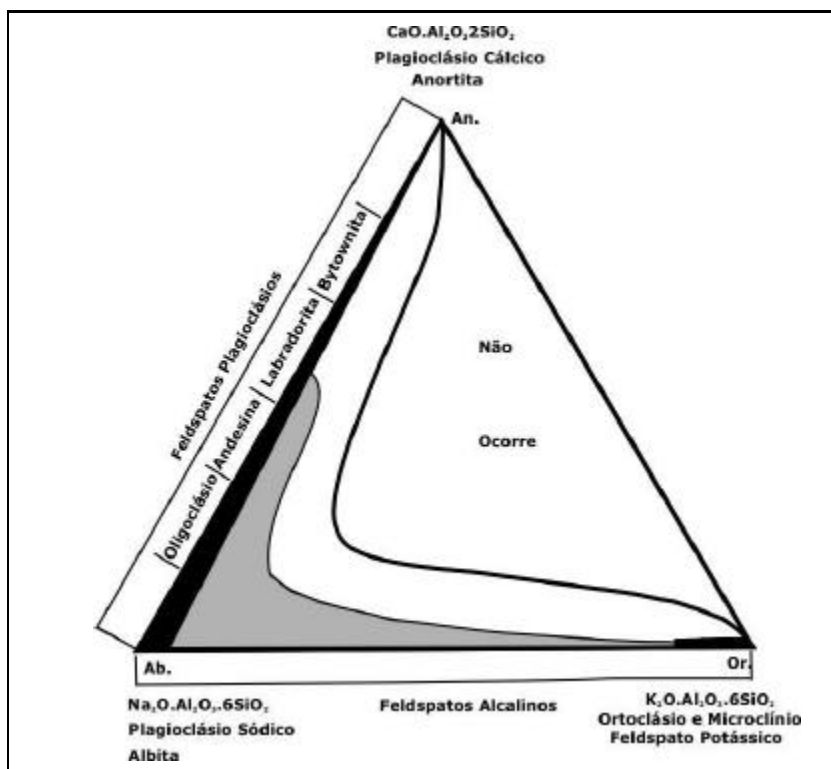


Figura 1 – Diagrama ilustrativo dos produtos comerciais de feldspatos, série plagioclásios (Smith e Bates citados por Kauffman e Dyk (1994)).

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, nos quais 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, 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  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , com a possibilidade de ocorrer a substituição do sódio pelo potássio. O cálcio ocorre em algumas situações, 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 <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
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 e Brasil					
Óxidos	Ontário – Canadá			Brasil	
	Nefelina	Albita	Microclínio	Nefelina	
SiO <sub>2</sub>	43,01	67,90	64,50	58,40	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,01	20,60	19,31	23,80	
MgO	0,04	0,06	0,42	0,60	
CaO	0,36	0,24	0,07	2,60	
Na <sub>2</sub> O	15,42	10,78	2,03	7,24	
K <sub>2</sub> O	6,15	0,15	13,59	5,57	
H <sub>2</sub> O	0,99	0,22	0,28	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	ND	ND	3,30	
FeO	ND	ND	ND	-	
Densidade	2,62	2,59	2,55	-	

Fontes: Klein (1985); Kauffman e Dyk (1994) e Guillet (1994).

### 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 destes 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 com base em pegmatitos.

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### 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.

#### 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, em alguns casos, seguidos de lixiviação.

O processamento de nefelina sienito (Figura 2) inicia-se com diversas etapas de britagem e peneiramento, seguidos da remoção dos minerais portadores de ferro (magnetita e ferromagnesianos), por meio de separação magnética de média e alta intensidade. O produto não-magnético, a nefelina sienito, é então moído em moinhos de seixos e classificado em aeroseparadores, de acordo com as especificações comerciais (produtos para cerâmica e para indústria de vidros) (Guillet, 1994).

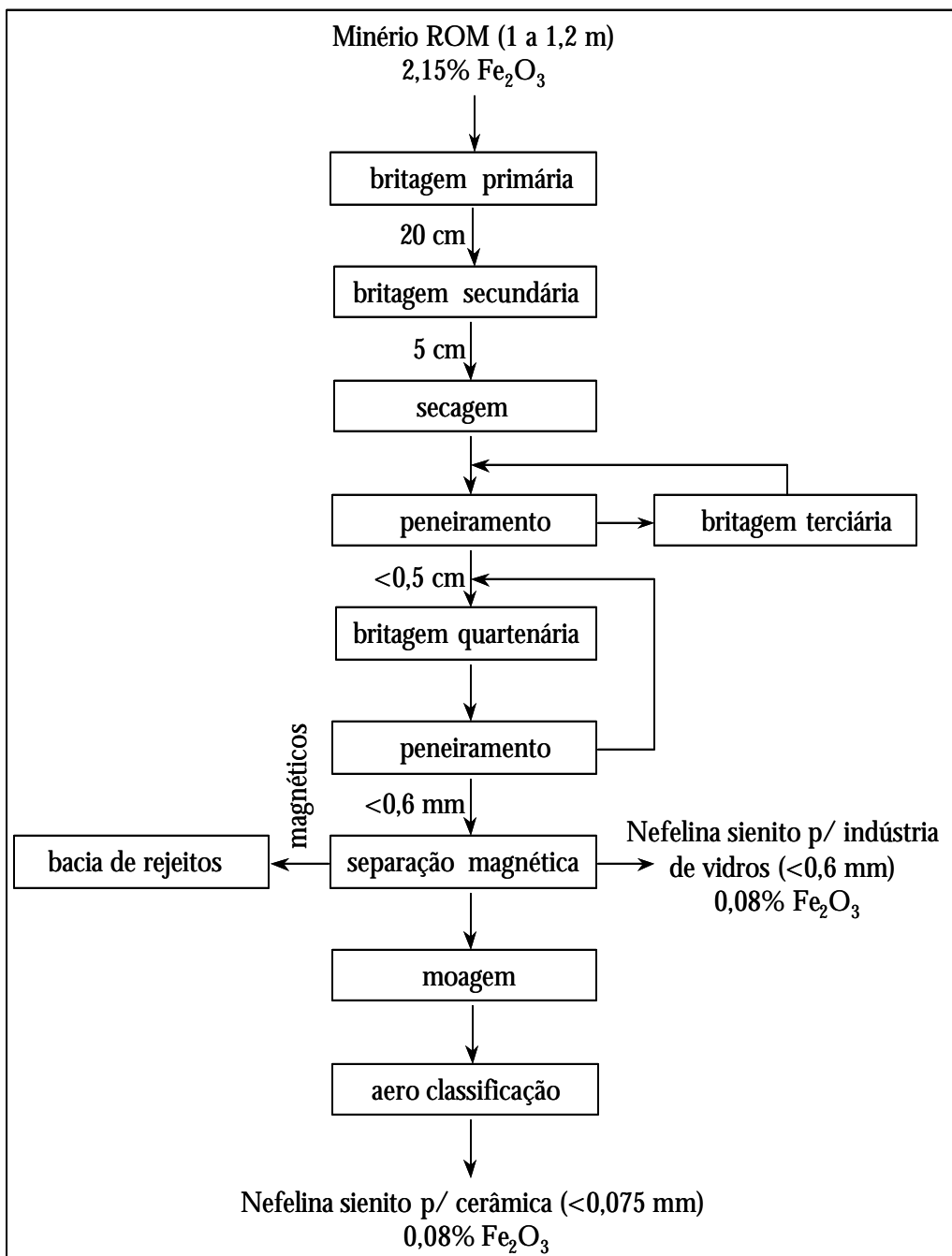


Figura 2 – Diagrama em blocos do beneficiamento da nefelina sienito da Unimin.

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. PRINCIPAIS PRODUTORES

Os maiores depósitos comerciais de nefelina sienito para indústria de vidro e cerâmica estão localizados em Ontário, no Canadá, e em North Cape, na Noruega. No entanto, o maior produtor mundial de nefelina sienito é a Rússia, que a utiliza para produção de alumina, produtos de sódio e potássio e na fabricação de cimento *portland*. A nefelina sienito produzida na Rússia contém elevados teores de ferro, que inviabilizam sua utilização em vidros ou cerâmicas. A Tabela 2 ilustra os principais produtores, localização e sua capacidade instalada (McLemore, 2006).

Tabela 2 – Principais produtores mundiais.

Mina	Empresa	Capacidade (tpd)	Método de Lavra
Blue Mountain, Ontário, Canadá	Unimin	700.000	Céu aberto
North Cape, Stjernoya, Noruega	Unimin	330.000	Subterrânea
Khibiny, Kola, Rússia	Apatit Production	1.500.000	Céu aberto/subterrânea

#### 5. USOS E FUNÇÕES

As indústrias de vidro e cerâmica são as principais usuárias de produtos nefelina sienito. Outras aplicações da 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 à do granito, tradicionalmente utilizado neste segmento.

##### Nefelina Sienito para a Indústria de Vidro

O vidro é um sólido iônico, com estrutura amorfa, lembrando a de um líquido (Atkins e Jones, 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 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  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  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  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  e adiciona-se  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ , 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), além de prover os óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ). O conteúdo de álcalis atua como fluxante, baixando a temperatura de fusão da mistura e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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:

- (i) baixo ponto de fusão e menor temperatura de trabalho do vidro;
- (ii) redução da viscosidade do vidro fundido e aumento da sua trabalhabilidade;
- (iii) aumento das resistências química e física do vidro;
- (iv) redução do consumo de carbonato de sódio, pelo conteúdo de álcalis;
- (v) fusão mais rápida e elevada produtividade;
- (vi) 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  $\mu\text{m}$  e seu conteúdo de ferro não deve exceder a 0,1% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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 permanece 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:

- (i) grãos de quartzo acima de 1,19 mm;
- (ii) caulim ou espinélios com granulometria acima de 0,84 mm;
- (iii) silicatos de alumínio, cianita, mulita, sillimanita, andalusita, com granulometria acima de 0,60 mm;
- (iv) coríndon com granulometria acima de 0,42 mm;
- (v) 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 utilizada 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, em produtos cerâmicos para isolamento elétrico e uso odontológico, 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 possibilita baixo conteúdo de fundente no corpo cerâmico, baixa temperatura e menor 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 3.

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 3 – 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  $\mu\text{m}$ . Ainda assim, há casos de moagem abaixo de 53 ou mesmo 37  $\mu\text{m}$ , 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 manchas. 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.



Em certos porcelanatos, a nefelina sienito e os 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: 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 atua: como carga nas indústrias de tintas (látex 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  $\mu\text{m}$ , 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*.

A nefelina sienito é usada 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.

## 6. 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. É o caso das indústrias de vidro e cerâmica, esta última com mais flexibilidade do que a primeira.

Suprir o mercado das indústrias de vidros e cerâmica com produtos competitivos exige atenção especial na obtenção de produtos que contenham sempre as mesmas características físicas e químicas. Essas características variam entre regiões e países, advindas, entre outros, dos seguintes fatores:

- (i) origem e/ou natureza da matéria-prima, além do tipo de beneficiamento empregado;
- (ii) tipos de produtos a serem manufaturados e dos seus índices de sofisticação;
- (iii) processos de produção dos bens de consumo fabricados com base 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, dos 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 4.

Tabela 4 – 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		Granulometria		
						2,61	
SiO <sub>2</sub>	61,40		aberturas (µm)				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,74				% retida		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06		147		0,01		
CaO	0,70		104		0,04		
MgO	traços		74		0,45		
Na <sub>2</sub> O	9,54		53		1,40		
K <sub>2</sub> O	4,95		43		3,10		
P.F.	0,60		-43		95,00		
Análises químicas típicas de nefelina sienito comercializada no Canadá e na Noruega							
Composto	Noruega	Noruega	Canadá	Canadá	Canadá	Noruega	Canadá
SiO <sub>2</sub>	57,00	56,50	60,30	59,70	60,70	57,00	59,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,80	22,50	23,70	23,50	23,30	23,80	23,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,40	0,10	0,40	0,07	0,12	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,10	-	-	-	-	-	0,001
CaO	1,30	2,50	0,30	0,50	0,70	1,10	0,37
Na <sub>2</sub> O	7,90	7,50	10,40	10,20	9,80	7,80	10,60
K <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	-	-	-	-	-	-
F	< 40 ppm	< 40 ppm	-	-	-	< 40 ppm	-
Cl (S/H <sub>2</sub> 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

SH<sub>2</sub>O = solúvel em água; PF = perda ao fogo. Fontes: Kendall (1993) e Harben (1995).

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.

## 7. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

O fonólito é o equivalente vulcânico da nefelina sienito, comercializado na França, Alemanha, República 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.

## 8. MERCADOS

### Consumo

A nefelina sienito produzida no Canadá ou Noruega é utilizada de forma intensiva na indústria de vidro, consumindo cerca de 70% da produção de ambos os países. Na Noruega, 28% da produção é destinada para o setor cerâmico e 2% é utilizada como carga mineral. No Canadá, 15% da produção é destinada para a produção de cerâmicas e 15% é utilizada como carga mineral. A maioria da produção da Rússia é utilizada na produção de alumina/alumínio.

### Exportações

O Canadá e a Noruega são os principais exportadores de nefelina sienito, enquanto os Estados Unidos é o principal importador. A maioria da produção de nefelina sienito nos demais países é utilizada para atender à demanda interna. Não existem informações sobre as exportações de nefelina sienito pela Rússia. Os dados contidos na Tabela 5 referem-se aos valores das exportações de nefelina sienito do Canadá e da Noruega (UN COMTRADE).

Tabela 5 – Exportações de nefelina sienito do Canadá e da Noruega.

País \ Ano	Canadá		Noruega	
	Quantidade (t)	Preço US\$	Quantidade (t)	Preço US\$
2007	508.777	66.157.283	378.855	53.497.213
2006	534.299	55.833.708	372.833	47.909.785
2005	445.076	54.714.245	370.721	46.433.573
2004	476.245	47.400.473	396.519	48.057.303
2003	430.193	43.121.686	384.145	42.352.612

### Transporte e Distribuição

Como todos os outros produtos industrializados, o frete é um fator crítico para a competitividade da nefelina sienito, perante os demais minerais substitutos. Os custos relativos ao frete são decisivos na viabilização econômica de novos depósitos. A maior parte da produção de nefelina sienito para uso na indústria de vidros é fornecida acondicionada em embalagens especiais e o transporte feito por trens. A Unimin, no Canadá, utiliza caminhões do tipo silo para evitar contaminação do produto. Na Noruega, toda a nefelina sienito é transportada por navios, embora, em outros países, o transporte seja realizado por caminhões, trens ou navios.

### Materiais Substitutos

Para aplicações na indústria cerâmica ou vidreira, o feldspato é o principal concorrente para a nefelina sienito, embora as areias de aplito e de quartzo-feldspato possam ser usadas em alguns casos. A escolha entre o feldspato e a nefelina sienito, pela indústria de vidros ou de cerâmicas, é função do preço que é função dos custos relativos ao frete. Nos Estados Unidos, o feldspato da Geórgia e da Carolina do Norte e o aplito da Virgínia substituem com sucesso a nefelina sienito importada. O uso crescente de recipientes plásticos em substituição ao vidro tem afetado a demanda pelas matérias-primas minerais. Vários minerais industriais podem ser substitutos da nefelina sienito no uso como carga: carbonato de cálcio, caulim, feldspato, sílica e talco. A utilização da nefelina sienito na produção de alumina, em substituição à bauxita, não é competitiva, e a maioria da produção de alumina no mundo é feita pelo processo Bayer, utilizando bauxita (McLEMORE, 2006).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. e JONES L. (2001). *Princípios de Química*. Bookman, Porto Alegre. 914p., p. 691-734.
- 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.
- BRAGA, P. F. A. (1999). Desenvolvimento de Processo para o Aproveitamento do Feldspato Contido em Finos de Pedreira de Nefelina Sienito. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Mineral. Escola Politécnica/USP. 112p.
- 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 pedreira 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*, 6<sup>th</sup> Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 711- 730.
- HARBEN, P. W. (1995) *The Industrial Minerals HandyBook II*. 253p. Metal Bolletin PLC. London, p. 183-186.
- HARBEN, P. W. (1996). Bauxite. In: *Industrial Minerals – A Global Geology*. 462p., p. 175-185.
- HARBEN, P. W. (2002) *The Industrial Minerals HandyBook: A Guide to Markets, Specifications and Prices*. 4<sup>th</sup> edition. London: Industrial Minerals Information.
- KAUFFMAN, R. A. e DYK, D. V. (1994). Feldspars. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6<sup>th</sup> 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.

McLEMORE V. T. (2006). Nepheline Syenite. In: Industrial Mineral and Rocks, 7<sup>th</sup> Edition, Kogel, J. E., Trivedi, N.C., Barker, J. M. and Krukowsk, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 653-670.

ROGERS, W. (2002). Feldspar and nepheline syenite 2001. North American Minerals News (January): 8-12.

UN COMTRADE, United Nations Commodity Trade Statistics Database (<http://comtrade.un.org/db/>).

# CAPÍTULO 31

## Quartzo

Pedro Luiz Guzzo<sup>1</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A fase estável da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo- $\alpha$ , é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 12% (Fron del, 1962). Ela ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.), na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (opala). O quartzo- $\alpha$  ocupa posição de destaque na geologia estrutural e na mineralogia. Por exemplo, a microestrutura dos quartzitos e o comportamento do quartzo- $\alpha$  a pressões e temperaturas elevadas são importantes para a compreensão dos mecanismos de deformações plástica da crosta terrestre (Wenk, 1994). Recentemente, a transição de fase do quartzo- $\alpha$  a 573°C permitiu, com auxílio de reflexões sísmicas, a estimativa da temperatura em regiões do Tibet Central compreendidas entre 18 e 32 km de profundidade (Mechie *et al.*, 2004).

O papel do quartzo- $\alpha$  não se restringe às ciências da terra. Observando cristais naturais, Steno (1638-1686) e Romé de l'Isle (1736-1790) deram as pistas sobre a lei da constância de ângulos entre faces cristalinas permitindo que, mais tarde, Hauy (1743-1822) e Bravais (1811-1863) lançassem as bases da cristalografia geométrica. Devido à abundância de cristais com alto grau de perfeição cristalina, o quartzo- $\alpha$  foi o meio pelo qual vários fenômenos físicos foram descobertos. A piroeletricidade foi descoberta em 1824 por Brewster e os efeitos piezométrico direto e inverso foram descobertos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie em 1880 e 1881. A moderna síntese hidrotérmica teve origem nos estudos de Spezia (1842-1912) sobre a dissolução do quartzo natural a altas pressões. Em 1932, aquilo que mais tarde passou a ser conhecido como efeito ferrobilástico, foi descoberto por Zinslerling em ensaios de indentação em planos cristalinos do quartzo. Durante a primeira metade do século XX, os espalhamentos Brilloin e Raman foram descobertos no quartzo assim como

---

<sup>1</sup>Engº Mecânico/UFU (1988); M.Sc. em Engenharia Mecânica (Materiais e Processos) /UNICAMP (1992); Doc. Sci. Ing. (Cristalografia Aplicada) - Université de Franche-Comté, França (1996); Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Minas, UFPE (2004).



efeitos ópticos não lineares. Na década de 1980, a existência de fases intermediárias em cristais dielétricos, caracterizadas por modulações incomensuráveis e previstas na teoria de Landau-Lifshitz da transição de fase de primeira ordem, foi muito investigada em cristais de quartzo- $\alpha$  (Dolino, 1990). Na mesma época, a luminescência opticamente estimulada também foi descoberta usando o quartzo- $\alpha$  (Huntley *et al.*, 1985).

O quartzo- $\alpha$  é também um material muito importante para várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias e quartzitos como agregados para a construção civil. Em segundo lugar, o quartzo- $\alpha$  é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas. Por fim, o quartzo- $\alpha$  é o material mais utilizado para a produção de dispositivos piezelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultra-sons (Brice, 1985). Esta hegemonia deve-se às notáveis propriedades físicas e à disponibilidade de cristais naturais com alto grau de perfeição cristalina. Cabe ressaltar que as ocorrências de quartzo natural existente no Brasil ocupam papel de destaque no suprimento deste insumo para diversos segmentos da indústria mundial. Após o silício, o quartzo- $\alpha$  é o material mais empregado na indústria eletrônica.

Neste capítulo, buscar-se-á resgatar a importância desse recurso natural. Inicialmente, serão apresentadas as características estruturais e as propriedades físicas do quartzo- $\alpha$  para permitir que o leitor compreenda a origem dos efeitos diretamente associados às aplicações tecnológicas. Em seguida, ainda no item 2, será feita uma descrição das principais ocorrências geológicas do quartzo- $\alpha$  no Brasil. Já o item 3 tratará da lavra e processamento do quartzo natural. No item 4, os recursos de quartzo natural serão considerados para a produção de quartzo cultivado e silício grau metalúrgico; este último destinado à fabricação de fibras ópticas e silício grau semicondutor. As especificações industriais para tais aplicações serão tratadas no item seguinte. Por fim, serão considerados prováveis materiais alternativos aos insumos de quartzo natural e quartzo cultivado.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Diversos livros-texto, sobretudo em língua inglesa, descrevem a estrutura e as propriedades das fases alotrópicas da sílica. Frondel (1962) e Heaney e Prewitt (1994) são alguns exemplos. Neste capítulo, nos concentraremos exclusivamente na fase  $\alpha$  por ser a mais abundante e a mais importante do ponto de vista das aplicações industriais. A descrição dos caracteres físicos externos do quartzo- $\alpha$  como hábito, brilho, cor e as variações morfológicas decorrentes das condições de crescimento, assim como as possíveis leis de geminação, não serão abordadas neste texto. Para tais assuntos recomendamos que o leitor se dirija aos livros-texto de Frondel (1962), Rykart (1995) ou Sunagawa (2005). Nosso objetivo aqui é apresentar a estrutura cristalina e as propriedades físicas mais relevantes do quartzo- $\alpha$  (doravante a denominação a poderá ser omitida) e, em seguida, descrever a geologia dos depósitos de quartzo no território brasileiro.

### Simetria e Estrutura

O quartzo- $\alpha$  tem hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal e sua classe de simetria cristalina é a 32. A ausência de planos e centro de simetria faz com que os cristais desta classe sejam enantiomorfos, i.e, suas imagens especulares não se sobrepõem. Por esse motivo, encontram-se cristais ditos *direito* e *esquerdo*. Eles diferem tanto em relação à morfologia externa (Figura 1) quanto no que diz respeito ao sentido de rotação (direito ou esquerdo) das moléculas  $\text{SiO}_4$  e da luz polarizada em torno do eixo cristalográfico  $c$  da cela unitária. Quando ocorre o intercrescimento de cristais direito e esquerdo, diz-se que o cristal possui a geminação (ou macla) que segue a lei do Brasil, formando uma estrutura de domínios que estão simetricamente relacionados por um plano de simetria paralelo ao plano cristalográfico  $(11\bar{2}0)$ .

O eixo  $c$  é de ordem 3 (trigonal) e corresponde à direção de maior simetria da cela unitária. Perpendiculares a ele, têm-se três eixos polares de ordem 2 ( $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ) separados de  $120^\circ$ . A Figura 1(c) mostra as projeções dos átomos de Si e O no plano perpendicular ao eixo de ordem 3. A cela unitária do quartzo- $\alpha$  possui três átomos de silício e seis de oxigênio. Os íons  $\text{Si}^{4+}$  tem coordenação tetraédrica, ou seja, eles ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons  $\text{O}^{2-}$ . A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de ligações covalentes. Dessas interações, resulta que as ligações Si-O têm caráter misto,

sendo 40% iônica e 60% covalente. Os parâmetros da cela unitária à temperatura ambiente são  $a = 4.913 \text{ \AA}$  e  $c = 5.405 \text{ \AA}$ .

Na Figura 1(c) ilustra-se estrutura aberta do quartzo  $\alpha$ , ou seja, espaços vazios, da ordem de  $1 \text{ \AA}$  de diâmetro, formam canais ao longo do eixo  $c$ . Canais de menor diâmetro ocorrem segundo os eixos  $a$ . Por conseguinte, sua estrutura pode acolher íons intersticiais, como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , sem provocar grandes distorções nos átomos vizinhos. Graças a esses canais é possível fazer com que impurezas intersticiais sejam removidas (ou substituídas) mediante aplicação de um intenso campo elétrico à aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ , segundo as direções  $c$  e  $a$ . Este procedimento é conhecido como *sweeping*, é utilizado em escala industrial para produzir quartzo cultivado (Martin, 1987).

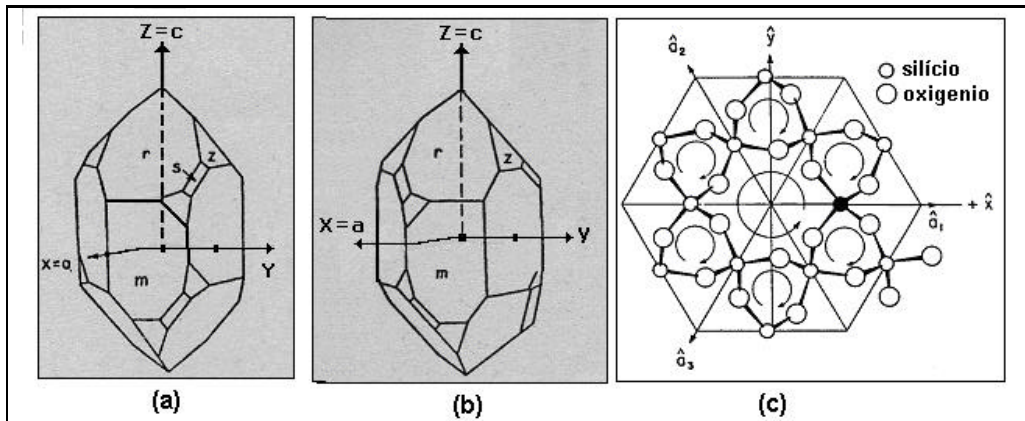


Figura 1 – Quartzo- $\alpha$  direito (a) e esquerdo (b) com os eixos ortogonais definidos de acordo com a norma IRE (1949) e projeção das posições atômicas no plano basal (0001) (c).

Por possuir poucos elementos de simetria, as propriedades físicas do quartzo- $\alpha$  dependem fortemente da orientação cristalográfica. Um tratamento rigoroso de suas propriedades em função da orientação só pode ser efetuado utilizando a notação tensorial (Nye, 1985). No campo da piezeletricidade, as propriedades dos cristais são fornecidas em função de um sistema de coordenadas ortogonais ( $X_1, X_2, X_3$  ou ainda  $X, Y, Z$ ). Segundo a norma IRE (1949), o eixo  $X_3$  (ou eixo  $Z$ ) coincide com o eixo cristalográfico  $c$ , posicionado no centro de um dos canais. Seu sentido é arbitrário, pois se trata de uma direção não polar. O eixo  $X_1$  coincide com uma das direções polares a cujo sentido, para o cristal direito, é aquele onde aparecem cargas elétricas negativas quando uma tensão mecânica de tração é aplicada naquela direção. A direção

$X_2$  é normal ao plano formado por  $X_1$  e  $X_3$  e seu sentido é determinado por  $X_3 \times X_1$ . Na Figura 1 ilustra-se o sistema de coordenadas  $X_1, X_2, X_3$  sobreposto às direções cristalográficas dos cristais direito e esquerdo. Na indústria, a orientação dos planos cristalográficos (ou cortes) é feita partindo-se de uma placa perpendicular a  $X_2$  (placa Y) e então girada no sentido anti-horário dos ângulos  $\varphi$  e  $\theta$ , em torno de  $X_3$  e  $X_1$ , respectivamente.

#### Propriedades Elásticas, Elétricas, Mecânicas e Ópticas

Além da piezeletricidade, as propriedades físicas mais relevantes do quartzo são as elásticas e ópticas. Por exemplo, a hegemonia do ressonador a quartzo decorre da estabilidade e linearidade de suas propriedades elásticas em função da temperatura, enquanto que sua aplicação na indústria de dispositivos ópticos deve-se à sua transmitância em uma ampla faixa do espectro eletromagnético.

As propriedades elásticas do quartzo correspondem a um conjunto de seis constantes independentes de rigidez ( $c_{ij}$ ) e seis de flexibilidade ( $s_{ij}$ ). Como em qualquer outro sólido cristalino,  $c_{ij}$  permite escrever, usando a notação matricial (Nye, 1985), as tensões ( $T_i$ ) em função das deformações ( $S_j$ ) enquanto que  $s_{ij}$  relaciona as deformações em função das tensões externas. Os valores de  $c_{ij}$  e  $s_{ij}$  encontram-se detalhados na Tabela 1 determinados pela técnica do pulso-eco por Bechmann (1958). Com base nestas constantes, chega-se, ao módulo de Young (E) e ao coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) para a direção cristalina desejada (Nye, 1985).

O quartzo possui grande rigidez elástica, quando comparado a outros sólidos de peso específico semelhante, e suas constantes elásticas são pouco afetadas pela variação de temperatura. Uma característica fundamental está relacionada à constante  $c_{66}$  (ou  $s_{66}$ , se a variável independente for a tensão). Enquanto o valor das outras constantes diminui com o aumento da temperatura,  $c_{66}$  tem um comportamento oposto. Devido ao efeito de compensação, a frequência de ressonância de alguns cortes piezelétricos não varia para temperaturas próximas à temperatura ambiente. O comportamento anômalo de  $c_{66}$  está relacionado à transição de fase  $\alpha$ - $\beta$ . Uma outra propriedade elástica interessante que também relaciona-se à transição  $\alpha$ - $\beta$  é a inversão de sinal de  $c_{14}$  e  $s_{14}$  entre os domínios da geminação que seguem a lei de Dauphiné, caracterizando-o como um sólido ferrobilástico (Aizu, 1973). Como consequência, é possível passar de um domínio para outro mediante a aplicação de tensões uniaxiais segundo direções específicas (Guzzo e Boy, 2000).

Os domínios da geminação de Dauphiné estão simetricamente relacionados por uma rotação de 180° em torno do eixo c.

Tabela 1 – Constantes elásticas, piezelétricas e dielétricas do quartzo- $\alpha$ .

Constantes Elásticas		Constantes Piezelétricas		Expansão
Rigidez	Flexibilidade	Deformação	Tensão	Térmica
( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	( $\times 10^{-12}$ C/N)	(C/m <sup>2</sup> )	( $\times 10^6$ /°C)
$C_{11} = 86.74$	$s_{11} = 12.77$	$d_{11} = 2.31$	$e_{11} = 0.171$	$\alpha_{11} = 13.71$
$C_{33} = 107.20$	$s_{33} = 9.60$	$d_{14} = -0.727$	$e_{14} = 0.0403$	$\alpha_{33} = 7.48$
$C_{44} = 57.94$	$s_{44} = 20.04$	Permissividade Elétrica		Densidade
$C_{12} = 6.99$	$s_{12} = -1.79$	Deformação cte.	Tensão cte.	
$C_{13} = 11.91$	$s_{13} = -1.22$	( $\times 10^{-10}$ F/m)	( $\times 10^{-10}$ F/m)	( $\times 10^3$ kg/m <sup>3</sup> )
$C_{14} = -17.90$	$s_{14} = 4.50$	$\epsilon_{11}^S = 0.3997$	$\epsilon_{11}^T = 0.4073$	$\rho = 2.65$
$C_{66} = 39.88$	$s_{66} = 29.12$	$\epsilon_{33}^S = 0.4103$	$\epsilon_{33}^T = 0.4103$	

O efeito piezelétrico ocorre para os cristais das classes de simetria que não possuem centro ou plano de simetria. Trata-se de um efeito linear, acoplando grandezas mecânicas e elétricas e que se manifesta de duas formas : efeito direto e efeito inverso (Frondele, 1962; Nye, 1985). O efeito piezelétrico direto aparece quando uma polarização elétrica ( $P$ ) é induzida por uma tensão ( $T$ ) nas faces onde esta é aplicada. No quartzo, o efeito direto ocorre com mais intensidade nas faces perpendiculares às direções  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . É por este motivo que o eixo X é conhecido como eixo elétrico do cristal. O efeito inverso consiste no aparecimento de uma deformação elástica produzida pela aplicação de um campo elétrico alternado ( $E$ ) entre duas faces paralelas do cristal. A piezeletricidade é uma propriedade tensorial de ordem 3, sendo caracterizada por dois grupos de constantes:  $d_{ij}$  e  $e_{ij}$  (Nye, 1985). As constantes  $d_{ij}$  são suficientes para descrever os efeitos direto e inverso, denominadas constantes piezelétricas de deformação. O quartzo possui duas constantes piezelétricas independentes ( $d_{11}$  e  $d_{14}$ ). As constantes  $e_{ij}$  também possuem ambos os efeitos, porém agora associado às relações entre tensão e campo elétrico (Nye, 1985), denominadas de constantes piezelétricas de tensão. Os valores desses dois grupos de constantes estão relacionados na Tabela 1. Comparado a outros materiais, as constantes piezelétricas do quartzo são pequenas, o que significa um efeito piezelétrico relativamente fraco. As constantes  $d_{14}$  e  $e_{14}$  na verdade, têm seu sinal invertido entre os geminados Dauphiné.

Uma importante característica das substâncias piezelétricas para o projeto de ressonadores é o fator de acoplamento eletromecânico ( $k$ ), definido como a razão entre a energia elástica armazenada no cristal e a energia elétrica disponível. Além das constantes elásticas e piezelétricas, a determinação analítica do fator de acoplamento depende também das propriedades dielétricas do meio (Nye, 1985). A Tabela 1 traz os dois tipos de permissividades dielétricas do quartzo, aquelas determinadas à deformação constante ( $\epsilon^S_{ij}$ ) e aquelas obtidas à tensão constante ( $\epsilon^T_{ij}$ ),  $k$  também pode ser determinado experimentalmente, a com base nas frequências de ressonância e anti-ressonância de um modo de vibração específico do ressonador (Brice, 1985). Outras propriedades importantes são os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha_{ij}$ ) e a densidade ( $\rho$ ), ambas constantes na Tabela 1.

Como é sabido, o quartzo é um mineral duro cuja dureza na escala Mohs é 7,0. É frágil e não tem plano de clivagem pelo fato de sua estrutura ser uma cadeia tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  interligados. O aspecto morfológico da superfície fraturada do quartzo é tido como conchoidal ou subconchoidal (Fron del, 1962). Porém, microscopicamente observa-se que a intensidade dos mecanismos de microlascamento causados por indentações e riscagens múltiplas depende da orientação cristalográfica das superfícies conformadas (Guzzo *et al.*, 2003), conforme ilustrado na a Figura 2. A anisotropia também se manifesta na dureza e no índice de tenacidade à fratura dos planos cristalinos. O quartzo possui também grande resistência química. À temperatura ambiente, ele é atacado somente pelo ácido fluorídrico. Na Tabela 2 estão relacionadas algumas propriedades que ilustram as resistências mecânica e química do quartzo em função da orientação cristalina. Essas propriedades são importantes para a fabricação de ressonadores e sensores porque ela se dá, sobretudo, por processos de usinagem por abrasão (corte, retificação, lapidação, polimento, etc) e por ataque químico.

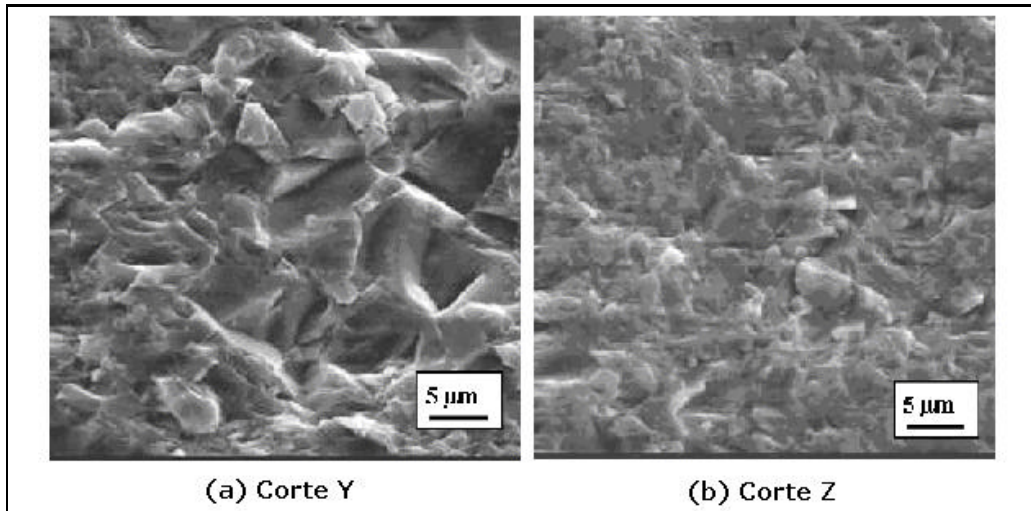


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura de superfícies de quartzo usinadas por abrasão ultrassonora (Guzzo *et al.*, 2003).

Tabela 2 – Modulo de Young (E), dureza (H), índice de tenacidade à fratura ( $K_{1c}$ ) e taxa de dissolução (R) do quartzo- $\alpha$ .

Plano Cristalino	E <sup>(a)</sup> ( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	H <sup>(b)</sup> ( $\times 10^9$ N/m <sup>2</sup> )	$K_{1c}$ <sup>(b)</sup> ( $\times 10^6$ N/m <sup>3/2</sup> )	R <sup>(d)</sup> (nm/s)
+ X ( $11\bar{2}0$ )	78.3	15.2 $\pm$ 1.0	0.53 $\pm$ 0.01	~ 0.4
- X ( $11\bar{2}0$ )	78.3	15.1 $\pm$ 0.9	0.55 $\pm$ 0.01	-
Y ( $10\bar{1}0$ )	78.3	16.7 $\pm$ 1.1	0.45 $\pm$ 0.02	~ 0.2
Z (0001)	104.2	13.9 $\pm$ 0.4	0.66 $\pm$ 0.02	-
AT $\sim(01\bar{1}1)$	127.6	16.0 $\pm$ 0.8	0.58 $\pm$ 0.02	~ 1.2

(a) Calculado com base nas constantes elásticas medidas por Bechmann (1958).

(b) Determinado por indentação estática (Guzzo *et al.*, 2003).

(c) Determinado por ataque químico com  $NH_4HF$  a 75°C (Tellier, 1984).

O quartzo é também um meio opticamente anisotrópico. Ele é classificado como um cristal uniaxial positivo dotado de polarização rotatória. Os cristais da classe 32 possuem dois índices de refração denominados índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e índice de refração extraordinário ( $n_e$ ). A dupla refração (ou birrefringência) não ocorre quando a luz atravessa o cristal segundo a direção paralela ao eixo cristalográfico  $c$ , conhecido como eixo óptico. Para a luz branca, os valores de  $n_o$  e  $n_e$  para o quartzo são 1,544 e 1,553, respectivamente (Fron del, 1962). Sua indicatriz óptica é um elipsóide de revolução alongado na

direção dos pólos de modo que seus semi-eixos maior e menor são proporcionais aos índices de refração máximo e mínimo. É um cristal uniaxial positivo porque  $n_o < n_e$ . Já a polarização rotatória (ou atividade óptica) corresponde à capacidade do meio cristalino de fazer girar o plano de vibração da luz transmitida, sendo medida pelo poder rotatório. Para a luz de sódio ( $\lambda=589,3$  nm), o poder rotatório específico do quartzo é de  $21,72^\circ/\text{mm}$  (Fron del, 1962). A polarização rotatória está associada à sua característica enantiomorfa. O quartzo dito direito é justamente aquele que desvia a luz no sentido horário se a mesma incidir paralelamente ao eixo helicoidal c. No caso do quartzo esquerdo a luz é desviada no sentido oposto.

A coloração é o parâmetro empregado para classificar as variedades de quartzo natural. A maior parte dos cristais tem aspecto opaco devido às inclusões e fissuras internas, sendo denominado quartzo leitoso. O quartzo hialino ou cristal de rocha é incolor e possui grande transparência. As outras variedades de quartzo são a ametista de cor violeta, o quartzo esfumado, com diferentes intensidades de escurecimento, o quartzo negro ou *murion*, o citrino (amarelo e amarelo/esfumado), o quartzo róseo, o quartzo azul e o quartzo verde (prásio). O quartzo hialino é transparente em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde o ultravioleta próximo ( $\lambda=300$  nm) até o infravermelho próximo ( $\lambda=2000$  nm).

#### Ocorrências Geológicas

Os recursos mundiais de grandes cristais de quartzo natural ocorrem quase que exclusivamente no Brasil e, em menor quantidade, em Madagascar. Cristais menores e lascas também são encontrados nos EUA, Namíbia, Angola, África do Sul, Ucrânia e Venezuela. Destacam-se ainda as ocorrências de quartzo na cadeia dos Alpes, em particular na Suíça e França. Cassedanne (1971) classificou as ocorrências de quartzo no território brasileiro da seguinte forma :

- (i) veios hidrotermais;
- (ii) pegmatitos;
- (iii) drusas em basalto;
- (iv) depósitos eluviais e aluviais.

Peças de alta perfeição cristalina e com grandes dimensões são encontradas nos veios hidrotermais cuja localização e descrição morfológica de vários depósitos foi realizada durante a IIª Guerra Mundial (GM). Os trabalhos de Stoiber *et al.* (1945), Campbell (1946) e Johnston e Butler (1946) ainda são as principais referências conhecidas internacionalmente sobre os veios de quartzo do Brasil. A Figura 3 ilustra a localização das quatro zonas de ocorrências



exploradas na época. Os depósitos localizados entre Sete Lagoas e Montes Claros (MG) e aqueles de Mimoso (BA), Cristalina (GO) e Cristalândia (TO) foram os responsáveis pela maior quantidade de cristal de rocha exportados para os EUA durante a guerra. Trabalhos recentes sobre a tipologia e aspectos mineralógicos dos veios de quartzo da Serra do Espinhaço Meridional (MG) foram realizados por Carvalho (1982), Favacho-Silva (2000) e Chaves *et al.* (2003).

Além da morfologia dos depósitos e das rochas que compõem o ambiente circunvizinho aos veios, a gênese dos cristais hialinos gigantes ainda não foi investigada do ponto de vista das propriedades termodinâmicas determinantes no processo de crescimento tais como pressão, temperatura, solução hidrotermal e ação gravitacional. Recentemente, a gênese dos depósitos de quartzo localizados entre Cristalândia e Pium (TO) foi abordada por Marko *et al.* (2006) por meio do estudo de inclusões fluidas em cristais hialinos com auxílio da microtermometria e espectroscopia Raman. Análises realizadas em inclusões de duas amostras mostraram que a pressão e temperatura máximas de cristalização foram da ordem de 300 MPa e 400°C, respectivamente, com a temperatura caindo até 280°C na fase final do crescimento, ocorrendo em uma solução de alta salinidade, rica em NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Além do Brasil, cristais hialinos de grandes dimensões foram encontrados apenas em Madagascar. Tais cristais podem pesar até 10 t.

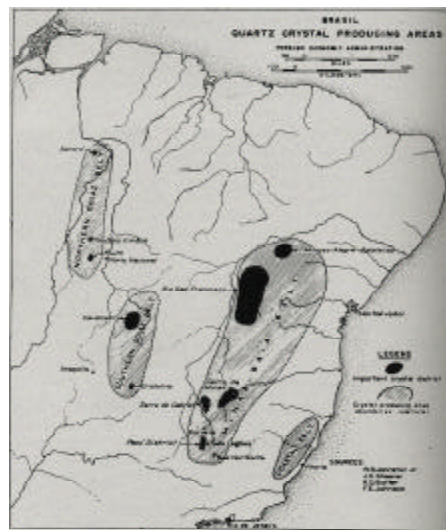


Figura 3 – Tradicionais zonas de ocorrências de veios hidrotermais de quartzo explorados a partir de 1940 (Stoiber *et al.*, 1945).

De maneira simplificada, a formação dos veios hidrotermais de quartzo pode ser explicada pelo baixo grau de solubilidade da sílica em água nas pressões e temperaturas observadas nas proximidades da superfície terrestre (Fyfe, 1978). Durante o preenchimento de cavidades existentes entre as rochas graníticas próximas à crosta, quando fluidos hidrotermais ricos em  $\text{SiO}_2$  são submetidos a quedas de pressão e temperatura, monocristais de quartzo hialino crescem inclinados ou perpendiculares às paredes das cavidades. Em geral os cristais hialinos emergem de massas de quartzo leitoso, que por sua vez encontram-se encaixadas em quartzitos, rochas graníticas ou sedimentos. Supõe-se que a cristalização do quartzo hialino tenha ocorrido em um estágio posterior à formação do quartzo leitoso. Os veios hidrotermais de quartzo são irregulares tanto na forma quanto no tamanho, podendo ocorrer na forma de cavidades alongadas com até 50 m de largura e estendendo-se por centenas de metros, ou na forma de diques e bolsões, cortando formações Pré-Cambrianas de granitos, mármore, quartzitos ou filitos (Stoiber *et al.* 1945). A Figura 4 ilustra a estrutura morfológica de veios hidrotermais encontrados no município de Gouveia (MG).

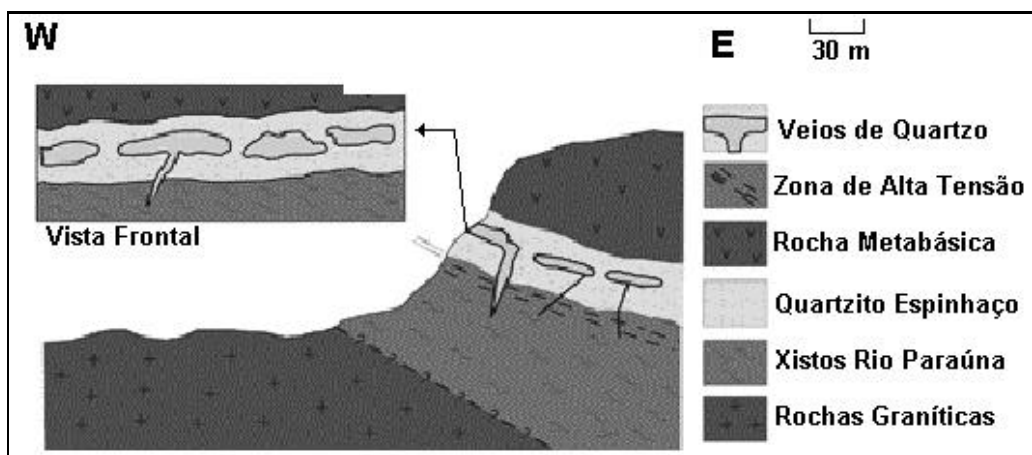


Figura 4 – Esquema do perfil geológico de veios de quartzo do Morro do Juá (Gouveia, MG) e sua inserção nas encaixantes (Chaves *et al.*, 2003).

Os corpos pegmatíticos correspondem a porção mais hidratada e de cristalização mais tardia e diferenciada de um magma (Kuzvart, 1984). Nos últimos estágios da cristalização magmática, os magmas residuais são enriquecidos em voláteis tais como água, flúor e boro. Podem ainda conter outros elementos químicos que não entraram na estrutura dos minerais já formados e que, por isso, concentraram-se neste magma residual, tais como Be e Sn, entre muitos outros. Como resultado disso, com base no magma residual, pode ocorrer a cristalização de minerais raros em que estes elementos são

constituintes essenciais, tais como berilo, topázio e as turmalinas. Os pegmatitos têm composições muito diversas, mas a maioria tem composição granítica, com quartzo, feldspato potássico e albita, designando-se então de pegmatitos graníticos. Enquanto que a cristalização do quartzo nos veios hidrotermais ocorre pelo fluxo unidirecional da solução hidrotermal, acredita-se que as ocorrências de quartzo nos pegmatitos tenham sido formadas pela solidificação do magma dentro de cavidades onde a direção do fluxo varia durante a cristalização. A cristalização do núcleo de quartzo no centro das cavidades dos corpos pegmatíticos ocorre após a solidificação dos feldspatos e de silicatos hidratados como a mica e os anfíbolitos. Algumas peças podem atingir vários decímetros de comprimento ou mesmo metros com o ápice da pirâmide podendo ser hialino. Mas a maior parte dos cristais são peças leitosas com grande quantidade de fissuras e inclusões. A contribuição dos depósitos pegmatíticos para a produção de quartzo hialino é pequena se comparada àquela dos veios hidrotermais. Os principais depósitos de pegmatitos se concentram na Província Oriental de Minas Gerais, na Província do Seridó-Borborema (PB e RN) e na Província de Solonópole (CE). Na Figura 5 ilustra-se um segmento dos corpos pegmatíticos do Ponto da Marambaia (MG) onde cristais hialinos e *murion* de até 1 m foram encontrados. Cabe destacar a ocorrência de núcleos maciços de quartzo róseo-leitoso com grande quantidade de fraturas e inclusões na Província do Seridó-Borborema.



Figura 5 – Representação esquemática de um segmento dos pegmatitos do Ponto da Marambaia (MG) em secção vertical (adaptado de Ferreira *et al.*, 2005).

As drusas de quartzo em basaltos contêm principalmente quartzo leitoso, ametista e ágata. Em geral os cristais de quartzo e ametista ocorrem no interior de cavidades ou zonas vesiculares formando os depósitos do tipo geodo em basalto. No Brasil, os principais depósitos desta natureza estão localizados na região do Alto Uruguai (RS) em uma área de aproximadamente 300 km<sup>2</sup> (Juchem, 1999). Nesta área, caracterizada por derrames basálticos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná, são comuns geodos cilíndricos com dimensões métricas com a seguinte seqüência de minerais: uma primeira camada (milimétrica a centimétrica) de calcedônia maciça ou ágata, seguida de quartzo mal cristalizado e fraturado, incolor a esbranquiçado, em pacotes de espessura centimétrica. Segundo Juchem (1999), aparece em seguida a ametista, com alguns centímetros de espessura, e que constitui uma gradação progressiva de quartzo incolor ao violeta. Registram-se ainda ocorrências esporádicas de quartzo róseo euédrico, associado aos cristais de ametista. A parte mais externa dos geodos pode estar revestida por uma fina camada de celadonita, resultante da alteração hidrotermal da rocha encaixante. Análises de isotópos de oxigênio na seqüência paragenética ágata, quartzo incolor e ametista revelaram variações pouco significativas para essas fases minerais, indicando que elas se cristalizaram em temperaturas bastante próximas, com base em um fluido com isotópos, <sup>18</sup>O, relativamente constante e em condições geológicas pouco variáveis. A mineralogia dos geodos somadas às características das inclusões fluidas, indicam que a gênese da ametista da região do Alto Uruguai (RS) deve ter ocorrido em um ambiente epitermal, sob temperaturas em torno de 100°C ou até inferiores. Análises microtermométricas indicam que a salinidade dos fluidos das inclusões de ametista é sempre baixa, variando entre 0,7 e 9,0% em equivalente em peso de NaCl, contendo, além do NaCl, uma mistura complexa de sais dissolvidos à base de K, Ca, Mg e Fe (Juchem, 1999).

Os depósitos resultantes do intemperismo e da erosão ocorrem em diversas regiões e não estão distantes dos depósitos primários. São cristais rolados, geralmente recobertos com uma deposição de argila, podendo apresentar alta perfeição cristalina. Os depósitos aluviais são geralmente encontrados abaixo de uma camada de material argiloso. Campbell (1946) classifica-os como depósitos secundários e destaca a significativa produção de quartzo eluvial na região de Cristalina (GO) entre 1942 e 1943. Além do Brasil, depósitos eluviais e aluviais são encontrados em Madagascar, China e Ucrânia (Kuzvart, 1984). Por fim, cabe ressaltar que pouco se conhece sobre as reservas de quartzo do Pará tidas como uma das maiores de Brasil segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001).

### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### Lavra

A exploração do quartzo natural no Brasil ocorre manualmente, sobretudo em lavras a céu aberto. As lavras subterrâneas, em quantidade muito menor, ocorrem na forma de poços ou túneis. Em torno de um afloramento, são iniciadas escavações utilizando pás e picaretas ou, quando muito, carregadeiras frontais de pequeno porte. A exploração dos veios hidrotermais ocorre verticalmente. Uma vez encontrado, a massa de quartzo, constituída por regiões leitosas e hialinas, é removida pela ação mecânica de marretas, martelos e punções, e em algumas ocasiões, explosivos. Geralmente, a quantidade de quartzo hialino não ultrapassa 1% do total do quartzo explotado (Stoiber *et al.*, 1945; Marko *et al.*, 2006). Os blocos resultantes são fragmentados manualmente dando origem a blocos menores (lascas) com o objetivo de separar os fragmentos em função de sua transparência visual. Se remanescentes das operações de fragmentação, os blocos euédricos hialinos são removidos das cavidades e inspecionados visualmente. As frentes de lavra podem chegar até centenas de metros de comprimento e dezenas de metros de profundidade.

Os quartzos dos corpos pegmatíticos são geralmente subprodutos oriundos da exploração de gemas como água-marinha, berilo, topázio e turmalinas ou ainda daquela de feldspatos. Os pegmatitos são lavrados em sub-superfície, segundo escavação de galerias de pequeno porte, abertas com pá e picareta na cobertura de alteração. As lavras a céu aberto concentram-se principalmente em depósitos secundários, em aluviões, colúvios e elúvios e em pegmatitos intemperizados (Ferreira *et al.*, 2005). Já a lavra dos geodos de ametista é feita na rocha inalterada e pode se desenvolver a céu aberto ou em galerias horizontais subterrâneas que atingem em média 50 a 100 m de comprimento (Juchem, 1999).

Acredita-se que a exploração artesanal de um depósito por um pequeno grupo de garimpeiros seja mais produtiva do que o uso de explosivos e equipamentos sofisticados. Entretanto, em razão da cultura instalada pela alta demanda provocada pela II GM, quando a prioridade era produzir a qualquer custo, consolidou-se a prática de executar uma lavra ambiciosa, em muito facilitada pelo grande número de veios e pegmatitos aflorantes (Luz *et al.*, 2003). Atualmente, é provável que muitos depósitos de quartzo localizados nas tradicionais regiões produtoras se encontrem em estado de completo abandono. Marko *et al.* (2006) relatam essa situação para os veios de quartzo nos

municípios de Cristalândia e Pium (TO). Na Figura 6 ilustra-se a situação de depósitos de quartzo localizados no município Solonópole (CE) visitados pelo autor em 2005.

A pesquisa e prospecção dos veios hidrotermais e corpos pegmatíticos de quartzo são praticamente inexistentes, comprometendo tanto a avaliação econômica quanto o seu projeto de lavra dos depósitos. No Brasil, essa situação não diz respeito apenas ao quartzo, mas à maioria dos minerais industriais. Conforme exposto por Ciminelli (2005), o volume e a distribuição esparsa das ocorrências dificulta a exploração sistematizada desses recursos naturais, tanto em termos de mecanização quanto no emprego de mão-de-obra especializada nas operações de planejamento e gerência da lavra. Por outro lado, esta peculiaridade dos depósitos de minerais industriais pode ser considerada como um fator positivo quando se leva em conta a grande disponibilidade de mão-de-obra pouco qualificada. Tecnicamente assistidos e assegurados por um preço de mercado que lhes dê condição digna de existência, inúmeras frentes de lavra poderiam ser conduzidas pelos garimpeiros.

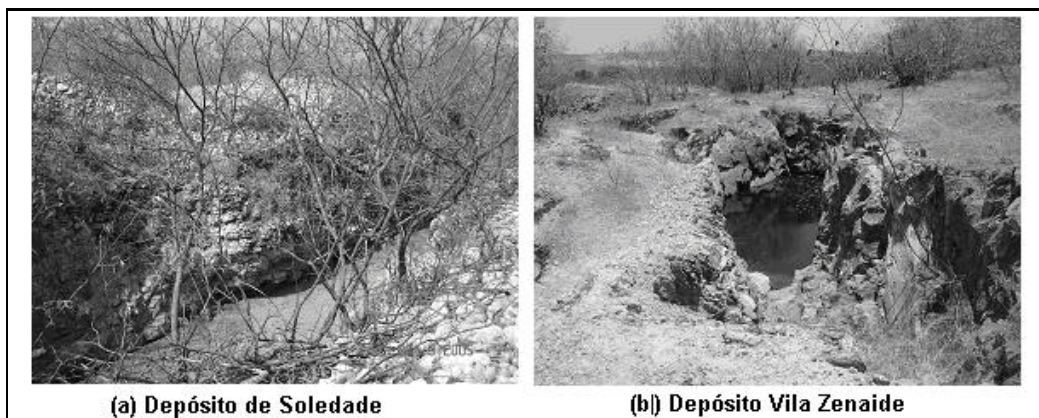


Figura 6 – Situação de abandono dos depósitos de quartzo do município de Solonópole (CE) registrada em 2005.

#### Processamento

O quartzo natural é processado em função do seu tamanho, da sua transparência visual e da definição de sua morfologia externa ou seja, da existência de faces naturais. Com o propósito de suprir a demanda das indústrias de dispositivos eletrônicos e ópticos, o seu processamento ocorre com duas finalidades, quais sejam: a produção de lascas e o processamento dos monocristais de grandes dimensões.

A maior parte do quartzo natural lavrado dos veios hidrotermais destina-se à produção de pequenos fragmentos, da ordem de 20 a 50 g, conhecidos internacionalmente como *lascas*. De acordo com sua transparência visual, as lascas são classificadas em seis classes: primeira, mista, segunda, terceira, quarta e quinta. Apesar desta classificação ser meramente subjetiva, ela está associada ao teor de inclusões fluidas (regiões leitosas) e fissuras contidas na peça. Assim, uma lasca de primeira, é aquela que com transparência total, desprovida de inclusões e fissuras internas que possam ser observadas a olho nu em ambiente bem iluminado. Para as classes subsequentes, a transparência visual diminui gradativamente pois o teor de inclusões e fissuras tende a aumentar. Na Figura 7 constam algumas lascas de quartzo classificadas de acordo com a inspeção visual adotada pelos garimpeiros.

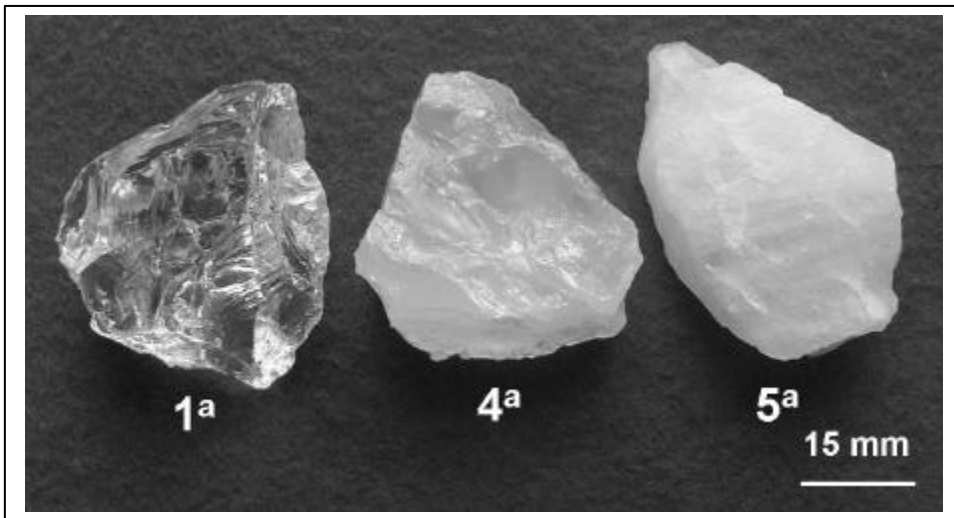


Figura 7 – Lascas de quartzo natural classificadas por inspeção visual.

O critério visual de classificação das lascas não está baseado em nenhum parâmetro que leve em consideração aspectos como pureza ou perfeição cristalina. No passado, vários estudos foram efetuados com o objetivo de estabelecer uma relação entre a graduação visual, totalmente subjetiva no que diz respeito às características estruturais, propriedades físicas, e como densidade, perfeição cristalina e concentração de impurezas estruturais (Iwasaki *et al.*, 1986; Suzuki *et al.*, 1986; Iwasaki *et al.*, 1991; Guzzo *et al.*, 1997). Por exemplo, análises químicas na estrutura e nas inclusões fluidas revelaram que a concentração de Al, Fe e Li, não estão relacionados à transparência visual enquanto as concentrações de Na e K aumentam à medida que a transparência

visual das lascas diminuí. As lascas de primeira são usadas na obtenção de sílica vítrea de alta pureza para confecção de vidros especiais e pré-formas de fibras ópticas pelo processo MCVD (deposição fase vapor quimicamente modificado). As lascas de terceira são destinadas à produção de quartzo cultivado, enquanto que as lascas de terceira, quarta e quinta são hoje usadas na produção de silício grau metalúrgico que, após purificação química, é empregado na produção de fibras ópticas e silício grau semicondutor. As lascas de transparência inferior também são destinadas a diversas aplicações convencionais como a produção de vidros, tintas anticorrosivas etc.

Os blocos de quartzo natural de alta transparência com pelo menos uma das faces naturais identificadas são destinados a dois segmentos estratégicos na obtenção de:

- (i) sementes para a produção das barras-mãe de quartzo cultivado;
- (ii) ressonadores monolíticos de geometria tridimensional destinados à produção de sensores de pressão que atuam em ambientes severos.

Em ambas as situações, as etapas de processamento estão associadas às operações de corte, orientação cristalográfica, lapidação e ataque químico descritas detalhadamente no livro texto organizado por Heising (1946).

A orientação cristalográfica é a etapa crucial no processamento dos grandes blocos. Ela é tão mais fácil quanto maior for a existência de faces naturais pois, com base nelas, é possível determinar a direção do eixo Z para, em seguida, determinar a direção e o sentido do eixo X. Com base nas figuras de corrosão em lâminas cortadas perpendiculares às direções +X e -X, é possível determinar a natureza enantiomorfa do cristal, se direita ou esquerda. Em seguida, de acordo com a Figura 1, defini-se o sistema de eixos ortogonais do qual os cortes cristalinos serão efetuados. As técnicas empregadas na orientação cristalográfica são:

- (i) corte usando serra diamantada;
- (ii) ataque químico em solução de HF ou  $\text{NH}_4\text{F}_2$ ;
- (iii) inspectoscopia usando luz polarizada;
- (iv) goniometria por difração de raios-X (Heising, 1946).



Na preparação das sementes, outras etapas de conformação por processos abrasivos são utilizadas além do corte. Na lapidação, partículas abrasivas livres existem entre a superfície do prato, dotado de movimento de rotação, e a superfície do cristal. A remoção de matéria ocorre por meio de múltiplas riscagens e indentações devido à interação interfacial entre as superfícies antagônicas e as partículas abrasivas (Buijs e Korpel-van Houten, 1993). A lapidação é feita com abrasivos (alumina ou carbetto de silício) com granulometrias decrescentes, geralmente entre 75 e 1  $\mu\text{m}$ , com o propósito de remover as tensões superficiais introduzidas na etapa anterior. Após a lapidação as sementes são submetidas a um ataque químico com finalidade de remover ainda mais as tensões residuais inerentes ao processamento mecânico.

Na Figura 8 consta o desenho esquemático da estrutura monolítica de um protótipo de sensor de pressão usinado por abrasão ultrassonora. Neste processo de fabricação, empregado na produção de ressonadores e outros dispositivos produzidos à base de materiais duros e frágeis, partículas abrasivas são marteladas contra a superfície da amostra por meio de uma massa em vibração unidirecional (Thoe *et al.*, 1998; Guzzo *et al.*, 2004). Uma ferramenta com geometria oposta àquela da peça desejada é fixada em um sonotrodo que, por sua vez, está acoplado a um transdutor piezelétrico que vibra com frequência da ordem de 20 kHz. Durante a usinagem, o par sonotrodo-ferramenta vibra na frequência de ressonância do sistema e uma mistura abrasiva é jateada contra a interface ferramenta-amostra. Assim, progressivamente, vai se reproduzindo a geometria desejada dentro do material que é usinado. O mecanismo de remoção de matéria predominante também é o microlascamento causado por múltiplas indentações.

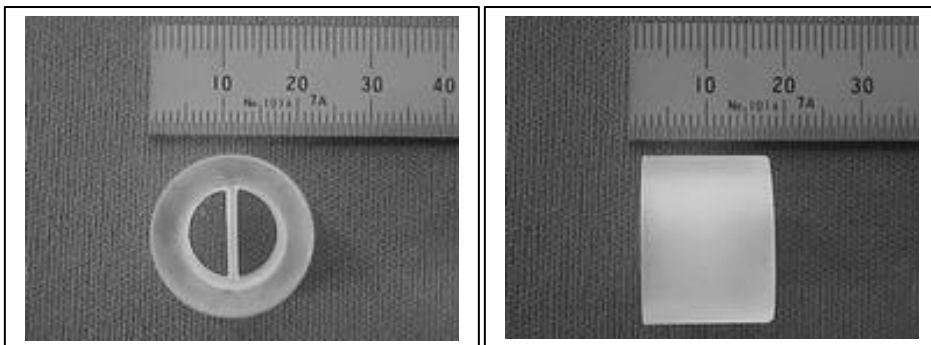


Figura 8 – Vistas de um protótipo de sensor de pressão de quartzo usinado por abrasão ultrassonora (Costa *et al.*, 2006).

## 4. USOS E FUNÇÕES

Os recursos de quartzo natural são aplicados em diversos segmentos, desde aplicações convencionais, onde, quando muito, o mineral é utilizado diretamente após algum processamento primário, como britagem, moagem, lavagem ou classificação, até as aplicações que requerem um grande aporte de conhecimento tecnológico para processá-lo. Neste item, serão consideradas as aplicações do segundo caso, ainda pouco difundidas nos setores de extração mineral do Brasil e cujo impacto tecnológico e econômico é muito superior. Em particular serão focalizadas a produção de quartzo cultivado e produção de silício e sílica vítrea de alta pureza. As aplicações do quartzo, quartzitos e arenitos visando a produção de vidros (planos, embalagens, tubos e bulbos, etc), cerâmicas refratárias, porcelanas, fibras de vidro e como carga e extensores para a indústria de produtos químicos e farmacêuticos não serão aqui consideradas. Tais aplicações estão contempladas no capítulo "Areia Industrial" deste volume, muito menos, serão consideradas aquelas aplicações destinadas à produção de agregados para a construção civil. Revisões abrangentes dos usos e funções da sílica são apresentadas por Beall (1994), Luz e Braz (2000) e Sinton (2006).

### Quartzo Cultivado

A idéia de sintetizar quartzo pelo processo hidrotérmico foi do italiano G. Spezia (1845-1912). Em artigo sobre a história do crescimento hidrotérmico, Iwasaki e Iwasaki (2002) resgatam a importância dos trabalhos de Spezia para o desenvolvimento da indústria de quartzo cultivado. Durante a II GM, os estudos sobre a síntese hidrotérmica do quartzo foram retomados por R. Nachen na Alemanha e, em seguida, por W. Wooster, C.S. Brown e colaboradores na Inglaterra. Esses estudos prosseguiram em vários laboratórios norte-americanos (D.R. Hale, R.C.Walker, C.B. Sawyer e R.A. Laudise) permitindo que a primeira indústria de cristais cultivados fosse implantada em 1956 (Sawyer Research Products) e com início da produção comercial em 1958. A partir de 1971, o uso do quartzo cultivado na produção de dispositivos piezelétricos ultrapassou o uso do quartzo natural. Embora o princípio do crescimento hidrotérmico do quartzo produzido hoje seja o mesmo daquele desenvolvido nos anos 1950, ininterruptas investigações, realizadas principalmente nos EUA, Japão e Rússia, permitiram um grande avanço na qualidade cristalina, pureza e tamanho dos cristais cultivados (Demianets e Lobachev, 1981; Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991).

O quartzo cultivado (ou quartzo sintético) é obtido pela dissolução e recristalização do quartzo natural sob altas pressões e temperaturas, sendo denominado crescimento hidrotérmico. Neste processo, o cristal cresce com base em sementes posicionadas na parte superior de um vaso de pressão de aço denominado autoclave. A autoclave pode chegar a ter até 15 m de altura e 80 cm de diâmetro interno. Na Figura 9(a) ilustra-se o esquema de uma autoclave com seus principais componentes. Na sua parte inferior é colocado o nutriente, i.e., lascas de quartzo hialino de terceira, com massa entre 20 e 30 g. Antes de colocadas na autoclave, as lascas são lavadas em solução ácida para remoção de impurezas superficiais. Após a introdução do nutriente e das sementes, o volume interno da autoclave é preenchido (até cerca de 80%) com uma solução composta de água deionizada e pequenas concentrações de NaOH (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sais de lítio (0,01 a 0,1 moles/litro). A finalidade dessas substâncias é aumentar a solubilidade da sílica. O aquecimento é feito de tal forma a manter um gradiente de temperatura entre a zona de dissolução (nutriente) e a zona de crescimento (sementes). Essas zonas são separadas por um diafragma, com abertura de até 10% da área superficial, cuja finalidade é manter a diferença de temperatura. No início, o gradiente é pequeno para que a superfície da semente seja levemente corroída pela solução mineralizante. Depois, a temperatura da zona de dissolução aumenta até cerca de 400°C estabelecendo um gradiente de temperatura da ordem de 20 a 80°C entre as duas zonas. Este gradiente provoca o aparecimento de correntes de convecção no interior da autoclave, fazendo com que o fluido hidrotérmico transporte a sílica dissolvida para a zona de crescimento. Nesta zona, a solução torna-se supersaturada e a sílica é depositada sobre a superfície das sementes promovendo o crescimento dos cristais. Quando se usa 1M de NaOH, a pressão interna na autoclave é da ordem de 1,4 kbar; e aproximadamente 0,8 kbar quando o crescimento ocorre com 1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A duração de uma corrida varia em função das dimensões e do nível de perfeição cristalina desejado para as barras de quartzo. Usualmente, as corridas variam entre 40 e 60 dias, entretanto, podem chegar até 6 meses. Menores gradientes de temperatura implicam em períodos de crescimento mais longos.

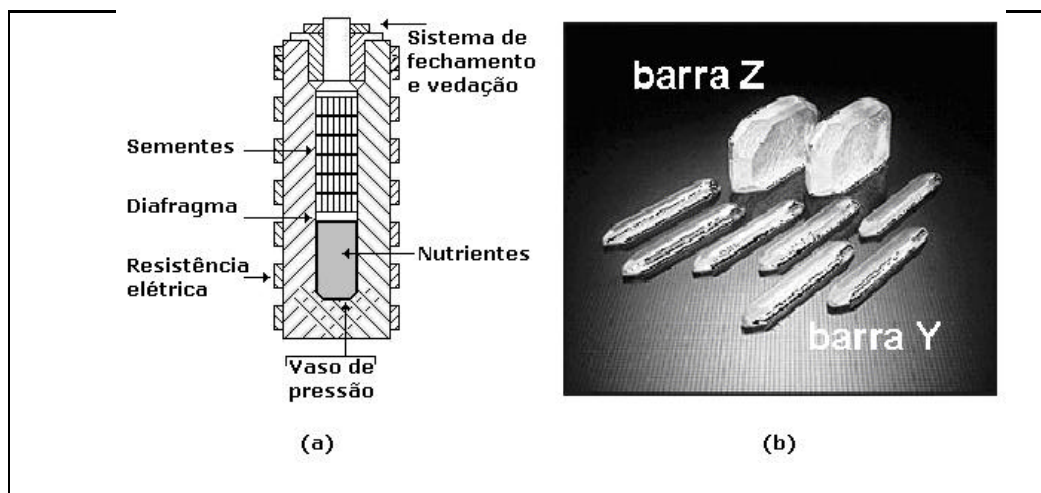


Figura 9 – Esquema de uma autoclave (a) (adaptado de Brice, 1985) e quartzo cultivado com base em sementes barra Y e placa Z (b) (NDK, 2004).

Durante crescimento hidrotérmico pode ocorrer a formação de defeitos pontuais, associados à incorporação de impurezas, discordâncias, estrias ou bandas de crescimento e ainda pode ocorrer o aprisionamento de inclusões sólidas ou fluidas (Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991). Por este motivo às condições de crescimento são cuidadosamente acompanhadas durante todo o processo. Os principais parâmetros que influenciam a taxa de crescimento são: gradiente de temperatura, pressão, natureza química e concentração dos solventes; coeficiente de solubilidade e pureza do nutriente; orientação cristalográfica e condição superficial da semente; revestimento e tamanho da autoclave.

Especial atenção é destinada à preparação das sementes uma vez que a população de discordâncias nos cristais cultivados está relacionada à qualidade cristalina e superficial das sementes (Suzuki *et al.*, 1986b; Taki, 1991; Guzzo *et al.*, 2001). No início do crescimento, as discordâncias existentes na semente se propagam à medida que a frente de crescimento avança. Ao mesmo tempo, imperfeições como fissuras e inclusões sólidas, existentes na superfície da semente, podem nuclear novos pacotes de discordâncias. Assim, os cristais oriundos de uma geração (ou corrida), terão, invariavelmente, maior número de discordâncias do que aqueles da corrida anterior. Além disso, considerando que barras da corrida precedente forneçam sementes para a próxima corrida, o comprimento das barras na direção Y será cada vez menor devido à formação das faces naturais R ( $10\bar{1}1$ ) e r ( $1\bar{1}01$ ). Portanto, cabe ressaltar a importância

estratégica dos blocos naturais de alta perfeição cristalina, ditos de qualidade piezométrica ou óptica, para a produção de quartzo cultivado. Usualmente, as sementes de quartzo natural são usadas para produzir a primeira geração de cristais sintéticos, com base nestes cristais são extraídas as sementes para a produção das barras comerciais. Na Figura 9(b) ilustram-se barras de quartzo cultivado crescidas à base de sementes tipo placa-Z e barra-Y.

Pelo fato da velocidade de crescimento variar em função da direção cristalográfica, a orientação e geometria da semente afetam a morfologia dos cristais crescidos. A morfologia interna resulta da configuração dos setores de crescimento em torno da semente. Como a velocidade da frente de crescimento varia de um setor para outro, a existência e o tamanho dos setores, assim como sua susceptibilidade à incorporação de impurezas, dependem da orientação e geometria da semente (Yoshimura e Khora, 1976; Iwasaki *et al.*, 1990; Guzzo *et al.*, 2004b). As sementes utilizadas para o crescimento de cristais comerciais possuem seu maior comprimento ao longo do eixo Y, pelo fato da velocidade de crescimento ser praticamente zero nesta direção. Atualmente, a geometria mais empregada é a placa Z (*Z-plate*) que corresponde à maior superfície perpendicular ao eixo Z. As sementes barra-Y (*Y-bar*), muito usadas até 1980, possuem as mesmas dimensões nas direções X e Z. Na Figura 10 consta a distribuição dos setores de crescimento em torno das sementes barra-Y e placa-Z. A distinção entre os setores é possível mediante aplicação de elevadas doses de radiação ionizante devido à incorporação diferenciada de centros  $[AlO_4/Li]^0$  e grupos OH (Guzzo *et al.*, 2004b). Na Figura 10 observa-se também os setores de crescimento formados em torno de uma semente cilíndrica paralela a Y. Além dos setores Z, S, +X e -X, nota-se o aparecimento dos setores -S, não observados nas placas convencionais.

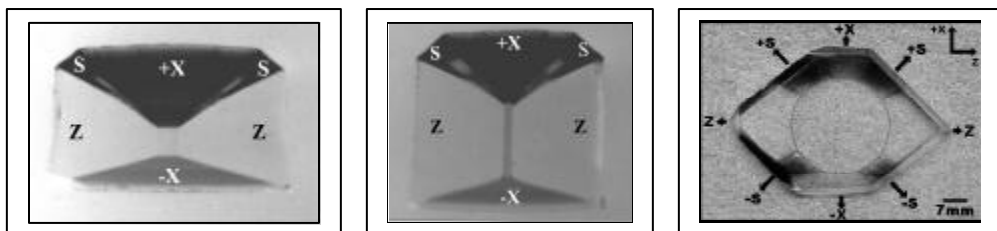


Figura 10 – Setores de crescimento em torno do eixo Y para sementes barra-Y, placa-Z e cilíndrica, irradiados com raios- $\gamma$ , fonte  $^{60}Co$ . (a) e (b) irradiado com dose de 200 kGy (Shinohara, 1990) e (c) com dose de 50 kGy (Guzzo *et al.*, 2004b).

## Silício e Sílica Vítrea de Alta Pureza

As lascas de quartzo classificadas pela transparência visual como terceira, quarta e quinta são destinadas à obtenção de compostos de silício usados na produção de células solares, vidros especiais, fibras ópticas e semicondutores. Porém, entre as lascas e as fibras ópticas ou as lascas e os *wafers* de silício grau semicondutor, três importantes transformações ocorrem. A primeira delas é a redução carbo-térmica do  $\text{SiO}_2$  em silício grau metalúrgico (SGM). A segunda consiste na purificação do SGM via processos químicos e/ou térmicos dando origem aos compostos triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) e tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ). A terceira etapa trata da obtenção dos materiais de base, sílica vítrea e silício monocristalino, ambos com alta pureza e perfeição cristalina. A Figura 11 ilustra a rota de processamento das lascas de quartzo desde sua lavra até a obtenção de dispositivos de alta tecnologia destinados à diversos segmentos industriais.

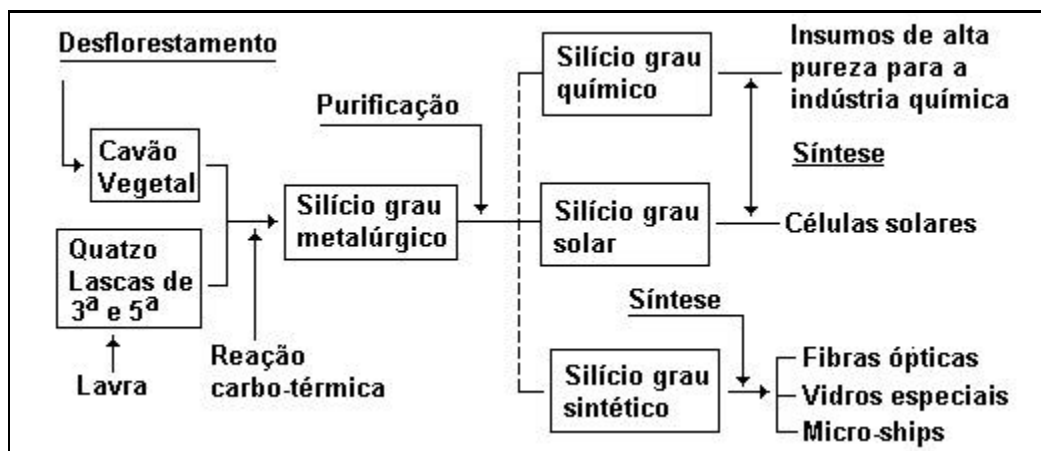
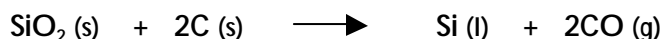


Figura 11 – Rota de processamento das lascas de quartzo para produção de materiais de uso na eletrônica e nas comunicações (adaptado de Suzuki, 1998).

A obtenção do SGM ocorre por um processo de redução carbo-térmica, que teoricamente é descrito por :



Esta reação ocorre em fornos elétricos a arco de plasma com eletrodos submersos. Na prática, outras reações ocorrem em paralelo resultando na formação de  $\text{SiC}$  e  $\text{SiO}$ , algo constatado pelo balanço estequiométrico (Bathey e Cretella, 1982). No Brasil, que produz cerca de 1 milhão de toneladas de ligas Fe-Si e SGM por ano, os fornos são abertos, os eletrodos são de carbono amorfo

e a energia provém de hidrelétricas. Três eletrodos de 100 a 120 cm de diâmetro, posicionados de tal forma a descreverem um triângulo equilátero, são introduzidos dentro da mistura contendo fragmentos de quartzo, carvão vegetal e pedaços de madeira. Em torno dos eletrodos, a temperatura pode chegar até 1.800°C. A função dos pedaços de madeira é aumentar a permeabilidade da mistura. Para cada tonelada de silício produzido, são consumidos cerca de 2,7 t de lascas de quartzo, 1,2 t de carvão vegetal, 0,8 t de madeira e entre 12 a 25 MWh de energia elétrica. O alto consumo energético deve-se à natureza altamente endotérmica das reações e aos gastos com o sistema de refrigeração do reator. Em parte, a baixa eficiência do processo deve-se ao fato de que uma significativa fração de quartzo e carvão está fora das especificações granulométricas. Além dos finos gerados na fragmentação das lascas e do carvão, uma quantidade expressiva de silício é perdida na forma de SiO gasoso que, ao reagir com o oxigênio, provoca a precipitação de partículas submicrométricas de SiO<sub>2</sub>. A baixa eficiência também se deve a grande emissão de CO pois, para cada kg de SGM são produzidos 2 kg de CO (Suzuki, 1998; Godoy *et al.*, 1998).

A pureza alcançada pelo SGM produzido no Brasil (chegando até 99,5%) deve-se ao alto grau de pureza das matérias-primas utilizadas. Além da qualidade das lascas de quartzo, o uso do carvão vegetal não causa contaminação por metais, como ocorre quando se utiliza carvão mineral, coque ou petróleo. A pureza do SGM produzido em outros países varia entre 95 e 99% (Bathey e Cretella, 1982). Entretanto, apesar de farta matéria-prima e fontes renováveis de energia, o Brasil exporta a maior parte da produção de SGM. Este produto de silício é reprocessado com tecnologias de menor impacto ambiental nos países detentores de maior conhecimento tecnológico. No Quadro 1 sumariza-se os processos de purificação do SGM e os segmentos industriais ao qual se destina o material purificado.

Quadro 1 – Alguns métodos de purificação e uso do SGM.

Rota de Processamento	Nível de pureza	Aplicação
Lixiviação ácida seguida por fusão por feixe de elétrons ou por solidificação unidirecional	Pureza intermediária : < 0,5% (peso) de impurezas	Indústrias químicas (silicone) e cerâmicas
Lixiviação ácida seguida de fusão na presença de Cl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e/ou H <sub>2</sub> ou solidificação unidirecional	Alta pureza : < 50 ppm em impurezas metálicas	Células solares e sílica vítrea
Lixiviação ácida seguida de reação com HCl e posterior decomposição térmica do SiCl <sub>4</sub> (ou SiHCl <sub>3</sub> )	Ultra pureza : < 1ppb em impurezas metálicas	Silício monocristalino para semicondutores e sílica vítrea para fibras ópticas

No SGM produzido comercialmente, as impurezas se encontram nos contornos de grão de Si formando compostos complexos (Bathey e Cretella 1982). A maneira mais simples de remover parte das impurezas metálicas (Al, Fe, Ti e V) consiste em cominuir o SGM até uma granulometria de 50 a 70  $\mu\text{m}$  e em seguida promover a lixiviação do material pulverizado com vários tipos de ácidos (HCl, HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ). Com este processo, mais de 90% em peso das impurezas são eliminadas. Porém, a lixiviação ácida mostra-se ineficiente para a remoção de P, B e Cu (Bathey e Cretella 1982). Uma vez que teores acima de 20 ppm de P e B tornam o Si inadequado para as aplicações como células solares e semicondutores, a lixiviação ácida, por si só, não é suficiente para purificar o SGM.

Uma rota de purificação muito empregada consiste na fusão do SGM em uma mistura de gases à base de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ . Com esta técnica pode-se atingir o índice de pureza da ordem de 99,99%. Dependendo do grau de pureza do material de partida, a lixiviação ácida poderá ou não anteceder a fusão. Este processo é adequado para a remoção de C, Ca, Al, B, P e Ti por meio da formação de cloretos e hidretos que se tornam voláteis à temperatura de fusão do Si (Bathey e Cretella 1982). Uma alternativa à fusão em ambiente gasoso consiste na fusão do SGM com uso de feixe de elétrons, cuja vantagem é reduzir o impacto ambiental.

A sílica vítrea de ultrapureza é obtida pela reação do SGM de alta pureza com o HCl. O produto desta reação, o haleto  $\text{SiCl}_4$  na fase vapor, será o precursor para obtenção de sílica vítrea destinada a uma variedade de produtos tais como: bulbos de lâmpadas de halogênio, espelhos de telescópios, cadinhos para produção de silício grau semicondutor e fibras ópticas. Em maior ou menor grau de intensidade, essas aplicações requerem um conjunto de propriedades físicas que só pode ser atingido com o uso de sílica vítrea de ultra pureza, quais sejam: resistência à corrosão e ao choque térmico; expansão térmica desprezível à temperaturas elevadas; transparência óptica e resistência mecânica. A pequena expansão térmica da sílica vítrea a torna atrativa para todas aquelas aplicações ópticas para as quais a estabilidade dimensional é crítica, como é o caso dos espelhos dos telescópios. Por sua vez, a sílica vítrea usada na produção das fibras ópticas deve ser completamente livre de contaminações como os metais de transição, grupos OH e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que atenuam o sinal luminoso.



As fibras ópticas são obtidas com base em tarugos de sílica vítrea transparente, denominados pré-forma, por um processo de fusão e puxamento do material vítreo. A obtenção da pré-forma é crucial, pois ela deve possuir as mesmas propriedades ópticas da fibra. Basicamente, há três processos industriais para a fabricação das pré-formas: MCVD (*modified chemical vapor deposition*), OVD (*outside vapor deposition*) e VAD (*vapor axial deposition*). No processo VAD,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  são sintetizados pela oxidação e hidrólise do  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{GeCl}_4$  em uma chama composta por  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  e Ar. Os óxidos são sintetizados no interior de um maçarico de sílica vítrea na forma de partículas amorfas submicrométricas (denominadas *soot*) que são progressivamente depositadas sobre um substrato em rotação (por. ex. Sekiya *et al.*, 2000). Na Figura 12 observa-se um esquema do processo VAD e duas etapas de obtenção das pré-formas. A consolidação consiste na remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  por meio do tratamento térmico em atmosfera controlada. Estima-se que o consumo mundial de fibras ópticas nos primeiros anos deste século tenha sido próximo a 100 Mkm/ano.

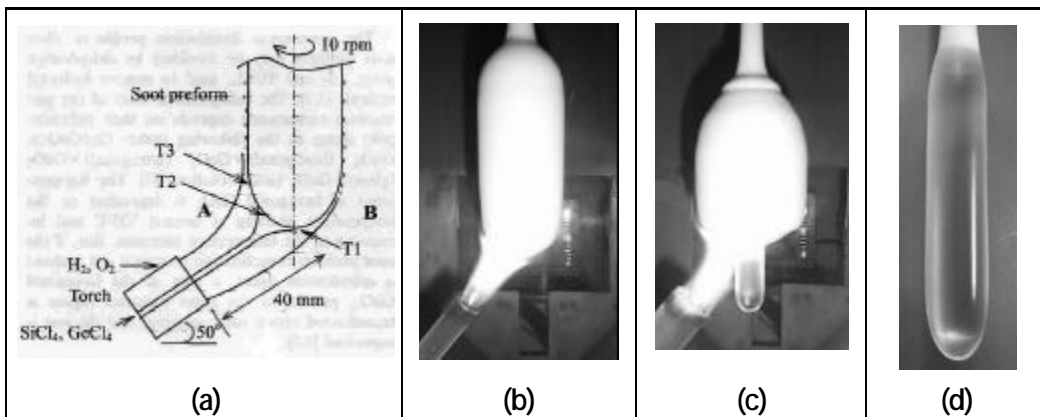


Figura 12 – Esquema da técnica VAD (a) (Sekiya *et al.*, 2000) e etapas de deposição (b) e consolidação (c, d) da preforma para fibras ópticas (Sunquartz, 2007).

## 5. ESPECIFICAÇÕES

Como consequência do amplo espectro de aplicação dos recursos naturais de sílica e quartzo, existe um grande número de especificações físicas e químicas para tais insumos. Em geral, pureza, distribuição granulométrica, morfologia da partícula e a existência de inclusões sólidas são parâmetros de grande relevância. Por exemplo, o aumento da pureza e a redução do tamanho de partícula são parâmetros determinantes para a produção de sílica vítrea,

vidros convencionais e corpos de porcelana. Já pureza e ausência de defeitos, como discordâncias e geminações, são cruciais à indústria de quartzo cultivado. Neste item, dar-se-á atenção às especificações das lascas e blocos de quartzo para a indústria de cristais cultivados e, em seguida, nas características necessárias das lascas para a produção silício grau metalúrgico destinados à fabricação de fibras ópticas e silício grau semicondutor. Nesses dois setores os recursos de quartzo natural são aplicados para finalidades cruciais na era atual e que ainda não possuem protocolos técnicos de especificação suficientemente divulgados. As especificações relativas às demais aplicações podem ser encontradas em Sinton (2006) e no capítulo "Areia Industrial" deste volume.

No Quadro 2 relacionam-se as prováveis especificações para as lascas e monocristais de grande dimensão usados na produção de quartzo cultivado. Essa relação foi elaborada baseando-se nas especificações de alguns fabricantes de quartzo sintético e em resultados de caracterização estrutural de cristais naturais e cultivados. Deve-se enfatizar que a produção de quartzo sintético é realizada com lascas de terceira. Se desprovidas de outras fases minerais, tais como inclusões sólidas de micas e rutilo, as lascas oriundas dos depósitos brasileiros atendem às especificações requeridas pelas empresas produtoras de quartzo cultivado. Invariavelmente, o quartzo natural inclui elevados teores de alumínio e grupos OH, da ordem de dezenas a centenas de ppm. Em menor teor ocorrem íons alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e alcalino-terrosos ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e também íons de Ti, Mn e Fe (Iwasaki *et al.*, 1986; Iwasaki *et al.*, 1991). Foi verificado que as concentrações de Al, Li e grupos OH incorporados à estrutura cristalina estão diretamente relacionadas à procedência geológica dos depósitos (Guzzo *et al.*, 1997). Mostrou-se também que o alto teor de Al nas lascas afeta a distribuição dos setores de crescimento das barras cultivadas (Suzuki *et al.*, 1986; Iwasaki *et al.*, 1989; Shinohara, 1990). Tais observações têm grande importância tecnológica pois apenas os setores Z da barra cultivada (Figura 10) são utilizados na produção de ressonadores e sensores piezelétricos. Apesar disso, a classificação das lascas ainda é feita pela transparência visual que absolutamente não reflete os teores de Al, grupos OH e outras impurezas estruturais. A concentração dessas impurezas, poderia ser avaliada de forma semi-quantitativa, sem muita dificuldade, combinando-se as espectrometrias de ultravioleta-visível e infravermelho com a radiação ionizante (Guzzo *et al.*, 1997; Guzzo *et al.*, 2004b).

Os blocos de grandes dimensões para extração de sementes devem ser livres de geminações, discordâncias e bandas ou setores de crescimento (Sunagawa, 2005). Os cristais geminados encerram regiões onde constantes elásticas e piezelétricas têm sinal oposto ao restante do cristal, tornando-os inviáveis para aplicações como ressonadores e sensores. Ocorrem-se na semente, as geminações evoluirão para o cristal em crescimento. Da mesma forma, as discordâncias da semente se propagam para o interior do cristal. Novas discordâncias também podem ser geradas segundo irregularidades superficiais ou deposição de inclusões sobre a superfície das sementes (Laudise e Barns, 1988; Taki, 1991; Guzzo *et al.*, 2001). Por serem regiões com alto acúmulo de energia elástica, uma vez nos cristais crescidos, as linhas de discordâncias sofrerão ação dos processos de usinagem química à que as placas de quartzo são submetidas durante o seu processamento. Soluções de HF ou  $\text{NH}_4\text{HF}$  atacam preferencialmente as regiões mais tensionadas dando origem aos chamados canais de corrosão (Brice, 1985; Taki, 1991). Assim, a existência das discordâncias é tão mais dramática quanto menor for a espessura das placas de quartzo, como é o caso dos filtros e ressonadores a ondas de superfície que operam na faixa de GHz. Tanto a densidade de discordâncias quanto o conteúdo de impurezas afeta o desempenho metrológico dos ressonadores a quartzo. O parâmetro mais adequado para a avaliação do desempenho de um ressonador piezelétrico é a medida de seu fator de qualidade ( $Q$ ), que exprime a energia mecânica dissipada em cada ciclo de vibração, a partir da determinação das grandezas elétricas (capacitância, indutância e resistência) que compõem o circuito equivalente do elemento vibrante (Hafner, 1974). A influência das imperfeições cristalinas sobre o fator  $Q$  de ressonadores produzidos com cristais naturais e sintéticos ainda não foi devidamente estudada.

Quadro 2 – Especificações propostas para blocos e lascas de quartzo natural destinado ao crescimento de quartzo cultivado.

Insumo	Parâmetro	Especificação
	Dimensões	X > 50 mm; Y > 200 mm
Grandes Blocos	Fraturas	Mínima
	Inclusões Sólidas	Mínima
	Inclusões Fluidas	Não afeta
	Geminações	Inadmissível
	Discordâncias	Mínima (< 1 disc/cm <sup>2</sup> )
	Alumínio	< 300 ppma
	Metais Alcalinos	< 100 ppma
	Ferro e outros metais	< 50 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O	< 300 ppma
	Tamanho	15 a 25 mm (< 20 g)
	Fraturas	Não afeta
Lascas	Inclusões Sólidas	Mínima
	Inclusões Fluidas	Não afeta
	Geminações	Não afeta
	Discordâncias	Não afeta
	Alumínio	< 75 ppma
	Metais Alcalinos	< 25 ppma
	Ferro	< 10 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O	< 100 ppma

ppma : partes por milhão atômico [N/10<sup>6</sup>Si].

No Quadro 3 relacionam-se as prováveis especificações para as lascas usadas na produção de silício grau metalúrgico e das lascas usadas diretamente para a produção de sílica vítrea pela técnica de fusão por chama de Verneuil (Sekiya *et al.*, 1998). Enquanto a redução carbo-térmica para a produção de SGM se faz com lascas de terceira a quinta, o pó de quartzo usado na fusão direta da sílica vítrea é obtido com lascas de primeira. Um procedimento que poderia contribuir com o aumento da pureza do SGM, seria efetuar a lixiviação das lascas de quartzo com uma solução de água destilada e HF para remoção das incrustações e impurezas superficiais. Em seguida, o emprego do choque térmico das lascas em água destilada, aquecidas à acima da transição  $\alpha$ - $\beta$ , também poderia contribuir para a purificação do material pela crepitação das inclusões fluidas e, conseqüentemente, remoção das impurezas ali existentes.

Além disso, o choque térmico poderia minimizar o consumo energético associado às etapas de fragmentação das lascas pois, a contração dimensional promove a indução de uma rede de trincas e microtrincas no interior do cristal (Iwasaki e Torikai, 1993).

Quadro 3 – Especificações propostas para lascas de quartzo usadas na produção de silício grau metalúrgico SGM e sílica vítrea por fusão direta.

Insumo	Parâmetro	SGM	Sílica Vítrea
Lascas	Tamanho de Partícula	1 mm	0,1 a 0,4 mm
	Fraturas	Não afeta	Mínima
	Inclusões Sólidas	Mínima	Inadmissível
	Inclusões Fluidas	Não afeta	Inadmissível
	Geminações	Não afeta	Não afeta
	Discordâncias	Não afeta	Não afeta
	Alumínio	< 200 ppma	< 10 ppma
	Metais de transição	< 50 ppma	< 2 ppma
	Metais alcalinos	< 100 ppma	< 5 ppma
	Grupos OH e H <sub>2</sub> O molecular	< 300 ppma	< 30 ppma

ppma : partes por milhão atômico [N/10<sup>6</sup>Si].

Com o objetivo de minimizar a atenuação do sinal luminoso, a sílica vítrea para fibras ópticas deve ser livre de impurezas metálicas e propor concentrações mínimas de grupos OH e H<sub>2</sub>O molecular. Para a indústria de semicondutores, tubos e cadinhos de sílica vítrea são também produzidos na fusão direta do pó de quartzo obtido com produto resultante da britagem e moagem do cristal de rocha de primeira. O conteúdo total de impurezas do quartzo pulverizado para essa aplicação não deve ultrapassar a 50 ppm. Baixos teores de OH e íons alcalinos são críticos para essas aplicações porque podem induzir a nucleação de cristobalita e a conseqüente desvitrificação dos cadinhos de sílica vítrea, induzindo a diminuição da resistência mecânica (Sinton, 2006). Tais propriedades são altamente dependentes da pureza do material de partida. Por esse motivo, muitas vezes é necessário submeter o material pulverizado a processos de lixiviação para remoção de impurezas estruturais e também ferro e manganês incorporados durante as etapas de cominuição. O tamanho de partícula usualmente empregado nos processos de fusão direta tem diâmetro nominal entre 100 e 400 µm.

## 6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Por se encontrar na base das tecnologias digitais de instrumentação, comunicação e da informação, o sistema quartzo-silício pode ser considerado como uma das mais importantes atividades de transformação de materiais da nossa época. Como mencionado anteriormente, a maior parte dos dispositivos utilizados nesses segmentos são produzidos de quartzo cultivado, sílica vítrea e silício semicondutor; todos eles oriundos do quartzo natural. Nesse sentido, é difícil apontar minerais ou materiais alternativos para finalidades de natureza tão diversificada. Acredita-se que, com o esgotamento das reservas de cristal de rocha, novas tecnologias de purificação e síntese serão desenvolvidas para viabilizar o aproveitamento de silicatos de qualidade inferior. Na verdade, esse movimento não é novidade neste setor. Devido à inserção continuada de novas tecnologias na escala produtiva, o hiato entre recursos naturais de quartzo e dispositivos eletrônicos tem aumentado significativamente. Assim, numa perspectiva simplesmente linear, os substitutos das lascas oriundas dos veios hidrotermais e dos depósitos de pegmatitos serão os recursos de quartzitos e as areias com elevado teor de sílica. Isso para aqueles segmentos que utilizam o quartzo natural para a obtenção de vidros e cerâmicas convencionais, produtos químicos e SGM para sílica vítrea e silício monocristalino. Entretanto, a conjuntura para o segmento de quartzo cultivado é diferente.

Apesar do domínio do processo hidrotérmico em escala industrial, da disponibilidade de matéria-prima a baixo custo e do alto fator de qualidade dos ressonadores a quartzo, cristais piezelétricos alternativos ao quartzo cultivado têm sido alvo de pesquisa em diversos grupos na Europa, EUA, Japão, Rússia, China e Coréia. Desde o início da década de 1980, a procura por materiais piezelétricos industrialmente viáveis esteve respaldada pelos seguintes motivos:

- (i) o quartzo- $\alpha$  possui baixo fator de acoplamento eletromecânico ( $k$ ) e isso limita sua aplicação em transdutores piezelétricos e dispositivos que operam com ondas acústicas de superfície (OAS) na faixa de GHz;
- (ii) a transição de fase  $\alpha$ - $\beta$  a 573°C impede seu uso como filtros e sensores que operam em temperaturas superiores a 500°C.

Na Tabela 3 exemplificam-se algumas características de vários materiais piezelétricos. Dentre eles, o grupo das turmalinas é o único de natureza mineral. Cristais, com pureza elevada, exibem estabilidade e resistência mecânica semelhantes ao quartzo, podendo ser usados em temperaturas superiores a

750°C. Porém, o estudo das propriedades piezelétricas das turmalinas ainda é insipiente. O tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ), apesar de possuir um fator de acoplamento muito superior ao quartzo, tem sua aplicação limitada devido ao pequeno fator de qualidade ( $Q$ ).

Tabela 3 – Características de cristais piezelétricos alternativos ao quartzo cultivado.

	Simetria	$r$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$T_{a.b}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$Q \times 10^6$	$k$ (%)	Método de obtenção
Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	32	2,65	573	2,7	8,5	Hidrotermal
Turmalina (silicato de Al e B)	3m	2,82- 3,32	n.o.	-	-	Grupo mineral
Tantalato de Lítio ( $\text{LiTaO}_3$ )	3m	7,45	n.o.	0,002	47,0	Puxamento (Czochralski)
Berlinita ( $\text{AlPO}_4$ )	32	2,62	586	0,85	11,0	Hidrotermal, em solução de $\text{NaAlO}_2$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$
Fosfato de Gálio ( $\text{GaPO}_4$ )	32	3,57	n.o.	0,075	18,0	Hidrotermal, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ (3 etapas)
Langasita ( $\text{La}_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ )	32	5,74	n.o.	0,135	15,8	Puxamento (Czochralski)

$k$ : fator de acoplamento eletromecânico para o corte AT; n.o.: não observado;  $Q$  : fator de qualidade medido a 5 MHz, corte AT.

Embora conhecida desde meados do século passado, foi somente no início dos anos de 1980 que a berlinita, ou fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ), despontou como um potencial substituto ao quartzo cultivado. Além do seu maior fator de acoplamento, permitindo atingir frequências de ressonância mais elevadas, suas propriedades elásticas incluem efeito de compensação em relação à temperatura semelhante ao quartzo- $\alpha$ . A estrutura da berlinita é facilmente obtida pela substituição direta de metade dos silícios dos tetraedros

$\text{SiO}_4$  por íons  $\text{Al}^{3+}$  e a outra metade por íons  $\text{P}^{5+}$ . Pequenas relaxações da rede permitem que os oxigênios acomodem as diferenças de raio iônico existente entre os dois cátions (Halliburton e Martin, 1985). Embora com propriedades elásticas e piezelétricas desejáveis, as dificuldades encontradas no seu crescimento não foram superadas, inviabilizando a obtenção desse material em escala industrial. A maior dificuldade para a obtenção de cristais bem formados de berlinita repousa na ausência de minerais que possam servir como semente e nutriente. Além disso, o coeficiente de solubilidade do  $\text{AlPO}_4$  em meio ácido diminui com o aumento da temperatura, podendo causar a dissolução dos cristais durante o resfriamento. Quando resfriada rapidamente, a berlinita é susceptível a fraturas paralelas ao plano  $(11\bar{2}0)$  (Philippot *et al.*, 1993).

Monocristais de fosfato (ou ortofosfato) de gálio ( $\text{GaPO}_4$ ) são obtidos via crescimento hidrotérmico, como nutriente utilizam-se partículas sintetizadas de  $\text{GaPO}_4$ , com pureza superior a 90%. Os primeiros cristais bem formados foram originalmente crescidos na França sobre sementes de berlinita, pois  $\text{GaPO}_4$  também com solubilidade negativa em meio ácido (Philippot *et al.*, 1993). Desde a divulgação das condições adequadas de crescimento em 1993, o  $\text{GaPO}_4$  passou a ser produzido em escala industrial e sua utilização na produção de dispositivos piezelétricos tem crescido rapidamente (Piezocryst, 2007). O seu fator de acoplamento eletromecânico pode ser mais de duas vezes superior ao do quartzo cultivado e a transição  $\alpha$ - $\beta$  não foi observada neste material. Tal comportamento permite que o  $\text{GaPO}_4$  seja utilizado em ambientes com temperaturas acima de  $550^\circ\text{C}$ , tornando-o extremamente atrativo para a produção de sensores de temperatura e pressão que operam em ambientes rigorosos (por ex. motores e turbinas). Além disso, o  $\text{GaPO}_4$  também é usado em dispositivos a ondas de superfície (filtros, sensores de controle remoto, etc) e ondas de volume (ressonadores, transdutores ultrassônicos, acelerômetros, viscosímetros, etc).

A langasita ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) é outro cristal sintético que tem se mostrado muito promissor para diversas aplicações piezelétricas (Smythe *et al.*, 1999). Originalmente crescido na ex-URSS no início dos anos 1980, cristais com mais de 100 mm de diâmetro são atualmente produzidos pelo método de Czochraski (puxamento a partir da fase líquida) em diversos países (por ex. Fomos, 2007). Com fator de acoplamento próximo a 16% para o corte AT, a langasita tem sua principal aplicação na produção de *wafers* para os dispositivos OAS e filtros acústicos de estrutura monolítica. Dada a estabilidade de suas propriedades elásticas em função da temperatura e as baixas velocidades de propagação das ondas acústicas nos dispositivos OAS, acredita-se que o espectro de utilização



da langasita seja ampliado nos próximos anos. Outros materiais da família da langasita que já são produzidos industrialmente são a langanita ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) e a langatita ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ ).

O crescente uso do quartzo para o controle de frequências elevadas (GHz) requer dispositivos com 100  $\mu\text{m}$  ou até 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Atualmente, as dimensões finais das placas de quartzo são obtidas por meio de processos de usinagem por abrasão (lapidação e polimento) associado às etapas de ataque químico. Tais processos de remoção de matéria são demorados e onerosos. Nesse contexto, deve-se mencionar os progressos atingidos na obtenção de filmes finos de quartzo monocristalino, crescidos a pressão atmosférica sobre substratos de safira (Takahashi *et al.*, 2003). Caso o crescimento desses filmes se torne viável do ponto de vista industrial, ressonadores extremamente finos poderão ser obtidos de maneira mais rápida pois, já foi mostrado experimentalmente que esses filmes produzem o efeito piezelétrico e podem operar em frequências de ressonância semelhante àquelas do corte AT convencional (Takahashi *et al.*, 2005). No futuro, o quartzo crescido pelo método hidrotérmico, os filmes monocristalinos produzidos epitaxialmente por deposição da fase vapor e os cristais da família da langasita poderão ser complementares para o suprimento da crescente demanda por dispositivos piezelétricos. De acordo com a Associação das Indústrias Japonesas de Cristais de Quartzo (QIAJ), em 2002 foram produzidos naquele país mais de 4,6 milhões de ressonadores e filtros piezelétricos à base de quartzo cultivado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIZU, K. (1973). Second-order ferroic state shifts. *Journal Physical Society of Japan*, vol. 34, nº 1, p. 121-128.
- BATHEY, B. A. e CRETELLA M. C. (1982). Review: Solar-grade silicon. *Journal of Materials Science*, vol. 17, p. 3077-3096.
- BEALL, G. H. (1994). Industrial applications of silica. In: *Reviews in Mineralogy*. Editores: P. J. Heaney, C.T. Prewitt e G. V. Gibbs. *Mineralogical Society of America*, vol. 29, p. 469-506.
- BECHMANN, R. (1958). Elastic and piezoelectric properties of  $\alpha$ -quartz. *Physical Review*, vol. 110, p. 1060-1061.

- BRICE, J. C. (1985). Crystals for quartz resonators. *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, nº 1, p. 105-146.
- BUIJS, M. e KORPEL-van HOUTEN, K. (1993). Three-body abrasion of brittle materials as studied by lapping. *Wear*, vol. 166, p. 237-245.
- CAMPBELL, D. F. (1946). Quartz crystal deposits in the state of Goyaz, Brazil. *Economic Geology*, vol. 41, nº 8, p. 773-799.
- CARVALHO, A. S. (1982). Geologia e Gênese das Mineralizações de Quartzo no Espinhaço Meridional, Minas Gerais - Brasil. Dissertação de Mestrado em Geociências, Dep. de Geociências/UnB, 94p.
- CASSEDANNE, J. P. (1971). Le quartz au Brésil. *Bulletin de l'Association Française de Gemmologie*, vol. 27, p. 8-11.
- CHAVES, M. L. S. C.; KARFUNKEL, J. e TUPINAMBÁ, M. (2003). Estruturação "em rosário" dos depósitos de quartzo hidrotermal do Morro do Juá (Gouveia, MG). *Revista da Escola de Minas*, vol. 56, nº 1, p. 15-20.
- CIMINELLI, R. R. (2005). Desempenho funcional dos minerais industriais: Desafios tecnológicos, ferramentas de marketing e estratégia de valorização. In: *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Editores : A. B. Luz e F. F. Lins, CETEM/MCT, 1ª edição, p. 31-83.
- COSTA, F. L.; GUZZO, P. L.; SHINOHARA, A. H.; SANTOS, E. J. P. e ROLIM, T. L. (2006). Usinagem e análise dimensional de protótipos de sensores de pressão a quartzo de estrutura monolítica. In: *IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, Recife, p. 1-10 (cd-room).
- DEMIANETS, L. N.; LOBACHEV, A. N. (1981). Current state of the art of hydrothermal crystal synthesis. In: *Current Topics in Materials Science*. Editor: E. Kaldis, North-Holland Pub. Co., vol. 7, p. 483-586.
- DNPM (2001). Estatística mineral por substância - Quartzo. In: *Anuário Mineral Brasileiro 2001*. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, p. 360-361.
- DOLINO, G. (1990). The  $\alpha$ -inc- $\beta$  transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions. *Phase Transitions*, vol. 21, p. 59-72.

- FAVACHO-SILVA, M. D. (2000). Variedades Gemológicas de Quartzo em Minas Gerais: Geologia, Mineralogia, Causas de Cor, Técnicas de Tratamento e Aspectos Mercadológicos. Dissertação de Mestrado em Geociências, IG/UFMG, 182p.
- FERREIRA, M. S. F.; FONSECA, M. A. e PIRES, F. R. M. (2005). Pegmatitos mineralizados em água-marinha e topázio do Ponto da Marambaia, Minas Gerais: Tipologia e relações com o Granito Caladão. Revista Brasileira de Geociências, vol. 35, nº 4, p. 463-473.
- FYFE, W. S. (1978). Fluids in the Earth's Crust (Developments in Geochemistry). Elsevier. Nova York. 402p.
- FOMOS (2007). In : <<http://www.newpiezo.com/langasite.html>>
- FRONDEL, C. (1962). The System of Mineralogy: Silica Minerals. vol. 3, 7 edição, John Wiley & Sons. Nova York. 334p.
- GODOY, P. H.; MORALES, R. C. e SUZUKI, C. K. (1998). The process of reducing quartz to silicon: a feasibility study for improvement of production efficiency. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development. Campinas, p. 47-54.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F. e IWASAKI H. (1997). Al-related centers in relation to  $\gamma$ -irradiation response in natural quartz. Physics and Chemistry of Minerals, vol. 24, p. 254-263.
- GUZZO, P. L. e BOY, J. J. (2000). The roles of crystallographic orientation and crystal origin in ferrobielastic twinning of quartz under uniaxial stress. The European Physical Journal - Applied Physics, vol. 12, p. 17-30.
- GUZZO, P. L.; RASLAN, A. A.; SHINOHARA, A. H.; SUZUKI, C. K. e MIKAWA, Y. (2001). Characterization of synthetic quartz crystals grown from cylindrical seeds produced by ultrasonic machining. Journal of Crystal Growth, vol. 229, p. 275-282.
- GUZZO, P. L.; RASLAN, A. A. e De MELLO, J. D. B. (2003). Ultrasonic abrasion of quartz crystals. Wear, vol. 255, p. 67-77.

- GUZZO, P. L.; SHINOHARA, A. H. e RASLAN, A. A. (2004). A comparative study on ultrasonic machining of hard and brittle materials. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 26, nº 1, p. 56-61.
- GUZZO, P. L.; SANTOS, A. E. F.; CABRAL, C. V. D.; SHINOHARA, A. H., RASLAN, A. A.; SUZUKI, C. K. e KAGAMI, T. (2004b). Distribution of aluminium and hydroxyl impurity-centers in synthetic quartz grown from cylindrical seeds. In: 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, Montreal, p. 46-51.
- HAFNER, E. (1974). Crystal resonators. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, vol. 21, nº 4, p. 220-237.
- HALLIBURTON, L. E. e MARTIN, J. J. (1985). Properties of piezoelectric materials. In: *Precision Frequency Control*, vol. 1 : Acoustic Resonators and Filters. Editores: E. A. Gerber e A. Ballato. Academic Press, Inc. Orlando. p. 1-23.
- HEANEY, P. J. e PREWITT, C. T. (1994). Silica. *Reviews in Mineralogy*, vol. 29. Mineralogical Society of America. 606p.
- HEISING, R. A. (1946). *Quartz Crystal for Electrical Circuits*. Van Nostrands Co., Inc. Nova York. 563p.
- HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. (1985). Optical dating of sediments. *Nature*, vol. 313, p. 105-107.
- I.R.E. (1949). Standard on Piezoelectric Crystals. In: *Proceedings of The Institute of Radio Engineers* vol. 37, p. 1378-1395.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H. e SUZUKI, C.K. (1989). Al impurity purification in quartz grown by the hydrothermal method. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, nº 1, p. 68-72.
- IWASAKI, F.; SHINOHARA, A.H.; IWASAKI, H. e SUZUKI, C.K. (1990). Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, nº 6, p. 1139-1142.
- IWASAKI, F. e IWASAKI, H. (2002). Historical review of quartz crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, p. 820-827.

- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C. K.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A. e SHINOHARA, A. H. (1986). Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz. Part I: Lascas study. In: Proceedings of the 40<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 39-46.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N. e SUZUKI, C. K. (1991). Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 30, n° 7, p. 1489-1495.
- IWASAKI, H. e TORIKAI, D. (1993). Thermal shock of quartz lascas. Journal of Materials Science, vol. 28, p. 5223-5228.
- JOHNSTON Jr., W. D. e BUTLER R. D. (1946). Quartz in Brazil. Bulletin of the Geological Society of America, vol. 57, p. 601-650.
- JUCHEM, P. L. (1999). Minerologia, Geologia e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Geociências, IG-USP.
- KUŽVART, M. (1984). Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology, vol. 18. Elsevier. Praga. p. 25-30 e 234-240.
- LAUDISE, R. A. e BARNES, R. L. (1988). Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 35, n° 3, p. 277-287.
- LUZ, A. B. e BRAZ, E. (2000). Quartzo. Série Rochas e Minerais Industriais, n° 2, CETEM/MCT, 18p.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J. e COELHO, J. M. 2003. Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional Integrado. Série Rochas e Minerais Industriais, n° 9, CETEM/MCT, 97p.
- MARKO, F.; HURAI, V.; DYDA, M.; ALMEIDA, G.; PROCHASKA, W. e THOMAS, R. (2006). Tectonic and fluid inclusion constraints on the origin of quartz veins with giant crystals in the Tocantins structural province (Cristalândia, central Brazil). Journal of South American Earth Sciences, vol. 21, p. 239-251.

- MARTIN, J. J. (1987). Electrodiffusion or sweeping of ions in quartz. In: Proceedings of the 41<sup>st</sup> Annual Symposium on Frequency Control, p. 167-174.
- MECHIE, J.; SOBOLEV, S. V.; RATSCHBACHER, L.; BABEYKO, A.; BOCK, G.; JONES, A.; NELSON, K. D.; SOLON, K. D.; BROWN, L. D. e ZHAO, W. (2004). Precise temperature estimation in the Tibetan crust from seismic detection of the  $\alpha$ - $\beta$  quartz transition. *Geology*, vol. 32, n<sup>o</sup> 7, p. 601-604.
- NDK (2004). In: <[www.ndk.com/en/index.cfm](http://www.ndk.com/en/index.cfm)>
- NYE, J. F. (1985). *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 2ª edição, Oxford. 329p.
- PIEZOCRYST (2007). In: <[http://www.piezocryst.com/gapo4\\_prod.php](http://www.piezocryst.com/gapo4_prod.php)>
- PHILIPPOT, E.; IBANEZ, A.; GOIFFON, A.; COCHEZ, M.; ZARKA, A.; CAPELLE, B.; SCHWARTZEL, J. e DETAINT, J. (1993). A quartz like material: gallium phosphate (GaPO<sub>4</sub>); crystal growth and characterization. *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, p. 195-208.
- RYKART, R. (1995). *Quarz Monographie*, Ott-Verlag, 2ª edição, Thun. 462p.
- SEKIYA, E. H.; TORIKAI, D.; SHIMIZU, H. e SUZUKI, C. K. (1998). Technology for fabrication of transparent vitreous silica by the Verneuil technique. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development. Campinas, p. 85-91.
- SEKIYA, E. H.; TORIKAI, D.; GUSKEN, E.; OGATA, D.Y.; CUEVAS, R. F. e SUZUKI, C. K. (2000). Crystalline and amorphous phases of GeO<sub>2</sub> in VAD silica-germania soot preform. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, p. 228-232.
- SHINOHARA, A. H. (1990). *Influência do Al na Tecnologia do Quartzo Sintético*. Dissertação de Mestrado Eng. Mecânica, FEM/UNICAMP, 113p.
- SINTON, C. W. (2006). *Raw Materials for Glass and Ceramics: Sources, Processes and Quality Control*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. p.63-87.

- SMYTHE, R. C.; HELMBOLD, R. C.; HAGUE, G. E. e SNOW, K. A. (1999). Langasite, langanite and langatate resonators: Recent results. In: Proceedings of the 1999 Joint Meeting of The European Frequency and Time Forum and The IEEE International Frequency Control Symposium, vol. 2, p. 816-820.
- STOIBER, R. E.; TOLMAN, C.; BUTLER, R. D. (1945). Geology of quartz crystal deposits. *American Mineralogist*, vol. 30, p. 245-268.
- SUNAGAWA, I. (2005). *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*. Cambridge University Press. Cambridge. p.198-224.
- SUNQUARTZ (2007). In: < [www.sunquartz.com.br/index2.htm](http://www.sunquartz.com.br/index2.htm)>
- SUZUKI, C. K.; SHINOHARA, A. H., OLIVEIRA, V. A. R., TAKIYA, S. e KISS, J. (1986). Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz. Part II: Properties correlation. In: Proceedings of the 40<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 47-53.
- SUZUKI, C. K.; FARIAS, C.; TAKIYA, S. M. e KISS J. (1986b). Tecnologia de sementes para quartzo sintético. *Cerâmica*, vol. 32, p. 303-306.
- SUZUKI, C. K. (1998). Integrated quartz cycle processing and sustainable development. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Sustainable Development. Campinas, p. 11-20.
- TAKAHASHI, N.; MAJIMA, J.; NAKAMURA, T.; NONAKA, S.; YAGI, H.; SINRIKI, Y. e TAMANUKI, K. (2003). Growth of a high quality quartz film on sapphire by catalyst-enhanced atmospheric pressure vapor-phase epitaxy using buffer layers. *Chemistry of Materials*, vol. 15, p. 2889-2891.
- TAKAHASHI, N.; NAKAMURA, T.; NONAKA, S.; KUBO, Y.; SINRIKI, Y. e TAMANUKI, K. (2005). Growth of crystalline quartz films with AT-cut plane by means of catalyst-enhanced vapor-phase epitaxy under atmospheric pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, p. 1145-1149.
- TAKI, S. (1991). Improvements of growth process and characterization of quartz crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 23, p. 313-339.

- TELLIER, C. R. (1984). Etch figures and etch rates in AT, BT, X, and Y cut quartz plates. In: Proceedings of the 38<sup>th</sup> Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, p. 105-113.
- THOE, T. B.; ASPINWALL, D. K. e WISE, M. L. H. (1998). Review on ultrasonic machining. International Journal of Machining Tools & Manufacturing, vol. 38, p. 239-255.
- WENK, H. R. (1994). Preferred orientation patterns in deformed quartzites. In: Reviews in Mineralogy. Editores :P. J. Heaney, C. T. Prewitt e G. V. Gibbs. Mineralogical Society of America, vol. 29, p. 177-208.
- YOSHIMURA, J. e KHORA, K. (1976). Studies on growth defects in synthetic quartz by X-ray topography. Journal of Crystal Growth, vol. 33, p. 311-323.



# CAPÍTULO 32

## Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento

Mônica Calixto de Andrade<sup>1</sup>

João Alves Sampaio<sup>2</sup>

Adão Benvindo da Luz<sup>3</sup>

Alberto Buoso<sup>4</sup>

### 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 destes 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 em 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 fase, pelas perdas de hidroxilas e pela fusão seletiva de componentes da mistura durante a queima.

---

<sup>1</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

<sup>4</sup>Eng<sup>o</sup> de Materiais/UFSCAR, M.Sc. em Engenharia de Materiais/UFSCAR.

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 destes bens minerais está restrito a poucos grupos. De fato, muitas jazidas pequenas são exploradas 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 triaxial, 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 usados 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-Muñoz *et al.*, 2002).

Segundo ainda estes mesmos autores, quando em pequenas quantidades, é desejável a existência de matérias orgânicas nas argilas usadas na preparação do corpo cerâmico. No entanto, quando isso ocorre a 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: carbeto, nitreto, borato, inclusive 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 resultante deste processo, 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. Dessa 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, até mesmo as facilidades operacionais aos processos de fabricação.

A uniformidade dessas propriedades, na matéria-prima de origem mineral, exige fornecimento de qualificado 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 aos fornecedores de matérias-primas:

- (i) agregar valor aos produtos minerais para a indústria cerâmica, certificando-lhes qualidade e uniformidade no fornecimento;
- (ii) obter estímulos na produção de minerais e rochas para o setor cerâmico brasileiro, em harmonia com os significativos avanços tecnológicos;
- (iii) impulsionar o crescimento do setor mineral, disponibilizando insumos competitivos, minerais e rochas, destinados à indústria cerâmica.

O conjunto dessas atividades inclui o universo da modernização 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 montmorillonita (em quantidades variadas com outros minerais, responde pela plasticidade de vários tipos de argilas), cuja plasticidade está relacionada, entre outros, aos seguintes fatores:

- (i) baixo índice de cristalização e mais imperfeições estruturais;
- (ii) quantidade mais elevada de água adsorvida;
- (iii) granulometria muito fina com alta área de superfície;
- (iv) 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:

- (i) granulometria muito fina, abaixo de 1,0  $\mu\text{m}$ ;

- (ii) pequenas quantidades de montmorillonita, que promove as propriedades plásticas das argilas usadas nas massas cerâmicas;
- (iii) 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 elas esteja associada pequena quantidade de montmorillonita ou de matéria orgânica rica em ácido húmico. A plasticidade muito 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 destas 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 da 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 (não líquida) e mais um pouco de água líquida (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, que 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, incomuns a outros minerais cerâmicos, fazem das argilas plásticas uma raridade. Esses, entre outros argumentos, justificam o uso em larga escala deste tipo de argila na produção de cerâmicas de revestimentos, além da sanitária. Outros produtos cerâmicos que empregam

argilas plásticas incluem a cerâmica estrutura: 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 montmorillonita. 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 montmorillonita. São comuns misturas em que apenas um quinto de montmorillonita é o suficiente para atingir o índice de plasticidade desejado. A principal função, da montmorillonita na cerâmica de revestimento, 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% de  $\text{SiO}_2$ ; 39,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 14% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

A sílica, na forma de quartzo, ocorre em maiores proporções no caulim residual do 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 à 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 possui: 40% de caulim, 30% de feldspato; 29% de *flint* e 10% de



argila plástica. Uma vez 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  $\text{CO}_2$  e, em consequência, 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  $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ . 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. 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 <sub>2</sub>	60,8	64,9	60,4	61,8	60,0	64,0
Ti O <sub>2</sub>	0,6	0,9	0,8	0,7	1,1	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,7	17,3	18,5	19,1	20,7	20,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	4,3	2,7	1,3	1,7	2,0	1,5
K <sub>2</sub> O	2,1	3,3	4,1	3,8	4,0	4,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	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 de 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<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> (ortoclásio; Or); Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> (albita; Ab) e CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> (anortita; An). Os componentes da série entre KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e NaAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> são conhecidos como feldspatos alcalinos e os componentes da série entre NaAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> são os feldspatos plagioclásios.

Os feldspatos plagioclásios, conhecidos como calco-sódicos, formam uma série completa de solução sólida, desde a albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) até a anortita também pura ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), conforme dados ilustrados na Figura 1.

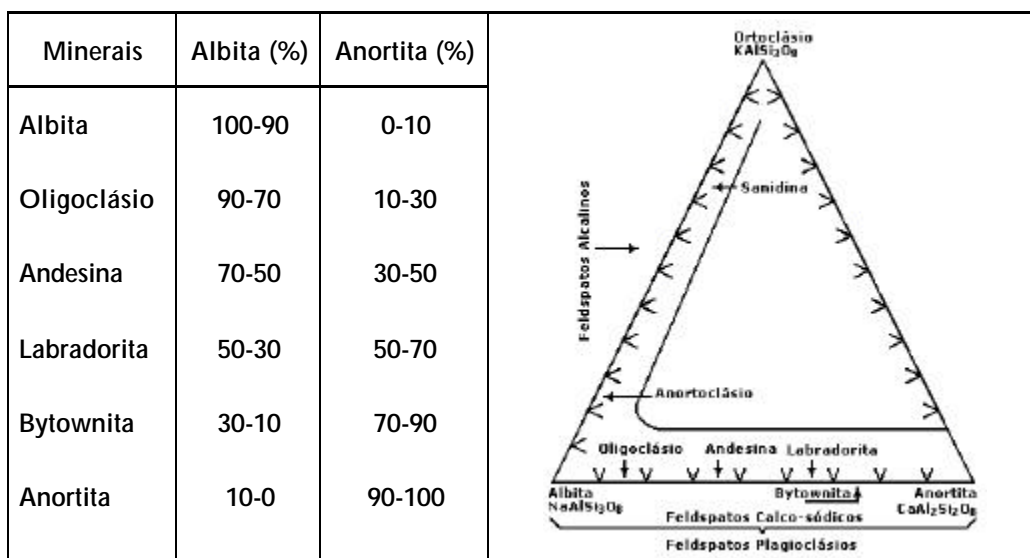


Figura 1 – Os componentes e as suas composições dos feldspatos (Dana e Klein).

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 fundentes. Essas misturas com feldspatos fundem-se em temperaturas abaixo daquelas de cada componente da mistura. Dessa 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 leitos 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 como 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.

#### 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 ferromagnesiano 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.

Existem 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 em relação ao 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 ao 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 deste bem mineral na manufatura de produtos cerâmicos de cor clara. A remoção do ferro pode consistir numa etapa de beneficiamento físico, na qual, dependendo da forma pela qual o ferro está associado à rocha, pode ser utilizada 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% de  $\text{SiO}_2$ ; 31,89% de  $\text{MgO}$  e 4,75% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Não obstante, menos da metade de todos os talcos comercializados possui não mais que 95% de pureza. A despeito disso, talcos com impurezas mais baixas 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  $900^\circ\text{C}$ . Nas temperaturas superiores, inicia sua transformação em enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ), 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  $40\ \mu\text{m}$ , 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, frequentemente, 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, hauyina 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, encontram-se os resultados de uma análise química típica de um fonólito.

Tabela 2 – Análise química típica de um fonólito.

Compostos	(%)	Compostos	(%)
SiO <sub>2</sub>	54-58	CaCO <sub>3</sub>	1,3 máx
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-23	MgO	0,2 máx
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5 máx	K <sub>2</sub> O	3,5-6,5
TiO <sub>2</sub>	0,3 máx	Na <sub>2</sub> 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 notícias 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, em que 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, produtos 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 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. Estes parâmetros, de relevância para os ceramistas, estão relacionados:

- (i) ao índice de cristalinidade e à granulometria da massa cerâmica;
- (ii) à interação com a mistura e demais matérias-primas que compõem a massa cerâmica;
- (iii) ao índice de compactação;
- (iv) 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

O agalmatolito é uma rocha metamórfica formada por alteração hidrotermal da rocha mãe, riolito. Constitui-se 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  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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 desta rocha um insumo mineral com uso potencial na composição das massas cerâmicas. 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R	CaO	MgO	Álc.	TiO <sub>2</sub>	PF
Tennessee BL1	46,9	33,2	2,0	0,3	0,4	0,7	0,7	-
Kentucky BL	46,9	36,6	1,1	0,5	-	1,6	1,6	0,4
English BL	49,0	32,1	2,3	0,4	0,2	3,3	3,3	-
New Jersey BL1	45,6	38,9	1,1	-	0,1	0,2	0,2	1,3
Tennessee BL2	54,0	29,3	1,0	0,4	0,3	0,4	0,4	1,6
BL = Ball Clay; Álc. = Álcalis; R - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /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 <i>et al.</i> , 2001).								
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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 <i>et al.</i> , 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					M5- Mistura de quartzo e ilita				
M2- Areia resultante do beneficiamento do caulim					M6- Material fundente e argilas plásticas				
M3- Feldspato sódico					M7- Feldspato sódico				
M4- Material rico em wolastonita					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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> = 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 ilítico-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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> .										
Insumos	Especificações Químicas									
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>		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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
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, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, p. 536-564.
- 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, Metal Bolletin PLC, London, p. 183-186.
- 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*, 6<sup>th</sup> 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.

# CAPÍTULO 33

## Argila para Cerâmica Vermelha

Marsis Cabral Junior<sup>1</sup>  
José Francisco Marciano Motta<sup>2</sup>  
Amilton dos Santos Almeida<sup>3</sup>  
Luiz Carlos Tanno<sup>4</sup>

### 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 graus 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

---

<sup>1</sup>Geólogo/UNESP, M.Sc. em Geologia/USP, Pesquisador do Centro de Tecnologia de Obras de Infra-Estrutura do IPT (SP).

<sup>2</sup>Geólogo/UNESP, D.Sc. em Geologia/UNESP, Pesquisador do Centro de Tecnologia de Obras de Infra-Estrutura do IPT (SP).

<sup>3</sup>Engº de Minas/USP, D.Sc. em Engenharia de Minas/USP, Pesquisador do Centro de tecnologia de Obras de Infra-Estrutura do IPT (SP).

<sup>4</sup>Geólogo/ UNESP, M.Sc. em Geologia/USP, Pesquisador do Centro de Tecnologia de Obras de Infra-Estrutura 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 assessória na composição de massas.



cerâmica nacional. 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).

Estimativas da Anicer - Associação Nacional da Indústria Cerâmica no Anuário Brasileiro de Cerâmica - ABC (2006), trabalhadas por Dualibi Filho (2007), indicam que o setor de cerâmica vermelha conta com aproximadamente 5.500 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. O volume de produção anual é da ordem de 30 bilhões de peças, grosso modo distribuído em 85% de blocos, lajotas e pisos, e 15% de telhas, o que perfaz um faturamento anual da ordem de R\$ 6 bilhões (US\$ 3,0 bilhões). Como referência à baixa produtividade média do parque fabril, o autor calcula a média nacional em 12,6 milheiros/trabalhador/mês em comparação a europeia de 200 milheiros/trabalhador/mês.

Quadro 1 – Dados de mercado do setor de cerâmica vermelha no Brasil.

Número de Unidades Produtoras	5.500
Faturamento (R\$ bilhões)	6,0
Número de Peças/ano – Blocos (milheiro)	25.500.000
Número de Peças/ano – Telhas (milheiro)	4.500.000
Quantidade de Matéria-Prima – Argila (t/ano)	82.000.000
Empregos Diretos	200.000

Fonte: Dualibi Filho (2007) e ABC - ano base 2007.

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\$ 5,00 a R\$ 15,00 (FOB) por metro cúbico 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  $\mu\text{m}$  ou 4  $\mu\text{m}$ , 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 frequência, de magnésio e/ou ferro. Constituem unidades estruturadas na proporção 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT). Além do arranjo estrutural, o espaçamento basal dessas unidades caracteriza os argilominerais dos diversos agrupamentos, destacando-se os grupos da caulinita, illita e esmectita como os mais importantes ao uso cerâmico. Com as partículas de argilominerais ocorrem outros minerais, geralmente nas frações silte ( $2\ \mu\text{m}=0,002\ \text{mm} < \Phi < 0,62\ \text{mm}$ ) 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.

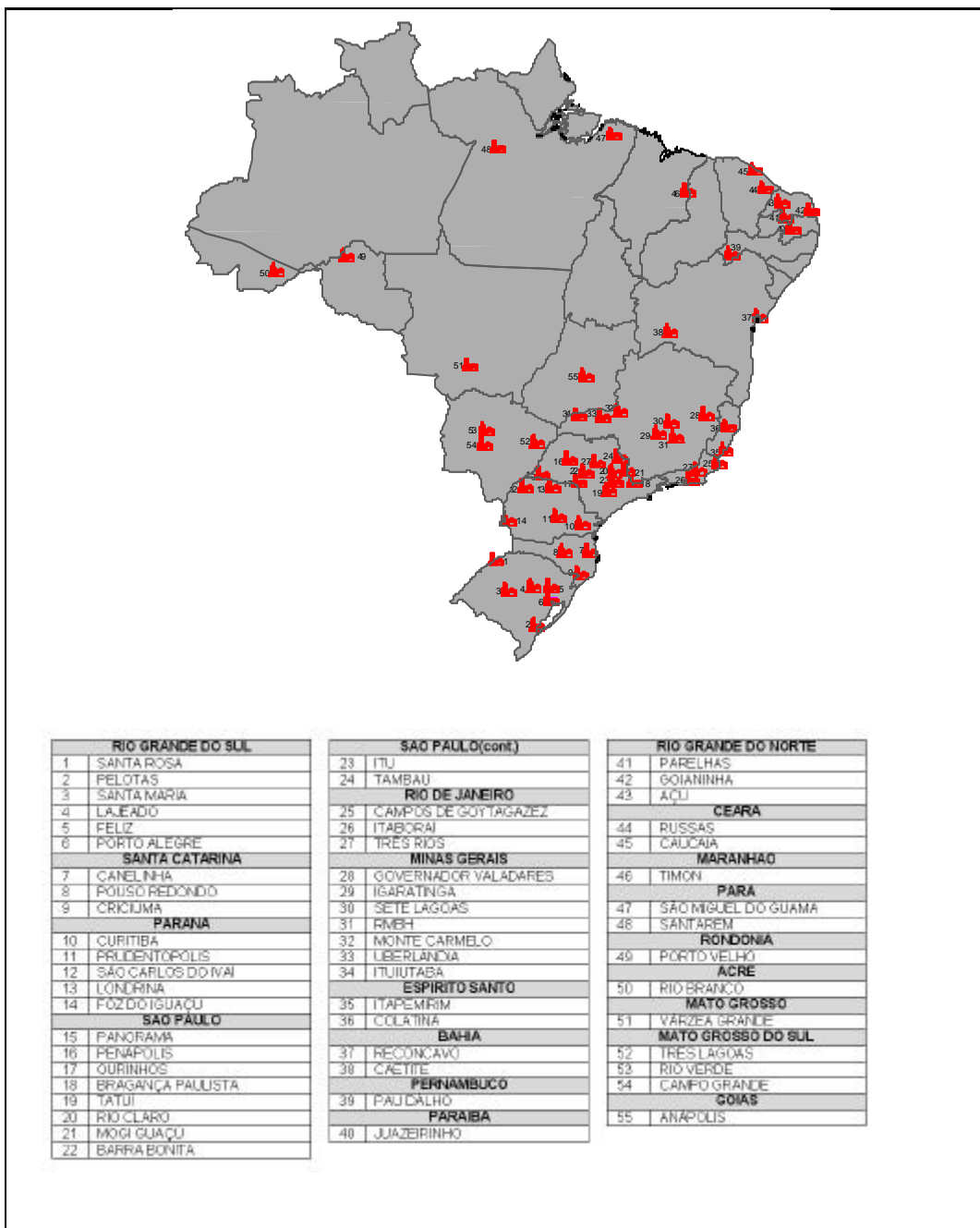


Figura 1 – Principais APLs mínero-cerâmicos brasileiros (elaborado a partir de informações do Instituto Metas, 2002).

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, vermelha; argila turfosa; argilas ferruginosas; argilas de várzea, argilas transportadas ou secundárias; argilas de baixo ou de baixio; argila plástica; argila semi-plástica; argila gorda; argila magra; argila, argila síltica, 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, vermelha; argila turfosa; argila de queima vermelha; argilas ferruginosas; argilas transportadas ou secundárias; argilas deltáicas, de estuário; argila mista; argila de baixo ou de baixio; argila plástica; argila semi-plástica; argila gorda; argila magra; argila, argila síltica, 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 ílticas; argilas cauliniticas; argilas de composição mista; argilas calcíticas; folhelho; argilito; siltito; 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 illita (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 caulíníticas, 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 sinterização<sup>5</sup>, 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

---

<sup>5</sup> 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.



sedimentares, caso 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.

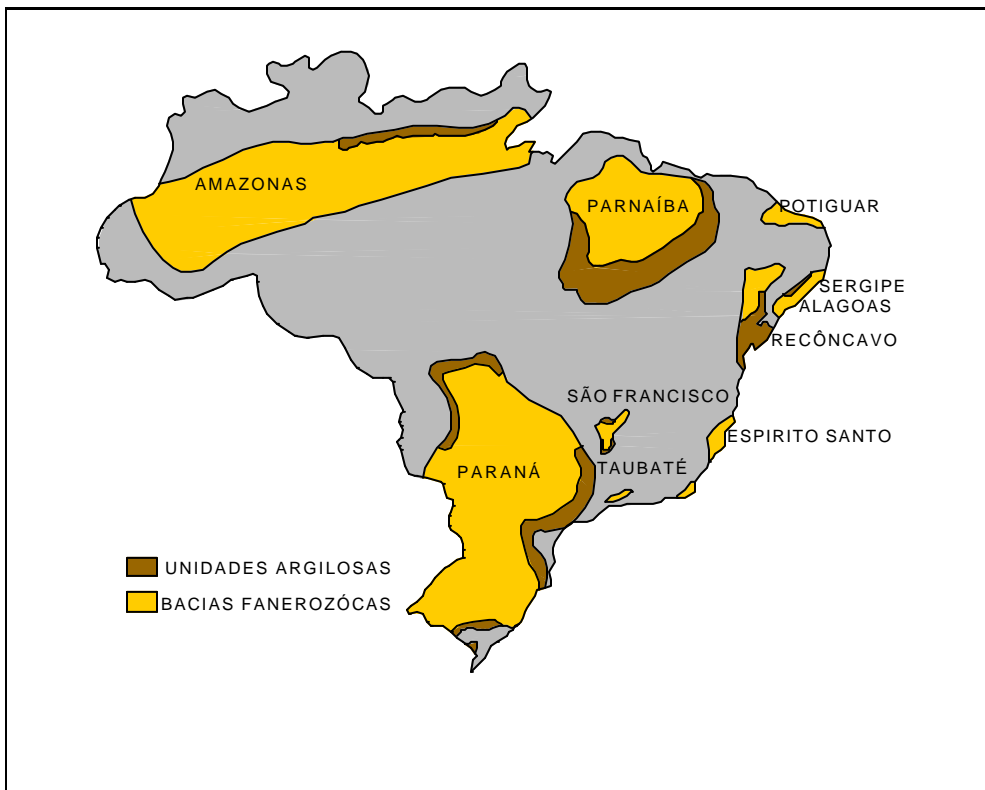


Figura 2 – Distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras, portadoras de depósitos de argila para uso em cerâmica vermelha e revestimentos via seca (Extraído de Motta *et al.*, 2004).

### 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:

- (i) 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;
- (ii) 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;
- (iii) 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.

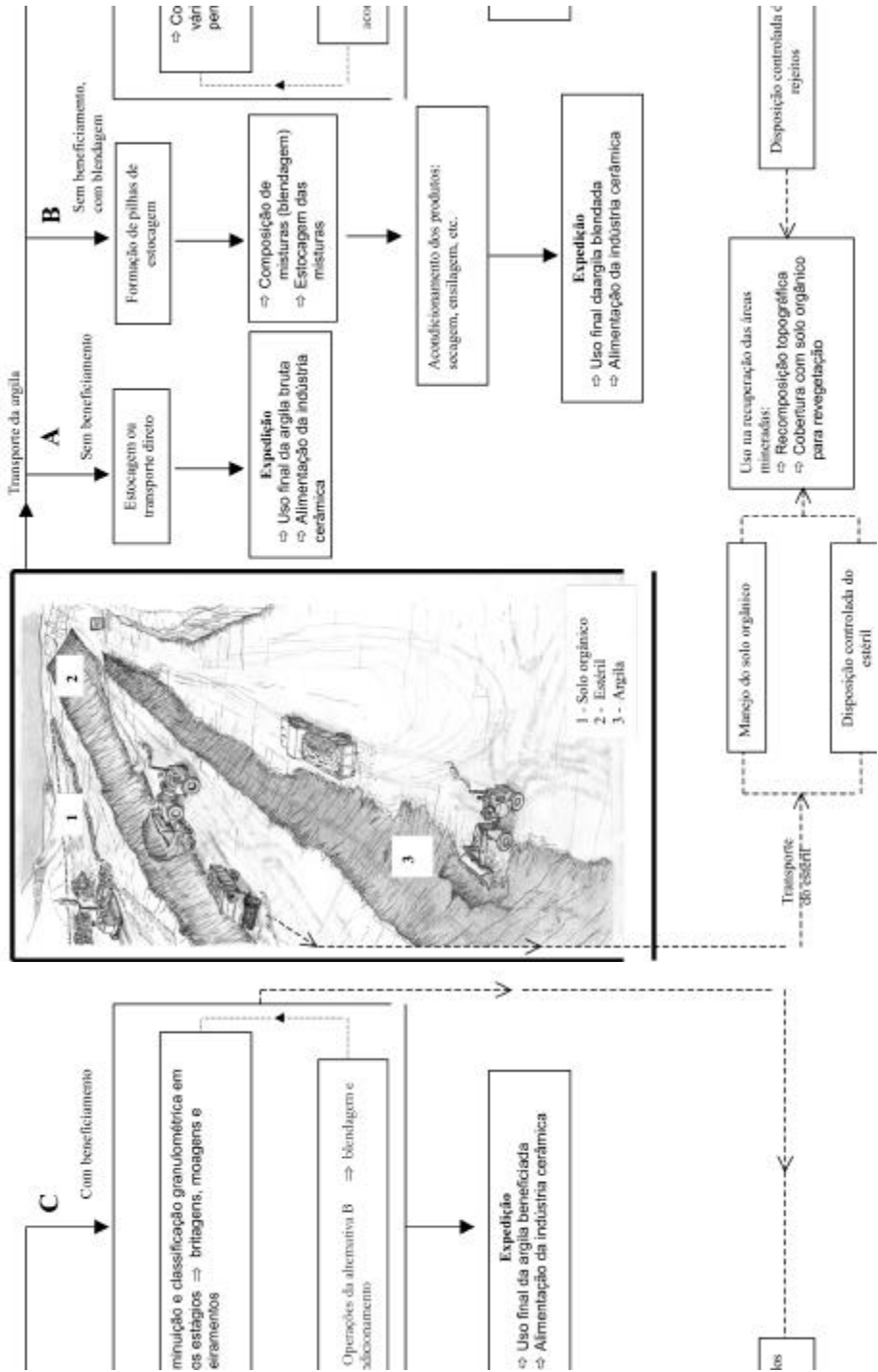


Figura 3 – Esquema geral das operações de uma mina de argila, com desenvolvimento de lava de encosta por meio da formação de bancada utilizando equipamentos de escavação mecânica (modificado de Almeida (2003)).

#### 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 calcárias), 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:

- (i) Plasticidade: **propiciar a moldagem das peças;**
- (ii) Resistência mecânica à massa verde e crua: **conferir coesão e solidez às peças moldadas, permitindo a sua trabalhabilidade na fase pré-queima;**
- (iii) Fusibilidade: **favorecer a sinterização e, conseqüentemente, a resistência mecânica e a diminuição da porosidade;**
- (iv) Drenagem: **facilitar a retirada de água e a passagem de gases durante a secagem e queima, evitando trincas e dando rapidez ao processo;**
- (v) 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 (baseado em Motta *et al.*, 2004).

Matéria Prima		Conformação	Secagem		Queima			
Tipo de Argila		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 ilita	Média a alta	Lenta a média	Alta	Média	Média	Média
	Sã	ilita	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 ilíticas e esmectíticas presentes ou adsorvidas nas caulinitas, tais como complexos ferruginosos e sais solúveis, que reagem durante os longos períodos de queima.

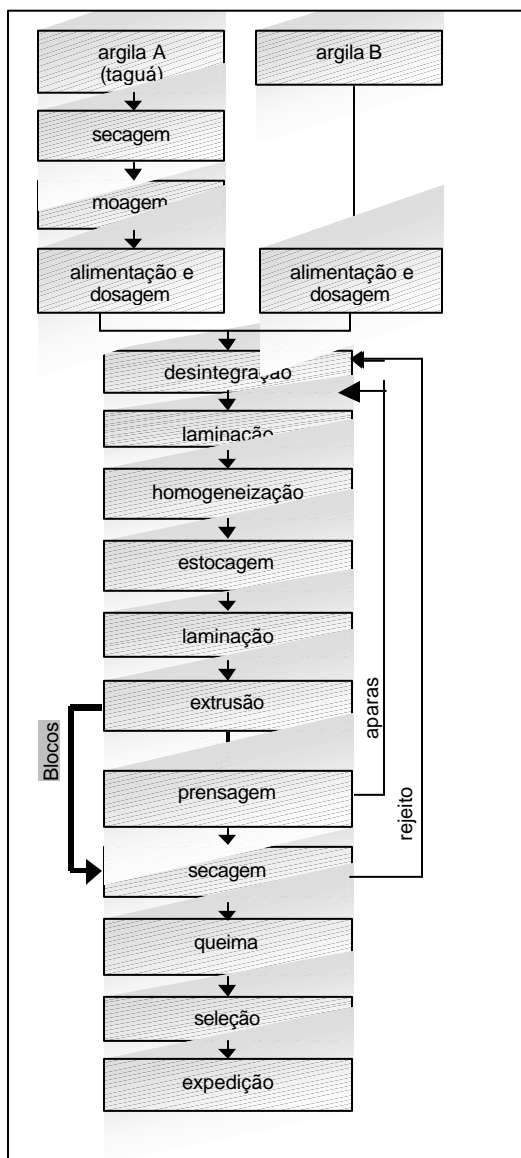


Figura 4 – Fluxogramas dos processos de fabricação de blocos e telhas (modificado de São Paulo. Secretaria de Estado da Fazenda, 1992).

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 ilíticas 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. A seguir, esses são levados ao forno para queima em temperaturas que variam de 950 a 1.250°C. Após a queima os corpos de prova são submetidos a ensaios físicos (Normas ABNT) de: retração linear (%), tensão de ruptura à flexão (kgf/cm<sup>2</sup>), absorção de água (%), porosidade aparente (%), massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>) 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, deve 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.

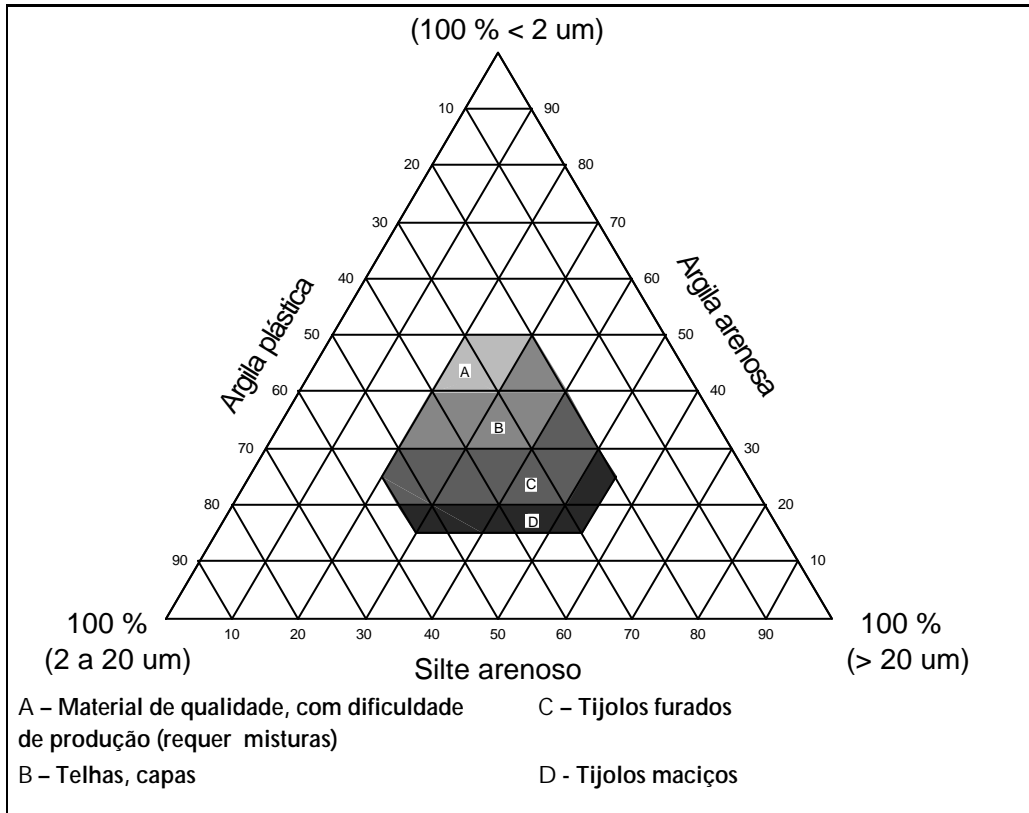


Figura 5 – Aptidão das massas de cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler (*apud* Pracidelli e Melchiades, 1997).

Como referência qualitativa de argilas de queima avermelhada de depósitos brasileiros, a Tabela 1 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 piroexpansão das argilas.

**Tabela 1 – 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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. Corumbatai Santa Gertrudes (SP)	65,6	14,4	5,3	-	3,98		3,86		-	-	-	-	-	1, 2
Taguá – Fm Corumbatai 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 Corumbatai 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 da Formação Corumbatai ; 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), facilita 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. Disponível em <http://www.abceram.gov.br> (consulta efetuada em junho de 2008).
- 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 nº 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.
- DUAILIBI FILHO, J. (2007). A Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil: Situação Atual e Perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51, 2007, Salvador. Palestra apresentada. São Paulo: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA.

- 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, vol. 5.
- 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, nº 2, p. 33-46.
- PRACIDELLI, S. e MELCHIADES F. G. (1997). A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. Cerâmica Industrial. vol. 2, nº 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, vol.1, Cap 17, p. 393-408., Editora Edgard Blucher Ltda.

# CAPÍTULO 34

## Argila Plástica para Cerâmica Branca

José Francisco Marciano Motta<sup>1</sup>  
Adão Benvindo da Luz<sup>2</sup>  
Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>3</sup>  
Marcelo Soares Bezerra<sup>4</sup>  
Marsis Cabral Junior<sup>5</sup>  
José Mario Coelho<sup>6</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

Argilas plásticas (*ball clays*) são definidas como argilas cauliniticas sedimentares de elevada plasticidade, refratárias, de coloração variada de creme-clara a branca, após queima em ambiente atmosférico oxidante e granulometria muito fina, com cerca de 80% em peso abaixo de 2 µm. Segundo Wilson (1998), o nome *ball clay* é atribuído ao seu método original de extração, na qual a argila era cortada no piso da cava da mina na forma de cubos de 25 cm de aresta, pesando de 15 a 17 kg, que por manuseio obtinha formas esféricas (argila em bola). Este método foi usado há 50 anos na Inglaterra e ainda é usado na ilha de Kalimantan (Indonésia). Quanto aos constituintes mineralógicos, as argilas plásticas contêm, além da caulinita, proporções variadas de illita, mica, ou sericita e quartzo de granulometria fina, com pequenas quantidades de matéria orgânica e outros minerais tais como esmectita. Os minerais contaminantes mais freqüentes são óxidos de ferro, pirita, siderita, minerais de titânio, gipsita e dolomita. A forma, o tipo e quantidades destes, podem influenciar o uso, as rotas de processo e a aplicação da argila na indústria cerâmica. As argilas plásticas são valorizadas, comercialmente, porque aumentam a trabalhabilidade e a resistência mecânica, a seco, dos corpos cerâmicos, duas características importantes das argilas plásticas. Suas propriedades reológicas são ideais para colagem e usadas na preparação de

---

<sup>1</sup>Geólogo/UNESP, M.Sc. em Geologia/USP, Pesquisador do Centro de Tecnologia de Obras de Infra-Estrutura do IPT - SP.

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas/UFPE.

<sup>4</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, Especialista em Engenharia Econômica/UNICAMP, Consultor.

<sup>5</sup>Geólogo/UNESP, M.Sc. em Geologia/USP, Pesquisador da Divisão de Geologia do IPT-SP.

<sup>6</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. Economia Mineral/UNICAMP, Professor do Departamento de Geologia/UFRJ.



massas cerâmicas para a produção de placas (revestimentos - pisos e azulejos), porcelanas e louça de mesa, peças sanitárias e isolantes elétricos (McCuiston e Wilson, 2006; Menezes *et al.* 2003; Motta *et al.* 1993).

A Inglaterra é detentora de depósitos de argila plástica de classe mundial, sendo que a qualidade dos seus produtos permitiu ao Reino Unido assumir a liderança mundial na exportação de argilas plásticas por várias décadas. As denominadas *ball clays* inglesas das clássicas jazidas de Devon e Dorset são usadas no mundo inteiro como agentes plásticos ligantes, sobretudo na produção de cerâmica sanitária.

O vigoroso crescimento mundial da indústria de revestimentos cerâmicos nas últimas duas décadas e, em especial, do porcelanato, provocou o aumento acentuado da demanda por argilas plásticas, propiciando a entrada de novos *suppliers* no mercado internacional, como a Ucrânia, Alemanha e China, desbancando a Inglaterra da liderança<sup>7</sup>.

Muitos países não distinguem as argilas plásticas das argilas comuns em suas estatísticas minerais oficiais. Desta forma, as informações aqui apresentadas são baseadas em artigos especializados (p.ex. McCuiston e Wilson, 2006; Motta *et al.* 2007) e análises setoriais, as quais têm como referências estatísticas o consumo de matérias-primas pelos diversos segmentos da indústria cerâmica.. Estima-se que em 2007 tenham sido consumidas por volta de 20 milhões de toneladas de argilas plásticas, distribuídas entre placas cerâmicas (17 milhões t), sanitários (1,1 milhão t), porcelana e louças de mesa (1,2 milhão t) e isoladores elétricos (0,3 milhão t). A regionalização da produção é liderada pela Europa (11 milhões t), seguida da Ásia e Oceania (6 milhões), América do Sul (1,5 milhão t) e América do Norte (EUA, 1,1 milhão). Quanto aos principais países produtores destacam-se a China (4 milhões), Ucrânia (3,5 milhões t), Alemanha (3 milhões), EUA (1,1 milhão) e Inglaterra (1 milhão).

No Brasil, a produção estimada em 2007 é de 1 milhão de toneladas de argilas plásticas, computando-se 900.000 t para revestimentos, sendo 700.000 t para a confecção de 150 milhões de placas não-porcelanizadas e 200.000 para 33 milhões de m<sup>2</sup> de porcelanato, 70.000 t para 20 milhões de peças de

---

<sup>7</sup> Esse aumento da produção de argilas plásticas inclui variedades de matérias-primas menos nobres do que as clássicas *ball clay* empregadas, mormente, na cerâmica de sanitários. Isto se dá em função de que as argilas utilizadas na indústria de placas cerâmicas não requerem as mesmas características reológicas exigidas para a manufatura de materiais sanitários.

materiais sanitários, 10.000 t para isoladores, e 10.000 t para 200 milhões de peças de porcelana e louça de mesa (Motta, 2007).

Historicamente, as duas regiões com depósitos clássicos brasileiros correspondem a São Simão (SP) e Oeiras (PI). Mais recentemente, com aumento da demanda e a tendência de regionalização do parque cerâmica brasileiro, entraram em produção mais de duas dezenas de novas minas. Algumas das principais jazidas e regiões com ocorrências de argilas plásticas no Brasil, individualizadas por tipo de uso, são relacionadas a seguir.

Para sanitários destacam-se as minas de São Simão-SP, Tijucas do Sul - PR e Ipojuca/Cabo e arredores - PE. Para isoladores elétricos são essenciais as argilas de Oeiras-PI e região, com complementos de argilas locais. No caso do setor de porcelana e louças de mesa, os pólos industriais de São Paulo e sul de Minas são supridos principalmente pelas argilas de São Simão-SP, enquanto que o de Campo Largo-PR é abastecido por argilas locais e do Rio Grande do Sul. Para a indústria de revestimentos o suprimento é mais regionalizado, sendo proveniente de inúmeras jazidas, como no Rio Grande do Sul, onde são minerados depósitos de alteração superficial em Pântano Grande e de argilas formacionais das bacias carbonosas da região de Cerro do Roque (camadas argilosas associadas aos carvões da Bacia do Paraná); em Santa Catarina, são lavrados pequenos depósitos quaternários na planície costeira, depósitos formacionais e de alteritas na região planáltica no centro do Estado e depósitos de alteritas em Campo Alegre; no Paraná, ocorrem depósitos sedimentares quaternários em Tijucas do Sul, Campo Largo e São Mateus do Sul; em São Paulo, são lavrados vários depósitos, destacando-se a região nordeste do Estado (Mogi-Mirim, Mogi-Guaçu, Porto Ferreira e Tambaú) e o Vale do Paraíba; em Minas Gerais, entre outras localidades, ocorrem depósitos nas regiões de Poços de Caldas, Guarda-Mór e Lavras; a Bahia apresenta grandes reservas, mas ainda com produção incipiente (Recôncavo e sul do Estado); Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte destacam-se pelos depósitos quaternários fluviais/costeiros de pequeno a médio porte.

Apesar do desenvolvimento de novas jazidas de argilas plásticas no Brasil a partir da década de 1990, continua a persistir uma série de dificuldades no suprimento dessas matérias-primas, envolvendo, sobretudo, a escassez de depósitos de argilas *premium* para sanitários e a oscilação da qualidade das demais argilas comercializadas, cujo mercado produtor não conseguiu ainda atingir o padrão tecnológico e nível de competitividade dos *suppliers* internacionais. Essas carências, já apontadas por diversos autores (Souza Santos,

1992; Motta, *et al.* 1998; Menezes *et al.* 2003), vêm se somar à falta de pesquisa geológica sistemática para a geração de novos depósitos no País, fato que vem ocorrendo em apenas alguns estados, como a Bahia.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

As argilas plásticas são constituídas por caulinita, quartzo, mica (illita), algumas vezes esmectita, clorita, podendo conter minerais contaminantes como óxidos de ferro, pirita, siderita, e titânio, gipsita e dolomita. Os dois principais constituintes mineralógicas das argilas plásticas são a caulinita e o quartzo. Existe uma diferença, do ponto de vista cristalográfico e granulométrico, entre a caulinita da argila plástica e a caulinita do caulim. Enquanto esta é moderadamente grossa e em geral bem ordenada, a caulinita na argila plástica apresenta uma distribuição granulométrica muito fina, sendo predominantemente desordenada no eixo b. Esta característica aumenta a plasticidade das argilas (McCuiston e Wilson, 2006).

As argilas plásticas podem apresentar cor escura e esta é atribuída à presença de matéria orgânica, em geral entre 1 e 2%. Esta pode estar na forma de fragmentos de lignina, como ácido húmico na forma de colóide, oxidado facilmente durante a queima da argila. O material carbonoso tem uma influência favorável significativa na resistência, a verde, das argilas plásticas. O módulo de ruptura desta aumenta com o conteúdo de material carbonoso, no entanto a partir de certo limite poderá prejudicar as propriedades dos corpos cerâmicos (Wilson, 1996; Menezes *et al.* 2003.).

A presença da esmectita nas argilas plásticas contribui para aumentar a sua plasticidade, a resistência a verde e a retração linear dos corpos cerâmicos. A presença da esmectita também aumenta a retração linear após a queima e, se essa contém ferro, provoca um efeito deletério na cor do corpo cerâmico após a queima. No entanto, o principal efeito da esmectita nas argilas plásticas é na conformação dos corpos cerâmicos, onde essa afeta o comportamento da defloculação da argila, aumentando a demanda por defloculante.

Segundo Souza Santos (1992), a plasticidade de uma argila é atribuída à: i) presença de matéria orgânica sob a forma de sais húmicos, que agem como se fossem colóides protetores das partículas de caulinita, resultando na formação de películas de água adsorvida na superfície das partículas, funcionando como

agente lubrificante de forma a promover o deslizamento das partículas lamelares da caulinita, umas sobre as outras; ii) presença da esmectita ou illita, em granulometria fina, por estarem adsorvidas às partículas lamelares da caulinita, dificultam a formação de agregados do tipo face-aresta; iii) elevada proporção (80%) de partículas com granulometria abaixo de 2  $\mu\text{m}$ ; iv) finura significativa das lâminas hexagonais de caulinita das argilas plásticas.

Diferente do caulim, as argilas plásticas (*ball clay*) não comportam processo econômico de purificação após sua extração e, desta forma, os consumidores devem aceitá-las como tal, com todos os seus componentes mineralógicos presentes no sedimento. Esses principais constituintes mineralógicos são a caulinita desordenada, materiais micáceos e quartzo. Alguns pesquisadores sugerem uma forma de medição do grau de cristalinidade da caulinita, variando de zero (caulinita completamente desordenada) a 2, onde a caulinita apresenta-se com cristalinidade perfeita. O ferro e o magnésio substituindo o alumínio, na rede octaedral da caulinita, provocam um desbalanceamento de cargas elétricas, que afetam outras propriedades da argila, como, por exemplo, a capacidade de troca catiônica. As argilas plásticas de Devon (Inglaterra) contém uma quantidade significativa de materiais micáceos. O quartzo contido nas argilas plásticas é de granulometria mais fina e menos anguloso do que o encontrado na matriz do caulim, possivelmente por ter sido submetido a várias etapas de transporte (Wilson, 1998).

Nas jazidas brasileiras, a caulinita é amplamente predominante entre os argilominerais, quando não exclusiva. No entanto, alguns depósitos podem ter participação variável de outros argilominerais, sobretudo naqueles formados por alteração superficial intempérica de rochas *in situ* (alteritas). Por exemplo, as argilas plásticas sedimentares *sensu strictu* de São Simão são constituídas predominantemente de caulinita, com participação muito pequena e ocasional de esmectita, além de outros minerais associados tais como quartzo e mica. Por outro lado, as argilas plásticas de Oeiras-PI (formada por alteração intempérica de sedimentos pelíticos da Bacia do Parnaíba) são constituídas de caulinita, e contam com presença mais significativa de illita e esmectita (Motta *et al.* 1993).

## Geologia

### Depósitos de Argila Plástica de Devon e Dorset

Segundo Wilson (1998), os depósitos comerciais de argila plástica na Inglaterra estão confinados em três bacias Terciárias no Sudoeste do País: bacias

Bovey ao sul de Devon, de Petrockstow ao norte de Devon e de Wareham ao sudeste de Dorset. Esses depósitos se formaram no Período Terciário Inferior, em clima sub-tropical, onde as condições de muito calor e umidade resultaram num intenso manto de intemperismo sobre os granitos e ardósias do Carbonífero e Devoniano. Os feldspatos dos granitos se transformaram em caulinita moderadamente ordenada. O processo de intemperismo converteu a clorita e alguma illita contidas nas ardósias, em caulinita desordenada. Bristow, citado por Wilson (1998), demonstrou que as ardósias intemperizadas do Carbonífero e preservadas sob as argilas plásticas, ao Norte de Devon, mostram uma gradação completa da ardósia fresca para uma mineralogia de argila plástica. Sedimentos derivados da espessa camada de intemperismo foram transportados através dos rios para os vales. As areias grossas e os cascalhos formaram os aluviões nos leitos dos rios e a argila, silte e vegetação foram depositados em lagos rasos. As bacias tectônicas de Bovey e Petrockstow foram áreas de fraqueza da crosta terrestre que permitiram a lenta acumulação das argilas plásticas, areias não consolidadas e linhitos.

#### Depósitos de Argila Plástica de São Simão-SP

As argilas plásticas de São Simão-SP e de Oeiras-PI, por suas propriedades físicas e químicas e seu uso consagrado na indústria cerâmica, são consideradas as argilas plásticas referências no Brasil e por isto foram selecionadas especialmente para compor este capítulo do livro Rochas e Minerais Industriais. Outros depósitos mais recentemente explorados também serão relacionados na apresentação das características tecnológicas.

Os depósitos de argila de São Simão fazem parte dos sedimentos quaternários que preenchem o fundo do Vale do Ribeirão Tamanduá, no noroeste do estado de S. Paulo, ocorrendo nos municípios de São Simão e Cravinhos. (Motta *et al.*, 1993).

Segundo ainda esses autores, as argilas encontram-se na forma de lentes ou camadas com espessura de até 2 m, associadas a terraços arenosos de idade neopleistocência. Os constituintes mineralógicos são caulinita, illita, quartzo e feldspato. Apresenta uma distribuição granulométrica com mais de 50% abaixo de 2  $\mu\text{m}$ . Ao microscópio eletrônico de varredura foram observadas partículas de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , em forma hexagonal, pouco empilhadas ou dispersas, bem como partículas com bordas arredondadas.

## Depósitos de Argila Plástica de Oeiras e S. José do Piauí

As argilas de Oeiras são conhecidas desde 1958, quando foram realizados os primeiros estudos pela Mineração Geral do Nordeste, que detinha os direitos de lavra da jazida, localizada no distrito de Buriti do Rei. Esta jazida encontra-se exaurida, mas posteriormente foi descoberta pela ARMIL, a jazida Mocambinho, também no distrito de Buriti do Rei, com uma reserva de 417.648 t (SETDETUR, 2005).

Segundo ainda a SETDETUR (2005), existem duas áreas situadas no município de São José do Piauí, onde foram descobertas duas jazidas de argilas plásticas, sendo uma na Fazenda Tabocas, com 1.477.434 t e a outra na Fazenda Vermelho, com 556.876 t. Estas duas jazidas, há cerca de 20 anos, foram explotadas por uma empresa de Belém-PA, mas até o ano de 2005 encontravam-se paralisadas.

Das duas minas de argilas plásticas, no distrito de Buriti do Rei, município de Oeiras, uma é a Mina Casa Nova (Grupo Brennand) e a Mina Mocambinho da ARMIL. Geograficamente estão distantes apenas 2 quilômetros uma da outra e geologicamente fazem parte dos sedimentos da Bacia do Parnaíba, mais precisamente da Formação Pimenteiras, uma seqüência de folhelhos, siltitos e argilitos, com intercalações de arenito no topo (Motta *et al.*, 1993; Luz *et al.*, 2007).

Em regra geral, os depósitos caulíníticos estão concentrados, em larga escala, nas bacias sedimentares e nas zonas de intemperismo supérgeno. Segundo Motta *et al.* (1993), o posicionamento geomorfológico desses depósitos, ocupando o topo de um morro aplainado e nivelado regionalmente, aliado ao seu perfil litológico, sugere a ação de processos supérgenos na geração do horizonte mineralizado com argila plástica, sendo portanto este, um guia para prospecção de novos depósitos.

A Mina de Casa Nova (Figura 1) é caracterizada por um banco de argilito com 6 m de espessura, de cores claras, finamente laminado. No topo, a camada é truncada por um horizonte laterítico com espessura de 2 m, ocorrendo percolação de soluções superficiais ricas em óxido de ferro, pelas fraturas, trazendo colorações indesejáveis para parte da argila.



Figura 1 – Mina de Casa Nova (Grupo Brenannd), distrito de Buriti do Rei – pacote argiloso mostrando fratura e soluções ferruginosas (Luz *et al.*, 2007).

#### Outros Depósitos Brasileiros

Além dos depósitos de São Simão e Oeiras, que se destacam, respectivamente, como fornecedores de matérias-primas essenciais para as indústrias de sanitários e isoladores elétricos, outros depósitos brasileiros de importância encontram-se relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação dos Principais Ocorrências de Argilas Plásticas do Brasil.

UF	Região	Usos	Tipo	Reserva	Produção
PB	Alhandra	S, R, I	Pa	P-M	P-M
RN	Macaíba / Ares/ Goianinha	Sic	Pa	P	P
PI	Oeiras / S.José do Piauí	I	Alt p S	M-G*	P
PE	Ipojuca/Cabo Sto.	S, R	Pa	M	P-M
SE	Itabaianinha	Sic	Pa	P-M	P
BA	Recôncavo – Mucugê	R	Alt p S	M-G	P
	Litoral Sul	R	Alt p mS	P-M	P
MG	Poços de Caldas	R	Co-Pa	P-M	P-M
	Lavras	R	Pa	M	P
	Guarda Mor	S	Co-Pa	G	P-M
SP	São Simão	S, L	Pa	P	P-M
	Mogi-Mirim	R	Pa	P	P-M
	Mogi-Guaçu	R	Pa	P	P-M
	Tambaú	R	Pa	P	P-M
	Porto Ferreira	R	Alt S	M-G	P-M
	Aguai	R	Pa	P-M	P
	Alto Tietê	S, R, L	Pa	P-M	P-M*
	Lagoinha	R	Pa	P	P
	Vale Paraíba - Tremembé	R	Pa	P-M	P-M*
PR	Tijucas do Sul	S, R, L	Pa	M-G	M
	Campo Largo	R, L	Pa	P-M	P-M
	São Mateus do Sul	R	Pa	M	P-M
SC	Campo Alegre	R	Alt p β	M-G*	M-G*
	Planalto Lages	R	Alt p S	M-G	Sic
	Alfredo Wagner	R	Alt p S	M-G	Sic
RS	Pântano Grande	R	Alt p ?	M-G	M-G*
	Cerro do Roque	R	Und-Clay	P-M	P-M

Abreviaturas e convenções informais nesta tabela:

Usos: S - sanitários; I - isoladores; L - louças e porcelanas de mesa; R - revestimentos

Tipo de depósito: Pa - planície aluvionar; Co= coluvionar; Alt p - alterita de planalto (S= rochas pelíticas sedimentares; mS - rochas pelíticas metassedimentares; b - rocha vulcânica; y - anortosito; Und-Clay- under clay - argila sob camada de carvão

Reservas: P (pequena): até 500.000 t; M (média): de 500 mil a 5 milhões t; G (grande): > 5 Milhões t

Produção: P (pequena): até 50.000 tpa; M (média): de 50 mil a 100 mil tpa; G (grande): 100 mil tpa.  
\* conjunto de minas.

Sic – sem informação complementar

Fonte: extraído de Motta (2007).



### 3. LAVRA E PROCESSAMENTO

#### Lavra

De uma maneira geral, as argilas plásticas localizam-se em zonas baixas, sujeitas a inundação, e são explotadas pelo método de lavra a céu aberto. Fora do Brasil, em camadas sedimentares mais antigas, podem existir também lavra subterrânea quando se deseja extrair argila em camadas mais profundas e de qualidade superior. Na lavra a céu aberto, inicialmente é feito o decapeamento da mina, usando tratores e o material de superfície removido, pelas exigências ambientais, deve ser estocado em local adequado, para futura reabilitação da área lavrada.

Concluída a preparação da frente de lavra, na etapa seguinte tem-se o desmonte, normalmente usando retro-escavadeiras. Alguns depósitos de argilas plásticas possuem diferentes camadas de argilas e, por isso, a sua lavra deve ser conduzida de forma seletiva e o material explotado ser estocado em áreas separadas, para blendagem posterior. Cada camada deve ser amostrada e caracterizada, do ponto de vista tecnológico, de forma a prover as informações requeridas para o processamento posterior (Wilson, 1998 e MacCuistion e Wilson, 2006).

Tendo a situação fisiográfica de baixios (planícies aluvionares, planície costeira) como uma das características da maioria das minas de argilas plásticas brasileiras, a atividade de mineração é sazonal, intensificando-se nos períodos mais secos. Desta forma, há a necessidade de formação de estoque e, adequando este fato ao mercado, algumas minas realizam o estoque em uma única pilha, produzindo apenas um tipo de argila, com mistura de todas as camadas do depósito. Outras minas formam lotes específicos para determinados produtos ou consumidores, através de lavra e estoque seletivo. Em alguns casos, a liberação dos lotes sob encomenda está vinculada à aprovação dos mesmos pelo consumidor, que realiza amostragem e encaminha para as suas fábricas para a realização de ensaios tecnológicos específicos.

Em situação fisiográfica de morro, distinta das áreas baixas, ocorrem poucos, mas importantes depósitos, como é o caso das jazidas do município de Oeiras-PI. Na Mina de Mucambinho, no distrito de Buriti do Rei, o pacote é mais espesso do que na Mina Casa Nova, entretanto mergulha fortemente sob uma capa de sedimentos, o que dificulta a extração. A qualidade aparentemente é a mesma nas duas minas (Luz *et al.*, 2007).

Segundo ainda esses autores, nessa mina, a lavra é feita a céu aberto, em bancada única, por métodos manuais e de forma intermitente, pois as duas minas estavam paralisadas por ocasião da visita (janeiro/2007). A argila extraída é transportada in natura para o mercado, sendo feita uma lavra seletiva para descarte do material mais grosseiro, identificando-se aqui uma carência de estudos para desenvolver um processamento tecnológico mais adequado, que evite o desperdício desse material descartado.

#### Processamento

Segundo Wilson (1998), as argilas lavradas em Devon e Dorset, no sul da Inglaterra, são submetidas, em geral, a um mesmo sistema de processamento. As argilas são lavradas de acordo com as características químicas e físicas dos produtos solicitados pelos clientes. A argila, depois de minerada, deve ser envelhecida nos pátios de estocagem, para adquirir as características necessárias à sua defloculação. A oxidação e o ataque bacteriano, sobre a argila explotada, alteram e degradam a matéria orgânica com o passar do tempo. Sabe-se também que o envelhecimento da argila, nos pátios de estocagem, tem um efeito muito grande sobre os corpos cerâmicos, além de auxiliar no processo natural de secagem, contribuindo para diminuir os custos de produção (MacCuistion e Wilson, 2006).

As argilas lavradas são então transportadas para uma central de processamento e depositadas, separadamente, em baias, aguardando blendagem, que poderá conter argilas de diferentes locais de produção. Cada argila, antes de ser depositada nas baias, é submetida a um processo de fragmentação para posterior blendagem, em função das características do produto que se deseja obter, para colocação no mercado. A maioria das argilas é comercializada após fragmentação, embora existam facilidades nas unidades produtoras, para secagem, granulação, moagem e classificação, caso o cliente solicite. A forma mais comum de processamento é moagem, onde a argila é inicialmente seca, desintegrada em pó e algumas vezes submetida a uma microseparação. Finalmente, o produto é acondicionado em sacos, paletizados e enrolados com plástico. Algumas vezes a argila é processada na forma de polpa e submetida à classificação em peneiras vibratórias, seguido de separação eletromagnética. Por fim, o produto pode ser colocado para o cliente, na forma de polpa ou desaguado em secador por aspersão (Spray Dryer).

O controle de qualidade do processo de produção é da maior importância e se inicia com o planejamento da lavra, amostragem na cava da mina, antes, durante e após a blendagem. As argilas são testadas visando determinar as suas diversas características, tais como composição química, módulo de ruptura, propriedades reológicas e de queima.

No caso brasileiro, o processamento mais complexo é efetuado na empresa Caulim, em Ipojuca-PE. Camadas de argilas são lavradas em frentes e minas distintas, seguindo para processo de mistura, desagregação em água, peneiramento/ hidrociclonação, espessamento, filtro-prensagem, extrusão (formação de *noddles*), secagem, embalagem e expedição.

#### 4. USO E FUNÇÕES DA ARGILA PLÁSTICA

A argila plástica desempenha um papel importante na formulação de uma variedade de cerâmicas brancas, nas aplicações industriais (Bougher, 1995, modificado) e na produção de:

- (i) grês sanitário;
- (ii) porcelana, grês e louça de mesa e artística;
- (iii) placas cerâmicas (revestimento de parede e de piso);
- (iv) fritas e engobes e
- (v) porcelana elétrica.

No processo industrial, a argila plástica desempenha funções imprescindíveis na etapa de conformação das peças, conferindo resistência mecânica às peças a verde e a seco, reologia adequada nos processos de conformação a úmido e plasticidade nos processos tornearia e prensagem. Adicionalmente fornece cor às peças queimadas, preferencialmente mais brancas possível, e contribui na formação da mullita no processamento térmico, o que propicia a elevada resistência dos produtos cerâmicos. Caso tenha elementos fundentes, contribui também para reduzir a temperatura de sinterização.

Três são os principais processos de conformação: (a) colagem, (b) extrusão e (c) tornearia e prensagem. A colagem é utilizada para a produção de sanitários e parte das porcelanas e louças de mesa. Corresponde a etapa do processo cerâmico que consiste na retirada da água, de forma lenta, de uma suspensão

água/sólido densa (barbotina), com a formação de parede ou torta, no contato com a superfície filtrante, ou seja, vertendo-se a barbotina num molde de gesso, este absorve a água da barbotina, por capilaridade, enquanto as partículas sólidas se acumulam contra a superfície do molde. Neste processo, a peça formada apresenta uma configuração externa, que reproduz a forma interna do molde (Motta *et al.*, 1993). Segundo ainda esses autores, para que uma argila plástica seja usada na colagem de peças cerâmicas, são requeridas propriedades tais como elevada capacidade de defloculação, cuja propriedade é influenciada pelo arranjo da caulinita na suspensão coloidal (barbotina). Outro fator relevante é ter uma distribuição granulométrica que dê permeabilidade adequada e propicie a percolação da água entre as partículas de argila no processo de formação da parede da peça. Para tanto, não é desejável que a curva de distribuição granulométrica tenha comportamento normal e amplo, para não favorecer a intensificação do empacotamento das partículas, diminuindo a permeabilidade e dificultando a formação de parede no molde.

A extrusão é realizada com a massa cerâmica (mistura de argilas, caulim, quartzo, feldspato e outros componentes minerais) em estágio de umidade intermediário, para a conformação direta das peças ou para prepará-la para um segundo estágio de conformação, como tornearia e prensagem, muito utilizadas em cerâmica branca. A principal propriedade requerida na extrusão é a plasticidade da massa, propriedade aportada pelas argilas plásticas. Algumas massas extrudadas, geralmente no formato de cilindros, após um sazonalamento de alguns dias em ambiente úmido (recomendável), seguem para corte e prensagem via plástica (p.ex. pratos), prensagem e tornearia via plástica (p. ex. tijelas, canecas, etc.). Outras linhas de produção optam por secagem dos cilindros e tornearia a seco (p.ex. grandes peças de isoladores elétricos). A produção dessas peças requer grande plasticidade das argilas para a extrusão e moldagem plástica, e grande resistência mecânica para a tornearia a seco. Pequenos conteúdos de esmectita podem ser empregados para incrementar a resistência mecânica.

Outra forma de conformação de peças é através da prensagem a seco da massa. Essa técnica pode ser feita através de prensa uniaxial para peças de formas planas e regulares (p. ex. placas cerâmicas) ou prensas isostáticas (p. ex. alguns isoladores, bolas para moinhos). As argilas para essas peças, além da cor de queima desejada, geralmente branca, devem aportar plasticidade para exercer a função de ligação e dar resistência mecânica. Nesse tipo de conformação é desejável uma distribuição granulométrica ampla, com partículas de todos os tamanhos, para favorecer o empacotamento.

## 5. ESPECIFICAÇÕES

Devido às variações dos processos de produção (preparação, conformação e queima), das formulações de massas entre os diferentes produtos e indústrias, bem como das diferenças composicionais das argilas (variações entre depósitos e entre camadas do mesmo depósito), não existem especificações rígidas ou procedimentos padrões que caracterizem uma argila plástica para os seus diversos usos em cerâmica branca. Desta forma, as indústrias geralmente efetuam os seus próprios ensaios experimentais nas argilas individualmente e as testam em suas formulações. Contudo, alguns parâmetros básicos, como composição química e mineralógica, características físicas e ensaios cerâmicos preliminares são utilizados como referência para orientar os prováveis usos.

A composição química revela a constituição, em óxidos, dos principais elementos, permitindo analisar alguns parâmetros de desempenho tecnológico. Destacam-se os seguintes componentes:

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - o conteúdo de alumina revela a quantidade de argilomineral presente, ou seja, quanto mais alumina, maior a quantidade de caulinita e outros argilominerais. Por exemplo, no caso da Ucrânia, as argilas plásticas são comercializadas de acordo com o conteúdo de alumina: alta, média e baixa alumina.

Óxido de ferro - considerado o principal elemento cromóforo (junto com o titânio), a sua presença não é desejável, sobretudo em teores acima de 1% (em peso). Quando testada isoladamente, observa-se que a partir de valores de óxido de Fe ao redor de 4% acentuam-se as tonalidades avermelhadas, prejudicando os produtos de cor clara. A presença do ferro é mais comprometedor em minerais como a limonita e a siderita do que quando ocorre na estrutura cristalina dos argilominerais, substituindo o alumínio.

Óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) - tratando-se de óxido fundente, é importante a presença desse elemento para tornar a massa menos refratária. O ideal é que o potássio esteja associado aos argilominerais, caso da illita.

Silica - maior componente químico das argilas, pois está presente em todos argilominerais, no quartzo, feldspato, etc. A sua presença em excesso revela a contaminação de quartzo, uma impureza que deve ser controlada e equilibrada com o quartzo presente em outras matérias-primas, quando na preparação das massas.

Quanto à mineralogia, o principal argilomineral das argilas plásticas é do grupo da caulinita, mas pode conter quantidades apreciáveis de argilominerais dos grupos da illita e esmectita, e de gibbsita. A mineralogia é determinada pela difratometria de raios X e secundariamente por microscopia, que associada à composição química, pode ter as suas fases quantificadas, ao menos aproximadamente. De modo geral, as argilas caulíníticas isoladamente, se desestruturadas e com um pouco de matéria orgânica (por ex. argilas de várzeas puras), apresentam elevada plasticidade, bem como algumas impurezas que a torna pouco fundentes. À medida que as argilas tenham mais illita, incrementa-se a sua fundência (desejável), mas pode aumentar o seu conteúdo de ferro (não desejável). A presença de esmectita aumenta a plasticidade (desejável), mas o seu excesso pode aportar problemas de secagem, alta retração e problemas reológicos de defloculação (não desejável). A presença de gibbsita em excesso (mais comum nas argilas plásticas refratárias) também pode causar retração alta e problemas reológicos, dificultando a defloculação das barbotinas. A presença de minerais não argilosos e micas pode ser suportado em pequenas quantidades para alguns usos, mas não são muito desejáveis.

No aspecto granulométrico, as argilas plásticas internacionais, como as clássicas inglesas, as americanas, francesas, alemãs e ucranianas revelam uma alta quantidade (acima de 70%) de partículas abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , enquanto que as argilas nacionais são consideravelmente mais grossas (Motta, 2007). O desempenho plástico, reológico e o empacotamento do corpo cerâmico estão intimamente relacionados à distribuição do tamanho das partículas. Os aspectos físicos, químicos e mineralógicos determinam a base do desempenho tecnológico, mas podem ser parcialmente modificados na ocasião de processamento e da preparação da massa. Dentre os diversos setores usuários, o de grés sanitário é o mais complexo e o mais exigente quanto às características dessa matéria-prima, sobretudo devido à moldagem por colagem em gesso (ou em moldes orgânicos).

Como referências, algumas propriedades indicativas das argilas plásticas são apresentadas por MacCuistion e Wilson (2006):

- (i) umidade entre 18 e 22%;
- (ii) cor branca, várias tonalidades de cinza e marron, preta, rosa e bronzeada e a gradação para todas as tonalidades;
- (iii) distribuição granulometria entre 15% < 0,5  $\mu\text{m}$  e 65% < 0,5  $\mu\text{m}$ ;

- (iv) área de superfície específica entre 8 m<sup>2</sup>/g e 40 m<sup>2</sup>/g;
- (v) carbono de 0,1 a 3%;
- (vi) enxofre contido < 10 ppm e máximo de 7000 ppm;
- (vii) com o envelhecimento, o sulfato contido deve estar entre 200 e 5000 ppm;
- (viii) resíduo em peneira de 200 malhas de traço a 30%;
- (ix) demanda por defloculante (dispersante) de muito baixo a muito alto;
- (x) cor após a queima pode ser branca, pêssego ou rosa;
- (xi) SiO<sub>2</sub> de 50 a 70%;
- (xii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 18 a 35%;
- (xiii) teor médio de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> próximo de 1%.

Na Tabela 2 são apresentados 22 exemplos de argilas brasileiras e suas propriedades cerâmicas.

Tabela 2 – Algumas características das argilas nacionais.

Argila	Geologia	Cor de queima	TRF 1.200°C (MPa)	Visc. min (cPs)	CTC meq/ 100g	SE m <sup>2</sup> /g	Composição Química (%)					
							SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P.F.
São Simão-SP	Qa	Creme	11.5	150	nd	nd	60	26.3	0.35	1.07	0.91	11.5
Oeiras-PI	Alt_p	Cinza escuro	66.0	150	10.6	98	54.0	27.2	2.90	4.46	0.96	9.0
Ipojuca-PE	Qa	Bege claro	12.3	nd	nd	nd	47	34.4	0.26	2.39	0.75	14.8
Vale do Paraíba-SP	Qa	Creme	11.1	150	5.0	46	54	29.2	0.88	1.57	1.16	12.5
Guarda-Mór- MG	Qa	Creme	25.9	nd	nd	nd	46	26.0	1.93	1.67	1.04	22.5
Tijucas do Sul- AD44- PR	Qa	Creme	20.9	300	4.6	43	48	34.2	0.84	1.96	1.36	13.5
Tijucas do Sul -ESM120-PR	Qa	Bege claro	66.0	100	3.4	32	55	29.4	0.33	1.51	1.87	12.0
S.Mateus do Sul - PR	Qa	Bege	9.5	nd	nd	nd	50	31.7	0.21	1.11	2.43	13.9
Campo Largo- PR	Qa	Branco	14.5	nd	nd	nd	54	31.4	0.22	1.00	1.01	12.5
Lagoinha- SP	Qa	Creme	2.7	50	2.4	22	66	22.8	0.35	0.97	1.16	8.9
A.Tietê CZ- SP	Qa	Branco	1.0	10	1.6	15	50	38.4	0.51	1.91	1.47	7.5
A.Tietê BR- SP	Qa	Creme	11.9	100	3.8	35	55	29.5	0.75	0.87	1.77	11.6
Castro- PR	Qa	Cinza	16.3	nd	nd	nd	69	19.8	5.16	0.87	0.73	3.7
C.Roque- RS	P	Creme	14.8	41	3.8	35	57	29.7	0.40	0.64	1.25	11.0
Pântano Grande- RS	Alt_pe	Branco	11.8	50	26.0	242	50	33.0	1.31	0.72	0.11	12.6
Campo Alegre- SC	Alt_pe	Branco	11.0	nd	nd	nd	65	23.9	0.19	0.56	0.35	9.7
Lavras- MG	Qa	Creme	7.7	60	nd	nd	59	26.0	0.95	1.04	1.49	11.2
Poços de Caldas- MG	Qa	Bege claro	21.9	60	nd	nd	43	37.9	1.49	1.77	1.66	14.1
Mogi-Mirim- SP	Qa	Bege escuro	3.9	200	nd	nd	78	12.1	0.34	1.83	1.06	6.1
Tambaú- SP	Qa	Bege	1.9	100	nd	nd	69	17.3	1.13	2.14	1.98	8.0
Porto Ferreira- SP	Alt_p	Bege alaranjado	27.8	1300	nd	nd	74	12.2	1.67	2.25	0.54	6.8
Região do Recôncavo- BA	Alt_p	Creme	2.1	100	2.0	19	66	23.4	0.20	0.89	0.74	8.9

Nota: Geologia: Qa (Quaternário aluvionar); Alt\_S (Alentejo de sedimentos gonolíticos); p (Paleozóico); pe – Pré-Cambriano  
 Visc<sub>min</sub> = Viscosidade mínima; CTC = capacidade de troca catiônica; SE = superfície específica; P.F. = perda ao fogo; nd = não disponível  
 Fonte: modificado de Motta, 2007.



Constata-se a predominância de jazidas associadas a depósitos sedimentares quaternários aluvionares (Qa), seguidos de depósitos de alteração intempérica de rochas (alteritas - Alt), relacionados a litotipos sedimentares (folhelhos, argilitos) metamórficos (filitos) e ígneos (rochas vulcânicas, anortositos). Em geral, as argilas quaternárias são plásticas e refratárias (p.ex. São Simão), sendo que as alteritas apresentam características mais variáveis, a depender do grau de alteração e da mineralogia remanescente. Por exemplo, enquanto os depósitos de Oeiras são bastante plásticos, os do Recôncavo Baiano são menos plásticos e mais refratários. Na Tabela 3 é mostrado, em maior detalhe, os característicos cerâmicos das argilas de São Simão e Oeiras.

Tabela 3 – Características físico-químicas e cerâmicas das argilas de Oeiras (PI) e São Simão (SP).

Parâmetros Analisados		Oeiras (PI)	São Simão (SP)
110°C	Limite de Plasticidade (%)	31,4	32,9
	Umidade de Prensagem (%)	10,3	9,7
	Varição Linear após secagem (%)	-0,2	-0,8
	Tensão Ruptura à Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	49	32
	Cor	cinza	cinza escuro
1150°C	Perda ao Fogo (%)	0,0	15,2
	Contração Linear (%)	11,3	9,6
	Tensão Ruptura à Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	327	159
	Absorção de Água (%)	0,4	19,4
	Porosidade Aparente (%)	1,0	34,6
	Massa Específica Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	2495	1787
	Cor	creme escuro	branca
1250°C	Perda ao Fogo (%)	8,5	15,3
	Contração Linear (%)	11,0	14,9
	Tensão Ruptura à Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	334	243
	Absorção de Água (%)	0,0	6,9
	Porosidade Aparente (%)	0,0	14,3
	Massa Específica Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	2493	2255
	Cor	cinza	branca
Argilominerais*		K,E,I	K (I)
Análise Química	Perda ao Fogo	15,37	16,57
	SiO <sub>2</sub>	43,76	45,26
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,19	33,48
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,78	1,50
	TiO <sub>2</sub>	1,02	1,34
	CaO	0,36	0,23
	MgO	3,98	0,43
	Na <sub>2</sub> O	0,14	0,04
	K <sub>2</sub> O	4,11	0,66
	Total	100,71	9,51
Uso Principal**		Extrusão e tornearia	Colagem

Nota: Argilominerais: K=Caulinita; I=Illita; E=Esmectita.

Fonte: modificado de Motta *et al.*, 1993.

Existem propriedades que são extremamente importantes para apontar os usos potenciais das argilas plásticas tais como colagem, alvura após a queima, módulo de ruptura, plasticidade etc. (Tabela 4).

Tabela 4 – Características e usos dos principais tipos de argila plástica.

Tipo de argila	Principais Propriedades	Uso
Elevada colagem (hycast)	Boa fluidez	Louça sanitária
Elevada alvura (hywhite)	Elevada alvura	Porcelana e louça de mesa
Elevado módulo de ruptura a seco (hymod)	Elevada resistência	Placas cerâmicas, porcelana elétrica, etc., processadas por prensagem, tornearia (e extrusão)
Elevada plasticidade (hyplast)	Boa plasticidade	porcelana elétrica e peças processadas por extrusão e moldagem plástica

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas especificações de vários tipos de argilas plásticas de Devon e Dorset, para comparação com as argilas plásticas brasileiras, identificando seu uso potencial.

Tabela 5 – Propriedades das argilas plásticas da ECC/Imerys de Devon.

PROPRIEDADES		HYPLAS 64	HYPLAS 71	HYWITE SUPERB	HYWITE ALUM	HYCAST RAPIDE	HYROC MR	HYPURE VECTOR	
Análise Química	SiO <sub>2</sub>	63	69	50	45	55	58	49	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	20	31	32	29	28	32	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,9	1,1	1,4	1,1	1,0	1,3	
	TiO <sub>2</sub>	1,6	1,7	0,9	0,7	1,1	1,3	1,0	
	CaO	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	
	MgO	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,5	
	K <sub>2</sub> O	2,1	1,9	1,8	0,9	1,6	2,0	2,2	
	Na <sub>2</sub> O	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	
	P.F.	6,8	5,4	14,0	20,0	12,0	9,0	12,5	
C	0,2	0,1	2,5	6,0	2,0	2,0	2,2		
Distribuição Granulométrica de Partículas	>125um	0,4	1,0	1,5	4,0	2,0	0,6	0	
	>53um	3,0	6,0	2,5	6,0	3,0	1,8	1	
	<5um	85	70	94	93	87	81	97	
	<2um	75	57	84	85	70	56	87	
	<1um	65	50	75	77	60	43	77	
<0,5m	55	40	63	64	45	43	65		
Módulo de Ruptura (110 °C)	MNm <sup>2</sup>	8,5	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5	10,9	
	Kgf/cm <sup>2</sup>	85,0	65,0	54,0	45,0	35,2	24,6	109,0	
Cola gem	Concentração % sólidos	64,5	68,5	65,0	65,0	70,0	71,0	61,5	
	Demanda Flocculante	0,7 Pa.s.	1,0	0,7	0,9	0,8	0,5	0,47	
		0,5 Pa.s.	1,2	0,9	1,3	1,3	0,8	0,81	
Propriedades de Queima	% Absorção de água	1120°C	7,0	9,0	11,0	20,0	15,0	12,5	9,9
		1180°C	4,0	6,0	6,5	14,0	8,0	7,0	5,8
		1240°C	2,0	3,0	4,0	10,0	4,0	3,0	3,2
	% Alvura	1120°C	62	61	78	85	75	70	74
		1180°C	54	54	72	82	68	60	66
		1240°C	46	45	68	80	58	50	63
	% Contração Linear	1120°C	7,8	5,2	11,8	11,5	9,0	8,5	10,9
		1180°C	9,0	6,5	14,0	14,0	11,5	11,0	11,8
		1240°C	10,0	8,1	15,0	16,0	13,5	13,0	13,4

Tabela 6 – Propriedades das argilas plásticas da ECC/Imerys de Dorset.

PROPRIEDADES		HYMOD EXCELSIOR	HYMOD PRIMA	HYMOD KC	HYMOD HSM	HYMOD SM	HYMOD AT	HYCAST MEGA	
Análise Química	SiO <sub>2</sub>	49	54	54	63	74	54	55	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	30	30	24	17	29	29	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,4	1,4	1,2	0,9	2,3	1,2	
	TiO <sub>2</sub>	1,3	1,3	1,2	1,3	1,5	1,2	1,1	
	CaO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	
	MgO	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	
	K <sub>2</sub> O	1,2	3,1	3,3	2,6	1,7	3,1	1,8	
	Na <sub>2</sub> O	0,2	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,2	
	P.F.	12,0	8,8	8,7	6,8	4,7	8,5	11,7	
C	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	1,9		
Distribuição Granulométrica de Partículas	>125um	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	2	
	>53um	0,6	0,3	0,4	2,7	5,5	0,6	3	
	<5um	96	96	95	80	64	95	87	
	<2um	92	88	85	69	48	85	72	
	<1um	87	79	75	61	40	78	62	
	<0,5m	80	67	64	51	35	65	48	
Módulo de Ruptura	MNm <sup>-2</sup>	7,5	8,0	7,5	7,0	4,5	7,0	4,5	
	Kgf/cm <sup>2</sup>	74,9	80,2	74,9	69,96	45,0	70,0	64,0	
Cola gem	Concentração % sólidos	58,5	61,5	62,0	67,5	73,0	61,5	69,0	
	Demanda Floculante	0,7 Pa.s.	3,4	1,9	1,7	1,2	0,7	1,4	0,5
		0,5 Pa.s.	3,8	2,1	2,0	1,4	0,9	1,6	0,8
Propriedades de	% Absorção de água	1120°C	6,5	4,0	4,0	7,0	11,0	3,5	13,5
		1180°C	4,5	2,5	2,0	4,0	9,0	2,0	7,0
		1240°C	3,0	1,5	1,5	2,0	5,0	1,0	3,5
	% Alvura	1120°C	71	62	60	61	62	41	73
		1180°C	68	53	52	54	57	35	65
		1240°C	63	48	48	47	49	33	56
	% Contração Linear	1120°C	13,5	11,3	11,1	7,5	2,9	11,4	9,3
		1180°C	14,5	12,0	12,0	8,8	4,2	12,1	11,5
		1240°C	15,3	12,5	12,5	9,7	6,3	12,5	13,4

Fonte: Wilson (1998) – Modificado. Nota: p.s.i.: libra/po<sup>2</sup> e MNm<sup>-2</sup>: Meganewton/m<sup>2</sup>.

## 6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

No Brasil, as argilas plásticas são produzidas pelo pequeno minerador, principalmente no Estado de São Paulo. Com algumas exceções, a maior parte dessas argilas plásticas produzidas está mais próxima de um caulim cerâmico do que de uma verdadeira argila plástica. Em virtude disto, é muito comum se fazer a blendagem de diferentes tipos de argila, para se obter um corpo cerâmico adequado (Mc Cuistion e Wilson, 2006).

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, pela contribuição dos seus pesquisadores, na preparação deste capítulo de argilas plásticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOUGHER, A. K (1995). Ball Clay. Mineral Review, American Ceramic Society Bulletin, vol. 74, nº 6, June 1995, p. 105.
- LUZ, A. B., MAGALHÃES BALTAR, C. A., COELHO, J. M., CABRAL JÚNIOR, M., BEZERRA, M. S. (2007). Relatório técnico de visita a minas de vermiculita e argila plástica do Piauí. M. S. RV 2007-005-00, CETEM, 2007.
- MCCUISTION J., WILSON I (2006). Ball Clays. In: Industrial Minerals and Rocks, 7<sup>th</sup> Edition, Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski, p 343-356, 2006.
- MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S. NEVES G. A., FERREIRA H. C.(2003). Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. Cerâmica, vol. 49, p. 120-127.
- MOTTA, J. F. M., TANNO, L. C., CABRAL JUNIOR, M.(1993). Argilas plásticas para cerâmica branca no estado de São Paulo – Potencialidades Geológicas. Revista Brasileira de Geociências, vol. 23, 1993, p 159-173.
- MOTTA, J. F. M. (2007). Estudo da tipologia e caracterização geológico-tecnológica de depósitos de argilas plásticas brasileiras e o desenvolvimento de massas para cerâmica branca (Processo Fapesp 03/13762-4). Inédito, p. 190. 2007.
- SETDETUR - Secretaria do Trabalho e do Desenvolvimento Econômico, Tecnológico e Turismo (2005). Diagnóstico e Diretrizes para o Setor Mineral do Estado do Piauí, Convênio nº 004/2004 MME, p.149.
- SOUZA SANTOS, P. (1992). Caulins e argilas para cerâmica branca. In: Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição revisada e ampliada, vol. 2, p. 476-505.
- WILSON, I. R. (1998). The construction, evaluation and ceramic properties of ball clays. Cerâmica, vol. 44, nº 287-288, S. Paulo, May/June/August 1998. p. 88-117.

# CAPÍTULO 35

## Talco

Ivan Falcão Pontes<sup>1</sup>  
Salvador Luiz Matos de Almeida<sup>2</sup>

### 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;

---

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

<sup>2</sup>Engº Metalúrgico/UFRJ, D.Sc. 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).

A produção brasileira de talco vem apresentando pequenas oscilações nos últimos anos. O estado do Paraná destaca-se como grande produtor, com cerca de 46% da produção (Ponta Grossa, Castro e Bocaiúva do Sul), o estado da Bahia produziu cerca de 38% do talco em 2006, devido à redução da produção da Magnesita S.A. (Brumado), detentora de reservas de talco de excelente qualidade, com maior alvura e pureza. Outros Estados produtores são: São Paulo (13%), Minas Gerais (2%), e Rio Grande do Sul (1%), favorecidos pela proximidade do centro consumidor. As produções estimadas de talco e pirofilita são da ordem de 389 mil toneladas, em 2006, colocando o Brasil em destaque, contribuindo com cerca de 5,0% da produção mundial. Existe previsão de maior demanda no futuro, devido às muitas aplicações industriais desses minerais (Mineral Commodity Summaries, 2004; Amaral, 2007).

A produção mundial de talco tem apresentado suave oscilação no decorrer dos últimos anos, demonstrando uma pequena redução em 2005, apesar disso, não existe forte tendência de queda da produção externa. Destacam-se como grandes produtores de talco: China, seguida dos Estados Unidos, Finlândia e Índia. O Brasil, França, Austrália e Itália estão inseridos no grupo dos médios produtores. Áustria, Espanha, Canadá, Japão, Coreia do Sul e México são considerados pequenos produtores, cuja produção de talco em 2005, não ultrapassou 140 mil toneladas. A produção mundial de talco em 2005 está apresentada na tabela 1, a seguir. A produção mundial estimada em 2007 foi 8.1 milhões de toneladas, a China, se destacando com 2.500 mil t e EUA com 839 mil t (Mineral Commodity Summaries, 2008).

Tabela 1 – Produção mundial de talco em 2005

País	Produção (10 <sup>3</sup> t)	País	Produção (10 <sup>3</sup> t)	País	Produção (10 <sup>3</sup> t)
China	1.700	Brasil	300	Canadá	80
EUA	817	Austrália	330	Japão	45
Finlândia	475	Itália	140	Coreia do Sul	45
Índia	465	Áustria	135	México	12
França	330	Espanha	114	Alemanha	10

Fonte: Industrial Minerals and Rocks, 2005. p. 984.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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<sub>2</sub>=63,5% e H<sub>2</sub>O=4,8%. Exhibe 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).

### 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

#### 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).

#### 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 pirofillita para cerâmica, a moagem pode ser realizada por moinhos de seixos de quartzito ou sílex.

A separação magnética de alta intensidade via úmida 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 2 apresenta uma relação entre as principais propriedades tecnológicas do talco e suas características cristalóquímicas.

Os talcos comerciais, entre outras impurezas, possuem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 2 – Propriedades tecnológicas do talco versus cristalóquímicas.

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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  $\text{CaCO}_3$ , 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  $\mu\text{m}$ , 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 3 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  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , apresentando cerca de 28% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 67% de  $\text{SiO}_2$ , e 5% de  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 3 – Especificações para os principais usos industriais do talco.

Usos	Tamanho	Comp. Química	Alvura	Mineralogia	Propriedades	Outros
Tintas (Espalhador)	100% < 200# 96,5% < 325#	SiO <sub>2</sub> +MgO =75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2% H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> : 50 a 65% CaO = 9 % MgO + SiO <sub>2</sub> = 88 % CO <sub>2</sub> = 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6 % H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,75 Solução Ac. < 2 % Sol. H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> < 4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2% MgO: 30,7 a 31,7 % SiO <sub>2</sub> : 47,4 a 58,2 % CaO: 0,3 a 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,5 % CaO = 1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 4 %	> 80 GE	Minerais não talco, máx. 5 a 10%.	Fundente.	MgO : o mais alto possível.
Borracha (lubrificante)	99% < 325#	SiO <sub>2</sub> = 60 a 63 % MgO = 26 a 33 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5 % MgO = 30,6 % SiO <sub>2</sub> = 54 %	talco claro.	-----	Inércia química, Alvura.	Umidade < 1%. Perda ao fogo 3%.
Sabão 2ª Linha.		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 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, vol. 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.
- AMARAL, R. Q. (2007). Talco e Pirofillita. Sumário Mineral Brasileiro. DNPM. Brasília – DF., [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), abril/2008, p. 166-167.
- ANDREWS, P. R. A. (1986). Processing talc in Canada: a review of studies at CANMET. Industrial Minerals, London, nº 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, vol. 2, p.87.
- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. (2006). DEM/DNPM/MME, Brasília, DF. [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), abril/2008.
- ARBITER, N., FUJII, Y., HANSEN, B. e RAJA, A.(1975). Surface properties of hydrophobic solids. AICHE Symposium Series, vol. 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, vol.2, p. 783-785.
- CAMPOS, L. E. G. (2001.). Talco e Pirofillita. 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, vol. 46, nº 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, vol.150, nº 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, vol. 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, vol. 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, nº 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.
- MCCARTHY, E. F.; GENCO, N. A.; READE JR., E. H. (2005). Talc: Commodities, Markets, and Uses. In. Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration-SME, 7<sup>TH</sup> Edition, Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski. Littleton, Colorado, USA, p. 971-986
- 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. vol. 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, vol.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.
- 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, nº 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.
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES. (2004). Washington: United States Department of the Interior. Bureau of Mines.
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES. (2008). Washington: United States Department of the Interior. Bureau of Mines, [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov), abril/2008.
- 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 Minerais. 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 Minerais. Ponta Grossa-PR. Anais, p. 110-111, 118, 120-122.
- PEREIRA, F. W. (1990). Expanding the talc pitch-control market in Japan. *Industrial Minerals*, nº 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. vol.35, nº 3 e 4, p. 291-297.
- PINHEIRO, J. C. F. (1973). Perfil analítico do talco. *Boletim M.M.E./DNPM*. Rio de Janeiro. nº 22, p. 26-27.
- PONTES, I. F. (1995). Purificação de Talco do Paraná por Flotação e Alveamento 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*, nº 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.
- SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO – DNPM (2007). Talco e Pirofilita, p.166-167, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), abril/2008.
- 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. vol. 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, nº 252, September, p.16-33.
- WORLD OF MINERALS. (1994). Industrial Minerals, nº 318, March, p. 11-13.

# CAPÍTULO 36

## Terras Raras

Simon Rosental<sup>1</sup>

### 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  $^{238}\text{U}$ .

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, xenotíma 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; | (iii) Óxidos individuais em elevados graus de pureza; |
| (ii) Concentradores químicos;          | (iv) Metais e ligas metálicas.                        |

---

<sup>1</sup> Eng<sup>o</sup> 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).

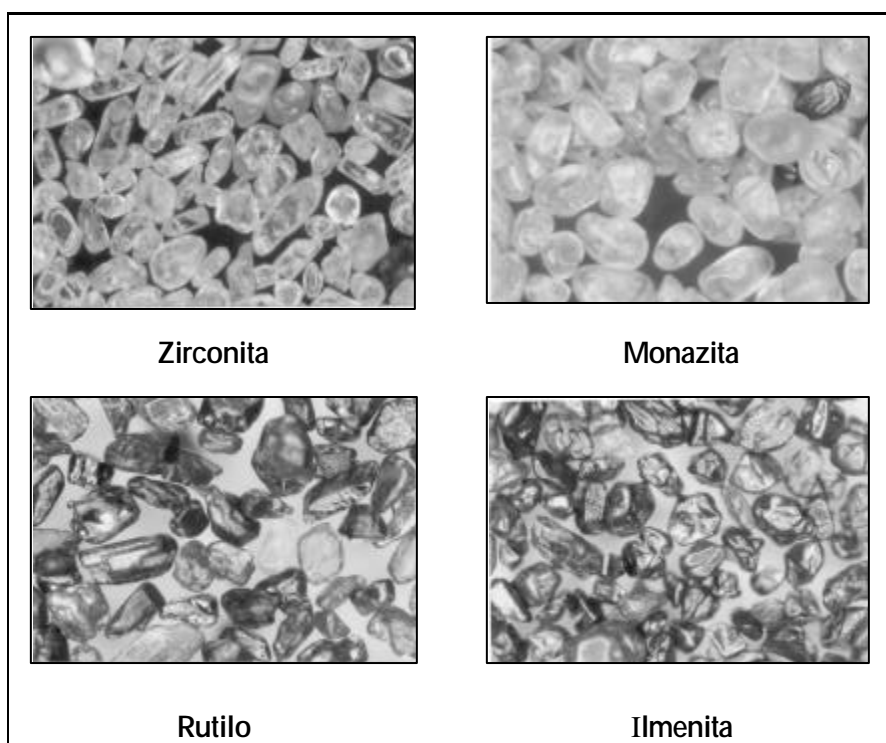


Figura 1 – Amostras de monazita, ilmenita, zirconita e rutilo (aumento 50 X).

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57 – 62%	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23%
ThO <sub>2</sub>	5,0 – 6,0%	CeO <sub>2</sub>	45%
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,2 – 0,3%	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	4,5%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26 – 28%	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17%
SiO <sub>2</sub>	0,1 – 0,3%	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%
ZrO <sub>2</sub>	0,2 – 0,5%	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%
TiO <sub>2</sub>	0,2 – 0,5%	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 – 0,5%	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 – 0,3%	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5%
CaO	0,3 – 0,8%	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2%
PbO	0,1 – 0,2%	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,1%
Insolúveis	5,0 – 9,0%	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04%
Tr – Terras raras totais		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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:

- (i) 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;



- (ii) 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;
- (iii) a etapa seguinte é a Pesquisa e Desenvolvimento, buscando produtos cada vez mais puros com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado;
- (iv) 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;
- (v) 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 colocação 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 cnp – 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:

- (i) Decisão para a retomada com base em estudo de viabilidade;
- (ii) Introdução de evoluções tecnológicas, com investimentos para melhorias e otimizações operacionais;
- (iii) 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;
- (iv) 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;  
magnéticas: ilmenita e monazita

não condutores: monazita e zirconita  
não magnéticas: zirconita e rutilo.

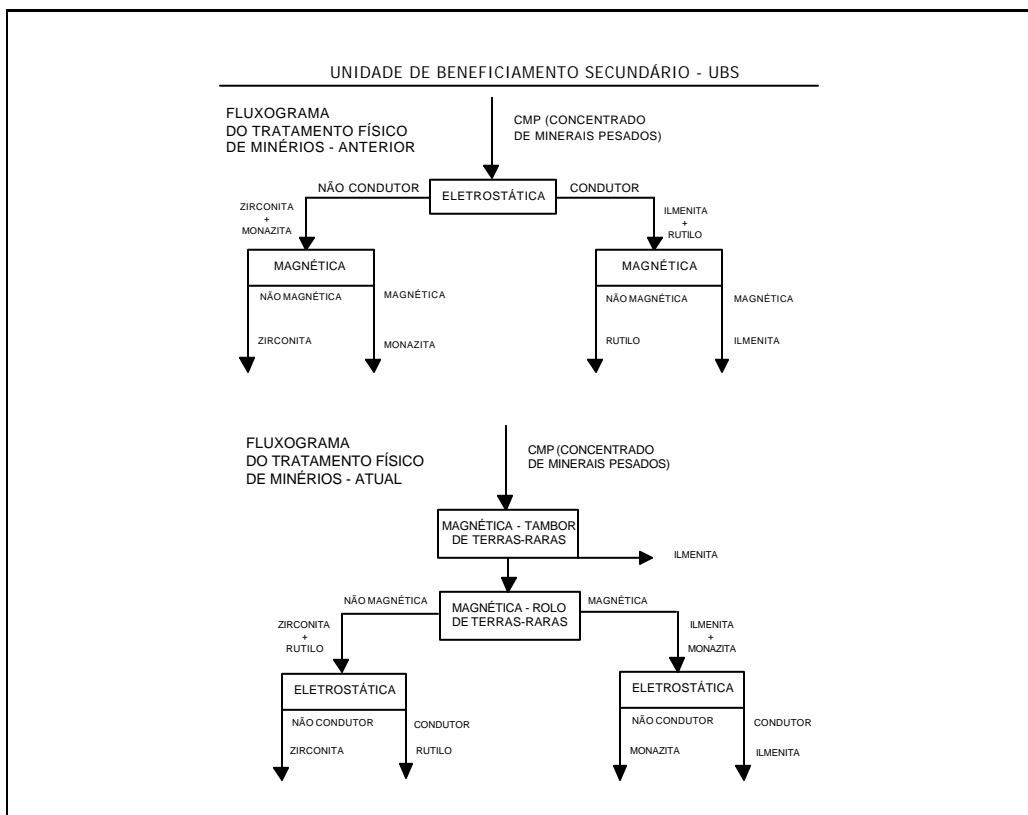


Figura 2 – Diagrama da Unidade de Beneficiamento Secundário –UBS de concentração de areias monazíticas na INB em Buena (RJ): fluxograma anterior e atual.

- (i) 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.
- (ii) 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.

- (iii) Implantação de UBP para processar minério de Buena Sul, nas instalações da INB.Buena, com hidrociclones, *re cleaner* 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

- (i) Implantação e operação do TQM dentro dos melhores padrões tecnológicos, em nível mundial, tanto em operações unitárias quanto em processos unitários da indústria química;
- (ii) Fabricação de produtos de alta qualidade e com reprodutibilidade;

- (iii) Grande ênfase na área de pesquisa e desenvolvimento, apresentando resultados práticos importantes, com a colocação no mercado de novos produtos;
- (iv) Pesquisa e desenvolvimento para urânio e tório;
- (v) Projeção nacional e internacional;
- (vi) A equipe técnica gozava de grande prestígio, tanto no meio industrial quanto no científico;
- (vii) 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-ORQUIMA e pré-INB

- (i) Poucas evoluções tecnológicas, raros investimentos. Quando ocorriam eram de forma tardia;
- (ii) 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;
- (iii) Falta de formação, atualização e treinamento das equipes técnicas;
- (iv) Deficiência em engenharia;
- (v) Unidades cada vez mais obsoletas, com o passar do tempo.

#### Período INB

- (i) Decisão de reativar o TQM com base em estudo de viabilidade, da mesma forma como ocorreu em Buena;
- (ii) Desenvolvimento de tecnologia alternativa (abertura da monazita por cura ácida);
- (iii) Escolha apropriada do novo sítio, aproveitando as instalações e a infra-estrutura da INB.Caldas;

- (iv) Da conjugação da escolha do sítio e a nova tecnologia, resultou na redução do investimento de R\$ 16 para cerca de R\$ 2 milhões;
- (v) 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);
- (vi) Definição da promoção de Programa de Qualidade, visando a garantia das especificações dos produtos, bem como sua reprodutibilidade;
- (vii) A implantação da unidade ocorreu de acordo com o cronograma físico e financeiro previsto;
- (viii) De acordo com o estudo de viabilidade, a previsão de resultado econômico-financeiro apontou uma taxa interna de retorno atrativa;
- (ix) 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:

- (i) 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);
- (ii) interesse de grupos estrangeiros em associação, sendo algumas “traddings” e vários fabricantes;
- (iii) diversas visitas de missões japonesas, sendo uma delas composta por membros do órgão governamental (Mineral Mining Agency of Japan) e de empresas privadas;
- (iv) 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 subseqüentes 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:

- (i) composição e polimento de vidros especiais;
- (ii) catalisadores para indústria automotiva, para redução de poluição;
- (iii) ligas e aditivos metalúrgicos;
- (iv) ímãs permanentes para motores miniaturizados;
- (v) fósforos para tubos catódicos de TV em cores;

- (vi) absorvedores de hidrogênio (baterias de telefones celulares e de carros elétricos etc.);
- (vii) levitação magnética (trem bala);
- (viii) ressonância magnética nuclear;
- (ix) cristais geradores de raios "laser";
- (x) supercondutores;
- (xi) ligas pirofóricas;
- (xii) moderador de neutrons (área nuclear);
- (xiii) fibra óptica;
- (xiv) avião invisível, etc.

Tabela 2 – 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:

- (i) cloreto de terras raras normal cristalizado;
- (ii) cloreto de terras raras leves cristalizado;
- (iii) cloreto de terras raras médias + pesadas cristalizado;
- (iv) fosfato trissódico;

- (v) hidróxido de cério 90;
- (vi) óxido de cério 90;
- (vii) hidróxido de cério 98;
- (viii) óxido de cério 98;
- (ix) 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:

- (i) nitrato ceroso;
- (ii) fluoreto de terras raras;
- (iii) carbonato de terras raras;
- (iv) óxido de terras raras;
- (v) 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:

- (i) solução de cloreto de lantânio para fabricação de catalisador para craqueamento de petróleo;
- (ii) hidróxido e óxido de cério, para fabricação de vidros especiais e para polimento de vídeos e lentes;
- (iii) composto de cério, com pureza superior a 98% para fabricação de catalisador automotivo;
- (iv) óxido de praseodímio, para aplicação como pigmento, notadamente em tubulações plásticas, em substituição a sais de metais pesados (tóxicos);
- (v) 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:

- (i) neodímio, em função do aumento da demanda da liga neodímio/ferro/boro, em substituição à liga samário/cobalto;
- (ii) cério, em função da demanda de catalisadores automotivos;
- (iii) 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 3 – Especificações do hidróxido de cério 90%.

Fórmula Teórica	CeO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O
Terras raras (Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	85,0% mínimo
Cério (CeO <sub>2</sub> /Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	90,0% mínimo
Sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,5% máximo
Sulfato (SO <sub>3</sub> )	0,5% máximo
Cloreto (Cl)	0,05% máximo
Aspecto: pó amorfo de cor bege.	
<b>Propriedades:</b> -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%.	
<b>Acondicionamento:</b> em sacos de polipropileno com capacidade de 40 kg ou em <i>big-bag</i> .	

Tabela 4 – Especificações da solução de do cloreto de lantânio 40\*.

Fórmula teórica	TrCl <sub>3</sub>
Terras Raras (Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	24,0 a 25,0% (360 a 380 g/L)
PH	2,0 a 3,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,50 a 1,52
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47 a 49%
CeO <sub>2</sub> /Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 a 4%
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36 a 38%
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 a 11%
Aspecto: solução de cor castanho rosado.	
<b>Propriedades:</b> -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.	
<b>Acondicionamento:</b> 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 às aquelas 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.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. (1994). Química e tecnologia das terras raras. Rio de Janeiro, CETEM.
- BARROS, L. A. F. e ROSENTAL, S. (1999). Estudo de processos – Projeto terras raras do córrego do garimpo, Catalão, Ultrafértil.
- BARROS, L. A. F. (2000). Comentários técnicos dos estudos do projeto terras raras (Catalão), Tapira, Ultrafértil.
- HARBEN, P. W. (2002). The Industrial Minerals HandyBook, 4<sup>th</sup> 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.<sup>a</sup> 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, Ultrafértil.
- ROSENTAL, S. (1999). Tratamento físico de minérios – Evolução da performance da usina de praia – UPRA: Buena – norte do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, INB, maio.
- ROSENTAL, S. (1999). Tratamento químico da monazita – Retomada das atividades industriais. Rio de Janeiro, INB, junho.
- ROSENTAL, 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 Amblygonita (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 consequência, 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.

Maiio/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 à 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 Mineiro - 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.

# CAPÍTULO 37

## Minerais de Titânio

Carlos Adolpho Magalhães Baltar<sup>1</sup>

João Alves Sampaio<sup>2</sup>

Mônica Calixto de Andrade<sup>3</sup>

Dorival de Carvalho Pinto<sup>4</sup>

### 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).

É um metal pouco reativo em temperatura ambiente. No entanto, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refratários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, **ao ácido clorídrico e sulfúrico diluídos**, a gases e soluções contendo cloro. A forma do titânio (IV) corresponde ao seu estado de oxidação mais estável.

O titânio é utilizado em diversas aplicações industriais, desde a fabricação de turbinas para aviões supersônicos até próteses dentárias, sendo especialmente indicado para usos em materiais que necessitam de boa resistência em situações adversas, como tubulações em água do mar (Kane, 1987) e em diversos artefatos da indústria aeroespacial. A utilização do titânio se deve a propriedades excepcionais: densidade elevada ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ); tenacidade; alto ponto de fusão ( $1.670^\circ\text{C}$ ); grande resistência à corrosão (equivalente à da platina); elevada resistência mecânica (comparável à do aço); estabilidade térmica; grande capacidade de dispersão e elevada brancura. Por essas e outras razões, o titânio é considerado um metal de importância estratégica.

---

<sup>1</sup> Eng° de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

<sup>2</sup> Eng° de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup> Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora IPRJ/UERJ.

<sup>4</sup> Eng° de Minas/UFPE, Ph.D. em Economia Mineral/Colorado School of Mines, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

Apesar da tenacidade característica do titânio, a ocorrência de impurezas não-metálicas, como H, C, N ou O, o tornam quebradiço, mesmo quando as contaminações ocorrem em pequenas quantidades.

O titânio é encontrado em meteoritos e em rochas lunares. 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 próximo 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, 2006), o Brasil possui reservas medidas de 230,5 milhões de toneladas de ilmenita e 11,4 milhões toneladas de rutilo, além de possuir a maior reserva mundial de anatásio, com 419,2 milhões de toneladas (Tabela 1).

O titânio metálico é usado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas etc. (Froes, 1987). Por sua vez, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), 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 2007, o consumo mundial de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  foi de, aproximadamente, 4,9 milhões de toneladas. As previsões indicam que a demanda prevista para 2015 atingirá 7,3 milhões de toneladas, das quais

3 milhões de toneladas serão demandadas pela China, onde a produção de PVC, polietileno e polipropileno está se expandindo rapidamente.

Tabela 1 – Distribuição das reservas nacionais de minerais de titânio por estado.

Estado	Reserva Medida (10 <sup>3</sup> t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Bahia	2.645	161	-
Espírito Santo	1.015	1	-
Goiás	17	-	15.683
Minas Gerais	1.639	-	250.382
Paraíba	2.261	1.137	-
Pernambuco	454	-	-
Rio de Janeiro	40	3	-
Rio Grande do Sul	6	-	-
São Paulo	32.468	-	-
Total	40.545	1.302	266.065

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – DNPM (2006)

Devido ao fato de a sua produção implicar na 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, 1996).

Em 2007, a produção mundial de ilmenita foi de cerca de 5,6 milhões de toneladas, enquanto a de rutilo ficou em torno de 0,5 milhões de toneladas. Os maiores produtores de ilmenita são a Austrália, África do Sul e Canadá, responsáveis por 57% da produção mundial, enquanto Austrália, África do Sul e Ucrânia são os maiores produtores de rutilo, responsáveis por quase 80% da produção mundial. A Austrália é o maior produtor mundial de concentrados de minerais de titânio, suprindo 24% do mercado mundial da ilmenita e 43% do mercado mundial do rutilo. O Brasil, em 2007, produziu aproximadamente 130 mil toneladas de ilmenita e 3 mil toneladas de rutilo.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### Mineralogia

O titânio figura entre os dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, visto que o  $Ti^{4+}$  ocorre 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 estão relacionadas no Quadro 1.

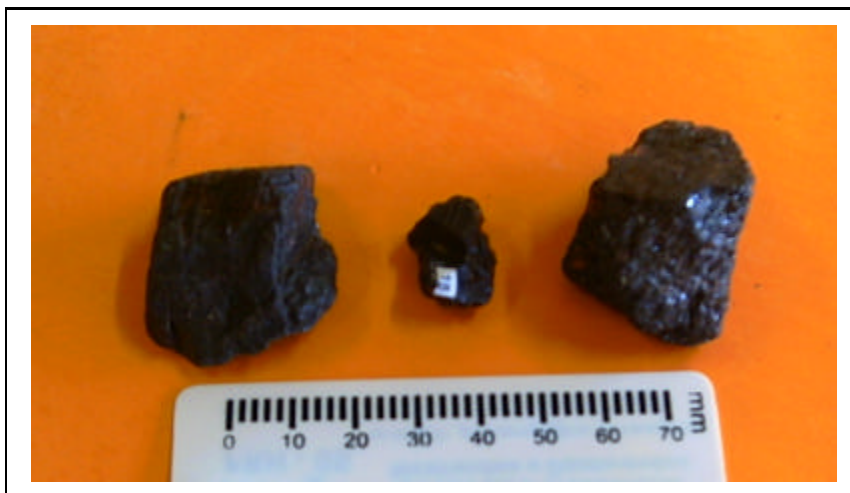


Figura 1 – Amostras de ilmenita provenientes de Floresta-PE.

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, em consequência, suas alterações. 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, resultam 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).

Quadro 1 – 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 submetálico
Cor	Preta
Transparência	Opaco
Sistema Cristalino	Trigonal
Hábito	Variado (romboédrico, lamelar, maciço, compacto, granular)
Fratura	Conchoidal
Clivagem	Ausente
Susceptibilidade Magnética	Fraca (aumenta quando a ilmenita é aquecida)

## Rutilo

O rutilo é um dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) essencialmente cristalino. A ocorrência de impurezas, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ , invariavelmente reduz o conteúdo de  $\text{TiO}_2$  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 estão relacionadas no Quadro 2. Pertencem à classe mineralógica do rutilo, a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ) e a cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), entre outros.

Quadro 2 – Principais propriedades físicas do rutilo.

Propriedades	Rutilo
Dureza (escala de Mohs)	6,0 a 6,5
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	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 ( $\text{TiO}_2$ ) também cristaliza no sistema tetragonal, possuindo cor e brilho variáveis. Os grãos de anatásio, provenientes de areias de praias, possuem 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 *anataxis*, que significa prolongamento. As principais características físicas do anatásio estão relacionadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Principais propriedades físicas do anatásio.

Propriedades	Anatásio
Dureza (escala de Mohs)	5,5 a 6,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	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

Ocorre segundo partículas finas originadas da alteração da ilmenita. O leucoxênio pode ser amorfo ou possuir variados graus de cristalinidade. O teor em TiO<sub>2</sub> depende do grau de alteração da ilmenita.

#### 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<sub>2</sub> é 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 às 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 aos minerais, como magnetita, rutilo, quartzo, zirconita, albita, biotita e fluorapatita ([www.mindat.org/min-2013.html](http://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 ocorrem a ilmenita e o rutilo. Nessas ocorrências, a ilmenita exhibe variados índices de alteração, resultantes de um processo de oxidação que favorece a lixiviação preferencial do ferro. Como consequência, 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* são constituídos, basicamente, por areia de quartzo.

No Brasil, os *placers* exibem extensões que podem variar de centenas de metros a alguns quilômetros. A jazida de Mataraca, PB, possui uma extensão de 10 km e sua largura chega a 1 km, com profundidades de até 90 m.

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

#### 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 de 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 possuem uma recuperação que varia entre 80 e 90%.

No Brasil, a lavra do minério de Mataraca, PB, que inicialmente era feita a céu aberto, com o auxílio de tratores de esteira e escavadeiras hidráulicas, atualmente utiliza o método de dragagem (*dredge-mining*), semelhante ao empregado em quase todas as minerações da Austrália (Figura 2).



Figura 2 – Lavra de minerais pesados por drenagem (*dredge mining*).

Na mina da INB – Indústrias Nucleares do Brasil, 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).

## Processamento

O processo de concentração dos minérios 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 comportando-se como mineral condutor (Dana, 1976; Sampaio e Luz, 2002). A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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 jigues (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 gaxos e seus sabões, sulfonatos, aminas ou succinatos (Baltar e Cunha, 2004). A ilmenita caracteriza-se pela sua baixa resposta ao processo de 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  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  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 o quartzo ocorre 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 3.

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 em espirais de Humphrey, para em seguida ser enviado aos separadores magnéticos de via úmida, nos quais são obtidas duas frações: magnéticas, contendo ilmenita e monazita; e não-magnéticas, em que estão contidas as frações de rutilo e zirconita. Posteriormente, após uma secagem, ambas as frações são submetidas a uma concentração em separadores eletrostáticos de alta tensão. O processo proporciona concentrados de ilmenita com 54,5% de  $TiO_2$  e de rutilo com 94,5% de  $TiO_2$  (Sampaio *et al.*, 2001). Na usina da INB, 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% de  $TiO_2$  e de rutilo com 94% de  $TiO_2$  (Schnellrath *et al.*, 2001).

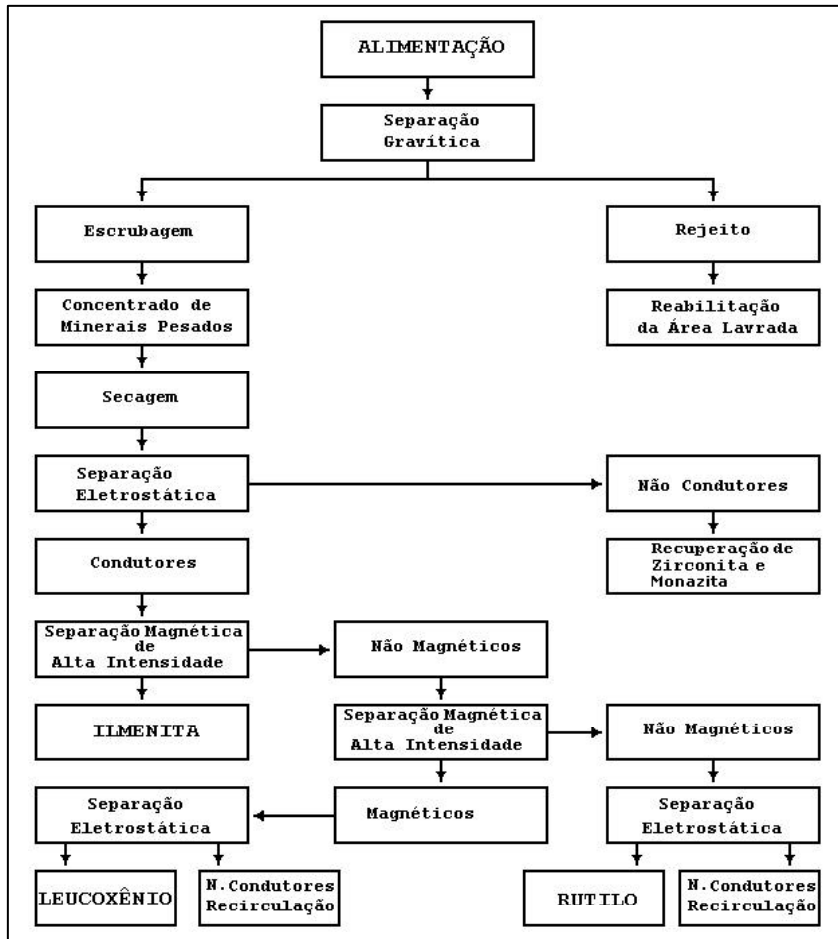


Figura 3 – Fluxograma ilustrativo da concentração de minerais pesados.

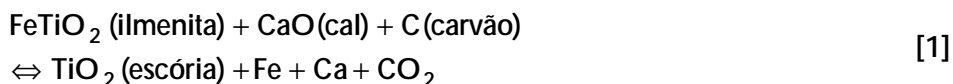
A necessidade de produtos de titânio com teores mais elevados motivou o tratamento do concentrado ilmenita para obtenção da escória de titânio (*titanium slag*) e de rutilo sintético com teores entre 75 e 85% de  $TiO_2$ . As alternativas de processo para a produção de rutilo sintético consistem em lixiviação 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%) e em seguida aquecer a mistura a uma temperatura entre 1.500 a 1.700°C. Durante a operação, o produto de titânio (cerca de 80% de TiO<sub>2</sub>) é removido como escória. Daí o nome escória de titânio, que, após resfriamento, passa por uma britagem seguida de peneiramento. A Equação 1 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).

#### 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:

- (i) escassez de rutilo necessário ao processo de cloretação, em contraposição à quantidade de ilmenita necessária ao processo de sulfatação;
- (ii) fornecimento de cloro e oxigênio, nem sempre disponíveis com facilidade;
- (iii) fornecimento de enxofre, sempre com maior disponibilidade que o cloro;
- (iv) geração de efluente nocivo ao meio ambiente mais elevada 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 $\text{TiO}_2$ 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). Leucóxênio e rutilo não podem ser usados neste processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis.

O dióxido de titânio é produzido por meio deste processo, que consiste na reação da ilmenita (ou a escória de titânio) com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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 hidrolisada com soda cáustica, formando hidróxido de titânio, que é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado. No entanto, o interesse por este processo tem diminuído em função da qualidade inferior do pigmento produzido 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](http://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 $\text{TiO}_2$ por Cloretação

Este 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 ( $\text{TiCl}_4$ ) volátil, que é oxidado, com ar ou oxigênio a  $1.000^\circ\text{C}$ , para formar dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). 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  $0,4 \mu\text{m}$ ) 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. A ilmenita não pode ser usada, neste processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria na formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro.

O 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  $\text{TiO}_2$  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 de 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 descrita pela Equação 2.



O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação descrita pela Equação 3.



O metal obtido por esses processos possui 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 dos minérios 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 variedade de produtos.

O pigmento é estável, possui elevada resistência à mudança de cor, alta estabilidade térmica, excelente poder de cobertura e não é tóxico. Essas propriedades resultam em um valioso pigmento, com grande capacidade de dispersão, reflexão e refração da luz visível, além de pouca absorção em toda a faixa do espectro de luz visível.

O dióxido de titânio é amplamente utilizado nas indústrias de tintas (57%), plástico (26%), papel (13%), borracha, tintas para impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos etc.

Comercialmente, o dióxido de titânio é disponibilizado em duas formas alotrópicas: rutilo e anatásio. À 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).

### Tinta

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o principal pigmento branco utilizado na indústria de tintas, tanto à base de água como à base de solventes. Possui as seguintes características:

- (i) proporciona uma brancura excepcional ao dispersar a luz;
- (ii) proporciona brancura e poder de cobertura em tintas foscas e brilhantes, tanto úmidas como secas ou reumedecidas;
- (iii) o uso de um extensor (ou carga) correto garante o espaçamento adequado das partículas de  $\text{TiO}_2$  para evitar o acúmulo e a perda do poder de cobertura, especialmente em tintas foscas ou acetinadas;
- (iv) em tintas para exterior tem maior tendência à calcinação do que a maioria dos pigmentos coloridos.

## 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:

- (i) resistência à degradação por luz ultravioleta;
- (ii) elevados índices de alvura e refração;
- (iii) 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. Esta 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 no papel é menos de 5% do peso do produto final (Gambogi, 2003).

## 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.

Quando exposto à luz, o dióxido de titânio age como semicondutor e, por conseguinte, pode ser empregado como eletrodo nas células fotoeletroquímicas (Atkins e Jones, 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](http://www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm), 2005).

O tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), um líquido incolor, é usado: na fabricação de vidros iridescentes (vidros que mudam a coloração em função do ângulo de visão), 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 hidrolisado para formar ácido clorídrico (HCl) e finas partículas de dióxido de titânio, na forma de uma fumaça bastante densa, segundo a reação descrita pela Equação 4.



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 carvão de titânio com ou sem carvão de tungstênio na matriz de molibdênio, níquel ou carvão. O titânio e suas ligas são bastante utilizados em próteses ortopédicas e implantes dentários.

Na Tabela 2 consta a distribuição do consumo mundial de dióxido de titânio, em termos percentuais, por setor industrial.

Tabela 2 – 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](http://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, veículos espaciais e 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, titanato 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 é utilizada na produção de pigmentos. Na Tabela 3, constam algumas das especificações de um dióxido de titânio comercial e nas Tabelas 4 e 5, estão exemplificadas as especificações de minerais de titânio.

Tabela 3 – Especificações de um produto comercial de um dióxido de titânio do tipo rutilo.

Análises	Especificações	Análises	Especificações
Dióxido de titânio (% TiO <sub>2</sub> )	≥ 93,0	Resíduo +0,045 µm (%)	≤ 0.03
Rutilo (%)	≥ 95,0	Poder de brancura (unidades)	≥ 1600
Voláteis (%)	≤ 0,5	Poder de cobertura (g/cm <sup>3</sup> )	≤ 40,0
Substância Solúvel em Água	≤ 0,3	Dispersibilidade (mKm)	≤ 15,0
pH da água em suspensão	6,5 a 8,0	Brancura (unidades)	≥ 92,0

Tabela 4 – Composições químicas de várias ilmenita, rutilo, rutilo sintético, escória de titânio e leucoxênio (Harben, 1995).

Ilmenita							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO <sub>2</sub>	60	55,5	61,0	54,6	61,95	60	64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	28,9	32,5	16,8	-	25,5	28,48
FeO	6	20,7	3,6	23,2	-	-	1,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	13	1,2	NA	1,57	1,1	1,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,1	0,0	0,47	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	0,38	-	-
SiO <sub>2</sub>	0,4	0,85	0,9	0,7	0,57	0,9	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 – Sírilanka – Ceylon Minerals – HiTi; C6 – Índia – Indian Rare Earths; C7 – USA – Du Pont.							
Rutilo							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO <sub>2</sub>	95,2	95,5	95,8	95,5	91-92	96,2	95,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5-0,95	0,69	0,80	0,95	1,5-2,5	0,75	1,0
SiO <sub>2</sub>	0,7-1,0	0,72	0,80	0,80	1,1-1,5	0,70	NA
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-0,9	0,53	0,94	0,90	1,5-3,5	0,35	1,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18-0,28	0,16	0,15	0,15	0,07-0,15	0,20	NA
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	92,5	93,5	92,5-93,5	91,8	95	96,1	94,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,1	2,0-3,0	4,6	< 1,50	1,3	2,6
FeO	-	-	-	-	-	-	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	0,9	1,4-1,6	0,4	< 0,55	0,46	0,48
SiO <sub>2</sub>	1,4	-	-	-	-	0,5	1,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,23	0,08	0,06	< 0,05	0,15	0,16
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	0,37	0,25	0,2	< 0,14	0,2	0,16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	-	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	-	-	-	-	0,17	-
MnO	0,9	-	-	-	-	0,03	0,04
S	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	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 - Malasian Titanium Corp.; C6 - Japan - Ishihara; C7 - USA - Kerr-McGee.							
Escória de Titânio				Leucoxênio			
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
TiO <sub>2</sub>	77,5	85,8	75	TiO <sub>2</sub>	90	85	89,5
FeO	10,9	10,8	7,6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	10	4,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	1,3	1,2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	NA	0,07
CaO	0,6	0,15	-	ZrO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	3,0	2,1	5,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA	0,5-1,2	1,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,17	0,09	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA	0,13-0,15	0,16
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 - Canada - QIT Sorelsaq; C5 - South Africa - RBM Ti Slag; C6 - Norway Tinfos Slag							



Tabela 5 – Especificações de ilmenita, leucoxênio e rutilo (Harben, 1996).

Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Ilmenita			Leucoxênio	Rutilo	
TiO <sub>2</sub>	55,5	55	45	89,5	95,2	95,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,9	18,9	12,5	4,9	0,5-0,9	0,90
FeO	20,7	-	34	1,6	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	0,8	0,6	0,16	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	-	0,076	0,9	0,18-0,28	0,15
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,5-0,95	0,96
SiO <sub>2</sub>	0,85	0,9	2,8	-	0,7-1,0	0,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,12	0,04	0,7	-	-

C1 – Austrália – RGC; C2 – Índia – Indian Rare Earths; C3 – Norway – Titanaia;  
C4 – Austrália – RGC; C5 – Australia 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 possuem 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 à base de níquel podem competir com o titânio em algumas situações. Em aplicações em que 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 estas alternativas têm preço mais elevado (Lynd, 1985).

O carbeta de tungstênio é concorrente do carbeta 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. (2006). Anuário Mineral Brasileiro, p. 15-20.
- 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, nº 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, 6<sup>th</sup> 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. (2006). Titânio. *Sumário Mineral Brasileiro, DNPM*, p. 295-299.
- 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 Industriais*. 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 Fe<sup>2+</sup> ions of ilmenite on its flotability. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 20, p. 253-265.
- [www.mindat.org/min-2013.html](http://www.mindat.org/min-2013.html)
- [www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia\\_120698\\_6.htm](http://www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm)
- [www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html](http://www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html)
- [www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp](http://www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp)
- [www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2\\_1.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2_1.htm)

# CAPÍTULO 38

## Vermiculita

José Fernandes de Oliveira Ugarte<sup>1</sup>

João Alves Sampaio<sup>2</sup>

Silvia Cristina Alves França<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A vermiculita,  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 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 aos 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 industriais. Na forma expandida, a vermiculita é quimicamente ativa, biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade.

---

<sup>1</sup>Engº Químico/UFPA, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Pesquisador da COPPE-UFRJ.

<sup>2</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Engª Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

O mineral comercializado na forma expandida possui 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, dentre outras.

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.

O mineral 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 *et al.*, 2005; Neto e Ugarte, 2007).

Com relação às expectativas de crescimento no mercado, o comércio desse mineral atinge um valor da ordem de 200 milhões de dólares por 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, Zimbábue, Austrália e Índia. A China, em particular, é provedora de cerca de 50% dos mercados do Japão e Coreia do Sul (Jinyao, 2001), o que aponta a China como um grande concorrente no mercado mundial de vermiculita.

O Brasil detém 11% das reservas mundiais de vermiculitas e ocupa, atualmente, a quarta posição mundial na produção, com 6%. A produção nacional é da ordem de 35%, destacando o estado de Goiás como o maior produtor do minério beneficiado, seguido pelos estados do Piauí, Bahia e Paraíba. A lavra é a céu aberto, semi ou totalmente mecanizada. Segundo algumas estimativas, o consumo mundial de vermiculita, em 2006, foi de 516

mil toneladas, fornecidas em grande escala pela África do Sul (200 mil toneladas) seguida dos Estados Unidos (100 mil toneladas). No Brasil, a produção, em 2006, foi de 30 mil toneladas e o consumo interno, 23 mil toneladas (Cavalcanti, 2007).

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 complexos, 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., 1994). Algumas micas possuem 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 demanda crescente incentivou o desenvolvimento de métodos de lavra nesses pegmatitos. Esse tipo de mica também é largamente encontrado em depósitos de mica xisto, caracterizado por seus 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. Suas cores 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, com massa específica de 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

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  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , eventualmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos, e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , eventualmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Li}^+$ , nos grupos octaédricos, geralmente com 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, em que nova classe de materiais pode se formar, 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, 2005A; Ugarte e Monte, 2005B; Santos e Masini, 2007).

As micas, especialmente a muscovita, são amplamente utilizadas na indústria devido às suas excepcionais propriedades físicas, químicas, elétricas, térmicas e mecânicas. Flogopita e vermiculita são as seguintes, na ordem de importância industrial. A biotita ainda não possui 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) mostraram que as vermiculitas de Santa Luzia (PB) e Sancrelândia (GO) são compostas de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas (talco, hidrobiotita, biotita e flogopita), que, dependendo do teor dessas impurezas, podem interferir no processo de expansão do mineral. 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. Na Tabela 1, encontra-se, de forma ilustrativa, uma comparação entre composições químicas médias de vermiculitas comerciais, brasileiras e internacionais (Hindman, 1994).

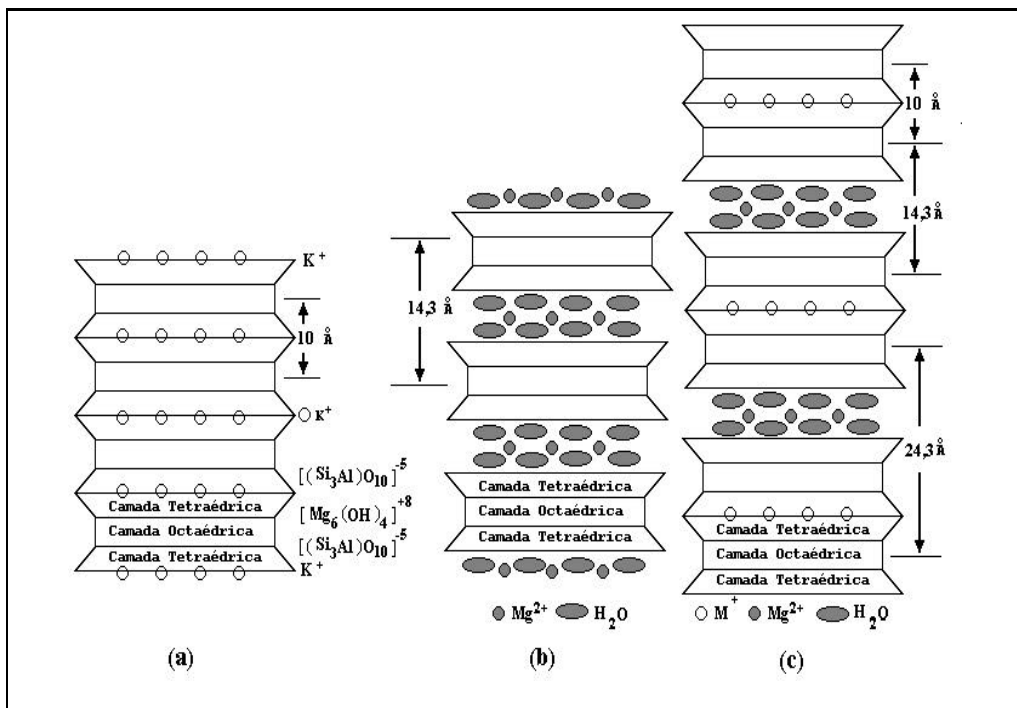


Figura 1 – Estruturas: (a) da flogopita; (b) da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de  $H_2O$  e (c) estratificada de flogopita com vermiculita (Bigham *et al.*, 2001).



**Tabela 1 – Composição química (%) média de vermiculitas comerciais brasileiras, inclusive de concentrados de vermiculitas internacionais.**

Composição química (%) média de vermiculitas comerciais brasileiras			
Compostos	Santa Luzia (PB)	Sancrelândia (GO)	Massapé (PI)
SiO <sub>2</sub>	42,8	40,4	45,10
MgO	19,9	18,3	23,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	13,0	10,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	8,5	5,80
K <sub>2</sub> O	4,6	3,7	0,50
Na <sub>2</sub> O	1,0	2,5	0,10
CaO	0,56	1,4	3,60
MnO	0,11	0,12	-
TiO <sub>2</sub>	0,86	1,0	0,70
NiO	0,29	0,21	-
BaO	-	-	0,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	0,31	-
H <sub>2</sub> 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); Massapé (PI) (Hindman, 1994).

Concentrados de vermiculitas comerciais internacionais							
Composto	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,50	12,68	14,23	12,08	10,01	17,36	12,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,50	4,60	8,07	5,45	1,90	8,45	8,80
K <sub>2</sub> O	0,50	5,97	1,36	2,46	2,56	4,24	6,63
Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	0,75	1,38	0,20	1,25	1,00	-	1,66
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,03	-	0,01
BaO	-	-	-	-	0,03	0,12	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,20	0,50	0,23
H <sub>2</sub> 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) (Hindman, 1994).

## Geologia

A vermiculita pode ser derivada da biotita, flogopita, diopsídio, hornblenda e serpentito por um dos processos seguintes:

- (i) intemperismo ao longo da zona de falha até a profundidade de 100m;
- (ii) 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 a 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 de as alterações relativas ao processo de formação da vermiculita não serem completas, é comum a ocorrência do mineral intercalado com biotita ou clorita. Decorre deste 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 contidos na vermiculita, em especial ferro, alumínio e magnésio, estão relacionados 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:

- (i) os derivados de alteração da mica flogopita em carbonatitos e não silicática, como a maioria das rochas ígneas;
- (ii) 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 que ainda não foram estudados e não estão incluídos nas reservas adicionais.

Segundo Reis (2002), depósitos associados a metassedimentos carbonáticos em seqüências vulcânicas metamorizadas ainda não foram descritos no Brasil. A ausência de normas brasileiras para efetuar cálculos de reserva mineral, 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 2, constam os principais tipos de depósitos de vermiculita identificados no Brasil e suas reservas.

Tabela 2 – Principais depósitos de vermiculita identificados no Brasil (entre parênteses a percentagem de vermiculita) (Reis, 2002).

Depósito	Localização	Tipo	Vermiculita 10 <sup>6</sup> (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

#### 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 a até 80% de vermiculita.

Ao contrário de outros minerais, o valor de um minério de vermiculita depende da distribuição e da eficiência do aproveitamento das partículas maiores do mineral. Portanto, exige-se, cada vez mais, métodos de lavra capazes de proporcionar um produto lavrado 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, pratica-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 as 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 pelo uso 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<sup>0</sup>, 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).

#### 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 ilustrada na Tabela 3, 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:

- (i) a simples diferença da massa entre a vermiculita expandida e os minerais de ganga;
- (ii) o cálculo do excesso de umidade;
- (iii) 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 avaliado 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, entre outras. Algumas destas 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 3 – Classificação granulométrica 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 utilizados na obtenção de concentrados 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:

- (i) flotação da fração fina entre 250 e 75  $\mu\text{m}$ , usando ácido oléico e linoléico, após a cominuição, classificação e deslamagem;
- (ii) técnicas convencionais de beneficiamento baseadas 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, *jigues* 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.

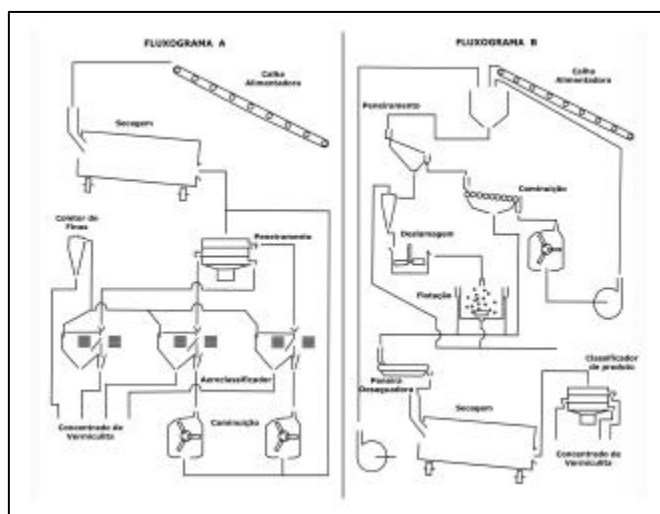


Figura 2 – Processos genéricos de beneficiamento a seco (Fluxograma A) e a úmido (Fluxograma B) para obtenção de concentrados de vermiculita natural (Hindman, 1994).

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 (*winoverters*) (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, no qual a concentração é feita por flotação, após peneiramento e deslamagem.

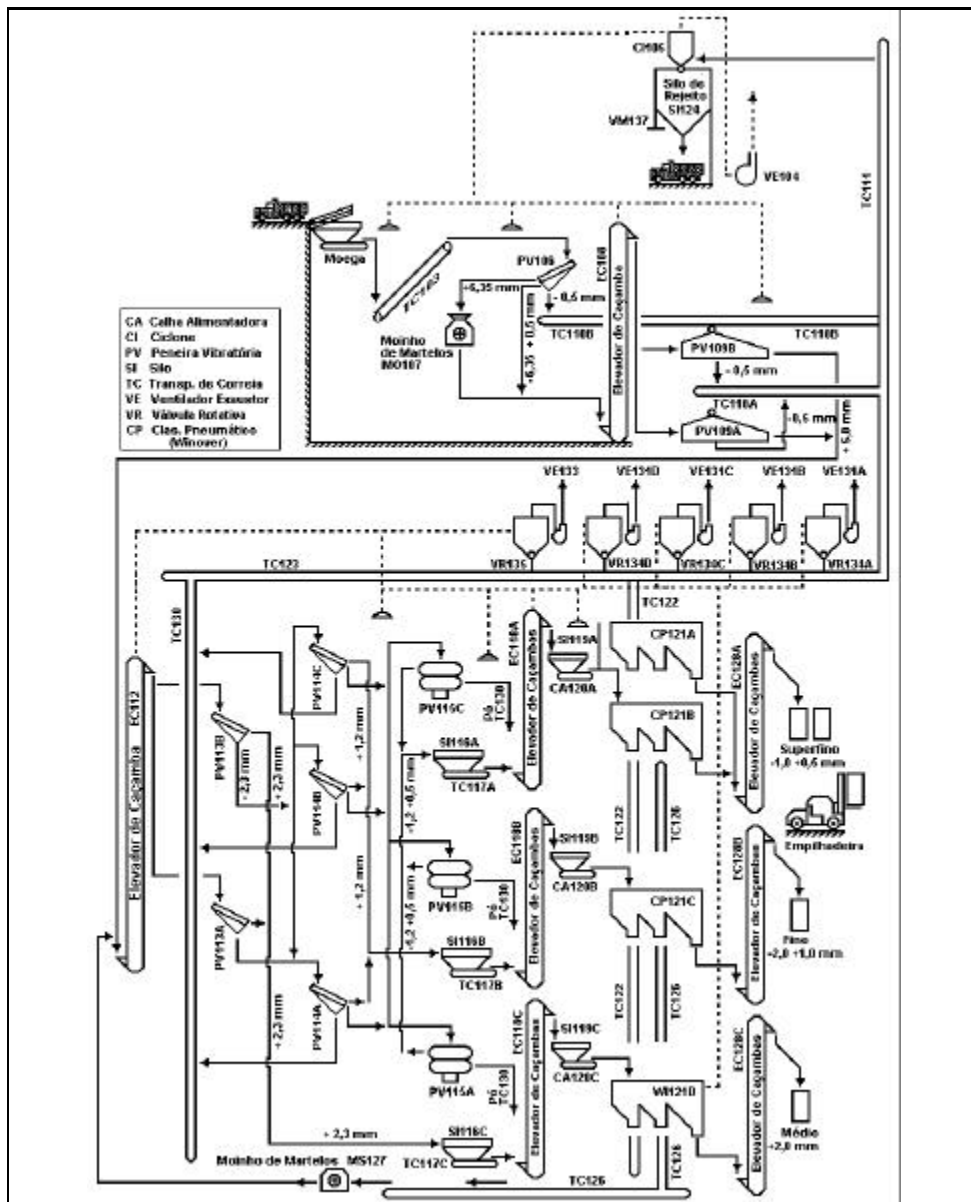


Figura 3 – Processo de beneficiamento a seco para obtenção de concentrados de vermiculita natural da União Brasileira de Mineração (Luz *et al.*, 2001).



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, no menor intervalo de tempo 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.

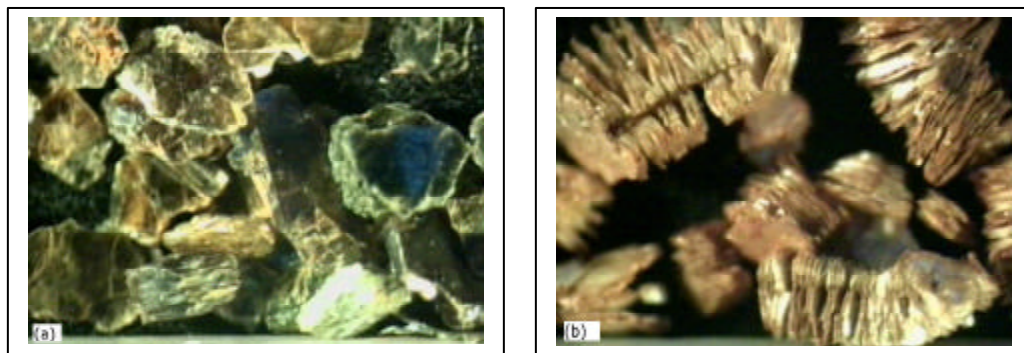


Figura 4 – Fotografias de amostras de vermiculita (Santa Luzia, PB): (a) vermiculita natural; (b) vermiculita expandida (Ugarte *et al.*, 2004).

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 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, assim como as características físico-químicas, principalmente 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/m<sup>3</sup> para 56-192 kg/m<sup>3</sup>, 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:

- (i) temperatura e tempo de residência na zona de aquecimento;
- (ii) natureza oxidante ou redutora do ambiente de aquecimento, que é função do combustível utilizado.

As unidades produtoras de vermiculita expandida localizam-se próximo 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 alimentos 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 adsorptivas. Além disso, sua densidade baixa, cujos valores na forma natural variam entre 800 a 1.000 kg/m<sup>3</sup> e na forma expandida ficam na faixa de 80 a 140 kg/m<sup>3</sup>, favorecem ainda mais essa utilização.

Na forma natural e expandida, o mineral possui propriedades catalíticas e, quando modificado por tratamento químico, poderá ser utilizado, com êxito, na remoção de resíduos nucleares, purificação de água, tratamento de esgotos tóxicos e assim por diante.

A seguir são relacionados os ramos da indústria nos quais a vermiculita é utilizada, principalmente na forma expandida, incluindo 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  $25^\circ\text{C}$ ) 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, 2007). 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 à 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 antifogo 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, estimulador da germinação de sementes etc. Ainda nessa linha podem ser destacadas outras características da vermiculita, tais como:

- (i) a vermiculita expandida é muito leve, o que facilita o seu manuseio nas composições com solos, turfas, cascas de pinho, fertilizantes, pesticidas e herbicidas;
- (ii) a vermiculita promove a aeração do solo, enquanto retém umidade e estimula a absorção de nutrientes através das raízes das plantas;
- (iii) suas capacidades de trocas catiônicas disponibilizam amônia, potássio, cálcio para as plantas;
- (iv) 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, por auxiliar na correção do pH, constitui-se também num ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos, tornando-os mais soltos, porosos e arejados, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas. Além disso, é um 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. A linha *Bio-Foby* (vermiculita expandida *vermifloc* e o *Bioinseticida Bt-hours SC*) (Brasil Minérios, 2007) é aplicada no combate e controle de lavras de criadouros de insetos da espécie *Aedes Aegypti*, transmissores da dengue e da febre amarela.

## Outras Aplicações

Na forma fina (abaixo de 40  $\mu\text{m}$ ), 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); em embalagens à prova de choque e fogo; em isolante de câmaras frias; como carga na formulação de fibra de vidro; em revestimento de moldes para fundição de ferro e alumínio; em lubrificante de junções de trilhos durante ajuste térmico; na absorção de óleos, pesticidas e metais pesados.

Além das aplicações citadas anteriormente, o mineral vermiculita é estudado em centros de pesquisas do País e do exterior, para que se promovam mais ações em prol do aproveitamento e de seu potencial para uso no mercado (Neto e Ugarte, 2007; Ugarte e Monte, 2005 A; Martins *et al.*, 2001; França *et al.*, 2005; Santos e Masini, 2007).

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):

- (i) 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;
- (ii) fabricação de explosivos - utilizada devido às propriedades da água estrutural na vermiculita natural;
- (iii) carga em indústrias de tintas - utilizada como carga na confecção de agregados, plásticos, concretos e tintas de alta plasticidade;

- (iv) confecção de pedras artificiais - utilizam-se alguns componentes químicos da vermiculita na confecção de pedras semipreciosas para a indústria joalheira e de ornamentos;
- (v) 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 expandem, 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, 2007):

- (i) concentrado de tonalidade cinza claro ou cinza e bege claro, quando expandido;
- (ii) características de expansão aceitas pela indústria (fator de expansão >10 vezes) com menor temperatura de expansão;
- (iii) concentrado com 90% de vermiculita, livre de asbestos e baixo teor de sódio;
- (iv) as lamelas deverão estar 80% dentro do tamanho solicitado;
- (v) 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 4, é empregada em vários setores industriais, tais como: revestimento antifogo, 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 próximas ao mercado consumidor. Existem mais de

60 unidades industriais de esfoliação espalhadas pelo mundo, localizadas na América do Norte e na Europa.

Tabela 4 – Especificação da vermiculita da Phalaborwa Mining Company ([www.palabora.co.za](http://www.palabora.co.za)).

Composto químico	Porcentagem	Composto químico	Porcentagem
SiO <sub>2</sub>	35-41	CO <sub>2</sub>	0,6-2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0-10,0	TiO <sub>2</sub>	0,6-1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0-9,5	F	0,2-0,8
MgO	21,5-25,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01-0,10
K <sub>2</sub> O	3,0-6,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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. A reestruturação do beneficiamento dos produtos de vermiculita tornou o estado de Goiás o principal produtor.

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, 2007).

## 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 a turfa, a perlita e a 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, (2007). Informações obtidas na internet no endereço eletrônico: (<http://www.brasilminerios.com.br>). Acesso em: maio de 2007.
- CAVALCANTI, E.E. (2007). 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., UGARTE, J. F. O, ARRUDA, G. M. (2005). Vermiculite Utilization on Treatment of Water Contaminated With Organic Compounds In: 2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro.



- 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. Recife, p. 547-553.
- 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), CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 398 p., p.377-382.
- 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, Rio de Janeiro, p. 8-12.
- MARKE, G. M. (1981). The polabora complex – triumph over low grade ores. *Industrial Minerals*, 169, p. 45-62.
- NETO, R. P. C. e UGARTE, J. F. O. (2007). Utilização de Vermiculita em Sistema Dessalinizador com Colunas Percoladas . In: XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM.
- 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.
- SANTOS, A. L. V. e MASINI, J. C. (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, 37, p. 167-174.
- SIMANDI, G. J., BIRKETT, T. e PARADIS, S. (1999). Vermiculite. *Industrial Minerals*, vol. 3, pp. 113-117.
- POTTER, M. J. (2001). Vermiculite. U. S. Geological Survey, Minerals Yearbook. p. 82.1-82.3.

- POTTER, M. J. (2002). Vermiculite. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. p. 184-185.
- REIS, E. (2002). Vermiculita no Brasil – Situação atual. Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).
- TANNER JR., J. T. (1994). Mica. In: Industrial Minerals and Rocks, 6<sup>th</sup> 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, Florianópolis, p. 201-208.
- UGARTE, J. F. O. e MONTE, M. B. M. (2005 A). Adsorção e Dessorção de Óleo em Vermiculita. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - ENTMMME, Natal - RN. Anais do evento.
- UGARTE, J. F. O. e MONTE, M. B. M. (2005 B). Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Cobre em Solução. In: XLV Congresso Brasileiro de Química, Belém – PA. Anais do evento.

# CAPÍTULO 39

## Zeolitas Naturais

Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende<sup>1</sup>  
Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>2</sup>  
Paulo Renato Perdigão de Paiva<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

Zeolita é um termo de origem grega (*zein* = ferver + *lithos* = 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

---

<sup>1</sup>Geólogo/UFGA, Geólogo do Serviço Geológico do Brasil/CPRM.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> Metalúrgico/UFGA, M.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Doutorando CETEM/UnB.

cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcaço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para 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 arcaço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

## 2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

### 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 frequentemente 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  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , 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 arcaço tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4+}$ , em que todos os íons oxigênio, dos vértices de cada tetraedros, são compartilhados com tetraedros adjacentes. Analogamente aos feldspatos, nas zeolitas parte do  $\text{Si}^{4+}$  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 zeolita 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.

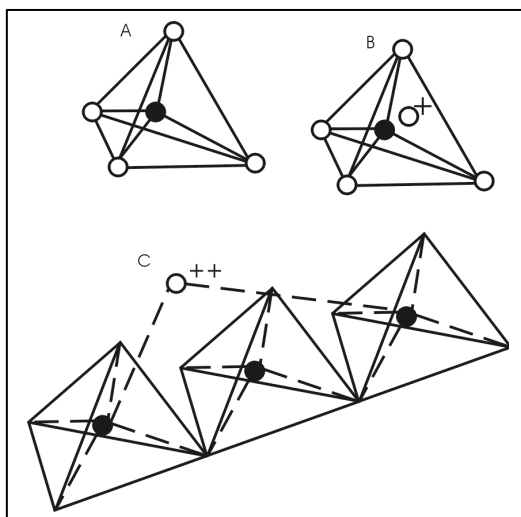


Figura 1 – Unidades estruturais básicas das zeolitas (Clifton, 1987).

Na Figura 1, A é um tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices; B é um 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; e C é um átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

Tabela 1 – Espécies de zeolitas naturais reconhecidas pela IMA até 1997, e respectivas fórmulas.

Espécies	Fórmula simplificada	Espécies	Fórmula simplificada
Amicita	$K_4Na_4[Al_8Si_6O_{32}] \cdot 10H_2O$	Hsianghualita	$Li_2Ca_3[Be_3Si_3O_{12}]F_2$
Amonioleucita	$(NH_4)[AlSi_2O_6]$	Kalborsita	$K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_2Cl$
Analcima	$Na[AlSi_3O_8] \cdot H_2O$	Laumontita	$Ca_4[Al_8Si_6O_{48}] \cdot 18H_2O$
Barrerita	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Leucita	$K[AlSi_3O_6]$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Levynita – Ca	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_2O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Bikitaíta	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita – Na	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_2O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Boggsita	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_7O_{192}] \cdot 70H_2O$	Lovdarita	$K_4Na_{12}[Be_3Si_{28}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Brewsterita – Sr	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_2O_{32}] \cdot 10H_2O^{(1)}$	Maricopaita	$(Pb_2Ca)_2[Al_{12}Si_6(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O, O, H)$
Brewsterita – Ba		Mazzita	$(Mg_{25}K_2Ca_{15})[Al_{11}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Chabazita – Ca		Merlinoíta	$K_5Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Chabazita – Na	$(Ca_{0.5},Na,K)_4[Al_5Si_6O_{24}] \cdot 12H_2O^{(1)}$	Mesolita	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{16}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – K		Montesommaíta	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chiavennita	$Ca,Mn[Be_2Si_6O_{12}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Mordenita	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_5Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Clinoptilolita – K	$(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O^{(1)}$	Mutinaíta	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{15}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Clinoptilolita – Na		Natrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita – Ca		Offretita	$CaKMg[Al_{12}Si_3O_{36}] \cdot 16H_2O$
Cowlesita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Pahasapaita	$(Ca_{55}Li_{36}K_{12}Na_{0.2}X_{213.5})Li_6[Be_{24}P_{24}O_{96}] \cdot 38H_2O$
Dachiardita – Ca		Partheíta	$Ca_2[Al_4Si_4O_{16}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Dachiardita – Na	$(Ca_{0.5},Na,K)_{4.5}[Al_{4.5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O^{(1)}$	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	$(KCa_{0.5}NaBa_{0.5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Epistilbita	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Perliaíta	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Erionita – Na		Phillipsita – Na	$(K,Na,Ca_{0.5},Ba_{0.5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12HO$
Erionita – K	$K_2(Na,Ca_{0.5})_6[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O^{(1)}$	Phillipsita – K	
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	$(Ca_{0.5},Na,K)_6[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O^{(1)}$	Roggianita	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$
Estilbita – Na		Stellerita	$Ca[Al_2Si_4O_{18}] \cdot 7H_2O$
Faujasita – Na		Terranovaíta	$NaCa[Al_3Si_{17}O_{40}] \cdot >7H_2O$
Faujasita – Ca	$(Na,Ca_{0.5},Mg_{0.5},K)_4[Al_4Si_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O^{(1)}$	Thomsonita	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Faujasita – Mg		Tschernichita	$Ca[Al_2Si_4O_{16}] \cdot -8H_2O$
Ferrierita – Mg		Tschörtnerita	$Ca_4(K_2,Ca,Sr,Ba)_2Cu_3(OH)_8[Al_{12}Si_2O_{48}] \cdot nH_2O$
Ferrierita – K	$(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O^{(1)}$	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	$K_xCa_{(15-0.5x)}[Al_5Si_5O_{22}] \cdot 5H_2O$ ; onde $0 < x < 1$
Gaultita	$Na_2[Zn_2Si_2O_{18}] \cdot 5H_2O$	Yugawaralita	$Ca[Al_2Si_4O_{16}] \cdot 4H_2O$
Gismondina	$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4,5H_2O$		
Gmelinita – Ca		Minerais com status duvidoso de zeolita	
Gmelinita – K	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 22H_2O^{(1)}$	Paranatrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$
Gobbinsita	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$	Tetranatrolita	$(Na,Ca)_{16}[Al_{19}Si_{21}O_{80}] \cdot 16H_2O$
Gonnardita	$(Na,Ca)_8[Al_8Si_{20}O_{40}] \cdot 12H_2O$	Tvedalita	$(Ca,Mn)_4Be_3Si_6O_{17}(OH)_4 \cdot 3H_2O$
Goosecrookita	$Ca[Al_2Si_4O_{16}] \cdot 5H_2O$		
Gottardita	$Na_3Mg_3Ca_5[Al_{19}Si_{17}O_{272}] \cdot 93H_2O$		
Harmotoma	$(Ba_{0.5},Ca_{0.5},K,Na)_2[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Heulandita – Ca			
Heulandita – Sr	$(Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5},Na,K)_6[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O^{(1)}$		
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*.

## 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:

- (i) Diagênese (e metamorfismo de baixíssimo grau);
- (ii) Gênese hidrotermal;
- (iii) Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos;
- (iv) 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 hidrologicamente abertos, em sistemas hidrologicamente 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 autigênicos, 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).

Na Figura 2, a zona A é caracterizada por zeolitas (não-alcálicas) 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).



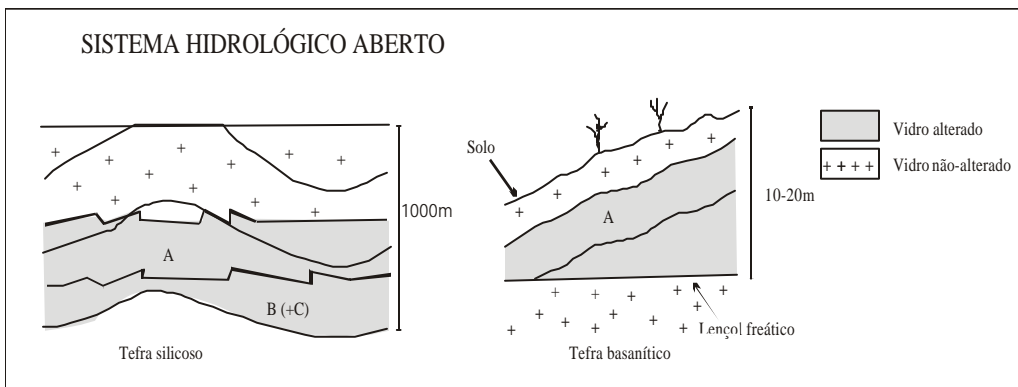


Figura 2 – Diagramas com exemplos de padrões de distribuição de zeólita autigênica e feldspato, em tufo de sistemas hidrológicos abertos.

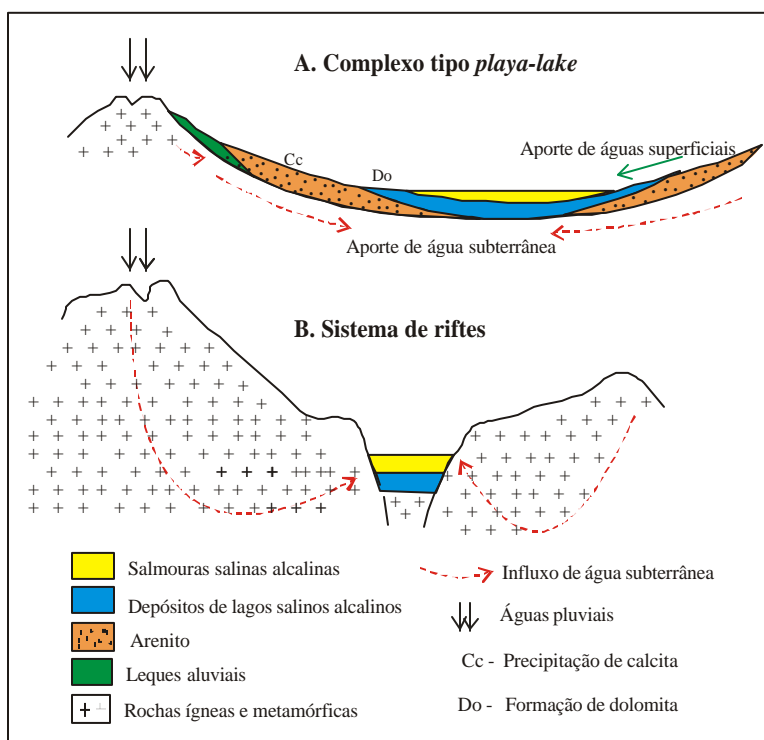


Figura 3 – Representação esquemática de sistemas hidrológicos.  
 Fonte: Surdam (1981).

A gênese hidrotermal envolve os seguintes modelos:

- (i) *campos geotermiais*, tipificados pelos sedimentos zeolitizados do Yellowstone National Park;
- (ii) *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;
- (iii) *formação hidrotermal tardia em pegmatitos*, bem caracterizada nos pegmatitos granodioríticos de Elba, que contêm as zeolitas mordenita, dachiardita, estilbita, epistilbita, heulandita e chabazita;
- (iv) *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:

- (i) Zeolitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO);
- (ii) Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP);
- (iii) 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).

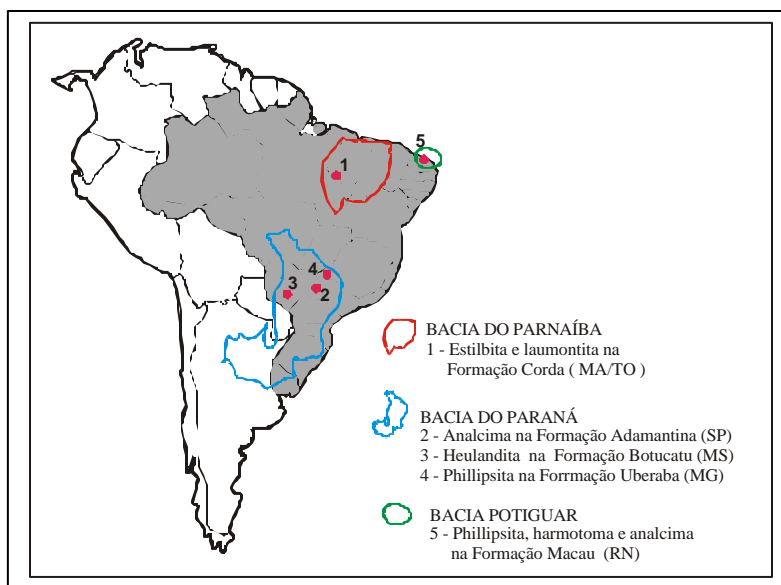


Figura 4 – Principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil.



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 eodiagênese, num processo favorecido pela instabilidade termodinâmica do material vulcânico.

Zeolitas na Formação Macau

Gomes e Fernandes (1995) descrevem phillipsita, harmotoma<sup>1</sup>, 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:

- (i) embora as zeolitas ocorram também em ambiências sedimentares sem qualquer vínculo com episódios vulcânicos/vulcanoclásticos, é nestes que despertam maior interesse;
- (ii) 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 Jaibas, dentre outras).

---

<sup>1</sup> 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 (New México, USA), 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](http://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.

No Brasil, entretanto, é preciso estabelecer preliminarmente uma produção local, e para isso são necessários investimentos tanto no melhor conhecimento geológico quanto tecnológico das zeolitas. A partir deste conhecimento, outros estudos de caracterização e beneficiamento são necessários para a correta recomendação da aplicação da zeolita, principalmente com relação às características físicas.

Os primeiros estudos de beneficiamento e concentração das zeolitas brasileiras foram realizados pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Esse estudo abordou as zeolitas estilbita e laumontita que ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO) (Rezende e Angélica, 1997). As operações incluem britagem, moagem, classificação e concentração, como mostra o fluxograma apresentado na Figura 8. A produção do concentrado zeolítico foi avaliada por algumas operações unitárias: separação magnética, mesa vibratória e espiral de Humphreys. A Tabela 3 compara os rendimentos dos concentrados zeolíticos usando estes três métodos de separação para a mesma amostra original (ROM) (Paiva *et al.*, 2004; Monte *et al.*, 2002).

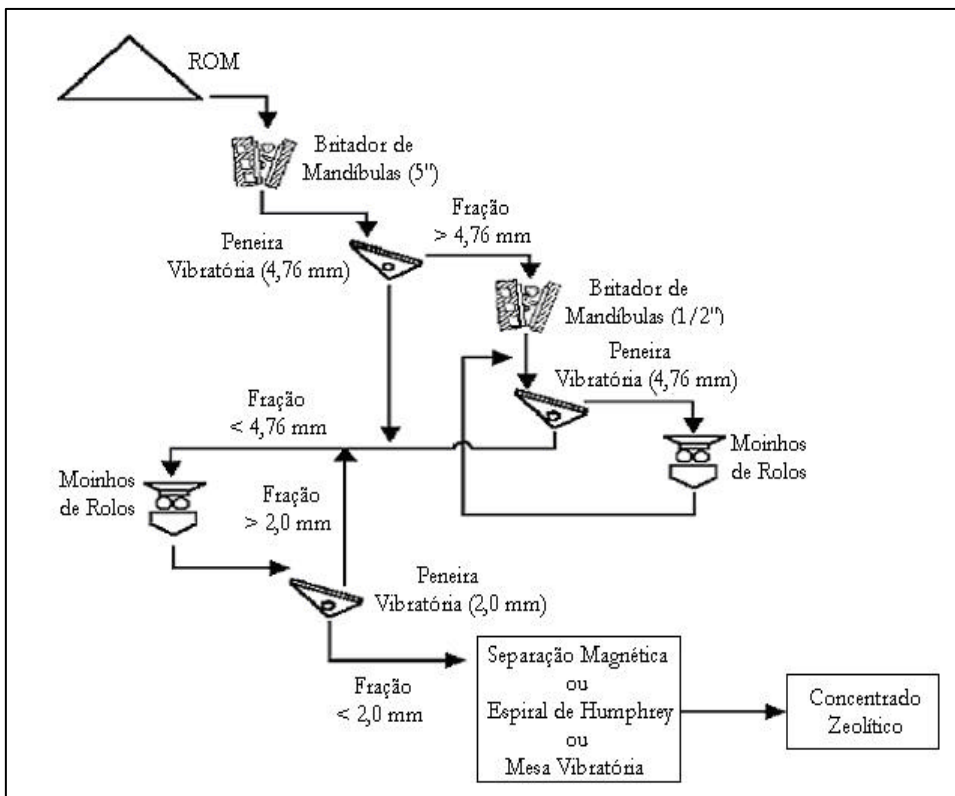


Figura 8 – Fluxograma desenvolvido no CETEM para os estudos de beneficiamento e concentração das zeolitas estilbita e laumontita que ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO).



Tabela 3 – Comparação entre os métodos de concentração.

Método de Separação	Concentrado Zeolítico (%)
Separação Magnética	41.8
Espiral de Humphrey	59.1
Mesa Vibratória	66.8

O objetivo da etapa de concentração é o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) do concentrado zeolítico, de forma que este apresente uma melhor resposta à incorporação de íons e/ou nutrientes.

Outra etapa do processamento, realizada no CETEM, é baseada na modificação química e saturação do concentrado zeolítico. Por ser constituída por diversos cátions de compensação, a composição zeolítica foi modificada para obtenção de uma forma homoiônica para minimizar a competição entre os cátions, os íons específicos de sua estrutura são removidos e em seu lugar são adicionadas quantidades equivalentes de um único íon selecionado. Entre os reagentes que podem ser utilizados para a modificação química estão o NaCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KCl, NaOH, KOH, entre outros.

Nos processos onde a finalidade é o fornecimento de íons e/ou nutrientes para o meio, realiza-se uma etapa adicional de saturação do concentrado zeolítico modificado. Nesta etapa ocorre a incorporação (saturação) de íons e/ou nutrientes que serão posteriormente dessorvidos no ambiente. Com este objetivo, o concentrado zeolítico modificado é saturado com pelo menos um dos seguintes nutrientes ou reagentes (incluindo as fórmulas hidratadas): nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre, boro, molibdênio, cloro, amônio, compostos de nitrogênio [KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>]; compostos de enxofre (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), compostos de potássio (KOH, KO<sub>2</sub>), compostos de magnésio (MgSO<sub>4</sub>), compostos de zinco (ZnO), compostos de manganês (MnSO<sub>4</sub>), compostos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO), compostos de cobre (CuO, CuO<sub>2</sub>), compostos de molibdênio (H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>), compostos de boro, compostos de fósforo (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); compostos de cloro (KCl, CaCl<sub>2</sub>), carbonatos, iodetos (KI); apatita, entre outros (Paiva *et al.*2005).

#### 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 o crescimento da sua obtenção por síntese 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 apresentar 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, as 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 explorados comercialmente nos EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coreia, 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.

No Quadro 1 mostra alguns exemplos de aplicação efetiva de zeolitas naturais em Cuba, um grande produtor mundial desse bem mineral, especialmente clinoptilolita e mordenita (Garcia, 1996).

Quadro 1 – 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. Tufo zeolítico 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).

Quanto as 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 (Monte *et al.* 2004; Bernardi *et al.* 2005; Paiva *et al.* 2006; Monte *et al.* 2006 ).

A produção mundial de zeolitas naturais foi calculada em torno de 2,5 a 3,0 Mt, baseado em informações e estimativas publicadas no Diário do Comercio de alguns países. As estimativas individuais mostram a China, 1,75 a 2,25 Mt; Republica da Coréia, 175.000 t; Japão, 140.000 a 160.000 t; Estados Unidos, 65.500 t; Cuba, 35.000 a 45.000 t; Hungria e Turquia, 30.000 a 35.000 t cada; Eslováquia, 25.000 t; Nova Zelândia, 18.000 a 22.000 t; Bulgária e África do Sul, 15.000 t cada; Austrália, 10.000 a 12.000 t; Geórgia, 5.000 a 7.000 t; Canadá, Grécia, Itália e a Comunidade dos Estados Independentes, 3.000 a 5.000 t cada. Também foram produzidas pequenas quantidades de zeolitas naturais na Indonésia (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>, 2006).

## 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.

Nas 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). Nas 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 <sub>2</sub>	73,42	MgO	0,85	Sn	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,43	CaO	2,94	Hg	< 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,12	K <sub>2</sub> O	2,5	Cu	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	Na <sub>2</sub> O	0,24	Pb	32
FeO	0,31	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub> O a 350°C	3%

Tabela 7 – Activated Zeolite Prime A (Quantun Wide, 2004).

Composição	%	Composição	%
SiO <sub>2</sub>	72,58	MgO	0,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,49	K <sub>2</sub> O	1,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	Na <sub>2</sub> O	1,31
TiO <sub>2</sub>	0,3	MnO	0,03
CaO	0,91	PF	8,47
CTC <sub>total</sub>	171,74 meq/100g %	Granulometria	< 0,104 mm

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
Sódio	0,35-0,38	Zinco	0,146	Enxofre	0,267-0,29
Magnésio	0,58-0,62	Manganês	0,211-0,231	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 <sub>2</sub>	68,26	MgO	0,83	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,99	K <sub>2</sub> O	4,11	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,37	Na <sub>2</sub> O	0,64	SO <sub>3</sub>	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,23	MnO	0,06	PF	8,87
CaO	2,09	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	Total	99,51

Para tratamento de efluentes industriais; CTC = 120 meq/100g; Íon amônio 104.meq/100g.

Na Tabela 10 apresenta as composições químicas médias de uma rocha brasileira rica em zeolitas. Com base nestes resultados foi elaborada a fórmula molecular mais provável para a amostra original (ROM) e para o concentrado zeolítico (zeólita concentrada), respectivamente, apresentada a seguir (Paiva *et al.*, 2004; Monte *et al.*, 2002):

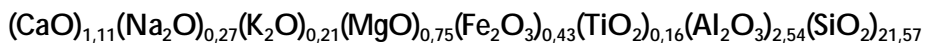
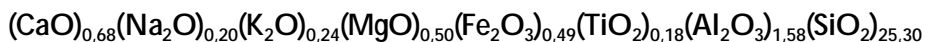


Tabela 10 – Composição química obtida por via úmida para as zeolitas estilbita e laumontita (Formação Corda - Bacia do Parnaíba).

Óxidos/Amostra	ROM (%)	Concentrado Zeolítico (%)
SiO <sub>2</sub>	75,9	64,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	12,7
Na <sub>2</sub> O	0,61	0,8
K <sub>2</sub> O	1,1	0,97
CaO	1,9	3,1
MgO	1,0	1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	3,3
MnO	0,05	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,60
CoO	0,02	0,02
NiO	< 0,01	< 0,01
ZnO	< 0,01	< 0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,05
BaO	0,08	0,12
PF	5,0	9,0

Embora tenha sido observada uma variação significativa no teor de zeólita nas amostras coletadas (entre 15 e 50%), uma simples etapa de processamento (método de concentração gravítica) foi capaz de obter concentrados zeolíticos compatíveis com o pleno uso comercial do produto. A vantagem da etapa de concentração residiu no aumento da Capacidade de Troca Catiônica do material que passou de 1,69 meq/g na amostra original para 2,55 meq/g no concentrado zeolítico, além da eliminação dos principais contaminantes.



No estudo do processamento da zeólita, proveniente da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), nas formas concentrada e modificada, para uma análise de adsorção/dessorção de nutrientes, como por exemplo, fósforo (na forma de fosfato), foi possível observar que a zeólita na forma homoiônica mostra maior eficiência na adsorção de nutrientes, quando comparada a zeólita natural concentrada. Em relação à adsorção de fosfato, as amostras modificadas com  $\text{KNO}_3$  apresentaram um rendimento cinco vezes maior que a zeólita natural concentrada. Os ensaios de dessorção comprovaram que ocorre uma liberação lenta de fosfato pela zeólita. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias torna possível a aplicação desses insumos minerais na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, substratos para crescimento de plantas e agentes de condicionamento de solos (Paiva *et al.*, 2004; Monte *et al.*, 2002).

## 6. CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

Apesar da reconhecida importância econômica das zeólitas 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; Monte *et al.* 2004; Bernardi *et al.* 2005; Paiva *et al.* 2006; Monte *et al.* 2006). 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

- BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G (2005). Teores de nitrato em alface cultivada em substrato com zeólitas. Comunicação técnica elaborada para o XXX Congresso Bras.Ciencias do Solo - Sustentabilidade e qualidade ambiental - Recife de 17-22 de julho. p. 1- 4.
- 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, vol. 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.; IEBAU, 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*, nº 5. 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). Informe 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.
- MONTE, M. B. M; DUARTE, A. C. P.; LUZ, A. B. (2002). Effect of chemistry modification of stilbite zeolite on removing heavy metals from wastewaters. Contribuição Técnica elaborada para o Congresso The 12th International Clay Conference 2001 a Clay Odyssey and 10th International Symposium on Activated Clay, 22-28 julho. Rio de Janeiro: CETEM.
- MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G. (2004). Teores e extração de N, P e K pelo tomate cultivado em substrato com zeólita. In: *FERTIBIO*, 19-23 de julho, Lages- SC. 4p.
- MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G. (2006). Produção, aparência e teores de nitrogênio, fósforo e potássio em alface cultivada em substrato com zeólita. Comunicação técnica elaborada para a revista *Horticultura Brasileira*, vol. 23 , nº 04, out/dez.2006, Rio de Janeiro: CETEM, p. 920-924.
- 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 Zealand Natural Zeolite (2004). Database of zeolite organic fertilizer. [http://www.zeolite.com.nz/organic\\_fertilizer.html](http://www.zeolite.com.nz/organic_fertilizer.html).

- PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; BARROS, F. S.; MORIM, H. S.; BERNARDI, A. C. C.; REZENDE, N. G. A. M. (2005). Composição Mineral Zeolítica, Processos de Modificação e Utilização. PI 0503121-4.
- PAIVA, P. R. P. ; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S (2004). Aplicação de zeólita natural como fertilizante de liberação lenta. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios. Florianópolis, 15-18 de junho.
- PAIVA, P. R. P. ; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S; HAIN, P. G. (2004). Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio. Comunicação Técnica elaborada para o Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA Solos, nº 57, dez.2004, Rio de Janeiro: CETEM, p. 5-28.
- 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, vol. 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.
- U. S. G. S Minerals Information: Zeolites – Statistics and Information (2006). <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>

# CAPÍTULO 40

## Zirconita

Luiz Carlos Bertolino<sup>1</sup>  
Nely Palermo<sup>2</sup>  
João Alves Sampaio<sup>3</sup>  
Sílvia Cristina Alves França<sup>4</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O mineral zirconita, também comumente chamado de zircão, é um ortossilicato tetragonal de zircônio ( $ZrSiO_4$ ) com composição aproximada de 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . Pode conter Hf, Fe, Ca, Na e Mn, entre outros elementos. A quantidade de Hf usualmente varia de 1 a 4%, mais raramente foram encontrados teores de até 24% de  $HfO_2$ , sendo denominado de hafnã (Klein e Hurlbut, 1993). O zircônio e o háfnio são encontrados na zirconita na proporção de 50:1 e é muito difícil separá-los. A origem do nome *Zirconita* é muito antiga e provavelmente é derivada das palavras árabes *zar*, ouro e *gun*, cor.

Quando puro, esse mineral é transparente e bem cristalizado e possui valor comercial como gema. Com contaminantes, as cores variam entre amarelo, laranja, vermelho, azul, marrom e verde. variedades utilizadas como gemas recebem vários nomes, sendo o jargão a variedade de zirconita incolor, ligeiramente amarelo-avermelhado, enquanto o jacinto é o tipo laranja ou castanho-avermelhado (Deer *et al.*, 1981 e Schumann, 1985).

A zirconita ocorre, em geral, associada a rochas ígneas, como granito, granodiorito, monzonito, sienito e nefelina-sienito, sendo menos frequente nas rochas metamórficas, como gnaisses e xistos. Como a zirconita é um mineral de relativa estabilidade química e resistência à erosão, é frequentemente encontrada nos sedimentos (Klein e Hurlbut, 1993; Sabedot e Sampaio, 2002).

---

<sup>1</sup>Geólogo, D.Sc. Professor Adjunto da UERJ.

<sup>2</sup>Geóloga, D.Sc. Professora Adjunta da UERJ.

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>4</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

Devido às suas propriedades físico-químicas e à ocorrência de U e Th, a zirconita é um dos minerais mais importantes nas investigações geocronológicas de rochas ígneas e metamórficas. A zirconita é resistente a processos metamórficos e tectônicos, mas sua estrutura interna sofre um processo de alteração denominado metamitização, resultante da substituição do Zr por U e Th (Garnar, 1994; Sabedot e Sampaio, 2002). Esse processo provoca um intenso dano estrutural, resultado da colisão entre os átomos da rede cristalina do mineral, ficando gravados os eventos pelos quais a rocha hospedeira passou (Nasdala *et al.*, 1996).

Os depósitos de zirconita estão, em geral, associados aos minerais pesados de titânio, como a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), e de estanho (cassiterita,  $\text{SnO}_2$ ). Podem ser divididos em primários e secundários. Os depósitos primários relacionados à rocha parental são do tipo: depósitos de segregação magmática (ex.: Mina de Pitinga, Amazonas), relacionados a intrusivas alcalinas (ex.: Minas de Tapira, Salitre e Catalão, em Goiás) e associados a metamorfismo de contato. Os depósitos secundários são do tipo *placer*, desenvolvidos por concentração mecânica durante o Cenozóico, em drenagens no interior e ao longo do litoral (Dardenne e Schobbenhaus, 2001). São encontrados em depósitos associados a cordões litorâneos (ex.: Mina de Mataraca, Paraíba), depósitos marinhos, depósitos de aluviões e paleoaluviões.

O minério de zirconita é a principal fonte do metal zircônio, que também é encontrado na baddeleyta (96,5 a 98,5% de óxido de zircônio) e no caldasito ou zirkita (mistura de óxido e silicato de zircônio). Devido às suas propriedades físico-químicas como alta dureza (D 7,5), elevado índice de refração, elevado ponto de fusão ( $1.500^\circ\text{C}$ ), baixa expansão térmica, resistência ao ataque de escórias ácidas, ao choque térmico e ao desgaste pelo atrito, a zirconita é utilizada em diferentes segmentos da indústria.

O zircônio é um metal resistente ao ataque ácido, porém pode se dissolver com ácido fluorídrico concentrado e água-régia, formando complexos com os fluoretos.

## 2. PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA ZIRCONITA E DO METAL ZIRCÔNIO

A zirconita é um mineral funcional com várias aplicações na indústria, principalmente nos setores de fundição, cerâmica e como refratário (Garnar, 1994; Sabedot e Sampaio, 2002). A seguir são relacionados os principais usos da zirconita:

- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| (i) tintas de faceamento para fornos e moldes;            | (ii) confecção de moldes de fundição; |
| (iii) abrasivo nas indústrias de vidro, tintas e soldas;  | (iv) refratários à base de zircônio;  |
| (v) opacificante para cerâmica industrial e louças;       | (vi) isoladores térmicos e elétricos; |
| (vii) pigmentos para esmalte porcelanizado;               | (viii) cimento refratário;            |
| (ix) tijolo para fornos de alumínio, vidro, entre outros. |                                       |

O metal zircônio é utilizado principalmente como revestimento de reatores nucleares, devido à sua baixa captura de nêutrons. Também é usado na fabricação de ziralloy, liga usada para encapsular combustível nuclear. Devido às características de alta absorção de nêutrons, o háfnio não pode estar presente no zircônio utilizado nos reatores nucleares.

O zircônio também é utilizado como aditivo em aços, obtendo-se materiais muito resistentes, e em ligas com o níquel na indústria química, devido à sua resistência diante de substâncias corrosivas. Além disso, o zircônio serve como trocador de calor, em tubos de vácuo e filamentos de lâmpadas e como agente incendiário para fins militares.

As ligas de zircônio com nióbio possuem supercondutividade a baixas temperaturas, podendo ser empregadas para construir imãs supercondutores. Por outro lado, a liga com zinco é magnética a temperaturas abaixo de 308°C (35 K).

O óxido de zircônio impuro é empregado na produção de utensílios de laboratório que suportam mudanças bruscas de temperaturas, revestimentos de fornos e como material refratário em indústrias cerâmicas e de vidro. Também



tem utilização em joalheria, como gema artificial denominada zirconita que imita o diamante.

É usado, na indústria química, como anticorrosivo, para remover oxigênio de válvulas eletrônicas, em ligas de aço, em lâmpadas de flash, em explosivos etc. Nitreto de zircônio (ZrN) é usado em substituição ao nitreto de titânio no revestimento de brocas. O óxido impuro é empregado como refratário na indústria de cerâmica e vidro e em cadinhos de laboratório ([http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_040.asp#hist](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_040.asp#hist)).

### 3. PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DA ZIRCONITA

O mineral zirconita é cristalizado em prismas quadráticos, possui uma clivagem pobre, dureza variando entre 6,5 e 7,5, densidade relativa de 3,9 a 4,86 e brilho adamantino (Klein e Hurlbut, 1993).

Na estrutura da zirconita, cada átomo de silício está rodeado por um grupo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio, a uma distância de 1,61 Å, enquanto cada átomo de zircônio fica entre quatro átomos de oxigênio, a distância de 2,15 Å e de outros quatro à distância de 2,29 Å. As dimensões da malha são  $a \cong 56,60$ ,  $c \cong 5,98$  Å;  $Z = 4$  (Deer *et al.*, 1981).

As propriedades óticas e o peso específico da zirconita podem variar devido à existência do íon ferro e de elementos semelhantes que ocorrem na estrutura do mineral. Outras modificações também podem ocorrer com o grau de alteração ou metamização. A metamização está associada aos defeitos na estrutura do mineral, devido ao bombardeamento radioativo causado pela existência de alguns elementos na estrutura do mineral, principalmente, pelo urânio e tório.

A zirconita é facilmente identificada na lupa binocular pelo seu hábito prismático, pela sua cor, brilho, dureza e alto peso específico. Distingue-se da baddeleyta principalmente pelo hábito tabular ou fibroso desta última.

#### 4. ZIRCONITA NO MUNDO

O zircônio não é encontrado na natureza como metal livre, porém forma numerosos minerais. A principal fonte de zircônio é proveniente da zirconita ( $ZrSiO_4$ ), que se encontra em depósitos na Austrália, África do Sul, Ucrânia, Estados Unidos, Brasil, China e Índia.

As maiores reservas de zirconita estão localizadas na Austrália e na África do Sul, sendo estes países os principais produtores (Tabela 1). A Austrália detém cerca de 42,3% das reservas mundiais de zirconita e, em 2006, produziu 480 mil toneladas, ou seja, 52,5% da produção mundial (DNPM, 2007).

Tabela 1 – Distribuição das principais reserva de zirconita (DNPM, 2006 e 2007).

PAÍSES	R1		R2		
	2006 <sup>(p)</sup>	%	2005 <sup>(r)</sup>	2006 <sup>(p)</sup>	%
Brasil	3.669	5,17%	25,5	26,5	2,90%
África do Sul	14.000	19,73%	305	310	33,90%
Austrália	30.000	42,27%	445	480	52,50%
China	3.700	5,21%	17	20	2,20%
EUA	5.700	8,03%	...	...	...
Índia	3.800	5,35%	20	20	2,20%
Ucrânia	6.000	8,45%	35	37	4,10%
Outros países	4.100	5,78%	20	20	2,20%
Total	70.969	100,00%	867,5	913,5	100,00%

R1 - Reservas ( $10^3$  t) (medidas e indicadas em metal contido de ZrO) R2 - Produção ( $10^3$  t) (concentrado de zircônio)

Fonte: DNPM/DIDEM para dados referentes ao Brasil; *Mineral Commodity Summaries 2007* (USGS) para dados referentes aos demais países; (r) revisado; (p) dados preliminares; (...) dado não disponível.

## 5. ZIRCONITA NO BRASIL

As reservas brasileiras de zircônio são representadas pela zirconita (zircão) e pelo caldasito. O caldasito é um material composto de 75% de zirconita e cerca de 25% de óxido de zircônio (baddeleyita) (Schobbenhaus e Santana, 1997).

Os depósitos de zirconita no Brasil representam 5,17% do total das reservas mundiais. As reservas brasileiras oficialmente reconhecidas pelo DNPM somam 2.023.071.239 t (medida) e estão distribuídas pelos seguintes estados (Tabela 2).

Tabela 2 – Distribuição das reservas de zirconita no Brasil, em 2005 (DNPM, 2006).

Estado	Reservas medidas (t ZrSiO <sub>4</sub> )	%	Estado	Reservas medidas (t ZrSiO <sub>4</sub> )	%
Amazonas	1.877.848	47,7	Paraíba	160.742	4,08
Bahia	77.813	2	Rio de Janeiro	18.017	0,45
Minas Gerais	1.802.320	45,7	Espírito Santo	50.131*	-

Obs.: \*reserva medida de minério.

A produção brasileira de concentrado de zirconita é feita, principalmente, pela empresa Millenium Chemicals do Brasil S.A., no município de Mataraca, PB. Há um projeto no estado do Tocantins, em fase de implantação pela empresa MITO - Mineração Tocantins Ltda, para produção deste bem mineral, cujo início está previsto para 2008, com reserva inferida de 64 mil toneladas de minério contido. No estado do Rio de Janeiro, município de São Francisco de Itabapoana, há, também, produção de zirconita pelas Indústrias Nucleares do Brasil S.A. – INB, porém em fase de exaustão.

O zircônio produzido no Brasil é utilizado principalmente na fabricação de produtos cerâmicos, pisos e revestimentos. O estado de São Paulo é o maior consumidor desse produto.

A dependência do mercado externo aumentou, em termos de valor, as importações em relação a 2005, resultando num montante de US\$FOB 30.002 milhões (FOB - *Free on board*). A importação de bens primários atingiu US\$FOB

16.733 milhões e volume em torno de 20,8 mil toneladas. O restante dividiu-se entre compostos químicos e manufaturados (DNPM, 2007).

#### Descrição dos Principais Depósitos Brasileiros

Ocorrências e/ou depósitos de zirconita no Brasil são do tipo *placer* marinho e/ou depósitos primários associados a rochas alcalinas e granitos. Destacam-se os depósitos de *placer* de praia na margem costeira, desde o litoral do estado do Rio de Janeiro até o Rio Grande do Norte. Em geral, são depósitos de areias ilmeno-monazíticas, com rutilo e zirconita associados a sedimentos de praia e nos campos de dunas litorâneas. Encontram-se, também, depósitos nos estados do Amazonas (Presidente Figueiredo), Minas Gerais (Caldas, Pouso Alegre, São Gonçalo do Sapucaí, Silvianópolis, Poços de Caldas) e Tocantins.

O depósito de Ti-Zr de Mataraca, no litoral da Paraíba, limite com o Rio Grande do Norte, é o maior do tipo *placer* marinho em fase de exploração no Brasil. As reservas são da ordem de 2,7 milhões de toneladas de minerais pesados, sendo 81,54% de ilmenita, 2,4% de rutilo e 16,06% de zirconita. As maiores concentrações são encontradas nos campos de dunas, onde os teores médios dos minerais pesados nas areias variam de 3,3 a 5% (Caúla e Dantas, 1997). As especificações do concentrado de zirconita da Mataraca, explorado pela empresa Millennium, encontra-se discriminado abaixo (Tabela 3).

Tabela 3 – Especificações do concentrado de zirconita da Millennium (Sampaio *et al.*, 2001).

Compostos	Teor (%)	Compostos	Teor (%)
ZrO <sub>2</sub> (inclusive HfO <sub>2</sub> )	66,00	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,10
TiO <sub>2</sub>	0,06	MnO	<0,05
SiO <sub>2</sub>	32,00	CaO	<0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	MgO	<0,50
SiO <sub>2</sub> livre	0,05	-	-

A zirconita do minério laterítico da Mina do Pitinga, no norte do estado do Amazonas, ocorre associada à cassiterita, da qual é obtida como subproduto. A zirconita ali produzida ainda não é comercializado devido à presença de elevados teores de UO<sub>2</sub> e ThO<sub>2</sub>.

A mineralogia da zirconita da mina do Pitinga revela que o mineral possui prismas de até 0,5 cm de diâmetro, com terminações piramidais, de coloração cinzenta, creme a castanho. Dados termo gravimétricos mostram que este mineral perde 8,66% de seu peso entre 30 e 180°C, sendo esta diferença de peso atribuída à presença de H<sub>2</sub>O e/ou OH<sup>-</sup>.

Com base na relação Zr/Hf x Hf é possível classificar as zirconitas da Mina do Pitinga como derivados de rochas plutônicas félsicas e, portanto, com a fácies álcali-granito porfirítico e a fácies albita granito pegmatóide (Horbe *et al.*, 1999).

As ocorrências de zirconita nos municípios de Peixe e Paranã, no estado de Goiás, encontram-se relacionadas às intrusivas alcalinas e graníticas como depósitos coluvionares e eluvionares originados por processos de concentração residual (Svisero *et al.*, 1982). O minério é constituído por solo argiloso de coloração creme avermelhada, no qual estão dispersos zirconita, coríndum, titanita, magnetita, ilmenita e, raramente, pirocloro e granada. A zirconita ocorre em dimensões variadas, e coloração variando de marrom, vermelha a incolor, em cristais idiomorfos. As análises químicas indicam a existência de impurezas como Ti, Hf, U, Th, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Cu, Na e P (Svisero *et al.*, 1982). O minério é utilizado na preparação de ligas metálicas do tipo Fe-Si-Zr, assim como, o minério de zirconita da jazida de Poços de Caldas, Minas Gerais (Pumputis e Lamdin, 1988).

#### Lavra e Beneficiamento

Serão apresentados nesta seção dois exemplos de usinas de beneficiamento de minerais pesados, *Millenium Inorganic Chemicals* e INB – Indústrias Nucleares Brasileiras. A zirconita é um dos subprodutos do processo de beneficiamento da ilmenita e rutilo (Sampaio *et al.*, 2001).

##### a) Millenium

A lavra é geralmente feita a céu aberto e o desmonte do material é feito por meio de tratores de esteira (Sampaio *et al.*, 2001). O minério proveniente da mina por correias transportadoras é, então, alimentado na usina de beneficiamento. Na primeira etapa do processo, o minério passa por um peneiramento a úmido, utilizando-se peneiras vibratórias de abertura 2,5 x 2,5 mm. O *oversize* é constituído por material orgânico e areia de granulometria mais grossa, que pode ser utilizada como aterro de estradas. O *undersize*, com granulometria abaixo de 2,5 mm, forma uma polpa, que é condicionada em

tanque, a uma percentagem de sólidos na faixa de 55 a 60%. Essa polpa é bombeada para uma bateria de cones *Reichter*, com dimensões de 73,8 x 2000 mm, a qual é dividida em etapas desbastadora (*rougher*) e de limpeza (*cleaner*) primária e secundária.

O concentrado resultante da etapa de limpeza alimenta um classificador hidráulico (AKW), de onde a fração grossa segue para a separação magnética e o material fino segue para reprocessamento em espirais concentradoras (AKW e MULTOTEC). Os rejeitos das espirais primárias e secundárias retornam aos cones *Richter* de primeira e segunda limpezas, respectivamente. O concentrado das espirais junta-se à fração grossa do classificador, seguindo para a etapa de separação magnética a úmido, realizada em separadores *Jones*, modelo DP180, os quais operam com intensidade de campo de 15.000 G.

A fração não-magnética, rica em zirconita, rutilo e cianita, alimenta o circuito de concentração em mesas vibratórias, denominado de via úmida zirconita.

A fração magnética é rica em ilmenita (cerca de 98%) e contém mais de 50% de  $TiO_2$ . Esse material segue para as etapas de filtração e secagem e está pronto para alimentar a etapa de separação eletrostática. A separação eletrostática tem por finalidade separar a ilmenita (mineral condutor), que é o produto final dessa etapa do beneficiamento, dos minerais não-condutores.

b) INB – Indústrias Nucleares Brasileiras

A lavra a céu aberto consiste na remoção do capeamento, desmonte, exploração, transporte do minério.

Circuito de Zirconita

No circuito de purificação da zirconita a fração não-condutora do circuito do rutilo e a não-magnética do circuito da monazita alimentam, inicialmente, um separador eletrostático de placas, SEP, (Figuras 1 e 2). A fração condutora retorna ao circuito do rutilo. Os mistos são reciclados no próprio separador de placas. A fração não-condutora segue para separação magnética de rolo induzido de dois estágios. A fração magnética do primeiro estágio (SMRI2) alimenta o segundo estágio de separação magnética (SMRI3). A fração magnética do segundo estágio alimenta o circuito da monazita.

Uma bateria de cinco mesas vibratórias a seco (MV4) processa as frações não-magnéticas dos dois estágios de separação magnética. Os mistos das mesas seguem para uma quinta mesa vibratória a seco (MV5), cujos mistos retornam às mesas do estágio anterior. As frações leves dos dois estágios de concentração em mesa constituem o rejeito final; as frações pesadas representam o produto final, zirconita, com a seguinte especificação: 64% de  $(Zr+Hf)O_2$ , 0,15% de  $Fe_2O_3$  (máx.) e 0,7% de  $TiO_2$  (máx.).

As Figuras 1 e 2 ilustram os fluxogramas do processo de obtenção da zirconita na INB, Buena-RJ.

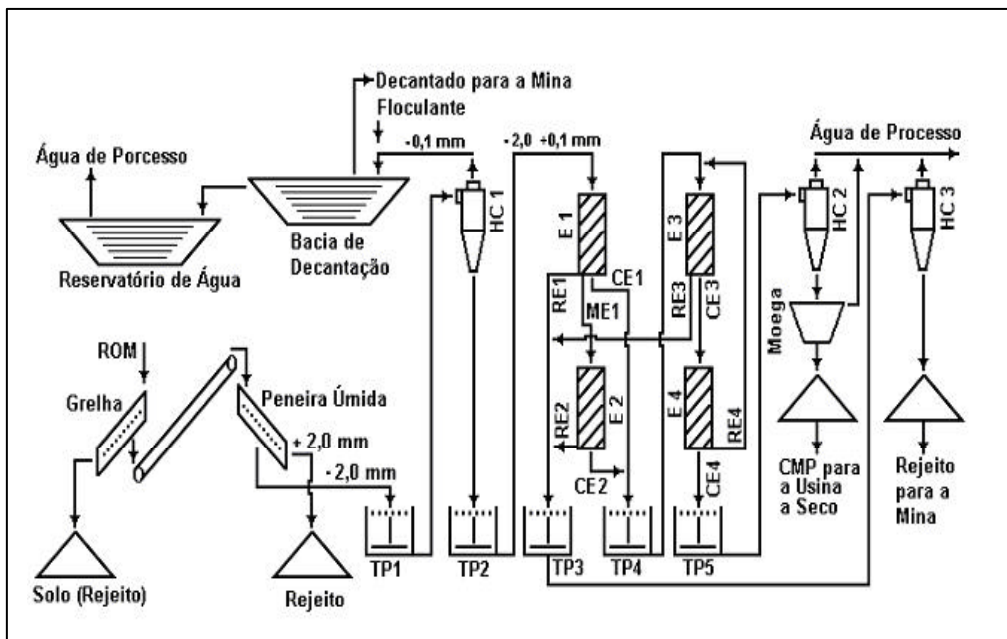


Figura 1 – Fluxograma da unidade de beneficiamento hidrogravítico da INB, Buena-RJ (Sampaio *et al.*, 2001).

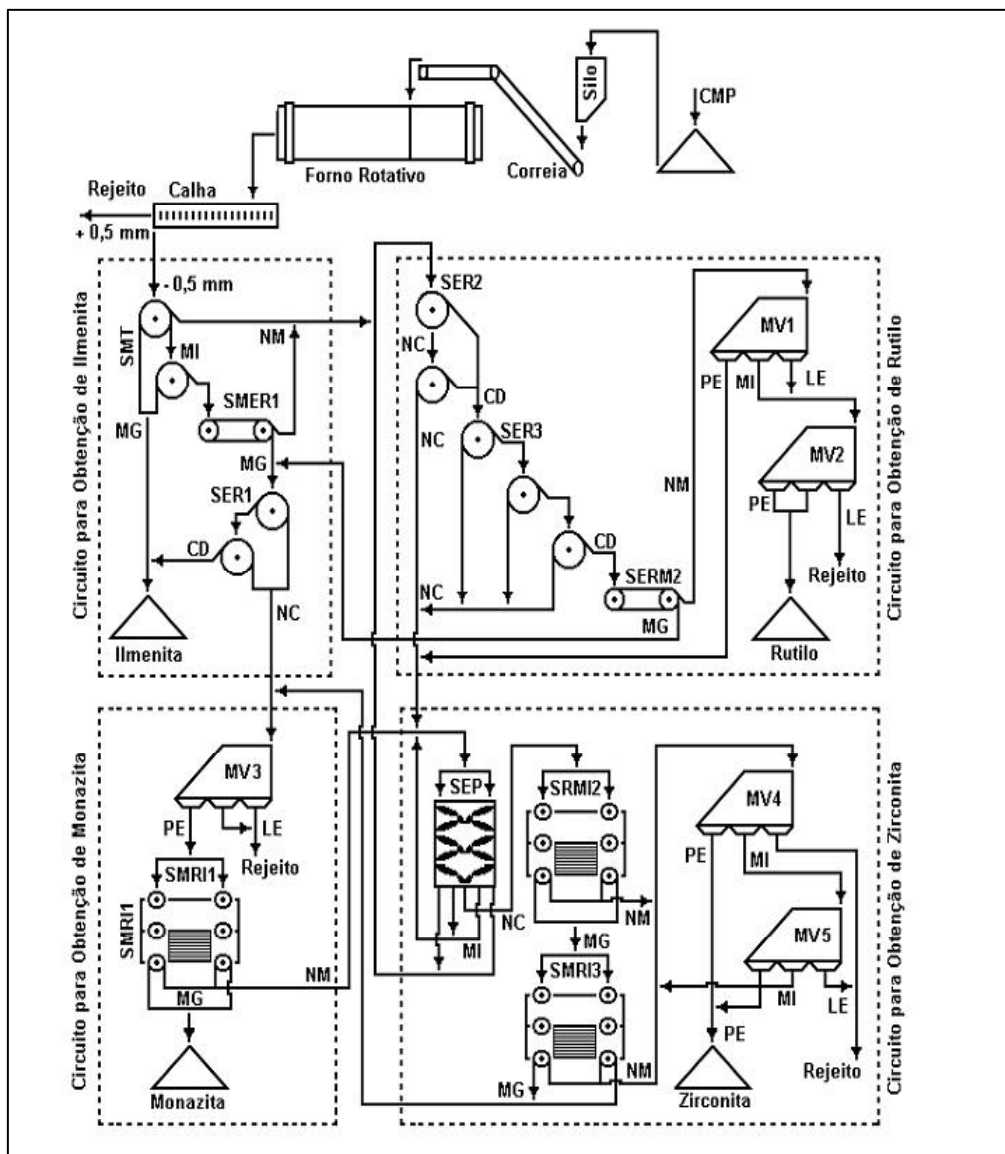


Figura 2 – Fluxograma da unidade de beneficiamento a seco da INB, Buena-RJ (Sampaio *et al.*, 2001).



## 6. ESPECIFICAÇÕES PARA USOS INDUSTRIAIS

A classificação comercial do minério de zirconita está relacionada à concentração de impurezas, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Ele pode ser classificado como *premium*, intermediário e *standard* (Tabela 4). Na Tabela 5 são apresentadas as suas especificações.

Tabela 4 – Classificação do minério de zirconita (Skillen, 1993).

Tipo de material	Teores (%)		
	$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
“Premium”	66,0	0,10	0,05
Intermediário	65,5	0,03	0,10
“Standard”	65,0	0,25	0,12

Tabela 5 – Especificações típicas da zirconita (Garnar, 1994)

Óxidos	Teores (%)	Óxidos	Teores (%)
$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	65-66 (min)	$\text{TiO}_2$	0,10-0,35 (máx)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02-0,010 (máx)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,20-2,00 (máx.)

## 7. OBTENÇÃO DO METAL ZIRCÔNIO

O metal é obtido segundo vários estágios de extração, principalmente, da cloração redutiva por meio do processo denominado Kroll. Primeiro se prepara o cloreto para depois reduzi-lo com magnésio em atmosfera. Num processo semi-industrial, pode-se realizar a eletrólise de sais fundidos, obtendo-se o zircônio em pó, que pode ser utilizado, posteriormente, em processos metalúrgicos.

Para a obtenção do metal com maior pureza, segue-se o processo Van Arkel, baseado na dissociação do iodeto de zircônio, obtendo-se uma esponja de zircônio metálico denominada *crystal-bar*. Tanto neste caso como no anterior, a esponja obtida é fundida para se obter o lingote.

## 8. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Na indústria de fundição, a zirconita pode ser substituída pela cromita ou olivina. Já no revestimento de painéis para aço na siderurgia, a zirconita pode ser substituída pela alumina silício. Nos pigmentos para tinta, pode ser substituída pelo óxido de estanho (Schobbenhaus e Santana, 1997). Com limitações, a columbita, a tantalita e o aço inoxidável podem substituir as ligas de zircônio em aplicações nucleares. O zircônio pode ser reciclado com base em sucata gerada durante a produção e a fabricação do metal (DNPM, 2007).

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAÚLA, J. A. L. e DANTAS, J. R. A. (1997). Depósito de titânio/zircônio de Mataraca, Paraíba. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, vol. IV, Parte C, Brasília, p. 593-598.
- DARDENNE, M. A. e SCHOBENHAUS, C. (2001). Metalogênese do Brasil. Editora Universidade de Brasília, 329p.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1981). Minerais constituintes das rochas – uma introdução. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 559p.
- DNPM (2006). Anuário Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, MME. [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- DNPM (2007). Sumário Mineral, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, MME. [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- GARNAR, T. E. (1994). Zirconium and hafnium minerals. In: *Industrial Minerals and Rocks*. Indiana. Donald D. Carr Editor. 6<sup>th</sup> Edition, 1159-11-65.
- HORBE, A. M. C.; COSTA, M. L. da; ROSSI, A.; BIGGI, S.; COSTI, H. T.; OLIVEIRA, T. S. e SIGHNOLFI, G. P. (1999). Caracterização cristalóquímica do zircão do minério laterítico da mina do Pitinga, Amazonas. V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto Seguro, p. 264-266.
- KLEIN, C. e HURLBUT Jr., C. S. (1993). *Manual of Mineralogy*. 21<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons, 681 p.

- NASDALA *et al.*, (DEVEM CONSTAR TODOS OS OUTROS NOMES). (1996). Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, n. 6, p. 1091-1097.
- PUMPUTIS, A. e LANDIM, P.M.B. (1988). Análise geoestatística de uma jazida de zircão em Poços de Caldas (MG). 3º Simpósio de Quantificação em Geociências, Rio Claro, p.92.
- SABEDOT, S. e SAMPAIO, C. H. (2002). Caracterização de zircões da Mina Guaju (PB). *Rev. Esc. Minas*, vol 55, nº 1, UFOP.
- SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ALCANTERA, R. M. e ARAÚJO, L. S. (2001). Minerais pesados Millennium. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM/MCT. Rio de Janeiro. p. 231-239.
- SCHOBENHAUS, C. e SANTANA, P. R. (1997). Geologia do Zircônio. In: SCHOBENHAUS, C *et al.* Principais Depósitos Minerais do Brasil, vol. IV, Parte C, Brasília. p. 585-592
- SCHUMANN, W. (1985). Gemas do mundo. 3 ed. Ao Livro Técnico. Rio de Janeiro. 254p.
- SKILLEN, A. (1993). Zirconium minerals: Seeking solace in ceramics. In: SKILLEN A.D. E GRIFFITHS, J. B. Raw Materials for the Glass & Ceramics Industries. 2<sup>nd</sup> Edition, p. 81-85.
- SVISERO, D. P.; SOUZA, I. M. e IWANUCH, W. (1982). Contribuição ao conhecimento do zircão dos municípios de Peixe e Paraná, Goiás. 32º Congresso Brasileiro de Geologia, Boletim de Resumos, p. 35.
- [http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_040.asp#hist](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_040.asp#hist).



## PARTE III

# Os minerais e o meio ambiente



# CAPÍTULO 41

## Minerais Aplicados à Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes

Silvia Cristina Alves França<sup>1</sup>  
José Fernandes de Oliveira Ugarte<sup>2</sup>  
Adriana de Aquino Soeiro da Silva<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental na indústria minero-metalúrgica tornou-se de grande importância nas últimas décadas, devido à natureza e magnitude dos processos desenvolvidos neste setor produtivo.

A aplicação de insumos minerais voltados para a tecnologia ambiental, vem ganhando mercado, principalmente no tratamento de efluentes industriais ou domésticos. Este é um segmento emergente de aplicação dos minerais industriais que, nesse contexto, também são chamados de minerais verdes (CPRM, 2001).

A contaminação por metais pesados é um dos grandes nichos de aplicação dos minerais industriais, na remediação de ambientes, sejam solos ou mananciais, contaminados com arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio ou zinco. O desenvolvimento de tecnologias de imobilização *in situ*, que correspondem ao tratamento dos efluentes no local onde são descartados, visando a sua estabilização química e prevenção dos métodos de transporte desses metais, tem apresentado um custo-benefício mais atraente (Melamed, *et al.*, 2002).

Outra vertente de aplicação dos minerais industriais no meio ambiente é na composição de materiais adsorventes ou absorventes, para retenção de gases contaminantes resultantes de processos químicos, de compostos orgânicos derramados sobre superfícies aquáticas (petróleo e derivados), tratamento de água, etc.

---

<sup>1</sup>Eng<sup>a</sup> Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> Químico, D.Sc., Pesquisador da COPPE/UFRJ.

<sup>3</sup>Química Industrial, Mestranda, IQ-UFRJ e CETEM/MCT.

Dentre os minerais industriais, ganham destaque na aplicação no meio ambiente, como minerais verdes, as zeólitas, vermiculita, bentonita, sepiolita, atapulgita, carvão mineral, turfa e diatomita, dentre outros. Alguns desses minerais já foram descritos em outros capítulos deste livro; por isso, neste capítulo serão exemplificados somente os seus usos e especificações para a aplicação em meio ambiente, sem detalhar informações geológicas e mineralógicas.

## 2. ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS UTILIZADOS NO MEIO AMBIENTE

### Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, com arranjo estrutural que apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . São compostos por uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos originando assim uma estrutura microporosa (Falcão e Paiva, 2005).

As cargas negativas dos tetraedros  $\text{AlO}_4$  são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions, por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si (Sawyer, 2000; Dumitru, 1976; Wilson, 2002).

As zeólitas apresentam ainda propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon  $\text{NH}_4^+$ , como é o caso da chabazita e clinoptilolita, que são largamente empregadas no tratamento de efluentes urbanos, como material adsorvente para conforto animal (*pet litter*), suplemento em ração animal e também no tratamento de rejeitos radioativos (Harben, 2002).

### Diatomita

A diatomita é o resultado da deposição de sílica amorfa nas superfícies dos esqueletos de algas diatomáceas. O tamanho das suas partículas pode variar entre 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , entretanto a granulometria média das diatomitas está entre

50-100  $\mu\text{m}$ . O formato e a simetria das partículas são extremamente irregulares, por se tratar de um material originário de diversos tipos de algas, podendo apresentar-se com formato radial – assemelhando-se a discos ou bolas de golfe – ou formas de penas, navios e agulhas. A estrutura porosa dos esqueletos das algas dá, então, origem a matérias de elevado poder de absorção.

O pequeno tamanho e forma irregular das partículas, somados à alta porosidade do material proporcionam à diatomita algumas aplicações na área ambiental, como meio filtrante no tratamento de efluentes e inseticidas.

#### Bentonitas

O termo bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas podem ser derivadas da estrutura da pirofilita, mediante a inserção de camadas de água molecular contendo cátions livres, entre as camadas triplas T-O-T da pirofilita. Como essas camadas, normalmente estão desprovidas de carga, podem expandir-se. Com isso, as esmectitas possuem como características principais, o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área de superfície (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita, propriedades bastante específicas, que têm justificado sua aplicação nos mais diversos segmentos industriais (Rezende *et al.*, 2006).

Os minerais do grupo da esmectita têm estrutura cristalina 2:1, ou seja, são constituídos de unidades empilhadas que compreendem duas camadas tetraédricas de Si coordenadas por uma camada octaédrica de Al ou de Mg. Quando as camadas se encontram empilhadas umas sobre as outras, a força de atração entre essas é fraca, de modo que os cátions e as moléculas polares podem penetrar no espaço entre as camadas, compensar o desequilíbrio das cargas elétricas e provocar a modificação da estrutura. Quando a carga superficial de uma esmectita se compensa com cátions Ca<sup>2+</sup>, formam-se as bentonitas cálcicas, e com cátions Na<sup>+</sup> formam-se as bentonitas sódicas que podem ter CTC até 200 meq/100g (Velho, 2005 A).

#### Sepiolitas e Atapulgitas (Palygorskita)

A sepiolita é um silicato de magnésio hidratado que, mineralogicamente, pertence ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, com uma camada octaédrica de

Mg entre duas camadas de tetraedros de Si. Sua fórmula química é  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_4(\text{OH})_4 (\text{HO}_2)_4 8\text{H}_2\text{O}$ . A diferença entre os outros minerais do grupo, como por exemplo, as esmectitas (bentonitas), é que sua estrutura é longitudinal em vez de laminar, ou seja, no sentido transversal, cada seis átomos de Si produzem uma inversão na camada tetraédrica, enquanto no sentido longitudinal, se conserva a continuidade da estrutura cristalina.

Por outro lado, se formam canais alternativos no sentido longitudinal, conferindo excelentes propriedades ab-adsortivas do argilomineral como, elevada superfície específica (valores > 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), alta porosidade e poder de absorver 2,5 vezes seu peso em água, propriedade essa responsável pela grande plasticidade do sistema argila mais água, como também excelentes propriedades reológicas em dispersões aquosas e em solventes orgânicos (Coelho *et al.*, 2007).

A atapulgita, também denominada paligorskita, é um argilomineral pertencente ao grupo das hormitas (atapulgita-sepiolita), cuja célula unitária cristalina é  $\text{Mg}_{10}\text{Si}_{16} \text{O}_{40} (\text{OH})_8 8\text{H}_2\text{O}$ , assim como na sepiolita,  $\text{OH}_2$  é água estrutural e  $\text{H}_2\text{O}$  é água que preenche os microcanais fibrosos do argilomineral. Estes, por sua vez, são mais rígidos e flexíveis quando comparados com os da sepiolita. Os cátions coordenados na atapulgita são Mg e Al, com relação Mg:Al variando entre 2:3 e 3:2.

A percentagem de água na sepiolita e atapulgita depende da umidade localizada nos canais, e sua perda é reversível e não ocorre modificação na célula unitária na temperatura de 380°C (sepiolita) e 350°C (atapulgita). Acima destas temperaturas, não existe mais água estrutural e os argilominerais se transformam na forma anidra, na faixa de temperatura de 650-680°C. As propriedades físico-químicas da atapulgita são as mesmas da sepiolita, embora menos pronunciadas (Velho, 2005 A; Santos *et al.*, 2007).

### Vermiculitas

A vermiculita,  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$ , é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar, com cátions trocáveis em posições interlamelares. Sua particularidade é que quando aquecida a 800-1000°C expande-se, abruptamente, na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas de sua estrutura. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e confere a



vermiculita expandida, algumas propriedades como, baixa densidade, com valores na faixa entre 0,15 a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, área superficial específica elevada e carga superficial negativa, seja adsorvente/absorvente e com capacidade de troca catiônica elevada (100 a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores.

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em vários setores industriais, dentre os quais, destacamos: agricultura e horticultura (retenção e carreamento de água, condicionamento de solos e componente de liberação de nutrientes); meio ambiente (remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, adsorção de metais pesados, remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos) (França *et al.*, 2005; Neto e Ugarte, 2007; Santos e Masini, 2007); construção civil (blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes); e na fabricação de embalagens de produtos industrializados.

#### Turfa

As turfas são consideradas materiais naturais formados através da sedimentação de matéria vegetal, parcialmente decomposta em ambiente redutor. Entre estes constituintes pode-se destacar os ácidos húmicos e fúlvicos, a celulose e a lignina (Santos *et al.*, 2001). De acordo com Petroni e Pires (2000), sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares.

A forte atração da turfa pela maioria dos cátions de metais pesados em solução deve-se, principalmente, ao elevado teor de substâncias húmicas na sua matéria orgânica. Também conhecidos como polímeros naturais, esses ácidos são ricos em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais em solução. A Figura 1 apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido fúlvico, onde é possível observar os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos.

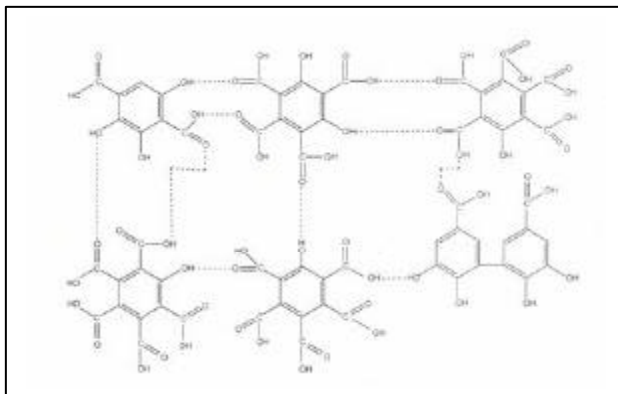


Figura 1 – Molécula de ácido fúlvico.

Segundo Santos (2001), a interação entre os grupos polares presentes na estrutura dos ácidos e os cátions metálicos constitui fator determinante para que as turfas removam metais pesados de efluentes aquosos, concentrando-os na interface sólido/líquido (turfa/solução). O fato de um metal (adsorvato) se adsorver na interface turfa/solução (adsorvente) significa que algum tipo de interação foi desenvolvido com sítios desta interface. Dentre os possíveis tipos de interação, podemos destacar: atração eletrostática, ligações de hidrogênio, reações de complexação ou formação de sal ou interação de dispersão de London.

As turfas normalmente são classificadas de acordo com seu grau de decomposição. O modelo mais freqüentemente usado foi desenvolvido por Van Post, onde a turfa é classificada numa escala humificação visual de 10 pontos (Clymo, 1983). A turfa pouco decomposta (H1 a H3) é denominada turfa fibrosa, ou turfa branca. A turfa medianamente decomposta é chamada turfa escura ou turfa hêmica (H4 a H6). A turfa muito decomposta é denominada preta ou sáprica (H7 a H10) (Petroni e Pires, 2000).

#### Carvão Mineral

O carvão mineral, ou simplesmente carvão, é uma variada e complexa mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de: 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso

(hulha), mais utilizado como combustível, contém 75% a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões, o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (Agência Nacional de Energia Elétrica, acesso em 13/06/2008).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos, devido a sua alta capacidade de adsorção. Os carvões ativados têm uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está relacionada, principalmente, com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas porque a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível, em comparação àquelas nos microporos (Dubinin, 1983; Soares, 1998).

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, entre essas o carvão mineral, a partir da carbonização seguida pela ativação com dióxido de carbono ou vapor de água, à temperatura elevada. A ativação química pode ser usada envolvendo a reação de  $ZnCl_2$  ou  $H_3PO_4$  na estrutura do carvão gerando assim, mais sítios adsorventes (Soares, 1998). Tratamento térmico à temperatura de 127 a 627°C pode gerar a formação de carvão ativado com grande área superficial; já a pirólise aumenta o tamanho dos poros, além de criar novos poros (Carrasco-Marim, 1996; Lee *et al.*, 1994).

### 3. APLICAÇÕES NO MEIO AMBIENTE

Remoção de Metais Pesados (bentonita, turfa, vermiculita e zeólita)

De um modo geral, as pesquisas se concentram na indústria minero-metalúrgica que vem, nas últimas décadas, se confrontado com a questão ambiental, que é intrínseca ao tipo e à magnitude das operações que desenvolve. Um dos grandes desafios é a contaminação dos compartimentos ambientais por metais pesados, tais como, As, Hg, Cu, Pb, Zn, Cd e Cr (Ugarte e Monte, 2005; França e Arruda, 2006; Melamed e Luz, 2006; Santos e Masini, 2007).

Na remoção de metais pesados, a vermiculita é mais estudada na forma expandida, onde os concentrados devem conter 90% de vermiculita, livre de asbestos e baixo teor de sódio, tamanho de partícula na faixa de 0,3-0,7 mm e densidade de 0,80-1,20g/cm<sup>2</sup>, somados a elevada capacidade de troca catiônica (CTC), com valores acima de 100 meq/100g (Ugarte *et al.*, 2005 A).

O trabalho de Melamed e Luz (2006) mostra a remoção do mercúrio oriundo de efluentes industriais com diferentes minerais industriais (vermiculita, atapulgita, bentonita e zeólita), onde a toxicidade do mercúrio está associada a seu caráter acumulativo nos vários compartimentos ambientais, na biota e na cadeia alimentar, que ataca, principalmente, o sistema nervoso central do ser humano. Os resultados indicaram que tanto a vermiculita quanto a zeólita podem ser utilizadas com meio filtrante na remoção de Hg.

Panuccio *et al.* (2007) estudaram a sorção de Cd com vermiculita e zeólita, onde avaliaram os efeitos da atividade iônica, pH e tempo de contato e sua possível aplicação nos métodos de remediação. Seus resultados indicaram que a percentagem sorvida de Cd nos minerais não depende da concentração de cádmio, como mostraram os modelos de Langmuir e Freundlich e indicaram ser mais eficiente na remoção de Cd a vermiculita.

Abollino *et al.* (2008) analisaram o comportamento de adsorção dos cátions Cd, Cu, Pb, Mn, Ni e Zn com os minerais vermiculita e bentonita, em função do pH e ligante orgânico, em sistemas de purificação de efluentes. A capacidade de remoção dos cátions foi maior com a vermiculita que diminui na seguinte ordem  $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ . Os resultados indicaram que os minerais têm potencial para ser utilizados como adsorventes dos íons em efluentes contaminados pelos mesmos.

Fonseca *et al.* (2006) estudaram a adsorção dos cátions Cd, Zn, Mn e Cr em soluções aquosas com a vermiculita expandida. A quantidade adsorvida ficou na seguinte ordem:  $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ . Covelo *et al.* (2007) investigaram a adsorção e dessorção simultânea de seis metais pesados em solos ácidos da região da Galícia (Espanha). Os cátions Pb e Cu foram mais suscetíveis a remoção do que Cd, Ni, Zn e Cr, que dependeram das características físico-químicas dos minerais utilizados (vermiculita, caulinita e gibbsita).

Uma outra aplicação da zeolita natural, proveniente da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MATO), está nos processos de remoção e recuperação de metais pesados presentes em efluentes industriais. Estes processos são normalmente cíclicos, permitindo a recuperação do metal e a regeneração da zeolita. A troca iônica é influenciada por diversos fatores, dentre esses: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina de zeolita. Metais pesados, como por exemplo, cobre e chumbo, são substâncias tóxicas e, portanto, devem ser removidos dos efluentes industriais

antes destes serem lançados aos corpos d'água. Os métodos mais comuns para a remoção destes metais são troca iônica e precipitação química. A vantagem do uso da troca iônica baseia-se na possibilidade de recuperação do metal e na baixa ou nenhuma geração de resíduos, dentre outras. Sob esta premissa, o emprego de zeolitas naturais tem proporcionado o desenvolvimento de sistemas de tratamento de baixo custo (Monte *et al.*, 2002).

Uma forma de aumentar a capacidade de sorção de metais pesados e seu valor agregado seria modificar ou ativar quimicamente os minerais industriais, via homoionização com sais, ácidos e posterior intercalação com compostos orgânicos com ação quelante de metais. No caso de ativação, essa pode ser ácida ou alcalina. No primeiro caso empregam-se  $H_2SO_4$  ou  $HCl$  concentrados e no segundo caso, normalmente emprega-se  $NaCO_3$ .

Na ativação ácida, cátions da estrutura dos minerais são removidos, como  $Al^{3+}$  das camadas tetraédricas e  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  das camadas octaédricas, aumentando a porosidade e a superfície específica do mineral, aumentando sua capacidade de adsorção e sua capacidade de troca catiônica (CTC). Por outro lado, a ativação ácida dissolve as impurezas orgânicas e inorgânicas e substitui o cátion  $Ca^{2+}$  por  $H^+$ . O ácido, também, ataca as bordas das lamelas do mineral, esfoliando-o e criando poros nas superfícies das lamelas, provendo o aumento da superfície específica em valores da ordem de 80%. No caso da bentonita passar para 200 a 400  $m^2/g$  (Velho, 2005 A).

Uma das aplicações dos minerais modificados seria na área de tratamento de efluentes líquidos usando sorventes não tradicionais, eficientes e de baixo custo, em substituição ao carvão ativado ou às resinas de troca iônica, levando-se em consideração os seguintes fatores: adsorção, pH, força iônica e temperatura de solução. A seguir são descritos vários trabalhos que abordam esse assunto.

Demirbas *et al.* (2007) estudaram a sepiolita modificada com aminopropiltrióxido, na remoção de íons de Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Cd e Ni. Os resultados indicaram que a quantidade adsorvida de íons aumenta com os valores de pH na faixa de 1,5 a 7,0, principalmente os íons Fe e Mn, e que a temperatura da solução teve um efeito importante na adsorção dos íons metálicos.

Lazarevic *et al.* (2007) investigaram o mecanismo de adsorção de íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  com sepiolita natural, ativada com solução de  $HCl$  4 M.

A seqüência de adsorção dos íons foi dada na seguinte ordem  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$  e a retenção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  ocorreu por adsorção específica e troca de íons  $Mg^{2+}$  na estrutura da sepiolita.

Karahan *et al.* (2006) analisaram a capacidade de adsorção de boro em sistema aquoso com as argilas bentonita, sepiolita e illita modificadas com cloreto de nonilamônio. Os resultados indicaram que a adsorção foi influenciada pelos parâmetros pH na faixa (8,0 a 10,0) e alta força iônica da solução. As argilas bentonita e illita foram mais eficientes na modificação e na sorção em relação à sepiolita.

Arfaoui *et al.* (2008) estudaram a remoção de  $Cr^{3+}$  com bentonita ativada com diferentes soluções de HCl (0,5 – 2,0 M), e verificaram que a ativação ácida destruiu parcialmente a camada octaédrica do mineral, com a dissolução dos cátions  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , como também, ocorreu a formação de sílica amorfa pela destruição da camada tetraédrica. A remoção de  $Cr^{3+}$  foi correlacionada com os valores de CTC do mineral e pH.

Chegrouche e Bensmaili (2002) analisaram a remoção de  $Ga^{3+}$  em soluções aquosas com bentonita ativada com soluções de  $H_2SO_4$  (0,5 – 2,0 M) e verificaram que a adsorção aumenta com o valor do pH e a massa do mineral na temperatura de 20°C, e que o efeito da interação entre pH e massa foi um fator determinante na adsorção do gálio.

Zhao *et al.* (2007) verificaram que a adsorção do  $Th^{4+}$  na bentonita depende do pH, da força iônica e temperatura da solução, e a mesma diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção do  $Th^{4+}$  é exotérmico.

Melamed *et al.* (2002) estudaram a eficiência de minerais industriais (caulim, vermiculita, atapulgita, bentonita, zeólita e magnetita) para sua possível utilização no tratamento de efluentes ou como barreira geoquímica de metais pesados.

O comportamento dos minerais foi avaliado com relação à sorção de Cu e de As, enfatizando-se as diferenças nos mecanismos envolvidos. A eficiência dos minerais industriais na imobilização de Cu e As se refletiu nas características físico-químicas dos minerais, principalmente em relação ao pH de equilíbrio.

As turfas também aparecem na literatura como contribuintes na atenuação de efluentes contendo metais pesados, como reportado por Petroni e Pires (2000), sobre a aplicação de turfas em sistemas de tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados. Nesse estudo, nos experimentos de adsorção foram estudadas as influências do pH e dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  como interferentes no processo de retenção dos metais. Foi observado que a capacidade natural de adsorção de cátions metálicos, pela turfa, está relacionada diretamente com o pH da solução.

Em valores de pH acima de 9, a turfa não é estável, pois sua estrutura se degrada pela solubilização parcial das substâncias húmicas que foi observada pela coloração amarelo-escurecida nas soluções efluentes coletadas das colunas de turfa. Em valores de pH abaixo de 3, a maioria dos metais é fracamente adsorvida; retenção de 99% foi verificada na faixa de pH de 3,7 a 6,5. Abaixo desses valores de pH, a retenção foi fortemente prejudicada e, em pH 2 é praticamente nula. A turfa apresentou maior afinidade pelo cádmio, em relação ao zinco e esta afinidade pode ser comprovada pela diferença nos valores de retenção de 49% para o zinco e de 82% para o cádmio.

Foi estudada também a retenção de metais, em coluna, em função da concentração inicial do íon interferente nas soluções de alimentação, em pH 4,5 e constatou-se que a retenção dos metais é afetada pela presença de concentrações variáveis dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . As concentrações dos íons interferentes a partir das quais a retenção deixa de ser quantitativa, foram estimadas em: 200 mg/L  $\text{Na}^+$ ; 8 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; 40mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  e 5 mg/L  $\text{Al}^{3+}$  para o zinco e 400 mg/L  $\text{Na}^+$ ; 20 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; 80mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  e 15 mg/L  $\text{Al}^{3+}$  para o cádmio. Em todos os casos, a retenção do zinco foi mais prejudicada em relação ao cádmio, confirmando a tendência observada anteriormente no estudo da influência do pH.

Um outro estudo sobre remoção de cromo (III) por turfas em efluentes foi realizado por Batista *et al.* (2007), e tinha como objetivo verificar o efeito do tratamento químico na melhoria da remoção de Cr (III) por três diferentes amostras de turfas. O efeito do pH foi estudado em temperatura ambiente variando-o de 3,0 a 7,0. As turfas mostraram máxima adsorção (95%) em pH 5,0. Foram estudadas turfas de Santo Amaro das Brotas (SAO), de Ribeirão Preto (SAP) e de Itabaiana (ITA). Foram realizados tratamentos com HCl (1,0 mol/L) e NaOH + HCl (1,0 mol/L). Na turfa SAO foi observada uma redução no teor de matéria orgânica e esse é possivelmente um dos motivos da diminuição da adsorção do material (de 4,09 mg/g para 3,30 mg/g). Entretanto, a turfa SAO

apresenta maiores valores de capacidade de adsorção independente do tratamento químico. Dessa forma, a eficiência de remoção deve estar associada ao maior teor de matéria orgânica presente nessa amostra, uma vez que a turfa SAO possui alto teor de carbono e hidrogênio e baixa porcentagem de cinzas quando comparada às turfas SAP e ITA. O tratamento químico aumentou a adsorção da turfa SAP de 1,70 mg/g para 2,20 mg/g e de 1,40 mg/g para 1,90 mg/g para a turfa ITA, o que indica ter havido aumento no teor de cinzas devido a alterações na fração inorgânica, o que justifica a melhoria na remoção.

#### Remoção de Compostos Orgânicos (atapulgita, bentonita, sepiolita)

A presença de compostos orgânicos oriundos das atividades industriais (cosmética, têxtil, papel, detergente, farmacêutica e couros) e de agriculturas, é problemática para o meio ambiente, onde o despejo é descontrolado e na maioria das vezes são lançados em solos e em áreas aquíferas com certa frequência, gerando sérios problemas ambientais. Nos últimos anos, as pesquisas científicas se concentraram no desenvolvendo de novas técnicas biológicas e físico-químicas relativas à remediação de sistemas como solo e água contaminados por esses compostos orgânicos, utilizando minerais industriais, como a vermiculita, sepiolita, atapulgita, bentonita entre outros. A remoção de tinturas de efluentes industriais é atualmente o grande foco de estudo nos centros de pesquisas do país e exterior (Sanchez-Martin *et al.*, 2008; Tabak *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2007; França *et al.*, 2005).

No caso das tintas, a maioria é reativa por ter um grupo reativo em sua composição, como o sulfone vinil. Esses grupos são compostos azo ou complexos aromáticos que interagem com os materiais (como por exemplo, algodão e lã) para formar a ligação covalente. A liberação destes é diferenciada pelo grau de fixação devido à hidrólise de grupos reativos na fase da água, que são indesejáveis. Geralmente, os métodos físico-químicos e biológicos tais como, a precipitação, a flotação, a troca iônica, a adsorção, a oxidação, a biosorção bacteriana e fungicida e a biodegradação (aeróbio, anaeróbico) podem ser empregados para remover a cor da tintura dos efluentes. Muitas tinturas e pigmentos são tóxicos para a natureza por terem efeitos carcinogênicos e mutagênicos na biota aquática, bem como, para os seres humanos. Há vantagens e desvantagens nesses métodos de remoção de tintura. Como por exemplo, no processo biológico de precipitação e oxidação de um produto químico, o mesmo só é eficaz e econômico se o soluto tiver uma concentração relativamente elevada (Alkan *et al.*, 2008; Gok *et al.*, 2008).



Estudos mostram que o processo de adsorção de compostos orgânicos é considerado superior a outras técnicas de remoção. Isto é atribuído ao seu baixo custo, disponibilidade fácil, simplicidade do projeto, eficiência elevada, facilidade de operação, biodegradabilidade, e habilidade para tratar tinturas concentradas de variados processos industriais. O processo da adsorção é uma alternativa atrativa para o tratamento de águas contaminadas, especialmente se o sorvente for barato e não exigir uma etapa adicional de pré-tratamento antes de sua aplicação (Sanchez-Martin *et al.*, 2008; Tabak *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2007).

Com esta finalidade, os materiais alternativos, como os minerais industriais (sepiolita, atapulgita, bentonita, vermiculita etc.) são utilizados por suas propriedades físico-químicas, como área de superfície específica elevada, capacidade elevada da adsorção e estruturas formadas de microporos. Os efeitos da temperatura, pH e a concentração iônica na adsorção de moléculas são os parâmetros investigados, assim como, a natureza do processo da adsorção, determinada e calculada pelas propriedades termodinâmicas,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ .

No caso de argilas fibrosas (sepiolita e atapulgita), na forma granular são aplicadas na absorção de água e óleo, benzeno, metilálcool e outros compostos químicos. A sepiolita possui elevada capacidade de absorver moléculas responsáveis pelos odores, como os compostos químicos que tem grupos de amônio ou de azoto em suas composições, Além disso, consegue reduzir a concentração de  $NH_3$  gasoso de uma concentração inicial de 100 para 18 ppm, a uma taxa de  $40 \text{ g/cm}^3$  (Velho, 2005 B).

O comportamento da sepiolita na remoção de moléculas orgânicas provenientes de vários processos industriais foi estudado por vários pesquisadores, como por exemplo, a sorção do éter de coroa 155, do violeta de cristal, do azul de metileno e o azul maxilon 5G, onde o mineral apresentou eficiência na remoção. Nos estudos da adsorção de cátions orgânicos monovalentes e divalentes com a sepiolita, mostraram que os cátions monovalentes podem se ligar em sítios carregados e neutros do mineral, e os cátions divalentes ligam-se somente nos locais carregados (Alkan *et al.*, 2008; Sánchez-Martín *et al.*, 2008).

Sánchez-Martín *et al.* (2008) investigaram a influência dos minerais (montmorillonita, sepiolita e atapulgita) na adsorção de sulfatantes (aniônico catiônico e não aniônico) tendo como objetivo principal a compreensão do

comportamento desses surfatantes nos solos e sua possível aplicação na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos tóxicos. Os resultados mostram a influência da estrutura e da composição química da argila na adsorção dos surfatantes que apresentaram eficiências diferentes, e influenciaram na remediação dos solos contaminados.

Outras pesquisas com os minerais modificados são descritos por Zohra *et al.* (2008), que estudaram a adsorção do benzopurpurin 4R (corante vermelho utilizado na indústria têxtil) com a bentonita sódica modificada quimicamente com cetiltrimetilamônio. A capacidade da adsorção foi influenciada pela concentração do corante e pela temperatura, onde a mesma variou de 109,89 a 153,84 mg/g com temperatura crescente de 20 a 60°C.

Koyuncu (2008) analisou a cinética de adsorção do composto orgânico 3 – hidroxibenzaldeído (utilizado na indústria farmacêutica) com amostras de bentonita na forma natural e ativada com solução de HCl 5M. As capacidades de troca catiônica (CTC) do mineral na forma natural e modificado foram 65 e 97 meq/100 g, respectivamente. A eficiência de adsorção do 3 – hidroxibenzaldeído foi maior com a bentonita ativada e a cinética seguiu os modelos de pseudo-primeira e segunda ordens.

Jiang *et al.* (2008) utilizaram bentonitas nas formas sódica e cálcica para removerem o composto químico violeta básico 14 de soluções aquosas. A adsorção foi estudada no que diz respeito ao tempo do contato, à concentração inicial, e à presença dos sais selecionados. Os dados experimentais foram representados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich e as capacidades máximas da adsorção obtidas para a bentonita-Na e a bentonita-Ca, foram respectivamente 147,9 e 100 mg/g com o modelo de Langmuir.

Eren e Afsin (2008) analisaram os efeitos da temperatura, do pH e da concentração iônica na adsorção do violeta de cristal (CV<sup>+</sup>) com amostras naturais de bentonitas e saturadas com Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. As quantidades adsorvidas do cátion (CV<sup>+</sup>) no equilíbrio na temperatura ambiente foram 0,27, 0,37, 0,49 e 0,54 mmol/g, correspondendo a 108%, 148%, 196% e 216% da capacidade de troca catiônica da bentonita natural e saturada com Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>, respectivamente. A adsorção do orgânico nestas amostras é dependente do pH, onde o mesmo variou na faixa de 2,5 a 8,5. Os parâmetros termodinâmicos e o modelo de Langmuir mostraram que as amostras de

bentonitas saturadas com os cátions divalentes são mais suscetíveis pela troca com o cátion  $CV^+$  do violeta de cristal.

Derramamento de óleo (bentonita, sepiolita, zeólita, vermiculita)

A poluição ambiental em leito de água causada pelos derramamentos de óleos oriundos da indústria petrolífera, tem aumentado cada vez mais. O desenvolvimento de novas técnicas e materiais alternativos tem sido pesquisado nos últimos anos, com o intuito de minimizar os impactos ambientais provocados por esses óleos, como por exemplo, o processo de sorção e materiais com excelentes propriedades físico-químicas de remoção. Diferentes tipos de sorventes (natural e sintético) de natureza orgânica e inorgânica têm sido estudados.

Rajakovic-Ognjanovic *et al.* (2008) analisaram a eficiência do processo de sorção de óleo tipo Galax Super 3 SAE 30, com sepiolita, zeólita e bentonita em sistema de batelada. Os resultados indicaram que a eficiência do processo depende da massa do sorvente, tempo de contato, temperatura e pH da água. A eficiência máxima de remoção pelos minerais foi obtida no tempo de 30 minutos, ficando a mesma em torno de 21,0%. Além do processo de adsorção física do óleo, ocorreu também o processo de quimisorção com a zeólita e a bentonita, e o mesmo aumentou com a temperatura acima de 80°C.

Ugarte *et al.* (2005 B) estudaram simultaneamente os processos de adsorção e dessorção de óleo combustível SAE 40 em leito de água, com vermiculita expandida e modificada com agente oleofilizante. As eficiências dos processos foram obtidas pelas medidas das concentrações iniciais e finais do óleo com diferentes tempos de contato. Os resultados indicaram que a vermiculita absorveu quantidade elevada de óleo, com eficiência de 98% e liberação de 90% de óleo incorporado, além de manter as propriedades do mineral para ser reutilizado em ciclos de adsorções posteriores.

Dessalinização (bentonita, sepiolita, vermiculita)

Técnicas como osmose reversa, destilação e eletrodialise são as mais conhecidas e empregadas na dessalinização de água do mar para consumo humano. No entanto, ainda não se conhece um meio rápido e economicamente viável para a solução deste problema cada vez mais grave em todo o mundo. Osmose reversa tem se mostrado muito útil, embora suas membranas de separação sejam caras e não tem longa durabilidade. Da mesma forma, a

destilação e a eletrodialise são processos importantes, porém limitados, principalmente porque não se aplicam em concentração salina elevada, além de exigirem recursos onerosos (Tulou e Younus, 2005).

Em regiões com escassez de água potável, como o nordeste brasileiro, o uso de processos de dessalinização alternativos, menos onerosos, poderão ser aplicados no tratamento das águas de poços artesianos (água salobra). Como exemplo, Neto e Ugarte (2007) apresentaram uma técnica alternativa de uso da vermiculita expandida como meio filtrante de eletrólitos presente na água do mar. Para testar a eficiência do processo de dessalinização, foi utilizada água do mar com teores de sódio (11800 mg/L), cloreto (19000 mg/L) e sulfato (2800 mg/L), com colunas percoladas em dois sistemas (fluxo contínuo e batelada). Analisando os parâmetros, como, saturação, cinética, tempo mínimo de adsorção e eficiência, e determinando as melhores condições. Além disso, foram apontados meios alternativos para a utilização da vermiculita associados a outros sistemas de filtração e tratamento de águas salobras empregados atualmente. Os resultados de remoção mostraram uma competição iônica na seguinte ordem  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  com eficiência na faixa de 71 a 81% no tempo de equilíbrio de 1 hora. O mecanismo de remoção atuante para sódio foi difusão iônica e para os ânions deposição interlamelar.

Carretero *et al.* (2006) analisaram a eficiência do sistema pasta (sepiolita/celulose) de composição variada, na remoção de sais ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ ) de várias rochas utilizadas na fabricação de monumentos. Os resultados de remoção mostraram uma relação direta entre o sistema pasta com a solubilidade do sal e a porosidade da rocha, que pode interferir na resistência mecânica do material.

Suzuki *et al.* (2007) estudaram a alteração mineralógica da bentonita em água do mar, nas temperaturas de 60 e 90°C, para sua aplicação na remoção de Cs. A capacidade de troca catiônica do mineral diminuiu com o aumento do teor de magnésio formado em sua superfície, indicando ocorrer a precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Análises térmica e termogravimétrica/diferencial (ATD – TGA) confirmaram a formação do hidróxido. Essa alteração no mineral afeta a capacidade sorção de Cs.

Tratamento de Efluentes Contendo Agrotóxicos e Pesticidas (carvão mineral)

O carvão mineral pode ser utilizado no tratamento de efluentes contendo pesticidas, como apresentado no estudo de Mezzari (2002), realizado com carvão mineral betuminoso, da Formação Bonito, estado de Santa Catarina. Nesse trabalho é discutido que os métodos convencionais de tratamento de água são capazes de remover pesticida residual de baixa solubilidade; entretanto, para a remoção dos de alta solubilidade, há a necessidade de aplicação de métodos complementares, como a adsorção em carvões ativados ou naturais.

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é normalmente atribuída ao seu volume interno de poros, dessa forma espera-se que um carvão contendo milhares de poros na faixa de tamanho do poluente a ser removido seja muito eficiente devido ao aumento do potencial de adsorção para tais condições. A composição química superficial das partículas de carvão também é importante, uma vez que a adsorção se procede pela transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido e/ou para seus poros, onde o soluto fica retido como consequência de interações com as partículas constitutivas do sólido.

Os resultados de caracterização mostraram que os carvões minerais apresentam quantidades de microporos de 3-8%, enquanto os carvões ativados têm cerca de 65-90% desses poros. Embora a quantidade de microporos seja desprezível, em sistemas contínuos de adsorção (ensaios em coluna de percolação), o carvão mineral apresentou 40% de eficiência na remoção de DQO, semelhante à amostra de carvão ativado. A regeneração do carvão mineral também deve ser considerada, pelo método da fotocatalise, o qual proporciona aumento na capacidade adsorptiva do carvão mineral, em 95%, certamente por aumento da área superficial.

Controle na Emissão de Gases Poluentes (calcário, magnesita, metacaulinita, zeólita)

O Tratado de Quioto tem como meta à redução de 5,2% das emissões gasosas, num prazo de cinco anos (2008-2012), em comparação aos índices de emissão de 1990. Dessa forma, a redução na emissão de gases poluentes, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{NO}_2$ ) e hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), além dos perfluorcarbonos (PFCS) e hidrofluorcarbonos (HFCS) é

de extrema importância para a redução dos impactos desses gases ao meio ambiente, especialmente porque alguns deles são classificados como gases de efeito estufa, com forte influência na manutenção da temperatura da atmosfera.

Em estudo desenvolvido por Lima *et al.* (2007), diversas tecnologias estão sendo estudadas para a separação e purificação desses gases, dentre essas, absorção com alcanolaminas, adsorção por PSA, zeólitas, criogenia e separação por membranas. As zeólitas com maior eficiência nessa aplicação são as do tipo X e Y e mordenita (Harben, 2002). Coelho (2005) também apresenta algumas alternativas de usos de outros minerais industriais no tratamento desses gases. Os exemplos serão descritos a seguir.

A indústria cimenteira é considerada uma das grandes contribuintes na emissão desses gases para a atmosfera, especialmente o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante a fabricação do clínquer. A adição de metacaulinita a temperaturas menores que a exigida no processo convencional de obtenção do clínquer, apresenta as vantagens de diminuição sensível na emissão de  $\text{CO}_2$ , no consumo de energia e nos custos de produção e ambientais, além de melhorar as propriedades de resistência do concreto, contribuindo para a sustentabilidade da construção civil no futuro. Por conta deste cenário de produção mais limpa na indústria cimenteira brasileira, constata-se um aumento de 20% nas exportações de clínquer, para os Estados Unidos e Canadá (Coelho, 2005).

Outro exemplo da grande emissão de gases à atmosfera é o da indústria do alumínio. O processo produtivo do alumínio é, dentre os processos industriais, o que mais demanda por energia – cerca de 14 kWh/t e para tal suprimento há a necessidade de energias alternativas como a proveniente de usinas termoelétricas, grandes emissoras de gases, especialmente, CO e  $\text{CO}_2$ . Sabe-se, ainda, que nessa cadeia produtiva, o processo Bayer, que transforma a gibbsita em alumina, tem como rejeito a lama vermelha, altamente alcalina e de descarte que demanda técnicas especiais para a não contaminação de solos e lençóis freáticos. Entretanto, já existem pesquisas que mostram a aplicação da lama vermelha no abatimento dos gases gerados nas usinas termoelétricas, durante o processo de produção de energia.

Lima *et al.* (2007) avaliaram a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  em zeólitas 13X, em função da temperatura, por meio da avaliação do parâmetro termodinâmico entalpia (H) e das isotermas de Langmuir. A habilidade das zeólitas na adsorção seletiva de  $\text{CO}_2$  tem sido estudada por diversos pesquisadores, como uma das alternativas mais limpas e econômicas de

recuperação deste gás. Por apresentar elevada área superficial (544 m<sup>2</sup>/g) e grande volume total de poros (0,353 cm<sup>3</sup>/g), a zeólita estudada mostrou-se eficiente na adsorção de CO<sub>2</sub>, tendo sua eficiência diminuída em função do aumento da temperatura, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X em função da temperatura (Lima *et al.*, 2007)

Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (g CO <sub>2</sub> /100g zeólita)
25	10,38
55	5,55
85	2,16

A chuva ácida também é uma consequência séria da emissão de gases para a atmosfera. As emissões de SO<sub>2</sub> se constituem na maior preocupação nesse processo, pois são as reações entre as descargas atmosféricas e as moléculas desse gás que produzem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que precipita em forma de chuva ácida. Entretanto, pode-se fazer uso do calcário, como reagente alcalino, no processo de dessulfurização desses efluentes gasosos, que ainda gera, como sub-produto, o gesso sintético. Segundo Coelho (2005), duas oportunidades de mercado surgem a partir deste cenário: a primeira é o crescimento da demanda por metacaulinita, à medida que todas as empresas sejam obrigadas a adaptar suas instalações para atendimento aos novos regulamentos ambientais de emissões gasosas; a segunda é o crescimento na oferta de gesso sintético industrial. Somente nos Estados Unidos é prevista uma produção de 5 milhões de t/ano de gesso sintético comercial proveniente da desulfurização, que equivale a mais de três vezes a produção brasileira, que em 2006 atingiu 1,75 milhões de t (Sobrinho *et al.*, 2007).

A magnesita é outro mineral que pode ser utilizada no tratamento de gases poluentes, contendo SO<sub>2</sub> (Harben, 2002). Após calcinação da magnesita a temperaturas na faixa de 600-1.000°C, obtém-se o MgO, conhecido como magnésia cáustica calcinada, que tem como característica principal os elevados valores de área específica (1-250 m<sup>2</sup>/g), que evidencia as suas propriedades químicas e eletroquímicas. Assim, o material é aplicado na absorção do SO<sub>2</sub> presente em efluentes gasosos.

## Tratamento de Drenagem Ácida de Minas (DAM) (turfa, zeólitas)

Os principais impactos ambientais resultantes da lavra e beneficiamento do carvão mineral são provenientes da disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos por materiais carbonosos, pirita e argilominerais, depositados em áreas próximas ao local de mineração. Estes estéreis e rejeitos, ricos em sulfetos de ferro, oxidam-se em presença de ar, água e sob a ação de bactérias *Thiobacillus Ferroxidans*, desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais (Fungaro, 2005), originando a drenagem ácida de mina (DAM). A estimativa de produção de efluentes ácidos é da ordem de 1,5 m<sup>3</sup> de ácido/t lavrada, contendo íons metálicos dissolvidos, tais como As, Al, Cr, Cd, Cu, Mn, Mg, Ni, Pb, Zn, etc, que podem estar presentes em composições e concentrações que dependem de condições geológicas específicas.

A utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão (filtro de mangas e ciclones) de termoelétrica é uma tecnologia que oferece consideráveis vantagens em termos econômicos, técnicos e de desempenho ambiental. (Fungaro 2005), sintetizou dois materiais zeolíticos, ZM (cinzas do filtro de mangas) e ZC (cinzas do ciclone), que apresentaram teores de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na faixa de 65-70%. Após o tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão formou-se a zeólita NaP1 com traços de hidroxisodalita, contendo também quartzo e mulita. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) foram de 176,9 meq 100 g<sup>-1</sup> para a ZM e 138,1 meq 100 g<sup>-1</sup> para ZC, enquanto que a zeólita sintética comercial NaP1, apresenta uma CTC de 500 meq 100 g<sup>-1</sup>.

Os resultados de redução de concentração dos íons metálicos após o tratamento com as zeólitas para as amostras de água ácida de mina; foram na faixa de 70-99%, para água ácida da pilha de rejeitos foram alcançadas remoções na faixa de 6-69%. O material zeolítico impregnado com os íons metálicos apresenta a vantagem de poder ser descartado em aterro comum, como resíduos das classes II ou III, conforme as normas ABNT-NBR 10005 e 10006, já que as forças responsáveis pela adsorção impedem a lixiviação dos íons metálicos no lençol freático ou em águas superficiais da área.

A turfa também foi estudada por Santos *et al.* (2001), no tratamento de um efluente oriundo de drenagem ácida de uma mineração de carvão localizada no município de Forquilha-SC, o qual foi utilizado para testes de adsorção de metais pesados. Testes de composição química do efluente indicaram a



presença de vários metais pesados (cobre, ferro, manganês e zinco), com alguns deles ocorrendo em concentrações superiores às permitidas pelo CONAMA.

Os resultados obtidos mostraram que: i) no tempo de contato de 60 minutos, a remoção dos cátions foi verificada pela variação no pH da solução (de 2,49 para 2,34), que indica ter havido uma troca entre os íons  $H^+$  existentes na interface turfa/solução e os cátions metálicos existentes na solução; ii) Entre os tempos 60 e 120 minutos, houve estabilização tanto da remoção dos cátions quanto do pH da solução, indicando que houve saturação do adsorvente; iii) Entre 120 e 180 minutos, houve dessorção de  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , provavelmente deslocados por  $Cu^{2+}$ . O pH caiu de 2,36 para 2,30 indicando que a troca entre  $H^+$  e cátions metálicos ocorreu provavelmente em pequena extensão; iv) Independentemente do tempo de contato turfa/efluente, é possível identificar a seguinte ordem de afinidade pelo adsorvente:  $Cu^{2+} \gg Fe^{2+} \gg Zn^{2+} > Mn^{2+}$ . Esta seqüência poderia ser explicada em termos do maior ou menor caráter covalente das interações entre os referidos cátions (ácidos de Lewis) e respectivos ligantes (bases de Lewis) existentes na interface turfa/solução (principalmente oxigênio presente nos grupos funcionais polares).

#### Outras Aplicações

##### Tratamento de rejeitos radioativos (zeólita)

As zeólitas apresentam excelente resistência a altas dosagens de radiação; essa propriedade, aliada à alta seletividade na troca de íons, permite que esses minerais sejam utilizados na remoção de isótopos perigosos, como  $Sr^{90}$  e  $Cs^{137}$  presentes em concentrações muito baixas ( $1\mu g/L$ ), mesmo na presença de outros íons (Harben, 2002).

##### Inseticidas (diatomita)

A forma irregular das partículas de diatomita, com contornos pontiagudos microscópicos, associada às propriedades de sorção, pode ser utilizada na produção de inseticidas. A aspersão de micropartículas de diatomita sobre lavouras ou focos de insetos tem o objetivo de recobrir a superfície dos insetos e causar pequenos cortes na camada oleosa protetora dessa superfície; os cortes permitem que os fluidos corporais dos insetos sejam absorvidos pela diatomita, causando a morte por desidratação (Harben, 2002).

### Descoramento de óleos vegetais e minerais (atapulgita, sepiolita)

As argilas industriais fibrosas, principalmente, sepiolita e atapulgita podem ser utilizadas como meio filtrante no descoramento de óleos minerais, vegetais, cera de carnaúba e sebo animal onde a adsorção não é tão importante. Os compostos corantes são moléculas grandes e não conseguem penetrar nos canais e poros das argilas e com isso são retidas no mineral durante o processo de filtração (Sabah, 2007; e Sabah *et al.*, 2007, Luz *et al.*, 1988).

No processo de descoramento de óleos minerais, as argilas são empregadas na forma de grânulos e ativadas com ácido sulfúrico, em temperaturas entre 250 e 450°C. O óleo percola nas colunas recheiadas com mineral até atingir o nível determinado, em seguida o mineral é lavado com nafta e aquecido a 600°C para liberação da matéria orgânica e a reutilização do mesmo.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, vol. 38, p. 227-236.
- ARFAOUI, S., FRINI-SRASRA, N., SRASRA, E. (2008). Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*, vol. 222, p. 474-481
- ALKAN, M., DOGAN, M., TURHAN, Y., DEMIRBAS, O., TURAN, P. (2008). Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, vol. 139, p. 213-223.
- BATISTA, A P. S. *et al.* (2007). Efeito do tratamento químico na remoção de cromo (III) por turfas. *Anais da 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP.*
- COVELO, E. F., VEGA, F. A., ANDRADE, M. L. (2007). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, p. 852-861.

- CARRETERO, M. I., BERNABÉ, J. M., GALÁN, E. (2006). Application of sepiolite–cellulose pastes for the removal of salts from building stones. *Applied Clay Science*, vol. 33, p. 43-51.
- COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. (2007). Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. *Química Nova*, vol. 30. nº. 1. p. 146-152.
- COELHO, J. M. (2005). A influência dos novos padrões ambientais no mercado de minerais industriais. *Revista Comciência*, acesso 20/03/08, <http://www.comciencia.br/reportagens/2005/11/12.shtml>.
- CHEGROUCHE, S. e BENSMAILI, A. (2002). Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, vol. 36, p. 2898-2904.
- DEMIRBAS, O., ALKAN, M., DOGAN, M., TURHAN, Y., NAMLI, H., TURAN, P. (2007). Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, p. 650-656.
- EREN, E. e AFSIN, B. (2008). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments*, vol. 76, p. 220-225.
- FALCÃO, G. e PAIVA, P. R. P. (2005). Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de sulfato de amônia. *Anais da XIII Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT, CDRom*.
- FONSECA, M. G., OLIVEIRA, M. M., ARAKAKI, L. N.H. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, vol. B137, p. 288-292.
- FRANÇA, S. C. A e ARRUDA, G. M. (2006). Utilização de Vermiculita como Adsorvente de Metais Pesados. *VIII Jornada Argentina de Tratamiento de Minerales*. San Juan, Argentina.
- FRANÇA, S. C. A., UGARTE, J. F. O, ARRUDA, G. M. (2005). Vermiculite Utilization on Treatment of Water Contaminated With Organic Compounds In: *2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4<sup>th</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Rio de Janeiro.

- FRANCHI, J. G. (2004). A utilização de turfas como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbos e metais associados. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 187p.
- FRANCHI, J. G., SÍGOLO, J. B., LIMA, J. R. B. (2003). Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: metodologia para avaliação laboratorial. *Revista brasileira de geociências*, vol. 33, p. 255.
- FUNGARO, D. A. (2005). Tratamento de DAM utiliza zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Revista Meio Filtrante*, [www.meiofiltrante.com](http://www.meiofiltrante.com).
- GOK, O., OZCAN, A. S., OZCAN, A. (2008). Adsorption kinetics of naphthalene onto organo- sepiolite from aqueous solutions. *Desalination*, vol. 220, p. 96-107.
- HARBEN, P. W. (2002). Diatomite. In: *The Industrial minerals handbook: a guide to markets, specification and prices*. 4<sup>th</sup> Ed., Indmin, UK, p. 118-122.
- HARBEN, P. W. (2002). Zeolites. In: *The Industrial minerals handbook: a guide to markets, specification and prices*. 4<sup>th</sup> Ed., Indmin, UK, p. 374-379.
- JIANG, Y. X., XU, H. J., LIANG, D. W., TONG, Z. F. (2008). Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite. *C. R. Chimie*, vol. 11, p. 125- 129.
- KOYUNCU, H. (2008). Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite. *Applied Clay Science*, vol. 38, p. 279–287.
- LIMA, Y. S., GUIMARÃES, P. R. B., CARVALHO, L. S., FAGUNDES, R. C., SILVA, A. G. e LISBOA, D. O. (2007). Estudo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X para a separação de gases industriais. In: *Anais do 4<sup>o</sup> PDPETRO*, Campinas-SP.
- LUZ, A. B., ALMEIDA, L. S. M. e RAMOS, L. T. S. (1988). Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI. *Série Tecnologia Mineral/DNPM*, nº 42, vol. 27, Rio de Janeiro, 43p.
- MELAMED, R., PEDRO, H. H. B., LUZ, A. B. (2006). Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the Total Environment*, vol. 368, p. 403 - 406.

- MELAMED, R., PEDRO, H. H. B., LUZ, A. B. (2002). Eficiência de Minerais Industriais na Sorção de Metais Pesados. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p. 547-553, Recife.
- MEAZZARI, I. A (2002). Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 117p.
- MONTE, M. B. M., DUARTE, A. C. P., LUZ, A. B. (2002). Effect of chemistry modification of stilbite zeolite on removing heavy metals from waste waters. In: 12<sup>th</sup> International Clay Conference 2001: a Clay Odyssey and 3<sup>rd</sup> International Symposium on Activated Clay, Rio de Janeiro.
- NETO, R. P. C. e UGARTE, J. F. O. (2007). Utilização de Vermiculita em Sistema Dessalinizador com Colunas Percoladas. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM.
- OZDEMIR, O., CINAR, M., SABAH, E., ARSLAN, F., CELIK, M. S. (2007). Adsorption of anionic surfactants onto sepiolita. Journal of Hazardous Materials, vol. 147, p. 625-632.
- PANUCCIO, M. R., SORGONA, A., RIZZO, M., CACCO, G. (2007). Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. Journal of Environmental Management, doi:10.1016/j.jenvman.10.005.
- PEDRO, H. H. B. e MELAMED, R. (2002). Eficiência de minerais industriais na imobilização de metais pesados. Anais da X Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT., CDRom.
- PETRONI, S. L.G. e PIRES, M.A F. (2000). Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. Química Nova, vol. 23, nº 4.
- RAJAKOVIC-OGNJANOVIC, V., ALEKSIC, G., RAJAKOVIC, Lj. (2008). Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. Journal of Hazardous Materials, vol. 154 p. 558-563.
- REZENDE, M. M., SILVA, L. R., CANO, T. M. (2006). Sumário Mineral, DNPM.

- SANTOS, A. C. V. e MASINI, J. C. (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, vol. 37, p. 167-174.
- SANCHEZ-MARTIN, M. J., DORADO, M. C., HOYO, C., RODRIGUEZ-CRUZ, M.S. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, p. 115-123.
- SABAH, E. (2007). Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-*a* adsorption by acid-activated sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 310, p. 1-7.
- SABAH, E., CINAR, M., CELIK, M.S. (2007). Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of  $\beta$ -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, vol. 100, p. 1661-1668.
- SANTOS, M. D. C., MENEZES, C. T. B., LEAL, L. S. Filho (2001). Uso de turfa na remoção de metais de um efluente ácido. *Anais do VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, MCT/CETEM*, vol. 3, Rio de Janeiro, RJ, p. 449-454.
- SOARES, J. L. (1998). Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. *Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina*, 84p.
- SOBRINHO, A. C. P. L., AMARAL, A. J. R., DANTAS, J. O. C. (2007). Gipsita. In: *Sumário Mineral, DNPM*.
- SUZUKI, S., M., SAZARASHI, AKIMOTO, T., HAGINUMA, M., SUZUKI, K. (2007). A study of the mineralogical alteration of bentonite in saline water. *Applied Clay Science* doi: 10.1016/j.clay.2007.11.003
- TABAK, A., EREN, E., AFSIN, B., CAGLAR, E. (2008). Determination of Adsorptive Properties of a Turkish Sepiolite for Removal of Reactive Blue 15 Anionic dyes from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, April, PubMed ID: 18534746, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.062.

- TULOU, K. e YOUNOS, T. (2005). Overview of Desalination Techniques; Universities Council on Water Resources, p.1-7.
- VELHO, J. L. (2005 A). Mineralogia Industrial Princípios e aplicações, 1ª Ed. Editora Lidel. Cap. 9, p. 89-95.
- VELHO, J. L. (2005 B). Mineralogia Industrial Princípios e aplicações, 1ª Ed. Editora Lidel. Cap. 47, p. 369-373.
- LAZAREVIC, S., JANKOVIC-CASTVAN, I., JOVANOVIC, D., MILONJIC, S., JANACKOVIC, D., PETROVIC, R. (2007). Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites. Applied Clay Science Vol. 37, p. 47-57.
- KARAHAN, S., YURDAKOÇ, M., SEKI, Y., YURDAKOÇ, K. (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 293, p. 36-42.
- ZHAO, D. L., FENG, S. J., CHEN, C. L., CHEN, S. H., XU, D., WANG, X. K. (2007). Adsorption of thorium (IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature, Applied Clay Science. doi:10.1016/j.clay. 09.012.
- UGARTE, J. F. O. e MONTE, M. B. M. (2005). Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Cobre em Solução. In: XLV Congresso Brasileiro de Química, Belém – Pa.
- UGARTE, J. F. O., MONTE, M. B. M., MIDDEA, A. (2005 B). Adsorção e Dessorção de Óleo em Vermiculita. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - ENTMME, Natal - RN.
- UGARTE, J. F. O., FRANÇA, S. C. A., Sampaio, J. A. (2005 A). Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, 1ª Ed. Editora CETEM/MCT, Cap. 32, p. 677- 698.
- ZOHRA, B., AICHA, K., FATIMA, S., NOURREDINE, B., ZOUBIR, D. (2008). Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. Chemical Engineering Journal, vol. 136, p. 295-305.

## Capítulo 42

# Exposição Ocupacional e Ambiental a Poeiras de Rochas e Minerais Industriais

Zuleica Carmem Castilhos<sup>1</sup>

Reiner Neumann<sup>2</sup>

Olívia Bezerra<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A toxicidade de algumas partículas minerais é conhecida desde a antiguidade. A primeira publicação descrevendo a associação entre o trabalho de mineração e a manifestação de doença respiratória data de 1556, a obra de Re metálica, de Georg Bauer (Agricultor, 1556). O tamanho das partículas determina a maneira como a poeira entra no organismo, via inalação, e onde ela é depositada no trato respiratório. A concentração e o tempo de exposição estimam a quantidade de poeira que pode ser inalada. A forma da partícula e sua reatividade determinam o destino subsequente e as respostas biológicas devidas à presença da poeira em contato com os tecidos vulneráveis (Santos & Cançado, 2001).

A natureza e a quantidade destas partículas dependem do local onde vivemos e das condições de nosso trabalho (Fubini & Fenoglio, 2007). O total de exposição diária de um indivíduo é a soma dos contatos experimentados através de uma série de ambientes (também chamados de microambientes) ao longo do dia. A exposição em cada um destes ambientes pode ser estimada como o produto da concentração do poluente e o tempo despendido no ambiente (WHO, 2000). Quanto menor a extensão da exposição, menor será a carga mineral no organismo e melhor será para a saúde humana (Fubini & Fenoglio, 2007).

A exposição humana aos poluentes atmosféricos pode ser classificada em relação ao ambiente da exposição em ambiental ou ocupacional. Na exposição ambiental, a população em geral pode estar sob risco. A exposição ocupacional

---

<sup>1</sup>Farmacêutica – Bioquímica, D.Sc. em Geoquímica Ambiental.

<sup>2</sup>Geólogo, D.Sc. em Mineralogia Aplicada e Experimental.

<sup>3</sup>Nutricionista, D.Sc. em Epidemiologia.



refere-se aos trabalhadores (WHO, 2000). A exposição ambiental é caracterizada por baixas doses durante um longo período de tempo de exposição, que abrange grande parte do tempo de vida médio de uma pessoa. Em geral as doses da exposição ocupacional são relativamente elevadas e grande parte dos estudos epidemiológicos utilizados para a estimativa de risco ambiental é oriunda de dados de exposição ocupacional (USEPA, 1989).

Concentrações locais (ambientais ou ocupacionais) de poluentes atmosféricos dependem da intensidade da fonte e da eficiência de sua dispersão, sendo que variações diárias são muito afetadas por condições meteorológicas, como umidade, temperatura, velocidade dos ventos etc (WHO, 2000).

O desenvolvimento de doenças respiratórias ocasionadas por exposição a poeiras depende da combinação de muitos fatores, entre eles, a distribuição do tamanho das partículas suspensas no ar, a concentração das poeiras, a forma e a reatividade dessas partículas e o tempo de exposição a essa poeira (Santos & Cançado, 2001). Para o aparecimento de efeitos patogênicos a substância deve, ainda, estar em dose suficiente nos tecidos-alvo, para iniciar o efeito adverso ao nível celular e posteriormente, se manifestar ao nível tecidual, fisiológico, patológico e clínico. Alguns fatores podem alterar a resposta dos indivíduos aos poluentes. Por exemplo, pessoas idosas e crianças tendem a mostrar aumento de susceptibilidade a poluentes atmosféricos, bem como pessoas com baixa qualidade de vida, com deficiências nutricionais, com doenças infecciosas e que contam com baixo cuidado de saúde em geral (WHO, 2000).

As partículas de rochas e minerais industriais de interesse são as de quartzo e poliminerálicas que contenham quartzo (caulim, quartzito, areia, argila etc), as fibras de asbestos ou partículas que os contenham (esteatito, dolomita, talco, entre outros), outras fibras e os argilominerais (que podem conter metais e compostos metálicos, além de compostos orgânicos). Algumas formas de sílica, e os asbestos, apresentam características comprovadamente tóxicas, e são o principal problema, em termos de saúde ocupacional, ligado a rochas e minerais industriais. Entretanto, permanecem dúvidas sobre o potencial tóxico de diversos outros minerais. Um provável problema são as nanopartículas, para as quais não há ainda resultados conclusivos; dados preliminares de análogos sintéticos, no entanto, indicam que se trata de uma classe nova de partículas com toxicidade relevante (Donaldson *et al.* 2006).

Pneumoconioses são doenças pulmonares causadas pelo acúmulo de poeira nos pulmões e a reação tissular à sua presença (OIT, 2001). São denominadas segundo o tipo de poeira mineral inalada: asbesto – asbestose, sílica – silicose, talco – talcose, e assim por diante. Embora sua prevalência seja reduzida nos países desenvolvidos, no Brasil as pneumoconioses representam importante problema de saúde pública, em função da grande diversidade de atividades produtivas que envolvem extração e transformação de minerais e, especialmente, da precariedade dos ambientes de trabalho.

Quanto à resposta tissular que provocam, podem ser classificadas como fibrogênicas, ou seja, desencadeantes de processo de fibrose intersticial do parênquima pulmonar, e como não fibrogênicas (BRASIL, 2006). Entre as pneumoconioses fibrogênicas destacam-se, no Brasil, pela sua importância clínica e pela alta prevalência em grupos ocupacionalmente expostos, a silicose, a asbestose e a pneumoconiose dos trabalhadores do carvão. Podemos citar, ainda, a beriliose, a talcose e as pneumoconioses por inalação de poeiras mistas, contaminadas por sílica livre ou fibras de asbesto. Estas, incluem a antracosilicose, a silicosiderose, a doença de Shaver (aluminose), a pneumoconiose devido à inalação de poeira de caulim e a própria talcose, que também pode se enquadrar nesta classificação quando o talco se encontra contaminado por cristais de sílica livre ou fibras de asbesto.

Dentre as pneumoconioses não fibrogênicas cabe menção às causadas por inalação de minerais inertes, como a baritose, a siderose, a estanose e as pneumoconioses por exposição a poeiras de dióxido de manganês e de rochas fosfáticas (Algranti, Capitani & Bagatin, 1995).

As pneumoconioses são caracterizadas por longos períodos de latência entre a exposição e a expressão da doença, e por uma evolução clínica progressiva e irreversível (Vallyathan *et al*, 1980). De modo geral, são assintomáticas em suas formas iniciais, tornando-se sintomáticas à medida que a doença avança. Os sintomas encontrados são dispnéia (dificuldades respiratórias aos esforços físicos), tosse, expectoração (que se apresenta purulenta quando ocorre doença infecciosa simultânea, especialmente tuberculose), sibilância (chiados) e creptações (sons pulmonares geralmente relacionados à secreção em vias aéreas inferiores), sendo a dispnéia o principal deles. Estudos clínicos e epidemiológicos têm evidenciado a relação entre exposição ocupacional a poeiras minerais, especialmente poeiras de sílica e de carvão mineral, ao aumento da prevalência de bronquite crônica (Isaza *et al*, 1988; Gysbretchts *et al*, 1998).

O diagnóstico de pneumoconiose é feito por meio de radiografia de tórax, cuja técnica e interpretação é padronizada pela Organização Internacional do Trabalho (FUNDACENTRO, 1994), avaliação clínica ocupacional, com identificação de exposição e estabelecimento denexo causal, através da realização de anamnese, e sintomatologia respiratória, através da aplicação de questionário padronizado internacionalmente para identificação de sintomas. A biópsia de pulmão é considerada padrão ouro para comprovar a relação etiológica entre uma poeira específica e a sua resposta pulmonar (Vallyathan *et al*, 1980), mas só é realizada em pacientes hospitalizados, quando os benefícios comprovadamente superam os riscos.

O prognóstico das pneumoconioses está associado ao tipo de pneumopatia profissional, à natureza das lesões, à intensidade dos sintomas, à presença de doenças associadas, aos distúrbios funcionais e cardiopulmonares, ao grau de incapacidade funcional, ao tempo e à natureza do trabalho (Coutinho *et al*, 1995). Elas podem ser prevenidas se forem previamente adotadas medidas eficazes de controle ambiental, especialmente nos ambientes de trabalho, onde a exposição costuma ser mais intensa e prolongada.

As três pneumoconioses mais prevalentes no Brasil são a silicose, a pneumoconiose dos trabalhadores do carvão – PTC, e a asbestose.

Este capítulo enfocará os efeitos tóxicos conseqüentes da exposição humana, particularmente a ocupacional, bem como sintomas clínicos e aspectos importantes da mineralogia dos particulados atmosféricos oriundos de rochas e minerais industriais.

## 2. TOXICOLOGIA DE PARTÍCULAS MINERAIS (SÍLICA, FIBRAS DE ASBESTOS E OUTRAS FIBRAS MINERAIS, ARGILOMINERAIS)

### Tamanho Aerodinâmico de Partículas e seu Efeito Sobre a Toxicidade

A avaliação do risco ocupacional, ou seja, a probabilidade de uma pessoa sofrer dano à sua saúde devido às condições de trabalho, causado pela inalação de material particulado potencialmente tóxico, usualmente requer a medição de sua concentração em massa. Esse risco é mais bem avaliado quando as partículas que não contribuem para isto são excluídas da concentração medida.

O sistema respiratório intercepta a maior parte das partículas inaladas antes que atinjam as partes mais distais do pulmão, pois tem capacidade para remover parte da poeira depositada através do movimento mucociliar, auxiliado pela membrana mucosa e pelos cílios das células de defesa, e do sistema de macrófagos, células de defesa do corpo encarregadas da eliminação de organismos estranhos, através do processo de fagocitose. Entretanto, a capacidade de autoproteção e de reparo tem limite, e a deposição excessiva de poeiras pode causar efeitos adversos ao aparelho respiratório (Santos, 2001).

A unidade de comparação para partículas é a massa por unidade de volume, mas como a deposição da partícula no trato respiratório depende das dimensões da partícula, é importante informar a distribuição de tamanho de partículas por unidade de volume de ar (WHO, 2000). Neste caso, o tamanho de interesse é o diâmetro aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma partícula real que se comporta, aerodinamicamente, como uma partícula esférica de densidade igual a  $1\text{g/cm}^3$  (Santos & Cançado, 2001). O diâmetro aerodinâmico pode ser muito diferente do diâmetro geométrico medido diretamente sobre a partícula, devido às variantes de forma e densidade. O interesse maior é o comportamento aerodinâmico das partículas, ou seja, como elas se comportam quando suspensas no ar.

Convenções de amostragem (ACGIH, 1989; ISO, 1983; CEN, 1991) definiram as seguintes denominações: *poeira inalável* como a fração em massa que realmente entra pelo nariz e pela boca durante a inalação e que pode depositar em qualquer parte do trato respiratório, é composta por partículas menores do que  $100\ \mu\text{m}$ ; b) *partículas torácicas*, menores do que  $25\ \mu\text{m}$  e capazes de penetrar além da laringe e; c) *partículas respiráveis*, menores do que  $10\ \mu\text{m}$  e capazes de penetrar na região alveolar, conforme mostrado na Tabela 1. As especificações para construção de instrumentos de amostragem e definição de limites de exposição para amostragens por seleção de tamanho de partícula também são baseadas nessa referência.

**Tabela 1 – Divisão do trato respiratório em bases anatômicas de referência segundo o mecanismo de deposição das partículas e a classificação das partículas segundo seu tamanho (adaptado de Santos, 2001).**

Região	Estruturas Anatômicas	Localização	Doenças Relacionadas	Partículas	Tamanho
1. Vias Aéreas Superiores	Nariz Boca Nasofaringe Orofaringe Laringofaringe Laringe	Extratorácica	Irritação do septo nasal, faringe e laringe. Câncer de faringe e laringe.	Inaláveis	< 100 µm
2. Região Traqueobronquial	Traquéia Brônquios Bronquíolos (bronquíolos terminais)	Torácica (pulmonar)	Broncoconstrição Bronquite crônica Câncer bronquial	Torácicas	< 25 µm
3. Região de Troca de Gases	Bronquíolos respiratórios Dutos alveolares Sacos alveolares Alvéolos	Alveolar	Pneumoconioses Enfisema Alveolite Câncer pulmonar	Respiráveis	< 10 µm

Em partículas respiráveis incluem-se as grossas, que são as partículas em suspensão no ar com diâmetro médio aerodinâmico de 10 µm, denominadas de PM<sub>10</sub>, e as partículas em suspensão no ar com diâmetro médio aerodinâmico de 2,5 µm, denominadas de PM<sub>2,5</sub>. As partículas finas (<2,5 µm) mostram tipicamente maior tempo de meia vida (dias a semanas) na atmosfera do que as grossas, e tendem a estar mais uniformemente distribuídas numa região geográfica ou numa área urbana. Partículas maiores se depositam mais rapidamente e como resultado, sua distribuição é menos uniforme do que as partículas finas e seu impacto potencial são tipicamente limitado pela tendência à deposição. O comportamento atmosférico de partículas PM entre 10 e 2,5 é intermediário entre as partículas finas e grossas (WHO, 2000).

Além do tamanho aerodinâmico, a relação comprimento-diâmetro também é importante. Assim, serão depositados nas regiões respiratórias dos alvéolos e bronquíolos terminais apenas as partículas de diâmetro entre 0,5 e 5 µm, e com uma razão comprimento- diâmetro de 3:1. Partículas maiores tendem a serem retidas nas vias aéreas superiores e nasofaringe, sendo expelidas mecanicamente pela tosse ou espirro, ou deglutidas. Partículas menores tendem a permanecer suspensas no ar inspirado e a maioria é exalada (ATSDR, 2003).

No entanto, as fibras, principalmente de asbesto, são exceção: fibras variando de 5 a 10 µm ou mais em tamanho também podem penetrar nas mais profundas regiões dos pulmões, onde as fibras podem ter efeito destrutivo

(ATSDR, 2003). Para as fibras minerais, a mais importante característica parece ser o seu diâmetro. Quanto menor o diâmetro da fibra, maior a quantidade de fibra por unidade de massa de poeira e mais estável a poeira no aerossol, portanto maior a inalação e penetração nas porções distais do pulmão. Uma vez no tecido, o comprimento da fibra, a química da superfície e as propriedades físico-químicas parecem ser os fatores que controlam a atividade biológica (Langer & Nolan, 1985 apud WHO, 1986). Além disso, as fibras de asbestos podem se quebrar ou fraturar em fibras com menores diâmetros. Uma única fibra de asbestos pode se fraturar em centenas de fibras submicroscópicas. Alguns estudos indicam que estas fibras também podem migrar para os espaços pleural e peritoneal (ATSDR, 2003).

#### Mecanismo Molecular de Ação

Grande parte do mecanismo de interação partícula-tecido vivo é governado pela química de superfície. O estado da superfície da partícula é determinado pela sua composição, pelo mecanismo de geração da partícula, desgaste natural, processamento e pela presença de contaminantes químicos. Conseqüentemente, materiais de mesma composição podem exibir diferentes reatividades na superfície e, portanto, diferentes toxicidades (Fubini & Fenoglio, 2007).

Fubini & Fenoglio (2007) revisam os conhecimentos disponíveis sobre os mecanismos moleculares da ação das partículas minerais, particularmente na etiologia da sua ação cancerígena (Figura 1). Dependendo do seu diâmetro aerodinâmico, as partículas inaladas podem migrar para os alvéolos, na parte mais profunda dos pulmões, se não forem retidas nas vias aéreas superiores. As partículas inaladas atingem os alvéolos e ficam em contato direto com as células epiteliais. As partículas podem causar danos às células epiteliais do tipo I, que constituem as paredes dos alvéolos, através das quais se dão as trocas gasosas. As partículas ativam o sistema imune, causando sinais que serão enviados aos macrófagos alveolares (AM), os quais são encarregados de fagocitar (englobar) e eliminar do organismo qualquer substância estranha. Partículas não reativas são removidas da região alveolar pelas AM, mas outras, tipicamente fibras longas e partículas com pontas afiadas, podem estressá-las. Se a remoção for realizada com sucesso, não haverá prejuízos para o organismo; se não, ela ativará macrófagos que morrerão, liberando no tecido vivo as partículas e muitas outras substâncias, incluindo fatores que recrutam novas células de defesa imunológica (AM e leucócitos polimorfonucleares – PML). As fibras como asbestos também podem atingir a pleura e causar mesotelioma, uma neoplasia fatal das células mesoteliais da pleura. A continuidade deste ciclo de recrutamento de células de

defesa e morte celular estabelece as causas de uma inflamação sustentada no tempo e que aumenta o tempo que a partícula reside no pulmão. As causas da inflamação são as substâncias liberadas durante a ativação dos AM, as espécies reativas de oxigênio (ROS), citocinas e fatores de crescimento, os quais contribuem para danificar as células epiteliais e estimular o crescimento anormal de fibroblastos. A longo prazo, as conseqüências podem ser fibrose pulmonar e câncer de pulmão. A fagocitose é menos eficiente com nanopartículas, favorecendo o dano celular. Elas ainda podem ultrapassar a camada epitelial e atingir outros órgãos, via circulação sanguínea.

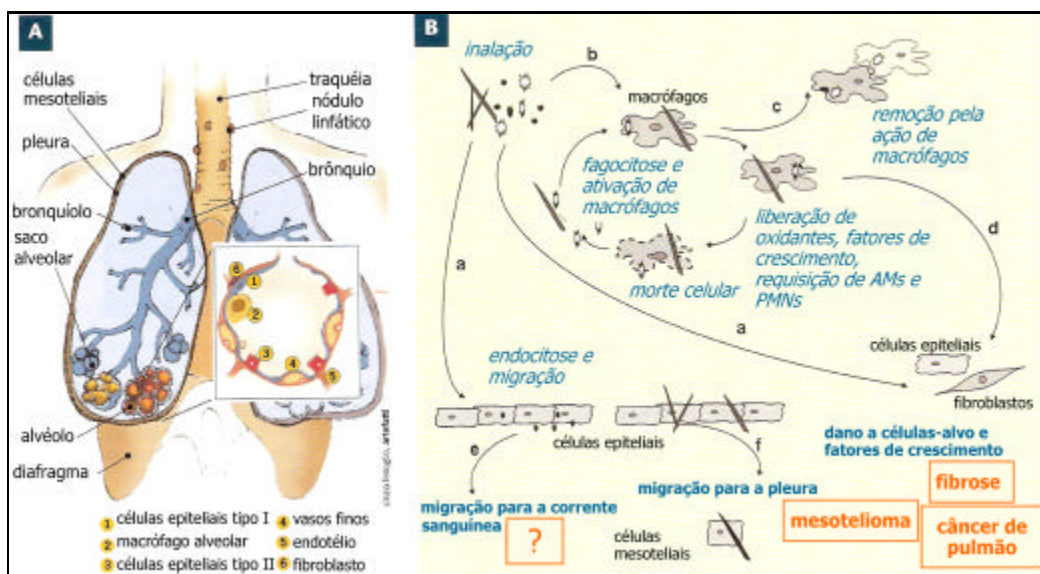


Figura 1 – (A) Representação esquemática do trato respiratório, com detalhamento do alvéolo. (B) Efeitos de tamanho, forma e reatividade superficial no destino de partículas inaladas. A partículas inaladas que atingem os alvéolos entram em contato direto com células epiteliais; partículas tóxicas podem reagir diretamente, provocando dano celular (trajetória a). O sistema imunológico é ativado, e os macrófagos alveolares (AMs) tentam eliminar os corpos estranhos (trajetória b). Partículas lisas e não reativas são removidas da região alveolar pelos AMs (trajetória c), enquanto outras, tipicamente fibras longas e partículas com bordas afiadas, provocam estresse nas Mas, que eventualmente morrem, liberando oxidantes, citocinas e fatores de crescimento, e recrutando mais AMs e leucócitos polimorfonucleares (PMNs). Um ciclo repetitivo de recrutamento e morte celular se estabelece, e os produtos liberados pelos AMs provocam danos e/ou crescimento anormal de células (trajetória d). A fagocitose é menos eficiente para nanopartículas, favorecendo dano direto às células (trajetória d). Nanopartículas podem transpôr a camada epitelial e atingir outros órgãos pela circulação sanguínea (trajetória e). Fibras como os asbestos podem atingir a pleura e causar mesotelioma (trajetória f). (Reproduzido de Fubini & Fenoglio, 2007, com permissão da MAS, *Mineralogical Association of América*).

O comprimento da fibra é decisivo, apesar do mecanismo de resposta do organismo ser similar. Fibras curtas podem ser fagocitadas mais facilmente pelas AMs e removidas, enquanto que as fibras mais longas irão causar sérios problemas para ambos, macrófagos e células epiteliais, causando fibrose (asbestoses) e câncer de pulmão (ASTDR, 2003). A fibrose resulta da persistente liberação de mediadores inflamatórios, tais como as lisozimas, interleucinas e fatores de crescimento de fibroblastos no local onde a fibra de asbesto penetrou e depositou-se. Parece que as fibras, por causa de uma combinação das propriedades físico-mecânicas e químicas, estimulam as respostas celulares e secreção de enzimas em locais específicos, levando a alterações nas funções celulares e nos padrões diferenciais de quantidade e distribuição. As espécies reativas de oxigênio e os radicais livres induzem a peroxidação de lipídeos, estimulando células sinalizadoras de cascatas e fatores de transcrição, e liberam as citocinas, tais como o fator alfa tumor necrose. Estes eventos interrelacionados são importantes na inflamação e na fibrogênese. Uma variedade de células têm sido convencionalmente reconhecidas como participantes-chave do processo inflamatório: os macrófagos, os linfócitos T e os neutrófilos. A comunicação via elaboração de citocinas por estes tipos de células e suas interações com as células epiteliais e fibroblastos parecem governar o início da ação adversa às células e a proliferação celular em resposta às fibras minerais. Kamp & Weitzman (1997 e 1999 apud ASTDR, 2003) levantaram a hipótese de que os radicais livres sinalizam cascatas e causam danos ao DNA, resultando numa alterada expressão gênica e toxicidade celular, importantes na patogênese das doenças pulmonares associadas à exposição a asbestos. Os autores discutem os papéis dos ROS e de espécies reativas de nitrogênio, apoptose (morte celular) e promoção de tumor.

Além disso, as fibras, particularmente se são longas, duras e finas, podem migrar para a pleura, a membrana que cobre os pulmões, e causar mesotelioma. Mesotelioma pode ocorrer também no peritônio, a membrana que cobre os órgãos abdominais. Fibras minerais tais como asbestos, erionita e a mais recentemente correlacionada fluoro-edenita são os únicos agentes comprovadamente causadores deste tipo de câncer (Fubini & Fenoglio 2007).

De acordo com Lippman (1990), asbestose está muito mais relacionada com o número de fibras mais longas do que 2  $\mu\text{m}$  e mais finas do que 0,15  $\mu\text{m}$ , mesotelioma se relaciona com o número de fibras mais longas do que 5  $\mu\text{m}$  e mais finas do que 0,1  $\mu\text{m}$ , e o câncer de pulmão se relaciona com o número de fibras mais longas do que 10  $\mu\text{m}$  e mais finas do que 0,15  $\mu\text{m}$ . A durabilidade ou biopersistência também exercem influência na toxicidade.



A presença de ferro é um ponto-chave para compreensão das razões da toxicidade dos minerais. Acredita-se que o ferro seja o catalisador da reação entre as espécies reativas de oxigênio (ROS) para produzir radicais hidroxila, um oxidante ainda mais poderoso (Broaddus, 2001). Testes recentes com nanofibras de crisotilas sintéticas mostraram que não ocorreu resposta genotóxica ou citotóxica de macrófagos alveolares, e nem estresse oxidativo, quando estas fibras eram cristalizadas sem ferro ou outros contaminantes. Teores muito baixos de  $Fe_2O_3$  (0,57%), no entanto, já geraram todos os efeitos que são observados para a crisotila natural (Gazzano *et al.*, 2007).

#### Silica e Silicose

A silicose é a doença ocupacional mais antiga reconhecida, e é causada exclusivamente pela exposição à sílica cristalina – quartzo, tridimita e cristobalita com destaque para o quartzo, o polimorfo mais comum. A exposição ocupacional ao quartzo é provavelmente a mais documentada exposição em ambiente de trabalho. Quase todo o depósito mineral contém quartzo em alguma proporção, portanto a maioria das exposições ao quartzo são misturas de poeiras com uma quantidade de quartzo que pode ser medida nas coletas de poeiras. Limites de quartzo respirável excedendo a 0,1 mg/m<sup>3</sup> têm sido reportados em muitas indústrias em todo o mundo, incluindo atividades ligadas aos minerais industriais, como na construção civil, na extração e processamento de granitos, na indústria de cerâmica etc.

A silicose não ocupacional, no entanto, foi relativamente pouco estudada, até mesmo em regiões com uma extensa população exposta a concentrações de poeira no ambiente.

A silicose é uma doença pertencente ao grupo I da classificação de Shilling (trabalho como causa necessária da doença) e representa a principal pneumoconiose no Brasil: até 1992, havia cerca de 4.000 casos diagnosticados em Minas Gerais, dos quais 1.750 encontravam-se em benefícios previdenciários (Coutinho *et al.*, 1995). De acordo com o Ministério da Saúde, 7.416 casos foram diagnosticados até 1998 apenas em Nova Lima, MG, onde ocorre extração de ouro em minas subterrâneas (Castro, 2007).

Atualmente, estima-se que cerca de 1.815.953 trabalhadores do setor formal estejam expostos a poeiras de sílica por mais de 30% de sua jornada de trabalho (BRASIL, 2006). Se considerarmos os trabalhadores do setor informal, esse número aumenta consideravelmente.

Trata-se de doença grave, cuja prevalência e severidade está associada à intensidade da exposição, especialmente quando ocorre em espaços confinados. Acomete trabalhadores envolvidos em atividades de extração de minério (especialmente em minas subterrâneas), corte, polimento, jateamento de areia e escavação de poços (Parkes, 1982). Outras atividades relevantes incluem utilização de abrasivos, manufatura de vidro, cerâmicas, porcelanas e refratários e fundição de metais com uso de moldes de areia, entre outras (BRASIL, 2001). Sintomatologia é mais freqüente nas formas mais graves da doença, e em suas formas aguda e subaguda, embora os expostos possam se apresentar assintomáticos mesmo quando a aparência radiográfica se apresenta avançada (Parkes, 1982). Freqüentemente ocorre tosse pela manhã, podendo também ocorrer de forma intermitente, prolongando-se durante o dia e à noite, à medida que a doença avança. Expectoração ocorre raramente, ou pode estar presente em pequenas quantidades. Porém, nos quadros mais avançados da doença, infecções pulmonares tendem a ocorrer, com produção de grandes quantidades de secreção purulenta.

A silicose pode se associar à tuberculose pulmonar (TB), além de hipertensão pulmonar e cor pulmonale (aumento do ventrículo direito devido a doenças que afetam a estrutura e/ou função dos pulmões) nas fases avançadas. Pneumotórax espontâneo (presença de ar livre entre os pulmões e a pleura) pode ocorrer nas formas acelerada e aguda da doença (Organización Panamericana de La Salud, 1986; Algrantri e cols, 2005).

Considerando-se que não há tratamento específico e eficaz para a silicose, deve-se afastar imediatamente o trabalhador das fontes de exposição e estimular a suspensão do tabagismo. A prevenção deve ser feita por meio de medidas de vigilância dos ambientes e dos processos de trabalho.

#### Asbestos e Asbestose

O termo comercial asbesto se refere a certos minerais de hábito fibroso, dos grupos da serpentina e do anfibólio, que têm extraordinária força de tensão, conduzem pobremente calor e são relativamente resistentes ao ataque químico. Asbesto é um termo técnico, não mineralógico, e asbestos não são classificados de acordo com a sua mineralogia, mas com base nas suas propriedades comerciais únicas. A principal variedade de asbestos usada no comércio é a crisotila, ou asbesto branco, um mineral do grupo das serpentinas. Os asbestos comercialmente conhecidos por crocidolita e amosita correspondem aos minerais do grupo do anfibólio riebeckita e grunerita, respectivamente, e são

também conhecidos como asbesto azul e asbesto marrom. Outros tipos de asbestos, bem mais raros, são referidos por seus nomes próprios minerais, antofilita, tremolita e actinolita, todos do grupo do anfibólio. Asbestos em geral são encontrados em vários tipos de rochas, principalmente em rochas metamórficas de baixo a médio grau e as suas alterações, e a riebeckita, particularmente, em algumas rochas ígneas. Algumas características dos mais importantes minerais de asbesto está na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades mineralógicas dos principais minerais de asbesto (Webmineral, 2008).

Nome	Sistema cristalino	Fórmula química
<i>Grupo da serpentina</i>		
Crisotila	Monoclínico - prismático	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
<i>Grupo do anfibólio</i>		
Riebeckita (crocidolita)	Monoclínico - prismático	$[ ]Na_2(Fe^{++}_3Fe^{+++}_2)Si_8O_{22}(OH)_2$
Grunerita (amosita)	Monoclínico - prismático	$[ ]Fe^{++}_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Antofilita	Ortorrômico - bipiramidal	$[ ]Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Tremolita	Monoclínico - prismático	$[ ]Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolita	Monoclínico - prismático	$Ca_2(Mg,Fe^{++})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

As fibras de crisotila são formadas por agregados de fibrilas longas, finas e flexíveis, cujas dimensões dependem, inclusive, da sua manipulação. As fibras dos minerais do grupo do anfibólio, por outro lado, tendem a formar lascas aciculares. As fibrilas de crocidolita são mais curtas e com menor diâmetro que as dos outros anfibólios, mas não tão finas quanto a crisotila. As fibrilas de amosita tendem a ser mais grossas.

Asbestos são universalmente presentes no ambiente, pelo seu uso industrial intensivo e pela dispersão das fibras de fontes naturais. Dados confiáveis, obtidos através de métodos de amostragem e análise aceitos, indicam que teores de fibras (ou seja, com comprimento superior a 5  $\mu m$ ) em regiões rurais situam-se, em geral, abaixo do limite de detecção, cerca de uma fibra por litro. No ambiente urbano, estes teores variam de <1 a 10 fibras/litro, ou ocasionalmente são maiores, e o mesmo pode ser encontrado em áreas residenciais próximas a fontes industriais.

Os níveis de exposição ocupacional, por outro lado, dependem da eficiência das medidas de controle e poeiras: podem atingir várias centenas de fibras por litro em indústrias ou minas sem controle de poeiras, ou com controle falho, mas em geral situam-se abaixo das duas fibras/litro em instalações modernas.

Asbestos (actinolita, amosita, antofilita, crisotila, crocidolita e tremolita) constituem agentes carcinogênicos humanos reconhecidos (grupo A1). Exposições a crisotila, amosita e antofilita, e a misturas contendo crocidolita, resultam em um incremento de risco de câncer de pulmão (IARC, 1987 apud WHO, 2006). Tem sido observado o desenvolvimento de mesotelioma após exposição ocupacional a crocidolita, amosita, tremolita e crisotila, bem como entre a população em geral que vive nas redondezas de fábricas que utilizam asbestos e em minas e em pessoas que vivem com trabalhadores que lidam com asbestos (IARC, 1987 apud WHO, 2006).

A asbestose é considerada uma doença profissional do grupo I de Shilling (trabalho como causa necessária da doença), dose-dependente dos níveis de concentração de fibras de asbesto no ar, que se desenvolve lentamente após tempos de exposição variáveis e mesmo depois de cessada a exposição (BRASIL, 2001). O período de latência da doença geralmente é superior a 10 anos, variando de acordo com o ramo de atividade dos expostos (Algranti *et al*, 2005).

A exposição ao asbesto é mais comum entre (De Capitani, 1994):

- (i) trabalhadores de minas e beneficiamento do amianto, especialmente nas atividades de moagem e ensacamento do mineral;
- (ii) isolamento térmico de fornos, caldeiras e tubulações;
- (iii) fabricação de telhas e caixas d' água (indústria de fibrocimento);
- (iv) fabricação de pastilhas, lonas de freio e discos de embreagem;
- (v) demolição e retirada de revestimentos de asbesto.

A asbestose constitui grave problema de saúde pública em decorrência do grande número de trabalhadores expostos ao longo dos últimos 50 anos (Capelozzi *et al*, 2006). Atualmente cerca de 125 milhões de pessoas no mundo são expostas a asbestos no local de trabalho. De acordo com estimativas globais, cerca de 90.000 pessoas morrem a cada ano com câncer de pulmão relacionado à exposição a asbestos, mesotelioma ou asbestose resultante de exposição ocupacional. Além disso, acredita-se que varias centenas de mortes

possam ser atribuídas a outras doenças relacionadas à exposição ocupacional e não ocupacional a asbestos (WHO, 2006). Estimativas indicam que, só na atividade de mineração, cerca de 10.000 trabalhadores foram expostos a fibras de crisotila, sendo ainda impreciso o número de trabalhadores expostos na indústria de fibrocimento, especialmente de telhas e caixas d'água (Capelozzi *et al*, 2006). Atualmente, estima-se que cerca de 20.000 trabalhadores empregados na extração e transformação mineral se encontrem expostos, nas indústrias de mineração, cimento-amianto, materiais de fricção, papéis especiais, juntas e gaxetas e produtos têxteis (BRASIL, 2006).

A fibra de asbesto ocorre nos pulmões de duas formas: fibras não revestidas, sem modificação da forma como são inaladas, e fibras revestidas por um envoltório de proteína férrica, chamadas de corpos de asbesto, ou corpos ferruginosos. A presença de alguma delas, por si só, indica presença da doença, sendo necessária também a sua quantificação e a sua comparação com a população em geral (Capelozzi *et al*, 2007).

Sinais e sintomas podem ser encontrados em pacientes com quadro avançado da doença. O quadro clínico da asbestose é caracterizado por dispnéia aos esforços, que pode se tornar progressiva à medida que a doença avança, crepitações nas bases pulmonares e baqueteamento digital (dedos em forma de baquetas de tambor) nas fases mais avançadas da doença. Estertores crepitantes (ruídos pulmonares finos) ao final da inspiração, característicos dos quadros de fibrose pulmonar intersticial, podem ser audíveis nas regiões basais posteriores (De Capitani, 1994). Estudos epidemiológicos, principalmente em grupos ocupacionais, revelaram que todos os tipos de fibras de asbestos (e algumas outras fibras minerais, como erionita) são associados à fibrose pulmonar difusa, carcinoma bronquial, e a tumores malignos primários da pleura e do peritônio (mesotelioma). Além de seus alvos prioritários no sistema respiratório, a exposição a asbestos também afeta o sistema imune, o sistema cardiovascular, e possivelmente o sistema gastrointestinal. Supõe-se que fibras que entram no sistema linfático são capazes de atingir outros tecidos do organismo. Dados mostram que pessoas com altos níveis de asbestos nos pulmões também apresentam corpos de asbestos nos rins, no coração, no fígado, no baço, no pâncreas, no cérebro, na próstata e no tecido da tireóide.

Não existem sinais radiológicos patognomônicos da asbestose, ou seja, não há nenhuma manifestação inequívoca desta patologia, cuja presença definiria o diagnóstico. Métodos diagnósticos de maior sensibilidade, como Tomografia Computadorizada de Alta Resolução - TCAR e biópsia de pulmão

podem ser utilizados, sendo essa última indicada em casos duvidosos. No entanto, por se tratar de método invasivo, a biópsia só se aplica se houver possibilidades concretas de que a sua utilização possa trazer benefícios clínicos comprovados ao paciente, particularmente no estabelecimento do diagnóstico preciso da doença.

A associação com tabagismo potencializa a mortalidade por asbestose e o risco de câncer de pulmão em pessoas expostas a asbesto, mas não afeta o risco de mesotelioma. Mesotelioma raramente foi associada à exposição exclusivamente a crisotila, e em geral se relaciona à exposição ocupacional aos asbestos do grupo do anfibólio, particularmente crocidolita, ou a misturas dos anfibólios com crisotila.

#### Talco e Talcose

Denomina-se talcose à pneumoconiose causada pela deposição de partículas de talco nos pulmões e a resposta tissular a essa poeira. É considerada uma doença fibrogênica progressiva que pode manifestar-se vários anos após o início da exposição, e até mesmo depois de cessada a exposição.

Trata-se de uma doença irreversível, sem possibilidade de tratamento eficaz. Geralmente causa graves transtornos para a saúde, especialmente nos estágios mais avançados, quando geralmente é acompanhada de distúrbios respiratórios restritivos. Ao se diagnosticar a doença, o trabalhador deve ser imediatamente afastado das fontes geradoras de poeiras (BRASIL, 1998).

Freqüentemente a talcose encontra-se associada à exposição ocupacional em minas e plantas de beneficiamento de talco (Reijula *et al*, 1991), principalmente nas etapas de cominuição, concentração, ensacamento e carregamento (Joshi *et al*, 1997; Avolio *et al*, 1989). Também têm sido relatados casos de talcose pulmonar em trabalhadores da indústria têxtil (Kung *et al*, 1984), alimentícia (Tomasini *et al*, 1988), de cerâmicas e porcelanas (Woywodt *et al*, 2000) e de borracha (Gysbrechts *et al*, 1998). Outros estudos relatam casos da doença aparentemente causada por aspiração acidental maciça de talco cosmético entre crianças (Hollinger, 1990; Cruthirds *et al*, 1977) ou por inalação continuada auto-induzida (ou deliberada) de talco (Egan *et al*, 1999). Também tem sido relatada talcose pulmonar em usuários de drogas intravenosas, sendo o diagnóstico diferencial, neste caso, realizado através das dimensões das partículas de talco depositadas nos pulmões e da presença de lesões vasculares (Ward *et al*, 2000; Cunha *et al*, 1999).

A heterogeneidade da composição do talco, que pode estar contaminado por quantidades variáveis de sílica livre cristalina ou fibras de asbesto, resulta em diferentes respostas pulmonares e pode produzir aparências radiográficas distintas. Feijin (1986) descreveu três formas de doença pulmonar ocupacional causada por talco:

- (i) a talcose pura (ou simplesmente talcose), pneumoconiose causada pela inalação de poeira de talco isento de contaminações;
- (ii) a talcosilicose, causada pela inalação de poeira de talco contaminada por sílica cristalina, cujo quadro se assemelha ao da silicose;
- (iii) a talcoasbestose, quadro semelhante ao da asbestose, produzido pela inalação de poeiras de talco contaminado por fibras de asbesto;

A talcose pura tem sido relatada como uma pneumoconiose fibrosante progressiva.

Sintomas respiratórios, quando presentes, geralmente consistem em dispnéia progressiva freqüentemente associada à tosse produtiva (com produção de secreção originada dos pulmões). A dispnéia parece estar mais associada tendendo a desenvolver-se após 15 a 20 anos de exposição moderada ou em períodos curtos de tempo, quando a exposição é muito intensa (Jones, Weill & Parkes, 1994)

Não existem sinais patognomônicos da doença. É pouco comum ocorrerem sinais físicos anormais no estágio inicial ou mesmo em casos mais avançados da doença, mas quando ocorre a confluência de nódulos, a expansibilidade torácica e o murmúrio vesicular podem estar diminuídos localmente ((Jones, Weill & Parkes, 1994). Em termos epidemiológicos, a maioria dos estudos relativos à talcose pulmonar indicam baixa mortalidade por doenças pulmonares malignas e não-malignas entre trabalhadores expostos a poeiras contendo talco de alto grau de pureza, aumentando entre trabalhadores expostos a poeiras de talco contendo quantidades consideráveis de antofilita, tremolita e sílica livre (Wergeland *et al*, 1990).

Estudo realizado pela FUNDACENTRO entre artesãos de pedra-sabão de Mata dos Palmitos, região de Ouro Preto, MG, evidenciou a exposição a anfibólios presentes como contaminantes do talco, originando desde problemas dermatológicos a quadros de talcoasbestose (Bezerra, 2002), com as potenciais

consequências já descritas no item 2.4. A utilização da pedra-sabão como matéria-prima para confecção de peças artesanais é uma herança cultural dos índios habitantes da região do Vale do Itacolomi, que a empregavam na confecção de seus utensílios. Mata dos Palmitos, distante cerca de 40 km de Ouro Preto, é uma das comunidades do município que tem na arte em pedra-sabão sua principal fonte de renda. Nesta localidade, a produção do artesanato é desenvolvida no peridomicílio, com emprego de mão-de-obra familiar e processo rudimentar, que tem na geração de poeira mineral um grande problema ocupacional e ambiental. Em função das características do ambiente de formação, o esteatito ou pedra-sabão, como esta rocha é popularmente conhecida, pode apresentar fibras do mineral anfibólio em sua composição. Isto justifica a crescente preocupação com a exposição ocupacional e ambiental humana a este tipo de fibra. Além disso, o trabalho manual com a rocha envolve outras etapas consideradas de risco além da exposição à poeira, como os riscos físicos (cortes, amputações, quedas, ect.) e ergonômicos (movimentos repetitivos e posturas inadequadas). O ambiente que circunda as oficinas também sofre impacto com o despejo irregular dos rejeitos e com a poeira atingindo e assoreado córregos da área.

Em observação a estes problemas foi financiado pelo International Development Research Center - IRDC um projeto com o objetivo de inserir ou propor mudanças tecnológicas replicáveis para serem introduzidas no processo de produção do artesanato em pedra-sabão, visando reduzir a emissão de poeiras minerais, minimizando os impactos ambientais e melhorando as condições de vida, de trabalho e de saúde da comunidade de Mata dos Palmitos e de localidades em que atividades semelhantes sejam desenvolvidas. O projeto foi coordenado e desenvolvido de 2005 a 2007 pelo Centro de Tecnologia Mineral em parceria com a UFOP-MG e UFRJ.

Análises de fragmentos da rocha de pedra-sabão por microscopia óptica e análises por Difração de Raios-X evidenciaram a presença de actinolita e tremolita, ambos minerais de anfibólio. Os níveis de poeira em todos os pontos do processo de produção da arte em pedra-sabão em Mata dos Palmitos-Ouro Preto são significativamente maiores que a média da região, sendo, no mínimo, acima do dobro, para até 80% dos pontos amostrados, sugerindo que os moradores estão expostos a uma possível fonte de doenças pulmonares. Foram caracterizados os pontos de amostragem onde há predominância de poeira inalável grossa ou fina. Observou-se que o ponto mais crítico em relação a geração de poeiras inaláveis é a serra automática, que gera quantidades acima de uma ordem de grandeza do que as outras atividades. Outros dois pontos



críticos no processo são o torno e a serra manual, mostrando assim, que possíveis inovações tecnológicas devem ter ênfase nessas máquinas. Além disso, análises por microscopia eletrônica de poeiras ambientais em filtros do equipamento Dicotômico (PM 10 e 2,5) evidenciaram a presença de fibras, ratificando a possível contaminação da pedra-sabão da região de Ouro Preto por fibras de anfibólio e sua dispersão no ambiente, podendo significar riscos a saúde humana (Castilhos *et al*, 2008). A partir destes resultados foi firmada uma parceria entre o CETEM e a Empresa de Mineração de Amianto Crisólita, SAMA – Minaçu (GO) para o desenvolvimento máquinas adaptadas para o artesanato em pedra-sabão, por via úmida. Atualmente as atividades estão concentradas na implantação de uma unidade piloto para treinamento e capacitação dos artesãos no uso das novas tecnologias, em parceria com a Prefeitura de Ouro Preto e com o Ministério do Meio Ambiente. Dentre os grandes desafios desse projeto deve-se citar a baixa atratividade que a pequena mineração representa para investidores, técnicos e autoridades a ela ligadas. A contínua interação da comunidade com as tecnologias apropriadas deverá representar efetiva melhoria nos equipamentos, com soluções de transformação social.

Em nosso meio existem poucos relatos sobre talcose pulmonar ocupacional. Dentre a produção científica nacional destacam-se os estudos de Chibante *et al* (1990) e de Bezerra *et al* (2003), sendo esse último o único estudo epidemiológico sobre talcose publicado no país até o momento.

#### Pneumoconiose dos Trabalhadores de Carvão (PTC)

É uma doença profissional crônica e irreversível, pertencente ao grupo I da classificação de Shilling (trabalho como causa necessária da doença), causada pela inalação de poeiras de carvão mineral nos ambientes de trabalho. Caracteriza-se pela deposição dessas poeiras nos alvéolos pulmonares e pela reação tissular provocada por sua presença.

A exposição geralmente ocorre em trabalhos em minas subterrâneas de carvão mineral, atividade que no Brasil atualmente emprega entre três a quatro mil mineiros (BRASIL, 2006), sendo rara fora da mineração de carvão (Algranti *et al*, 2005).

Sua prevalência é de 5,6% entre mineiros ativos no Brasil, com tempo médio de exposição entre oito e nove anos (Algranti *et al*, 2005). Algumas casuísticas têm sido estudadas em nosso meio (Algranti, 1991; Souza Filho *et al*, 1981).

Na PTC, a quantidade de poeira respirável, capaz de alcançar e se depositar nos alvéolos, parece estar relacionada ao tipo de carvão, sendo menor para o carvão betuminoso e maior para o antracito. A poeira de carvão mineral pode apresentar contaminantes como, por exemplo, a sílica livre, caracterizando a exposição mista, como ocorre nas minas de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Esse fato torna a exposição ainda mais grave, já que silicose pode ocorrer simultaneamente à pneumoconiose dos trabalhadores do carvão em concentrações de 7,5% ou mais de sílica livre como contaminante, agravando ainda mais o quadro clínico.

O quadro clínico da doença é caracterizado por progressão lenta e pouco sintomática (forma simples) ou por fibrose maciça progressiva, acompanhada, nas fases mais avançadas, por dispnéia, alterações funcionais respiratórias e altas taxas de letalidade (forma grave), podendo ou não ocorrer bronquite crônica e enfisema pulmonar. Na exposição mista (carvão mineral + sílica livre) geralmente ocorre fibrose pulmonar intensa, devido à presença da sílica. O tabagismo dificulta o diagnóstico preciso da doença, e agrava ainda mais o quadro clínico. O diagnóstico da doença é baseado no estudo radiológico de tórax e na história ocupacional compatível, sendo importante descrever detalhadamente todo o processo de exposição.

A função pulmonar apresenta declínio anormal, com diminuição da Capacidade Vital Forçada - CVF (volume de ar exalado de forma forçada, após esforço inspiratório máximo) e aumento progressivo do volume residual (volume de ar que permanece nos pulmões após uma expiração máxima forçada). Bronquite Crônica ocupacional pode estar associada à limitação crônica ao fluxo aéreo (Algranti *et al*, 2005).

O tratamento é sintomático, devendo o trabalhador ser imediatamente afastado das fontes de exposição e orientado a suspender completamente o tabagismo. A prevenção deve ser feita com base nos procedimentos de vigilância dos ambientes e das condições de trabalho.

#### Outras Fibras Minerais

Outros minerais podem ser potencialmente perigosos por causa de seu hábito fibroso, como erionita, wollastonita, atapulgita e sepiolita. Dá-se a estes minerais uma relativa importância, pois há ocorrências eventuais de seus efeitos tóxicos (como a associação de erionita a mesotelioma na Turquia), e porque são candidatos à substituição de asbestos.

### *Zeólitas fibrosas*

As zeólitas formam um grupo de minerais com mais de 50 espécies distintas já descritas (Passaglia and Sheppard 2001), e uma variedade enorme de análogos sintéticos, devido às suas muitas e importantes aplicações tecnológicas (Luz, 1994). São constituídos basicamente por cadeias de anéis tetragonais de  $\text{SiO}_4$  e tetraedros de  $\text{AlO}_4$  ligados pelos quatro vértices de oxigênios comuns, com compensação das cargas devidas ao  $\text{AlO}_4$  por cátions intersticiais. Apenas poucas variedades são fibrosas, e entre estas estão erionita, mesolita, mordenita, natrolita, escolecita e thomsonita (Wright *et al.*, 1983).

As fibras de erionita apresentam dimensões similares às dos asbestos, mas provavelmente são mais curtas (Suzuki, 1982).

### *Wollastonita*

Wollastonita é um inossilicato (como os anfibólios), mas de cadeia simples (os anfibólios têm cadeia dupla). A cadeia linear de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  é acompanhada por uma cadeia de octaedros de  $\text{CaO}_6$ , com parte dos oxigênios apicais compartilhados, resultando na fórmula  $\text{CaSiO}_3$ . A wollastonita recebe muita atenção, pois é considerada um substituto potencial aos asbestos.

### *Argilominerais*

Alguns argilominerais, como sepiolita e palygorskita, podem apresentar hábitos fibrosos, formando fibrilas similares às da crisotila e dos anfibólios asbestiformes. Ao microscópio eletrônico, eles demonstram estrutura de tubo oco, ou tabular similar aos anfibólios. Meerschaum é uma forma maciça de sepiolita fibrosa. Massas terrosas de palygorskita maciça são chamadas de atapulgita, e a superfície do mineral é hidratada e protonada como a da crisotila (Bignon *et al.*, 1980).

Outros filossilicatos não fibrosos também são suspeitos de efeitos adversos à saúde. Estudos têm claramente demonstrado que exposição de longo prazo à caulinita pode levar a uma pneumoconiose, que tem sido chamada de caulinoze. Esta doença se desenvolve mesmo na ausência de exposição à sílica. Considerada uma doença de intensidade mediana, seus sintomas e a baixa de função dos pulmões são observados apenas quando as mudanças radiológicas são bastante pronunciadas.

Não há informação disponível sobre a cinética ou metabolismo da montmorillonita, caulinita ou illita em seres humanos. A exposição ocupacional a poeiras de argilas tem sido estudada em muitas indústrias, entretanto, a maior parte dos dados se refere à poeira total, sem análise dos componentes da poeira. O problema é a presença importante de quartzo nas poeiras, pois o conteúdo de sílica cristalina é frequentemente um fator decisivo na indução de efeitos tóxicos a saúde humana por exposição a argilas.

Não há estudos sobre possíveis efeitos adversos sobre a pele, mas o uso extensivo da caulinita e da bentonita em cosméticos sugere que as argilas não apresentam risco apreciável pela via dérmica.

Vários elementos e outros agentes químicos, incluindo metais pesados, podem ser absorvidos pelas argilas por causa de sua capacidade de troca catiônica, e se liberados, podem exercer efeitos tóxicos.

### 3. LEGISLAÇÃO PARA EXPOSIÇÃO A PARTICULADOS

#### Limites de Exposição Ocupacional

A maioria dos limites de exposição para particulados, adotados em diversos países, são expressos em termos de concentração em massa de poeira total. A ACGIH define o limite de exposição como o valor referente às concentrações das substâncias químicas dispersa no ar que representam as condições sob as quais acredita-se que a maioria dos trabalhadores possa estar exposta, repetidamente, dia após dia, sem sofrer efeitos adversos à sua saúde.

A exemplo de outros países, o Brasil adotou o modelo americano da ACGIH e o incluiu em sua legislação, embora esses limites tenham sido criados originalmente com a intenção de servirem apenas como guias ou recomendações para o controle de riscos potenciais à saúde.

A legislação Brasileira, através da NR-15 – Anexo nº 12 – LIMITES DE TOLERÂNCIA PARA POEIRAS MINERAIS, estabelece Limites de Exposição Ocupacional para apenas três tipos de poeiras minerais (BRASIL, 1991) (Tabela 3).

Tabela 3 – Limites de tolerância brasileiros para poeiras minerais.

Poeira Mineral	Limite de Tolerância
Asbesto	Asbesto crisolita: 2,0 fibras/cm <sup>3</sup> Uso de anfibólios proibido
Manganês e seus compostos	5 mg/m <sup>3</sup>
Sílica livre cristalizada	Poeira respirável: LT = $\frac{8}{\% \text{ quartzo} + 2}$  Poeira total: LT = $\frac{24}{\% \text{ quartzo} + 3}$

A hierarquia dos controles deve ser <sup>(54)</sup>:

- 1) controle do agente de risco na fonte de geração de poeira;
- 2) controle do agente de risco na trajetória (entre a fonte e o receptor);
- 3) controle do agente de risco no receptor (trabalhador).

Limites de Exposição Ambiental

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram definidos pela portaria normativa nº 348 de 14/03/1990 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e de Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e transformados na resolução CONAMA nº 003, de 28 de junho de 1990.

A Tabela 4 expõe a Resolução 003/90, apresentando os valores dos padrões nacionais para particulado total em suspensão e particulado inalável para qualidade ambiental. O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população, e o secundário constitui o nível máximo desejado de concentração dos poluentes. Nas áreas urbanas aplicam-se somente padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação (Castanho, 2000).

Tabela 4 – Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 (CETESB, 2000).

Poluentes	Tempo de Amostragem	Padrão Primário (mg/m <sup>3</sup> )	Padrão Secundário (mg/m <sup>3</sup> )	Método de Medição
Partículas Totais Em Suspensão	24 horas (1)	240	150	Amostrador de Grande Volume
	MGA (2)	80	60	
Partículas Inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação Inercial Filtração
	MMA (3)	50	50	

No Brasil, a NR 15 estabelece, desde 1991, a proibição do uso de fibras de asbesto do grupo dos anfíbolios (crocidolita, amosita, antofilita, tremolita) e um limite de tolerância de 2,0 fibras/cm<sup>3</sup> para fibras respiráveis de asbesto crisotila (BRASIL, 1991).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALGRANTI, E. Doenças respiratórias associadas à mineração do carvão: estudo de coorte de cinco anos. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da USP (tese de doutorado), 1991.
- ALGRANTI, E; CAPITANI, E. M; BAGATIN, E. Sistema respiratório. In: MENDES, R. Patologia do Trabalho. Rio de Janeiro: Atheneu, 1995. p. 89-137.
- ALGRANTI, E; DE CAPITANI, E. M; CARNEIRO, A. P. S; SALDIVA, P. H. N. Patologia respiratória relacionada com o trabalho. In: MENDES, R. Patologia do trabalho. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2005. p. 1329-1398.
- AGRICOLA, Georgius. De Re Metallica, 1556. New Edition New York: Dover Publications, 1950. 638 p. Traduzido por Hebert Clark Hoover e Lou Henry Hoover.
- ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists- Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 7th edition, 477-506. Cincinnati, 1989, p. 163-169.

AVOLIO, G; GALIETTI, F; OLIARO, A; IORIO, M; CACCIABUE, M. La talcosi come malattia professionale: contributo casistico. *Minerva Medica*, vol. 80, nº 3, 1989, p. 269-73.

ASTDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Asbestos Toxicity*, 2003. Atlanta, GA. 40 p.

BEZERRA, O. M. P. A. Condições de vida, produção e saúde em uma comunidade de mineiros e artesãos em pedra-sabão em Ouro Preto, Minas Gerais: uma abordagem a partir da ocorrência de pneumoconioses. Tese de Doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

BEZERRA, O. M. P. A; DIAS, E. C. GALVÃO, M. A. M; CARNEIRO, A. P. S. Talcose entre artesãos em pedra-sabão em uma localidade rural do município de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, vol. 19, nº 6, 2003, p. 1751-1759.

BRASIL. INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL. Ordem de serviço. 609, de 05 de agosto de 1998. Aprova norma técnica sobre pneumoconioses. *Diário Oficial da união* nº 158, de 19 de agosto de 1998, seção I, p. 53-60.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO. Portaria 1, de 28 de Maio de 1991. Altera o Anexo nº 12, da Norma Regulamentadora nº 15, que institui os "limites de tolerância para poeiras minerais" – asbestos. Disponível em: <[http://www.fundatec.com.br/home/portal/concursos/81/leis/PORTARIA\\_N1\\_1991.pdf](http://www.fundatec.com.br/home/portal/concursos/81/leis/PORTARIA_N1_1991.pdf)>. Acesso em: 29 mai 2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Pneumoconioses. Brasília: Ministério da Saúde/Secretaria de Atenção à Saúde/Departamento de Ações programáticas Estratégicas, 2006. 76 p. (Série A. Normas e Manuais Técnicos); (Saúde do Trabalhador; 6. Protocolos de Complexidade diferenciada).

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Doenças relacionadas ao trabalho: manual de procedimentos para os Serviços de Saúde. Brasília:Ministério da Saúde. 2001. 580 p.(Série A. Normas e Manuais Técnicos, nº 114).

BROADDUS, V. C., 2001. Apoptosis and asbestos-induced disease: Is there a connection? *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 137(5): 314-315.

- CAPELOZZI, V. L; SALDIVA, P. H. N. Diagnósticos histopatológicos das pneumoconioses. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, vol. 32, supl. 1, 2006, p. S99-S112.
- CASTANHO, A. D. A. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. São Paulo, 2000. 131 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- CASTILHOS, ZC; Araújo, P; Campos, CBP; Brandão, LP; Zamboni, W; Morais, F; Middea, A; Bezerra, O; Portugal, A. Clean Technologies for Soapstone Handicraft in a Rural Area of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Santiago – Chile. April 13-16, 2008. p. 293-306.
- CASTRO, H. A; GONÇALVES, K. S; VICENTIN, G. Estudo das internações hospitalares por pneumoconioses no Brasil, 1993 – 2003. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, vol. 10, nº 3, 2007, p. 391-400.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2000. 56p.
- CHIBANTE, A. M. S; PADILHA, C. P; BETHLEN, E. P; DIAS, R. M; OLIVEIRA, C. A. S; MAGARÃO, S. L. Pneumoconiose dos moedores de talco: estudo de sete casos. *Jornal de Pneumologia*, vol. 16, nº 2, 1990, p. 57-61.
- CONAMA 003/90 – Resolução CONAMA, 003 de 28 de junho de 1990. [www.lei.adv.br/003-90.htm](http://www.lei.adv.br/003-90.htm)
- COUTINHO, Z. P; CASTRO, H. A; ALGRANTI, E. Pneumopatias profissionais. In: BETHLEN, N. *Pneumologia*. 4. ed. São Paulo: Atheneu, 1995, p. 729-743.
- CRUTHIRDS, T. P; COLE, F. H; PAUL, R. N. Pulmonary talcosis as a result of massive aspiration of baby powder. *Southern Medical Journal*, vol. 70, nº 5, 1977, p. 626-8.
- CUNHA, D. F; SANTOS, V. M; CUNHA, S. F; SANTANA, J. H; FATURETO, M. C; REIS, M. A; TEIXEIRA, V. P. Correlação anátomo-clínica: granulomatose sistêmica por talco em drogadicto HIV negativo. *Revista da Associação Médica Brasileira*, vol. 45, nº 3, 1999, p. 285-288.



DE CAPITANI, E. M. Alterações pulmonares e pleurais causadas pela exposição ao asbesto: uma revisão. *Jornal de Pneumologia*, vol. 20, nº 4, 1994, p. 207-218.

DONALDSON K, Aitken R, Tran L, Stone V, Duffin R, Forrest G, Alexander A (2006) Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *Toxicological Sciences* 92: 5-22.

EGAN, A. J; TAZELAAR, H. D; MYERS, J. L; ABELL-ALEFF, P. C. Munchausen syndrome presenting as pulmonary talcosis. *Arch Pathol Lab Med*, vol. 123, nº 8, 1999, p. 736-8.

FEIJIN, D. S. Talc: understanding its manifestations in the chest. *American Journal of Roentgenology*, vol.146, 1986, p. 295-301.

FUBINI B. & Fenoglio I. (2007) Toxic Potential of Mineral Dusts. *Elements* 3: 407-414.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRÁT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO. *Leitura radiológica de pneumoconioses*. 2. ed. São Paulo: FUNDACENTRO, 1994. 71 p.

GAZZANO, E. *et al.*, 2007. Iron-Loaded Synthetic Chrysotile: A New Model Solid for Studying the Role of Iron in Asbestos Toxicity. *Chem. Res. Toxicol.*, 20(3): 380-387.

GYSBRECHTS, C; MICHIELS, E; VERBEKEN, E; VERSCHAKELEN, J; DINSDALE, D; NEMERY, B; DEMEDTS, M. Interstitial lung disease more than 40 years after a five year occupational exposure to talc. *European Respiratory Journal*, vol. 11, nº 6, 1998, p.1412-15.

HOLLINGER, M. A. Pulmonary toxicity of inhaled and intravenous talc. *Toxicology Letters*, vol. 52, nº 2, 1990, p. 121-7.

INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Guidelines for use of ILO International Classification of Radiographs of Pneumoconiosis*. Geneva, 2002. Revised edition 2000.

ISO-International Standard Organization. *Air Quality – Particle Size Definitions for Health-related Sampling*. Technical Report ISO/TR 7708, Genebra, 1983.

- ISAZA, D; RAMIREZ, R; FRANCO, S; DURAN, C. J; TAPIAS, B. Morbilidad respiratoria em trabajadores de la industria del talco. *Iatreia*, vol. 1, nº 1, 1988, p. 22-28.
- JONES, N. R; WEILL, H; PARKES, W.R. Disease related to non-asbestos silicates. In PARKES, R. *Occupational lung disorders*. Oxford: Butterworth Heinemann, 1994, p. 536-550.
- JOSHI, J. M; KOLHE, N. V; SUNDARAM, P. Pneumoconiosis. *Postgraduate Medical Journal*, vol. 73, nº 862, 1997, p. 513-4.
- KAMP DW & WEITZMAN SA. The molecular basis of asbestos induced lung injury. *Thorax* 1999; 54(7): 638-52.
- KUNG, I. T; JOHNSOS, F. B; SO, S. Y; LAM, W. K; HSU, C. Blue bodies in cytology specimens in a case of pulmonary talcosis. *The American Journal of Clinical Pathology*, vol. 81, nº 5, 1984, p. 675-8.
- LANGER, A.M. & NOLAN, R.P. (1985) Physicochemical properties of minerals relevant to biological activities: state of the art. In: Beck, T. & Bignon, J., ed. *Proceedings of the 3rd International Workshop on In vitro Testing of Mineral Dusts, October, 1984*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- LIPPMAN M. Effects of fiber characteristics on lung deposition, retention, and disease. *Environ Health Perspect* 1990; 8:311-7.
- LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Mineral*. 1994.
- ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DEL TRABAJO- OIT. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. 3. Ed. 2- 001. Disponível em: <http://www.mtas.es/insht/encoit/Index.htm>. Acesso em: 29 mai 2008.
- PARKES, W. R. *Occupational lung disorders*. 2. Ed. London: Butterworths, 1982.
- PASSAGLIA E, Sheppard RA (2001) The crystal chemistry of zeolites In: Bish DL, Ming DW (eds) *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington, DC, p. 69-116.

REIJULA, K; PÄÄKKÖ, P; KERTTULA, R; TAIKINA-AHO, O; TUUPONEN, T; HASSI, J. Bronchiolitis in a patient with talcosis. *British Journal of Industrial Medicine*, nº 48, 1991, p. 140-42.

SANTOS, A. M. A. O Tamanho das Partículas de Poeira Suspensas no Ar dos Ambientes de Trabalho. Dissertação de Mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. 2001. 96p.

SANTOS, A. M. A. & CANÇADO, R. Z. L. Poeiras no ambiente. Artigo *Proteção Respiratória*. 2001.

SOUZA FILHO, A; ALICE, S. H; LUCA, V. Pneumoconiose dos trabalhadores de minas de carvão. *Jornal de Pneumologia*, vol. 7, nº 2, 1981, p. 57-66.

SUZUKI S, Prayongphan S, Ichikawa Y, Chae B-G (2005) In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution. *Applied Clay Science* 29: 89-98.

TOMASINI, M; FORNI, A; RIVOLTA, G; MANTEGAZZA, D; CHIAPPINO, G. Talcosi-asbestosi: insolita esposizione a rischio in una industria alimentare. *G Ital Med Lav*, vol. 10, nº 3, 1988, p. 111-113.

U.S.EPA. – United States Environmental Protection Agency (1989). *Risk Assessment Guidance for Superfund*, vol. I: Human Health Evaluation Manual. Washington DC.

VALLYATHAN, N. V; GREEN, F. H; CRAIGHEAD, J. E; Recent advances in the study of mineral pneumoconiosis. *Pathology Annuary*, vol. 15, t. 2, 1980, p. 77-104.

WARD, S; HEYNEMAN, L. E; REITTNER, P; KAZEROONI, E. A; GODWIN, J. D; MÜLLER, N. L. Talcosis associated with IV abuse of oral medications: CT findings. *The American Journal of Roentgenology*, vol. 174, nº 3, 2000, p. 789-793.

WEBMINERAL, 2008. *Mineralogy Database*, atualizado em 26/01/2008. <http://webmineral.com/data/>, e consultado em 23/07/2008.

WERGELAND, E; ANDERSEN, A; BAERHEIM, A. Morbidity and mortality in talc-exposed workers. *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 17, nº 4, 1990, p. 505-13.

WHO-World Health Organization (1986) International Programme on Chemical Safety- Environmental Health Criteria 53- Asbestos and Other Natural Mineral Fibres. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc53.htm>.

WHO-World Health Organization (2000) Guidelines for Air Quality, Geneva 190p.

WHO, World Health Organization (2006) Elimination of asbestos – related diseases. WHO/SDE/ORH/06.03.

WOYWODT, A; SCHNEIDER, W; GOEBEL, U; LUFT, F. C. Hipercalcemia due to talc granulomatosis. *Chest*, vol. 117, nº 4, 2000, p. 1195-6.

## Glossário

---

Refratários – Entende-se por refratários, os materiais usados para resistir aos efeitos térmicos, químicos e físicos que ocorrem nas indústrias metalúrgicas, químicas, cerâmicas, dentre outras.

Anóxica – Reação sem a presença de oxigênio.

Diapiros – Dobra anticlinal, cujo núcleo, em geral salino, perfura as camadas superiores.

Anisotrópico – sólido cristalino cujo módulo de uma propriedade física varia em função da direção cristalográfica.

Euédrico – mineral monocristalino cuja morfologia externa é constituída pelas faces naturais de crescimento.

Enantiomorfo – dois cristais são enantiomorfos quando um é a imagem especular do outro.

Epitaxial – processo controlado de deposição de camadas atômicas sobre um substrato para a obtenção de filmes finos monocristalinos a partir de precursores líquidos ou gasosos.

Geôdo – cavidades rochosas oriundas de formações vulcânicas ou sedimentares, formadas lentamente a partir de soluções hidrotermais mantidas a pressão e temperatura relativamente baixas, sendo constituídas por zonas de bandeamento e/ou cristais crescidos a partir da superfície interna.

Piezeletricidade ou Piezoeletricidade – efeito observado em alguns cristais que, quando sujeitos a esforços ou deformações mecânicas, adquirem uma polarização elétrica entre suas faces opostas (efeito direto). Estes mesmos cristais se deformam sob ação de forças internas quando são submetidos a um campo elétrico (efeito inverso).

Ressonador – Sistema que possui uma ou várias frequências próprias, e que pode, em razão disto, entrar em ressonância.

Dispositivo constituído por uma cavidade aberta para o exterior que possui uma ressonância predominante a uma frequência determinada: caixa de ressonância.

Corpo capaz de vibrar e entrar em ressonância.

Sonotrodo – peça metálica com perfil geométrico exponencial, cônico ou reto usada para transmissão e amplificação de uma onda ultrassônica.

Transdutor – Dispositivo que permite uma conversão ou transferência de sinais, desde que pelo menos um dos sinais, seja de natureza elétrica, p.ex., som ou luz, em sinais elétricos de saída e vice-versa.