

ALVEJAMENTO QUÍMICO DE CAULINS BRASILEIROS: EFEITO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO DA POLPA E DO AJUSTE DO pH

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva*, **Francisco Manoel dos Santos Garrido** e **Marta Eloísa Medeiros**

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bl. A, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

João Alves Sampaio e Adão Benvindo da Luz

Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Lívia da Silva Mello e Flávio Teixeira da Silva

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio de Macedo, 2030, CT, Bl. F, Ilha da Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/3/10; aceito em 19/9/10; publicado na web em 8/12/10

CHEMICAL BLEACHING OF THE BRAZILIAN KAOLIN: THE EFFECT OF THE PULP ELECTROCHEMICAL POTENTIAL AND pH ADJUSTMENT. Samples of Kaolin from different regions in Brazil were characterized by XRD, SEM and chemical analysis. A chemical bleaching study with pH adjustment was accomplished with the fractions below 37 μm , after classification by screening. The main objective was to evaluate the conditions of chemical bleaching that most increase the brightness of these kaolin's samples. Increases between 2.63 and 2.98% in the brightness (ISO) were observed after the chemical bleaching. We could say that the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} during the chemical bleaching promoted an increase in the brightness, based on the Pourbaix Diagrams.

Keywords: kaolin; chemical bleaching; brightness.

INTRODUÇÃO

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), assim como o produto de seu beneficiamento. É uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca e de granulometria fina.¹⁻³ O caulim é considerado uma rocha industrial, sendo utilizado como matéria-prima em diversos tipos de indústrias, tais como as de papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, vidros, borracha, cosmético, fármacos, catalisadores, fertilizantes, entre outras.²⁻¹¹ No entanto, o uso mais importante do caulim é na fabricação de papel, podendo ser utilizado como carga ou cobertura, com um consumo de aproximadamente 45% de todo o caulim produzido no mundo; assim, dos 37 milhões de toneladas de caulim beneficiado no mundo, cerca de 16 milhões são utilizados na indústria de papel. O Brasil é responsável por aproximadamente 7% da produção mundial de caulim e detém em torno de 28% das reservas mundiais.²⁻⁵

Caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio, particularmente, os feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários. Depósitos primários são resultantes das alterações de rochas *in situ*, enquanto que os secundários são oriundos da deposição de materiais transportados por correntes de água doce.^{1,2,5-7} Os depósitos brasileiros de caulim têm sido estudados por vários pesquisadores enfatizando, principalmente, os seus aspectos mineralógicos, químicos e geológicos, assim como questões tecnológicas e ambientais relacionadas a sua mineração, aplicação e beneficiamento.^{1,2,5-15}

As principais impurezas associadas aos caulins comerciais são quartzo, feldspato, muscovita, biotita, óxidos de titânio e óxidos ou hidróxidos de ferro, tais como goethita, hematita e magnetita. Essas

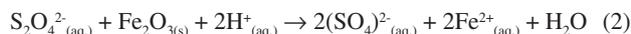
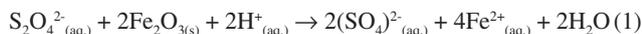
impurezas afetam significativamente a alvura do caulim, principal propriedade física relacionada à sua aplicação na indústria de papel, pois contribuem para absorção de luz e, dessa forma, tornam o caulim menos alvo, diminuindo seu valor agregado. Para ser utilizado na indústria de papel a alvura do caulim deve estar entre 80-90% ISO.^{2,3} Portanto, a remoção de impurezas contendo ferro do caulim é extremamente importante para a indústria de papel, uma vez que, neste segmento, a pureza e a alvura são os fatores limitantes ao seu uso como carga ou cobertura. Quando o ferro ocorre associado à caulinita, na forma de goethita, magnetita e/ou pirita, sua remoção é possível por métodos físicos como a separação magnética a úmido de alta intensidade.^{2,5,6} No entanto, a remoção não é completa e há necessidade de uma etapa complementar de beneficiamento, isto é, o alveamento químico, que remove os minerais de ferro residuais, inclusive a hematita, não removidos pela separação magnética. O ferro também pode ser encontrado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, onde o Fe^{3+} substitui o Al^{3+} em sítios octaédricos, sendo que, neste caso, não há a possibilidade de sua remoção por beneficiamento físico ou físico-químico.^{2,5-7}

A literatura relata várias alternativas para o alveamento químico do caulim.^{2,15,16} No alveamento por ação de um reagente redutor, inúmeras reações de oxirredução podem ocorrer, sendo a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} a de maior importância para a obtenção de um alto índice de alvura. O óxido e o hidróxido férrico (Fe_2O_3 e $\text{Fe}(\text{OH})_3$) possuem solubilidades bastante limitadas, portanto, para que essas impurezas sejam eliminadas é necessária uma reação de redução do Fe^{3+} que ocorra em meio ácido; o reagente redutor mais utilizado tem sido o ditionito de sódio.^{2,16}

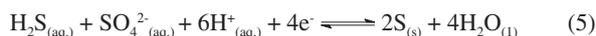
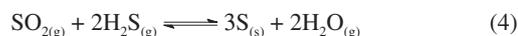
As reações do íon ditionito em solução aquosa são bastante complexas e sua decomposição apresenta comportamento oscilatório, sendo que a formação da espécie radicalar SO_2^- tem sido considerada, em estudos cinéticos e de mecanismo, como responsável pelo

*e-mail: fnogueira@cetem.gov.br

grande poder redutor do íon ditionito.¹⁷ No entanto, a reação entre o óxido férrico e o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), em meio ácido, pode, em princípio, ser expressa de forma simplificada pelas Equações 1 e 2:^{2,6,7,15-17}



O potencial redox das reações 1 e 2 aumenta à medida que o pH diminui, pois o mesmo favorece a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} .^{2,7} No entanto, a estabilidade do reagente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) diminui em pH muito baixo, ocorrendo reações sucessivas que podem vir a dar origem à formação de H_2S , Equação 3, e à precipitação de enxofre elementar (S), Equações 4 e 5, comprometendo, dessa forma, a alvura do caulim.^{2,6,7,16} Como consequência, a reação de alveamento é geralmente realizada em valores de pH compreendidos entre 3,0 e 4,5.⁷



Neste trabalho, foi realizado um estudo do alveamento químico de três amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil, por meio da redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} com ditionito de sódio, em diferentes valores de pH e com o acompanhamento do potencial eletroquímico (Eh) da polpa, sendo que o principal objetivo consistiu em se identificar condições que favoreçam um melhor desempenho no alveamento químico, de forma a se obter um valor no índice de alvura que seja compatível com a aplicação desses caulins na indústria de papel.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de caulim

Neste trabalho foram utilizadas três amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil e de dois tipos de depósito, primário e secundário. A Tabela 1 ilustra os caulins utilizados no desenvolvimento deste estudo, assim como sua origem e tipos de depósito.

Tabela 1. Estado de origem e tipo de depósito das amostras de caulim

Caulim	Origem	Tipo de Depósito
A	RN	Primário
B	PA	Secundário
C	AM	Secundário

Preparação da amostra

A primeira etapa dos trabalhos, em laboratório, constou da preparação da amostra, utilizando-se o procedimento padrão estabelecido pelo CETEM.¹⁸ De início, procedeu-se o quarteamo da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram coletadas amostras de 20 kg. Na etapa seguinte, com a amostra homogeneizada de 20 kg, foi feita uma nova pilha de homogeneização para coleta de alíquotas de 1,0 kg cada.

O peneiramento foi realizado a úmido, com uma polpa com 30% de sólidos, utilizando-se um peneirador vibratório. A fração com granulometria inferior a 37 μm foi seca, desagregada e quar-

teada em amostras de 200 g, que foram utilizadas nos ensaios de alveamento químico.

Caracterização química e mineralógica

A análise química foi feita por absorção atômica no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 mm com o uso da mistura ar/acetileno. Os difratogramas de raios X das amostras, com granulometria inferior a 37 μm , foram obtidos pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D5005, radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV e 40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 80° em 2 θ . A morfologia dos grãos de caulinita foi observada em microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo F440, em modo de alto vácuo. As partículas previamente dispersadas foram recobertas com prata para torná-las condutoras.

Antes de serem realizadas as medidas de alvura, as amostras, após secagem em estufa por aproximadamente 30 min, foram desagregadas em moinho analítico da marca Tekmar modelo A-10 da Analytical Mill, por 1 min. Preparou-se a pastilha utilizando uma pressão de aproximadamente 457 Pa. As alvuras foram determinadas no fotômetro Color Touch 2, modelo ISO, da marca Technidyne.

Alveamento químico

Os ensaios de alveamento químico foram realizados com uma polpa de 30% de sólidos com agitação controlada (90 rpm) por um período de até 2 h. O reagente utilizado foi o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) na concentração de 3 kg/t de caulim. O pH foi uma das variáveis do processo, assim, os ensaios foram realizados com valores de pH iguais a 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5. O pH da polpa foi medido continuamente, sendo que, quando necessário, o ajuste do pH foi realizado com a adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L. O Eh da polpa foi medido em intervalos de 15 min. Durante a realização dos ensaios, alíquotas de 100 mL foram retiradas a cada 30 min, filtradas e secas em estufa a aproximadamente 100 °C. Após a secagem foi determinada a alvura das amostras, seguindo-se o procedimento descrito anteriormente. É importante ressaltar que durante os ensaios a polpa de caulim é mantida sob agitação. No entanto, essa agitação deve ser lenta (cerca de 90 rpm), para que não haja oxidação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ de forma acelerada pelo oxigênio do ar, comprometendo a eficiência do processo.

As medidas do pH da polpa foram realizadas num pHmetro da marca Digimed, modelo DM-200. O equipamento foi calibrado com o uso de soluções tampão com valores de pH 4 e 7. O eletrodo utilizado foi o de vidro, combinado com o eletrodo de referência de Ag/AgCl .

O potencial eletroquímico das reações foi medido com o uso de um eletrodo de platina da marca Analion, modelo ROX 673, com eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (calomelano), previamente calibrado com solução padrão *Zobel* em 550 ± 5 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difratometria de raios X (DRX) é a principal técnica utilizada na identificação mineralógica das amostras de caulim. Os difratogramas das amostras de caulim bruto encontram-se na Figura 1. A análise dos resultados indica que estes caulins são em princípio caulíníficos, uma vez que não possuem picos referentes ao mineral ílita e apresentam os picos referentes ao mineral lamelar caulinita, com distância interplanar basal de 715 pm, valor típico de materiais com estrutura lamelar.^{5,19,20} No entanto, os caulins RN e AM encontram-se associados aos minerais quartzo e muscovita, sendo que não se pode descartar totalmente a presença de haloisita (distância interplanar

basal de cerca de 1000 pm para a haloisita hidratada).¹⁹ Observa-se também que o difratograma do caulim AM apresenta uma maior intensidade nos picos de quartzo.

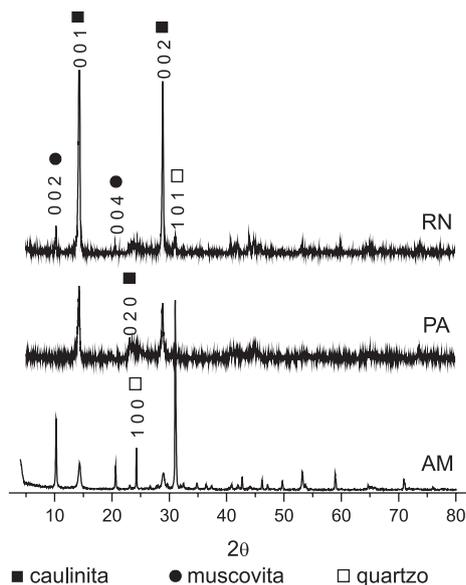


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de caulim de diferentes localidades do Brasil

As amostras de caulim foram submetidas à análise química por absorção atômica como técnica complementar à DRX. Os resultados na Tabela 2 indicam que o caulim PA é essencialmente caulínítico, uma vez que as porcentagens de SiO_2 e Al_2O_3 se aproximam dos valores teóricos estabelecidos para a caulinita (46,5 e 39,5%, respectivamente). No entanto, a análise para os caulins RN e AM mostrou teores de SiO_2 e Al_2O_3 diferentes dos esperados para caulins caulíníticos. Wilson²¹ pesquisou e comparou a composição química de diferentes caulins, caulim caulínítico (China), haloisítico (Inglaterra) e caulínítico/haloisítico (Nova Zelândia), e comprovou que o caulim haloisítico possui um maior teor de SiO_2 (50%) e menor teor de Al_2O_3 (35%) quando comparado com o caulim caulínítico. Uma vez que os caulins RN e AM exibiram uma composição química e mineralógica diferente do caulim PA, foi feito um estudo de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o propósito de identificar a morfologia dos caulins estudados.

A caulinita possui variações expressivas de morfologia e tamanho de grão; essas variações podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral. As imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figuras 1Sa, b e c, material suplementar, ilustram a morfologia das partículas de caulinita nas três diferentes amostras de caulim, com granulometria inferior a 37 μm . Como observado, nas três amostras, as partículas de caulinita possuem uma morfologia com cristais de formato lamelar, bordas irregulares semelhantes a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais. As partículas encontram-se aglomeradas, não delaminadas, na forma de *booklets*. Por meio da MEV pode-se observar que os caulins RN e AM, Figuras 1Sa e c, material suplementar, não contêm haloisita, uma vez que os cristais observados não possuem formato de “rocambole”, uma das morfologias características desse mineral. Estas observações complementam os resultados obtidos pela DRX e análise química, confirmando que as três amostras de caulim são do tipo caulínítico e que a maior quantidade de SiO_2 nos caulins RN e AM pode ser atribuída exclusivamente ao quartzo.²¹

Os ensaios de alveamento químico tiveram por finalidade a remoção de impurezas de ferro capazes de comprometer a alvura

Tabela 2. Resultados da análise química pela técnica de absorção atômica, para as amostras de caulim com granulometria inferior a 37 μm

Óxidos	RN	PA	AM
SiO_2	51,60	45,4	67,8
Al_2O_3	36,32	37,8	21,5
Fe_2O_3^*	0,26	1,1	0,85
TiO_2	< 0,01	1,3	0,62
Cr_2O_3	< 0,01	0,02	0,01
MnO	< 0,01	0,01	0,02
CaO	0,07	0,03	0,04
MgO	0,05	0,03	0,27
K_2O	0,71	0,01	3,6
Na_2O	0,73	0,15	0,32
P_2O_5	0,02	0,18	-
Zr_2O	< 0,3	-	-
PF**	13,75	13,8	4,3

* Principal responsável pela diminuição da alvura; ** PF = Perda de massa ao fogo

do caulim. Estes ensaios consistiram na lixiviação ácida do óxido férrico (Fe_2O_3) em condições redutoras, para se obter a redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} e, conseqüentemente, elevar o índice de alvura dos caulins estudados. Durante o desenvolvimento dos ensaios de alveamento foi observado um comportamento semelhante entre os diferentes valores de pH, para os três caulins estudados. Observa-se que, conforme o valor do pH aumenta, o valor de Eh inicial tende a ser mais negativo; este comportamento pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4 para os caulins RN, PA e AM, respectivamente.

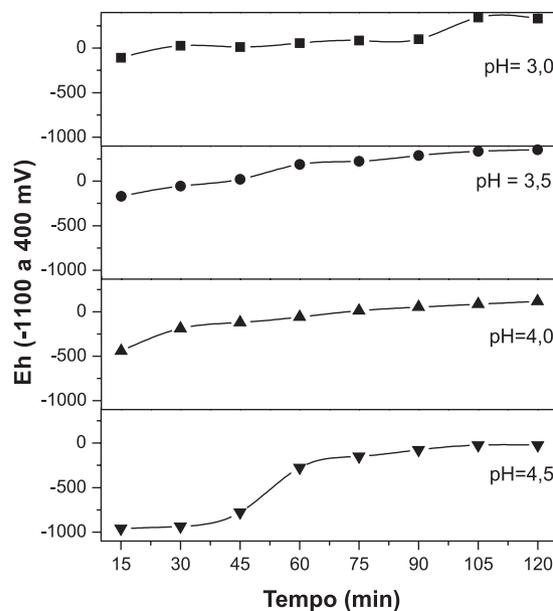


Figura 2. Curvas de Eh versus tempo de alveamento referentes ao alveamento químico do caulim RN, para diferentes valores de pH

Outra observação importante é a de que o potencial eletroquímico da polpa tende a aumentar com o tempo de alveamento, indo em direção à região de estabilidade do enxofre elementar no gráfico de Eh versus pH para o sistema $\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ (diagrama de Pourbaix), Figura 5. É importante ressaltar que em pH maior do que 7,0 e em valores muito positivos de Eh, o íon Fe^{2+} não é estável, assim, o íon férrico

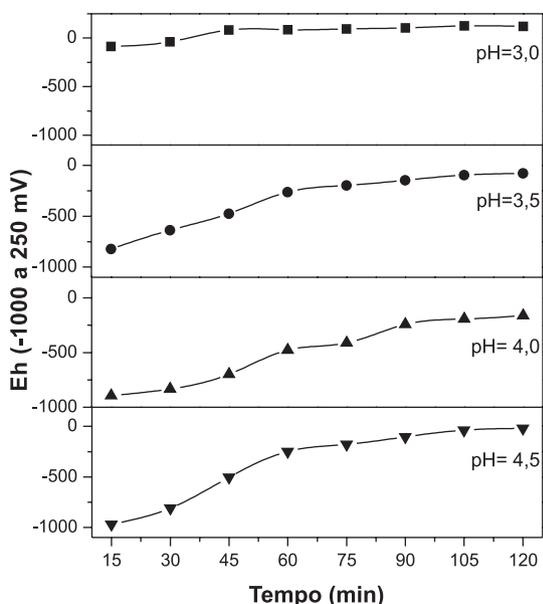


Figura 3. Curvas de Eh versus tempo de alvejamento referentes ao alvejamento químico do caulim PA, para diferentes valores de pH

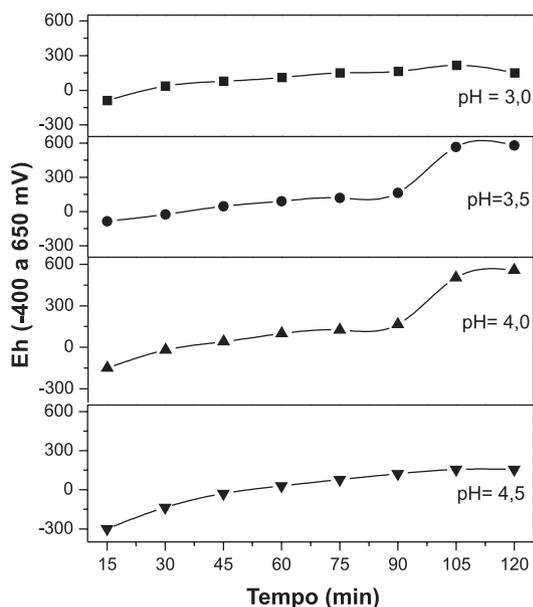


Figura 4. Curvas de Eh versus tempo de alvejamento referentes ao alvejamento químico do caulim AM, para diferentes valores de pH

(Fe^{3+}) não será liberado do seu óxido e não ocorrerá sua redução a Fe^{2+} , como indicado, na Figura 6, pelo gráfico de Eh versus pH para o sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ (diagrama de Pourbaix). Contudo, com um ajuste adequado do pH e um controle do valor de Eh, pode-se em princípio manter a polpa de caulim dentro do campo de estabilidade do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Esses dois fatores limitantes são condições essenciais à redução dos íons Fe^{3+} e, conseqüentemente, ao alvejamento do caulim.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de Eh e de índice de alvura (%ISO), em função do tempo de alvejamento, para o pH no qual cada um dos caulins alcançou o seu melhor valor de alvura, isto é, em pH 4,5; 4,5 e 3,0, respectivamente, para os caulins RN, PA e AM. Na Tabela 1S, material suplementar, são apresentados os resultados completos do estudo de alvejamento, medidos em diferentes tempos e pH da polpa.

As Figuras 7, 2S e 3S, material suplementar, para os caulins RN, PA e AM, respectivamente, mostram a variação do valor do índice de

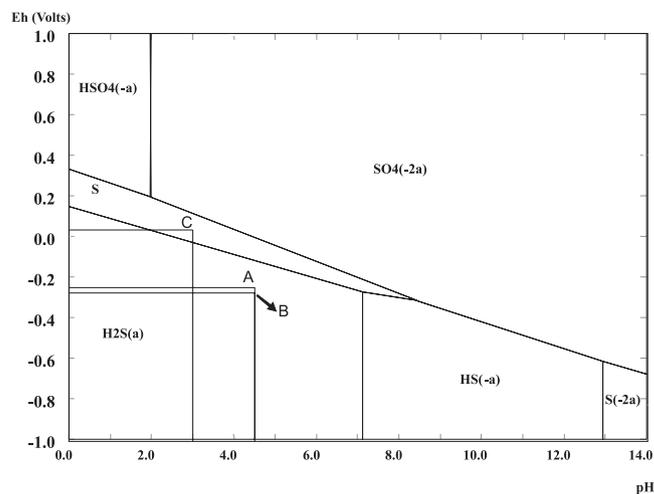


Figura 5. Diagrama de Pourbaix $\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ a 25°C , para $[\text{S}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$, após alvejamento químico. Os pontos A, B e C correspondem aos melhores valores de índice de alvura para os caulins PA, RN e AM, respectivamente

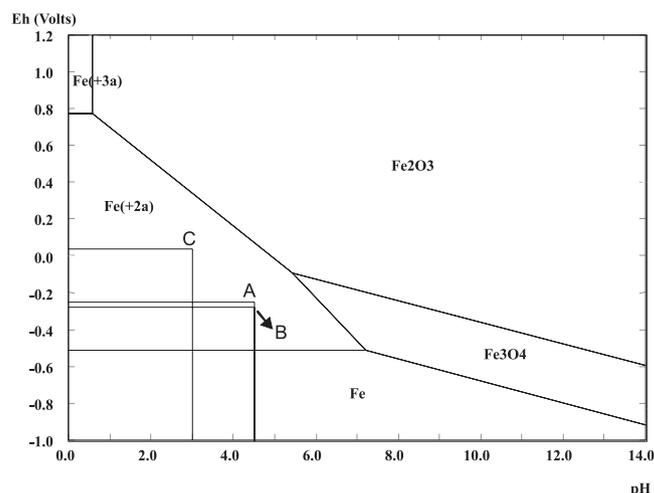


Figura 6. Diagrama de Pourbaix $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ a 25°C , para $[\text{Fe}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$, após alvejamento químico. Os pontos A, B e C correspondem aos melhores valores de índice de alvura para os caulins PA, RN e AM, respectivamente

alvura (%ISO) em função do tempo de alvejamento, para o estudo apresentado na Tabela 3.

A avaliação dos resultados para o caso do caulim RN, Figura 7 e Tabela 3, mostra que o melhor valor do índice de alvura foi alcançado após 60 min de alvejamento, sendo que o Eh é negativo e corresponde ao ponto A nas Figuras 5 e 6. Portanto, nestas condições o ferro é solubilizado como $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ e não há condições da precipitação de enxofre elementar. Entretanto, se o alvejamento continuar por mais tempo observa-se uma diminuição no valor do índice de alvura; este resultado pode ser explicado considerando-se que há um progressivo aumento do valor de Eh, deslocando o sistema em direção à região de estabilidade do enxofre elementar. Este enxofre, por possuir uma coloração amarelada, contribui para a diminuição do índice de alvura do caulim.

Para o caso do caulim PA o mesmo tipo de comportamento é observado, sendo que o ponto B, nas Figuras 5 e 6, corresponde à melhor condição de alvejamento para este caulim. Uma análise mais detalhada pode ser observada por meio da Tabela 3 e Figura 2S, material suplementar.

Finalmente, para o caso do caulim AM observa-se, na Tabela 3 e Figura 3S, material suplementar, que há uma menor variação nos valores do índice de alvura, sendo que o ponto C, nas Figuras 5 e 6,

Tabela 3. Resultados obtidos durante o estudo de alveijamento químico, por meio do controle do Eh, no valor de pH em que cada caulim alcançou o maior índice de alvura

Caulim RN			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	4,5	-935,0	86,82
60		-276,5	88,77
90		-76,0	86,72
120		-22,4	85,57
Caulim PA			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	4,5	-809,8	82,02
60		-248,8	83,41
90		-103,0	82,81
120		-19,8	83,05
Caulim AM			
Tempo (min)	pH (+/- 0,18)	Eh (mV)	Alvura (%ISO)
30	3,0	35,3	74,81
60		111,6	74,59
90		162,6	73,98
120		149,3	73,90

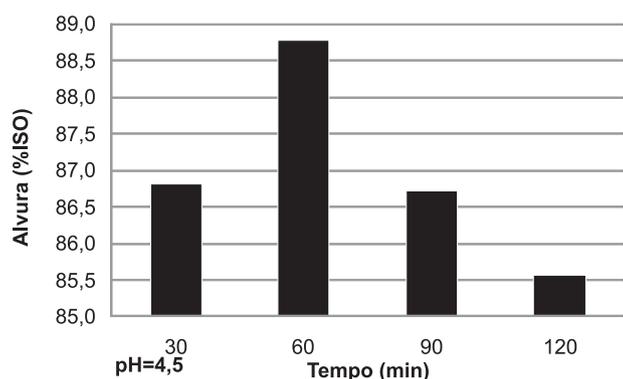


Figura 7. Variação da alvura versus tempo de alveijamento, em pH 4,5 para o caulim RN

representa a melhor condição de alveijamento. Entretanto, para este ponto se observa que, apesar de termos um Eh dentro da região de estabilidade dos íons $Fe^{2+}(aq)$, este valor corresponde à região de estabilidade do enxofre elementar, conseqüentemente, deve ocorrer a precipitação deste, prejudicando a eficiência do processo de alveijamento. O conjunto dos resultados aqui obtidos sugere que uma possível alternativa, para melhorar o alveijamento do caulim AM, seria a de diminuir o Eh da polpa, por exemplo, pelo aumento da concentração de ditionito de sódio, o que de acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 5, evitaria a precipitação de enxofre.

Na Tabela 4 podem-se observar as condições específicas de alveijamento químico, onde os melhores índices de alvura foram obtidos para cada amostra de caulim estudada.

Tabela 4. Condições de alveijamento químico dos melhores índices de alvura obtidos para as amostras de caulim estudadas

Caulim	Tempo de alveijamento (min)	pH	Alvura inicial (%ISO)	Alvura final (%ISO)	Eh (mV)
RN	60	4,5	86,14	88,77	-276,5
PA	60	4,5	80,43	83,41	-248,8
AM	30	3,0	71,98	74,81	35,3

CONCLUSÕES

Os caulins estudados foram classificados como essencialmente caulíníficos, com morfologia pseudo-hexagonal e forma de *booklets*. O teor de ferro convertido a Fe_2O_3 está entre 1,1 e 0,26%, o que compromete o índice de alvura, no entanto, é possível realizar reações de alveijamento químico com o propósito de reduzir os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Após os ensaios de alveijamento químico, os resultados foram considerados satisfatórios, pois os caulins tiveram seus valores de índice alvura aumentados entre 2,63 e 2,98%. É importante ressaltar que um aumento de aproximadamente 0,50% no índice de alvura de caulins permite aumentar, de forma considerável, o seu valor agregado.

Com relação à aplicação destes caulins, na indústria de papel, pode-se dizer que depois do alveijamento as amostras de caulim PA e RN apresentaram alvura adequada para utilização como carga ou como cobertura. Enquanto que o processo de alveijamento do caulim AM precisa ser otimizado para que se possa melhorar sua alvura, seu elevado conteúdo de quartzo deve torná-lo abrasivo, o que compromete sua aplicação.

O controle do pH com o acompanhamento do Eh, durante o alveijamento químico, se mostrou fundamental para garantir a remoção de impurezas que contêm ferro e inibir a precipitação de enxofre elementar, a qual pode comprometer a alvura do caulim. Cabe ressaltar que o acompanhamento dos valores de Eh, realizado neste trabalho, permitiu a obtenção de resultados de alveijamento melhores do que os relatados em artigo recente, para o caso do caulim RN.⁶

MATERIAL SUPLEMENTAR

Encontra-se disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br> em arquivo pdf, com acesso gratuito, o seguinte material: Figuras 1S a 3S e Tabela 1S.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 146; Wilson, I. R.; Santos, H. S.; Santos, P. S.; *Cerâmica* **1998**, *44*, 118; Luz, A. B.; Damasceno, E. C. Em série *Tecnologia Mineral*; Fernandes, F. R. C., ed.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 1994, vol. 65, cap. 1.
- Luz, A. B.; Campos, A. R.; Carvalho, E. A.; Bertolino, L. C.; Scorzelli, R. B. Em *Rochas e Minerais Industriais*; Luz, A. B.; Lins, F. A. F., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2ª ed., 2009, cap. 12; Luz, A. B.; Chaves, A. P. Em *Rochas e Minerais Industriais*; Luz, A. B.; Albuquerque, G. A. S. C., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2000, vol. 1, cap. 1; Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1989, vol. I.
- Conceição, S.; Santos, N. F.; Velho, J.; Ferreira, J. M. F.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *30*, 165; Murray, H. H.; Kogel, J. E.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *28*, 199; Murray, H. H.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 207.
- Nkoubou, C.; Njoya, A.; Njoya, D.; Grosbois, C.; Njopwouo, D.; Yvon, J.; Martin, F.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 118; Jimenez, A. F.; Palomo, A.; Vazquez, T.; Vallepu, R.; Terai, T.; Ikeda, K.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1231; Siddiqui, M. A.; Ahmed, Z.; Saleemi, A. A.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *29*, 55.
- Scorzelli, R. B.; Bertolino, L. C.; Luz, A. B.; Duttine, M.; Silva, F. A. N. G.; Munayco, P.; *Clay Miner.* **2008**, *43*, 129; Silva, F. A. N. G.; Silva, F. T.; Luz, A. B.; Sampaio, J. A. Em *Rochas e Minerais Industriais*; França, S. C. A.; Bertolino, L. C., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008, vol. 14, cap. 1.

6. Silva, F. A. N. G.; Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Bertolino, L. C.; Scorzelli, R. B.; Duttine, M.; Silva, F. T.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *44*, 189.
7. Luz, A. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.
8. Varela, M. L.; Formiga, F. L.; Dutra, R. P. S.; Nascimento, R. M.; Paskocimas, C. A.; *Cerâmica* **2009**, *55*, 209; Leite, J. Y. P.; Veras, M. M.; Santos, E. P.; Lima, R. F. S.; Paulo, J. B. A.; Pinheiro, M.; *Minerals Engineering* **2007**, *20*, 959; Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; *Revista Matéria* **2007**, *12*, 226; Menezes, R. R.; Oliveira, M. F.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 388; Vieira, C. M. F.; Terrones, L. A.; Sánchez, R.; Monteiro, S. M.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 249; Campos, T. W.; Santos, H. S.; *Cerâmica* **1986**, *32*, 355.
9. Rocha, A. K. A.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Melo, W. A.; *REM: R. Esc. Minas* **2008**, *61*, 505; Rezende, M. L. S.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Nascimento, J. W. B.; Leal, A. F.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2008**, *61*, 285; Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 192; Gerotto, M. V.; Cabo, S. S.; Innocentini, M. D. M.; Pandolfelli, V. C.; *Cerâmica* **2000**, *46*, 200.
10. Rigo, R. T.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 21; Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2008**, *54*, 345; Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 319; Pereira, M. C.; Tavares, C. M.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; Murad, E.; Criscuolo, P. S.; *Clay Miner.* **2007**, *42*, 299; Mignoni, M. L.; Detoni, C.; Pergher, B. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 45; Nakagaki, S.; Machado, G. S.; Halma, M.; Marangon, A. A. S.; Castro, K. A. D. F.; Mattoso, N.; Wypych, F.; *J. Catal.* **2006**, *242*, 110; Nakagaki, S.; Flávio Luiz Benedito, F. B.; Wypych, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *217*, 121; Araújo, C. S.; Silva, L. R. D.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 161.
11. Ribeiro, F. R.; Egreja Filho, F. B.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Novais, R. F.; *R. Bras. Ci. Solo* **2007**, *31*, 939.
12. Faria, E. H.; Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 210; Budziak Fukamachi, C. R.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 537; Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1282; Oliveira, M. T. G.; Furtado, S. M. A.; Formoso, M. L. L.; Eggleton, R. A.; Dani, N.; *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2007**, *79*, 665; Araújo, J. C.; Assis, J. T.; Monine, V. I.; Bertolino, L. C.; *Revista Matéria* **2006**, *11*, 361; Pinheiro, P. G.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Murad, E.; Scorzelli, R. B.; Garg, V. K.; *J. South Am. Earth Sci.* **2005**, *20*, 267; Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 30; Fonseca, M. G.; Airoldi, C.; *Quim Nova* **2003**, *26*, 699; Carneiro, B. S.; Angélica, R. S.; Scheller, T.; Castro, E. A. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2003**, *49*, 237; Lombardi, K. C.; Guimarães, J. L.; Mangrich, A. S.; Mattoso, N.; Abbate, M.; Schreiner, W. H.; Wypych, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 270.
13. Silva, F. A. N. G.; Medeiros, M. E.; Sampaio, J. A.; Santos, R. D.; Carneiro, M. C.; Costa, L. S.; Garrido, F. M. S.; *Light Metals* **2009**, 139; Silva, F. A. N. G.; Santos, R. D.; Sampaio, J. A.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E.; *Light Metals* **2010**, 69.
14. Picarelli, S.; Koppe, J. C.; Costa, J. F. C. L.; Luft, C. F.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2008**, *61*, 179; Silva, A. C.; Vidal, M.; Pereira, M. G.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2001**, *54*, 133.
15. Mussel, W. N.; Murad, E.; Criscuolo, P. S. R.; Pinheiro, P. G.; Fabris, J. D.; *Clay Miner.* **2008**, *43*, 381; González, J. A.; Ruiz, M. del C.; *Appl. Clay Sci.* **2006**, *33*, 219; Varela, J. J.; Gliese, R.; Petter, C. O.; Peixoto, C. A.; *REM: Rev. Esc. Minas* **2005**, *58*, 201; Schreiner, W. H.; Lombardi, K. C.; Oliveira, A. J. A.; Mattoso, N.; Abbate, M.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Magn. Mater.* **2002**, *241*, 422; Leite, S. Q. M.; Colodete, C. H. A.; Dieguez, L. C.; San Gil, R. A. S.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 297.
16. Conley, R. F.; Lloyd, M. K.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1970**, *9*, 595.
17. Gasana, E.; Westbroek, P.; De Wael, K.; Temmerman, E.; De Clerck, K.; Kiekens, P.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *553*, 35; Westbroek, P.; De Strycker, J.; van Uytendange, K.; Temmerman, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *516*, 83; Camacho, F.; Páez, M. P.; Jiménez, M. C.; Fernández, M.; *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1387; Stucki, J. W.; Bailey, G. W.; Gan, H.; *Appl. Clay Sci.* **1996**, *10*, 417; Rueda, E. H.; Ballesteros, M. C.; Grassi, R. L.; Blesa, M. A.; *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 575.
18. Oliveira, M. L. M.; Aquino, J. A. Em *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*; Sampaio, J. A.; França, S. C. A.; Braga, P. F. A., eds.; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2007, cap. 1.
19. <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, acessada em Novembro 2009.
20. Garrido, F. M. S.; Alves, O. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 98; Medeiros, M. E.; Alves, O. L.; *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1075.
21. Wilson, I. R.; *Clay Miner.* **2004**, *39*, 1.