

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI9803302-6 B1**



* B R P I 9 8 0 3 3 0 2 B 1 *

(22) Data de Depósito: 18/05/1998
(45) Data da Concessão: 08/02/2011
(RPI 2092)

(51) *Int.Cl.:*
C01F 1/00

(54) Título: **PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS ÍONS FERROSOS.**

(73) Titular(es): Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Universidade de São Paulo - USP

(72) Inventor(es): Adão Benvindo da Luz, Arthur Pinto Chaves

Relatório descritivo da Patente de Invenção para o "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS".

A presente invenção diz respeito a um processo de estabilização do íon
5 ferroso, durante a etapa de alveamento de caulins, de maneira a evitar a reoxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e conseqüentemente diminuir a reversão de alvura do caulim, após a sua aplicação como cobertura na indústria de papel. Esta invenção se refere ao processamento de caulins contendo ferro na forma de óxidos ou hidróxidos; liberados, com estado de valência +3. A técnica conduz à produção industrial e
10 consiste no alveamento do caulim em meio ácido, com a utilização de um redutor do tipo ditionito de sódio, para levar o Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguido da estabilização deste, mediante a utilização de um produto químico como complexante. A fase seguinte do processo consiste na separação sólido líquido, através de filtragem e secagem. O produto final obtido ao ser aplicado como cobertura de papel, apresenta uma
15 reversão de alvura inferior ao produto alveado, sem complexação do íon ferroso.

GRIM (1958) define caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca. Os caulins são silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo outros elementos como impureza. A caulinita, mineral
20 predominante dos caulins, é um silicato hidratado de alumínio, expresso pela fórmula química $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})$.

Os principais usos industriais do caulim são: papel, tintas, cerâmicas, refratários, manufatura de tijolos e telhas, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, adesivos, selantes, ração animal, compostos
25 betuminosos, vidros, cosméticos e pesticida. A indústria de papel é o principal consumidor do caulim, com cerca de 45%, vindo logo a seguir a indústria de refratários com 17%.

A seleção de um mineral para ser usado na indústria de papel, depende de uma série de critérios: tamanho e forma das partículas, composição química,
30 superfície específica, energia de superfície, alvura, opacidade, viscosidade, índice de

refração, compatibilidade com a polpa e aditivos químicos tais como ligantes e auxiliares de retenção (LIMA E LUZ, 1991; HANSON, 1996).

PRASADA et al (1991) relatam que as impurezas no caulim, do tipo óxidos de ferro e titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente nas propriedades de alvura e abrasão do caulim. A remoção dessas impurezas é feita através de beneficiamento a úmido e consta de: dispersão/desagregação, desareamento, classificação, fracionamento granulométrico através de centrífuga, separação magnética de alto campo, flotação, lixiviação, filtragem e secagem.

10 Sabe-se que o alveamento químico é a etapa mais importante no processamento do caulim, de vez que quanto maior a sua alvura, maior a chance de se obter um produto de maior valor agregado. O alveamento químico é realizado através de uma lixiviação oxidante ou redutora. No primeiro caso a reação é irreversível, enquanto no segundo poderá ser revertida pela ação do oxigênio (SUSS,
15 1986).

Os caulins apresentam uma coloração atribuída principalmente à presença dos compostos de ferro (óxidos e hidróxidos) e aos óxidos de titânio (rutilo e anatásio). A lixiviação redutora tem sido uma prática muito utilizada no alveamento de caulins que contém óxidos e/ou hidróxidos de ferro, liberados. A química do processo de
20 alveamento consiste em reduzir o ferro trivalente para divalente, estado em que apresenta maior solubilidade. Nesse caso, vários agentes redutores tem sido utilizados: ditonito de sódio; ditonito de zinco; sulfito de sódio, zinco metálico e alumínio metálico (STOCH, 1979; SINGH et al, 1991). A fase seguinte do processo de alveamento é a separação sólido líquido, através de filtração.

25 Tendo em vista a facilidade com que a caulinita tem para absorver água, a torta da filtragem ainda contém cerca de 35 % de umidade. BREARLEY et al. (1952) relatam que cerca de 30% do íon férrico que entra em solução durante a etapa de alveamento de um caulim, estará sendo secado na forma de Fe^{2+} . O íon ferroso na presença de oxigênio se oxidará para Fe^{3+} , readquirindo a coloração avermelhada.
30 Quando a torta é secada, os sais de ferro solúveis migram para a superfície de evaporação e, dessa forma, os sais de ferro que são expostos à atmosfera, passam

para óxido férrico e forma-se uma película avermelhada na superfície das partículas da caulinita. Uma lavagem da torta poderia remover os íons ferrosos, no entanto estes estão fortemente absorvidos no caulim, quando em meio ácido. Para superar esse problema da reversão dos íons ferrosos a íons férricos, Brearley et al. (1952) propõem que durante a etapa de alvejamento, o caulim seja submetido a ação do hexametáfosfato de sódio, para tornar o alvejamento do caulim mais permanente.

A patente GB 1.043.252 apresenta um processo para tratamento de uma suspensão de caulim, visando melhorar a alvura mediante a utilização de um redutor (hidrossulfito de sódio mais alumínio metálico) que leva os íons férricos para íons ferrosos, bem como um composto polifuncional, do tipo ácido mercaptoacético, de baixo grau de dissociação, para evitar a oxidação dos íons ferrosos. A reação de redução ocorre a uma temperatura de 60°C, com a liberação de gases poluentes do tipo H₂S.

A etapa de aplicação do caulim na superfície do papel, ocorre em meio alcalino, contribuindo também para que os íons ferrosos voltem para íons férricos, dando à superfície uma coloração avermelhada típica do Fe³⁺, prejudicial ao processo de fabricação do papel.

TAMURA et al. (1976 e 1980) afirmam que a oxidação dos íons Fe²⁺ é afetada por muitos fatores, tais como: concentração do Fe²⁺ e O₂, pH da solução, tipos de ânions coexistentes e a quantidade de hidróxido de Fe (III) presente.

BILMORIA et al.(1993) apresentam em sua patente um processo para produção de caulim de alvura elevada. O processo consiste em fazer o alvejamento do caulim com ditionito de sódio e a seguir adicionar ácido cítrico como agente quelatante, para complexar os íons ferrosos formados pela redução dos íons férricos. A alvura do produto complexado foi de 88,3% comparada com os 88% do produto não complexado. A diferença foi muito pequena e não há evidências de que os íons ferrosos não tenham se reoxidado.

A presente invenção tem p finalidade fornecer um processo de produção de caulim para cobertura de papel, fixando o Fe²⁺ após a sua redução, de maneira a evitar a sua reoxidação. Desta forma, o caulim assim obtido pelo processo desta invenção, ao ser aplicado como revestimento na indústria de papel, não apresentará

reversão de alvura elevada, característica de determinados tipos de caulim, quando se usam os processos de alveamento conhecidos e citados no estado da arte.

A INVENÇÃO

Foi descoberto um processo para complexar os íons ferrosos que ficam
5 incorporados à torta de filtração e seguem para secagem, de maneira que o caulim obtido no processo de alveamento, ao ser aplicado como revestimento na indústria de papel, apresente menor grau de reversão de alvura.

De acordo com essa invenção, é feita uma suspensão de água e caulim, com cerca de 40% (peso) de sólidos, adicionado dispersante do tipo poliacrilato de sódio e
10 ajustado o pH para 7, com carbonato de sódio. A seguir a suspensão é submetida a uma atrição, em agitador, por um período de 1,5 h, de forma a promover a desagregação das partículas de caulinita. A seguir é feito o desareamento em peneira vibratória, com abertura de 44 μm , usando água de lavagem. O retido nessa é constituído essencialmente de quartzo e descartado do processo e o passante
15 constitui-se numa suspensão água/caulim, com cerca de 20% de sólidos. A suspensão então obtida, é submetida a um fracionamento em centrífuga, obtendo-se uma fração grossa que é descartada do circuito e uma fração fina, com 10% sólido, que constitui-se num produto, com cerca de 92% abaixo de 2 μm . Essa fração abaixo de 2 μm , segue para separação magnética de alto campo (14 kGs), de onde são obtidos
20 um produto magnético, descartado do circuito, e um produto não magnético, que é transferido para um reator onde se dá o processo de alveamento. Neste, o pH da suspensão é ajustado para 4,5 com a adição de sulfato de alumínio, de maneira a favorecer a solubilidade dos óxidos de ferro e adicionado um redutor do tipo ditionito de sódio, para reduzir o íon férrico a íon ferroso. A seguir é feita agitação,
25 por um período de 2 h, a baixa (90 rpm) velocidade, para evitar a oxidação do ditionito de sódio. Visando o controle eletroquímico do processo, são feitas várias medições de pH e do potencial redox (Eh) da suspensão água/caulim.

Após o alveamento é feita a complexação do íon ferroso, por um período de 1 h, usando citrato de sódio ou ácido fosfórico como complexante, numa proporção de
30 0,25 a 1,75 kg/t de caulim seco alimentado no processo. No decorrer desse, são feitas também medições do pH e do potencial redox. Ao final do processo de complexação

do íon ferroso, o pH da suspensão é ajustado para 4,5 com a adição de ácido sulfúrico ou carbonato de sódio, de forma a promover a floculação da suspensão água/caulim. Por último é feita a separação sólido líquido, através de filtração a vácuo, em filtro de bandeja, secagem da torta em estufa (105°C) e determinação da
5 alvura do produto final, segundo norma TAPPI T 534 om-86.

Para avaliar a reversão de alvura dos produtos resultantes da complexação dos íons ferrosos, com produtos não complexados, são feitas aplicações do caulim, na forma de tinta (suspensão água/caulim, dispersante, modulador de pH, ligante sintético à base de estireno e anti-espumante) sobre uma superfície de polipropileno.
10 A superfície onde foi aplicada a cobertura de caulim é secada em estufa de lâmpada (80°C) e feita a medição de alvura (ISO) em fotômetro, usando filtro de 457nm, de acordo com norma TAPPI T 534-om-86. Verificou-se que o produto complexado com citrato de sódio, reduz a reversão de alvura de 9 para 8 pontos percentuais e a alvura da superfície coberta com caulim complexado, subiu de 75,42 para 77.90%.
15 No caso da utilização do ácido fosfórico como complexante, o resultado é superior ao citrato de sódio, pois a reversão de alvura caiu para 6,35%.

APLICAÇÃO NO SISTEMA PRODUTIVO

Os caulins que poderão ser beneficiados pelo processo desta invenção são os do tipo minerado pela CADAM, no alvo denominado Morro do Felipe, no Estado do
20 Amapá. De um modo geral, esses caulins contém cerca de 2 % Fe_2O_3 , na forma de óxidos e devido à sua forma de ocorrência são bastante difíceis de serem removidos pelo processo de separação magnética.

O processamento usual dos caulins da região norte do Brasil consta de desagregação, desareamento, fracionamento em centrífuga, separação magnética de
25 alta intensidade, alvejamento, filtração, defloculação ou extrusão, secagem e estocagem.

O processo se inicia com a desagregação em misturador tipo blunger, numa percentagem de sólidos de 40%, com ajuste de pH para 6,5 com adição de carbonato de sódio e um dispersante do tipo hexametáfosfato de sódio ou um poliacrilato de
30 sódio, para promover a defloculação da suspensão água-caulim.

O desareamento é feito em hidroclassificadores, seguido do fracionamento da fração fina em centrífuga tipo bowl (vaso). Obtém-se então um produto na faixa granulométrica de 92 a 97% abaixo de 2 μm , que é processado em separador magnético de altíssimo campo (5 T). O produto não magnético é alvejado com ditionito de sódio na faixa de 2 a 2,5 kg/t de alimentação de minério bruto. Por último, é feita a separação sólido/líquido através de filtragem e secagem.

O fracionamento em centrífuga é feito a uma percentagem de sólidos em torno de 30% e pH do meio entre 6,5 e 7, para assegurar uma boa dispersão das partículas minerais. O alvejamento é conduzido em sistemas água-caulim floclados e ácidos, pH entre 4 e 4,5 usando para tal, sulfato de alumínio ou ácido sulfúrico. Após o alvejamento, a suspensão floclada é bombeada para filtros prensa ou de tambor, obtendo-se uma torta com 30 a 35% de umidade. A torta assim obtida poderá ser redispersa (hexametáfosfato de sódio) e enviada para secagem em forno tipo secador por aspersão, obtendo-se um produto denominado de pré-disperso ou ser extrudada, baixando a umidade para 28% e a seguir alimentada em um secador rotativo, obtendo-se um produto denominado “lump” com cerca de 5% de umidade.

O processo desta invenção poderá ser usado a partir da fração não magnética do processo usual citado, fazendo-se o alvejamento com ditionito de sódio numa proporção entre 2 e 2,5 kg/t, mas com monitoramento eletroquímico (medição do Eh), de forma a se operar no potencial de redução mais negativo e portanto mais favorável à passagem do Fe^{3+} para Fe^{2+} , o qual será atingido através do uso adequado de pH da suspensão e da concentração do redutor. A etapa seguinte ao processo desta invenção é a complexação dos íons ferrosos, com citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4), numa proporção entre 0,25 e 1,75 kg/t de alimentação do minério bruto. Por fim, o pH da suspensão antes de ser submetida à filtração (filtro prensa ou de tambor), é ajustado para 4,5 com a utilização de ácido sulfúrico ou sulfato de alumínio.

De acordo com esta invenção, a reversão do Fe^{2+} a Fe^{3+} após o processo de alvejamento, é minimizada com a utilização do complexante citrato de sódio ou ácido fosfórico, nas proporções já mencionadas.

Os exemplos 1 e 2, a seguir apresentados, mostram que o caulim do Morro do Felipe quando beneficiado através do processo desta invenção, apresentou uma reversão de alvura de apenas de 6,35 e 8 pontos percentuais e portanto menor do que os 9 pontos obtidos, quando usado o processo convencional citado, ou seja,
5 alveamento sem complexação dos íons ferrosos.

EXEMPLO I

Neste exemplo é utilizado um caulim da CADAM, proveniente do alvo denominado Morro do Felipe, no estado do Amapá. Uma amostra de 1,2 kg de caulim é colocada na forma de suspensão água-caulim, com 42% de sólidos,
10 adicionado 2 kg de dispersante (poliacrilato de sódio) por tonelada de caulim seco e ajustado o pH da suspensão para 7. A seguir essa é submetida a uma agitação a 680 rpm, durante um período de 1,5 h. Para remover os sólidos do recipiente onde foi feita a agitação, é utilizado um volume d'água, de maneira que a suspensão que segue para o desareamento esteja sempre a 40% (peso) de sólidos.

15 Usando peneira vibratória e com água de lavagem foi feito o desareamento na granulometria de 325 malhas (44 μm), obtendo-se então duas frações: uma acima de 325 malhas que é descartada do circuito e outra abaixo de 325 malhas, na forma de uma suspensão a 20 % de sólidos.

A seguir essa fração fina é submetida a um fracionamento em centrifuga de
20 laboratório (2000 rpm), durante 5 min, obtendo-se um produto com cerca de 92%< de 2 μm , cujo controle granulométrico foi realizado através de SediGraph. Determina-se então a percentagem de sólidos dessa fração, obtendo-se valores entre 11 e 12 %. Em qualquer situação, a percentagem de sólidos é sempre ajustada para 10 %, com adição d'água.

25 Visando remover os minerais magnéticos contaminantes (óxidos de ferro), a fração abaixo de 2 μm é submetida a uma separação magnética, via úmida (Separador Boxmag Rapid), com matriz de lã de aço, utilizando-se campo de 14 kGs.

Alveamento: O produto não magnético é transferido para um reator, com agitação controlada (90 rpm), ajustando-se o pH para 4,5 com sulfato de alumínio -
30 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, medido o Eh (mV), adicionado 2 kg de ditionito de sódio por tonelada de

caulim bruto seco e a seguir agitado por um período de 2 h. Durante esse período são feitas medições de Eh e pH de 5 em 5 min (Figura 1).

Ao final do ensaio de alveamento é retirada uma amostra da suspensão que após filtrada e secada em estufa (105°C) é determinada a alvura (média de duas 5 determinações) em fotômetro tipo Zeiss, utilizando filtro de 457 nm, de acordo com norma TAPPI T 534 om-86,

Complexação: Após o alveamento foi feita a complexação dos íons ferrosos, por um período de 1 h, utilizando citrato de sódio na proporção de 1,25 kg/t de caulim bruto alimentado no processo. Durante a complexação, foram feitas medições 10 de pH e Eh da suspensão, de 5 em 5 min (Figura 2). Ao final da complexação, o pH da suspensão é ajustado para 4,5 (H₂SO₄), feita a filtração em funil de Buchner, secagem em estufa (105 °C) e determinação de alvura do produto final.

Preparação e Aplicação da Cobertura

Com o produto obtido utilizando o processo dessa invenção, é preparada uma 15 suspensão (água-caulim) e a partir desta, uma tinta que é aplicada numa superfície (filme plástico), segundo os procedimentos a seguir descritos:

Preparação da Suspensão:

- i) homogeneizar e secar em estufa a 105 °C, 400 g do produto de caulim;
- ii) colocar no copo Hamilton Beach, 120 mL d'água deionizada, adicionar, 20 com o auxílio de uma pipeta, 1,88 mL de dispersante (poliacrilato de sódio) e 1,5 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 10 %(volume);
- iii) pesar 300 g do caulim seco e adicionar lentamente ao copo do agitador, em seguida agitar durante 30 min na rotação baixa;
- iv) determine a percentagem de sólidos e o pH que deverão ficar em tomo de 25 70 % sólidos e na faixa de 6,5 a 7, respectivamente.

Preparação da Tinta:

- i) pesar no copo Hamilton Beach, 253,5 g da suspensão água caulim, obtida anteriormente;
- ii) adicionar com o auxílio de uma pipeta, 35,25 mL do ligante sintético 30 Styronal-BD 711 (BASF, como recebido), 1,8 ml de solução a 10% (volume)

de hidróxido de sódio e 1,8 mL do anti-espumante Afranil-ST (BASF, como recebido);

iii) agite no agitador Hamilton Beach, durante 10 min, na rotação baixa;

iv) após agitação, passar a tinta numa peneira de 100 malhas (147 μ m). Medir o pH da tinta preparada que deverá estar próximo de 8,5 e a percentagem de sólidos em torno de 62 %.

Aplicação da Tinta sobre um Filme Plástico:

i) montar o filme plástico (transparência) sobre uma placa de vidro (30x30 cm), colocar na margem superior do filme uma alíquota de 10 mL da tinta;

ii) deslocar lentamente para baixo a barra (nº 40, com avanço de 0,002, 3/8 de diâmetro por 16" de comprimento) de aplicação de cobertura, pressionando-a levemente;

iii) secar o filme plástico com lâmpada de secagem, a uma temperatura de 80°C, durante 3 min, e em seguida determinar a alvura (ISO) em fotômetro tipo Zeiss, com filtro de 457 nm, segundo norma TAPPI: T 534 om-86;

iv) a alvura obtida na superfície com a aplicação da tinta é comparada com a alvura do caulim obtido como produto final apenas alvejado.

A superfície resultante da aplicação do caulim complexado apresentou uma alvura de 77,90%, com reversão de alvura de 8,10 , superior portanto à alvura da superfície de 75,42%, obtida com um caulim onde se usou o mesmo processo, no entanto sem fazer a complexação dos íons ferrosos (Tabela I, Exemplos I e 111).

EXEMPLO II

Neste exemplo é utilizado o mesmo caulim do Exemplo I, no entanto fazendo a complexação dos íons ferrosos com ácido fosfórico, numa proporção de 1,25 kg/t de caulim. A mesma quantidade de caulim (1,2 kg) é colocada na forma de suspensão a 42% de sólidos, adicionado 2 kg de dispersante (poliacrilato de sódio) por tonelada de caulim seco e ajustado o pH da suspensão para 7. A seguir é feita a desagregação a 680 rpm, durante 1,5 h. Para remover os sólidos do recipiente onde foi feita a desagregação, é utilizado um volume d'água, de maneira que a suspensão que segue para o desareamento esteja sempre a 40% (peso) de sólidos.

Usando peneira vibratória e com água de lavagem foi feito o desareamento na granulometria de 325 malhas (44 μm), obtendo-se então duas frações: uma acima de 325 malhas que é descartada do circuito e outra abaixo de 325 malhas, na forma de uma suspensão a 20 % de sólidos.

5 A seguir a fração abaixo de 325 malhas é submetida a um fracionamento em centrífuga de laboratório (2000 rpm), durante 5 min, obtendo-se um produto com cerca de 92% < de 2 μm . Determina-se então a percentagem de sólidos dessa fração, obtendo-se valores entre 11 e 12 %. Em qualquer situação, a percentagem de sólidos é sempre ajustada para 10 %, com adição d'água.

10 A fração abaixo de 2 μm é submetida a uma separação magnética, via úmida (Separador Boxmag Rapid), utilizando-se campo de 14 kGs.

Alvejamento: O produto não magnético é transferido para um reator, com agitação controlada (90 rpm), ajustando-se o pH para 4,5 com sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, medido o Eh (mV), adicionado 2 kg de ditionito de sódio por tonelada de
15 caulim bruto seco e a seguir agitado por um período de 2 h. Durante esse período são feitas medições de Eh e pH de 5 em 5 min (Figura 1).

Ao final do ensaio de alvejamento é retirada uma amostra da suspensão, que após filtrada e secada em estufa (105°C) é determinada a alvura (média de duas determinações) em fotômetro tipo Zeiss, utilizando filtro de 457 nm, de acordo com
20 norma TAPPI T 534 om-86.

Complexação: Após o alvejamento foi feita a complexação dos íons ferrosos, por um período de 1 h, utilizando ácido fosfórico na proporção de 1,25 kg/t de caulim bruto alimentado no processo. Durante os ensaios de complexação, foram feitas medições de pH e Eh da suspensão, de 5 em 5 min (Figura 3). Ao final da
25 complexação, o pH da suspensão é ajustado para 4,5 (Na_2CO_3), feita a filtração em funil de Buchner, secagem em estufa (105 °C) e determinação de alvura do produto final.

Preparação e Aplicação da Cobertura

30 Com o produto obtido utilizando o processo dessa invenção, é preparada uma suspensão (água-caulim) e a partir desta, uma tinta que é aplicada numa superfície, segundo os procedimentos já apresentados no exemplo anterior.

A superfície resultante da aplicação do caulim complexado apresentou uma alvura 79,30% , superior, portanto à alvura de 75,42% da superfície obtida com um caulim onde se usou o mesmo processo, no entanto sem fazer a complexação dos íons ferrosos (Tabela I, Exemplos II e III). A reversão de alvura quando se usou o
5 caulim complexado foi inferior à obtida com o caulim apenas alvejado.

EXEMPLO III

Nesse exemplo é utilizado o mesmo tipo de caulim (CADAM-Morro do Felipe), no entanto difere do processo dessa invenção porque o ensaio é feito sem usar o complexante, ou seja, adição zero de complexante. A alvura da superfície
10 quando aplicado o caulim sem complexação atingiu uma alvura de apenas 75,42% e uma reversão de alvura de 9,01 pontos percentuais (Tabela I).

Tabela I - Resultado dos exemplos I, II e III obtidos com e sem a complexação do Fe^{2+} do caulim do Morro do Felipe, usando diferentes complexantes.

15

Exemplo complex.	Kg/t	Alvura (%) Caulim Alvejado.	Alvura (%) Caulim Complexado	Alvura (%) Superfície	Queda Alvura
I	1,25 ⁽¹⁾	84,43	86,00	77,90	8,10
20 II	1,25 ⁽¹⁾	84,43	85,65	79,30	6,35
III	0,00	84,43	-	75,42	9,01

(1) Citrato de sódio

(2) Ácido fosfórico

REIVINDICAÇÕES

1 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", resultantes da redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} durante o processo de alvejamento de caulim com ditionito de sódio, **caracterizado pela**
5 adição citrato de sódio ou ácido fosfórico como complexantes, logo após a etapa de alvejamento, na faixa de 0,25 a 1,75 kg/t de caulim bruto alimentado.

2 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela**
10 utilização de citrato de sódio como complexante, de forma que a alvura (brightness) da superfície obtida com o caulim alvejado/complexado é superior àquela obtida com o caulim apenas alvejado.

3 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de
15 que na fase de alvejamento é feito o controle potenciométrico da etapa de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , mediante a medição do potencial de redução, com o auxílio de medidor do potencial redox, usando eletrodo de platina, combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl.

4 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de
20 que na fase de complexação dos íons ferrosos é feito o controle do potencial de redução, com o auxílio de medidor de potencial Redox, usando eletrodo de platina, combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl.

5 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo**
25 controle da reversão de alvura ser feito mediante aplicação do caulim de revestimento (coating) sobre uma superfície plástica, medindo-se a alvura desta superfície e comparando com a alvura do caulim obtido.

6 - "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS IONS FERROSOS", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** ácido
30 fosfórico ser utilizado como complexante, de forma que a alvura (brightness) da

superfície obtida com o caulim alvejado/complexado é superior àquela obtida com um caulim apenas alvejado.

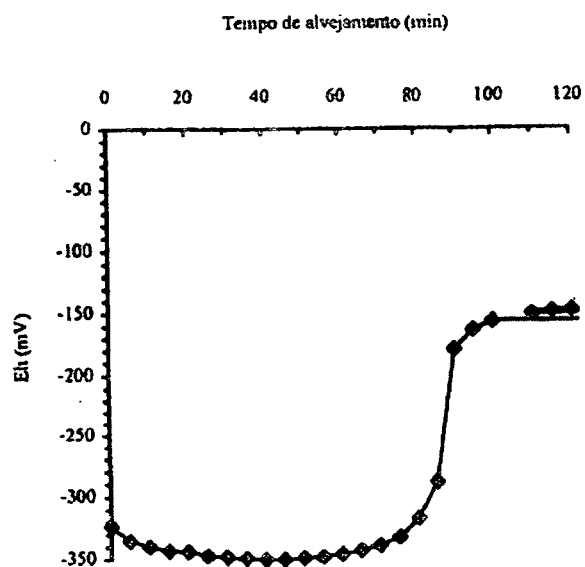


Figura 1 - Variação do Eh da suspensão, com o tempo de alvejamento do caulim do Morro do Felipe, usando 2 kg/t de ditonito de sódio e 2 h de alvejamento.

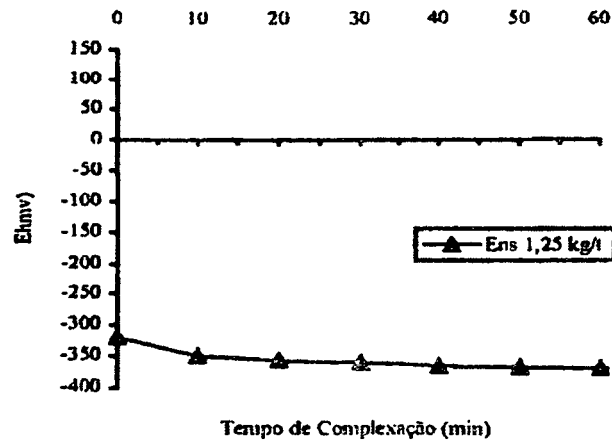


Figura 2 - Variação do Eh da suspensão com o tempo de complexação (Exemplo 1) dos íons ferrosos, usando citrato de sódio na concentração de 1,25 kg/t de caulim, com 2 h de alveamento.

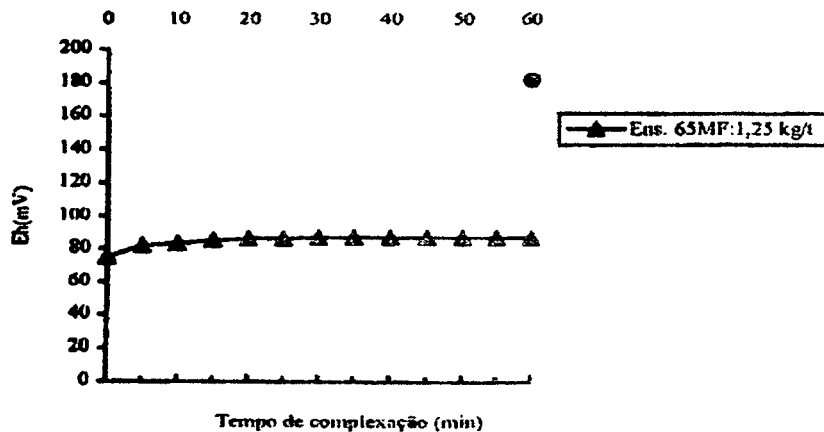


Figura 3 - Variação do Eh da suspensão com o tempo de complexação (Exemplos 2) dos íons ferrosos, usando ácido fosfórico na concentração de 1,25 kg/t de caulim, com 2 h de alveamento.

RESUMO

Patente de invenção do "PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM COM ESTABILIZAÇÃO DOS ÍONS FERROSOS".

5 Processo para estabilização dos íons ferrosos resultantes da etapa de alveamento com ditonito de sódio, de forma que a complexação com citrato de sódio ou ácido fosfórico diminui a reversão do Fe^{2+} a Fe^{3+} , após sua aplicação como cobertura na indústria de papel. Esta invenção diz respeito ao processamento de caulins contendo ferro na forma de hidróxidos ou óxidos de ferro, com estado de valência 3. A técnica conduz ao processo industrial e consiste na desagregação do
10 caulim, desareamento, fracionamento em centrífuga, separação magnética, alveamento do caulim em meio ácido com a utilização de ditonito de sódio como redutor, seguido da complexação dos íons ferrosos, com citrato de sódio ou ácido fosfórico e separação sólido/líquido, através de filtragem e secagem.