



Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Faculdade de Geologia

Job Tolentino Junior

**Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da  
região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico**

Rio de Janeiro  
2019

Job Tolentino Junior

**Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico**

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

T649	<p>TOLENTINO JUNIOR, Job. Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico / Job Tolentino Junior. – 2019. 169 f. : il.</p> <p>Orientador: Luiz Carlos Bertolino. Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.</p> <p>1. Geologia estrutural – Juiz de Fora (MG) – Teses. 2. Argila – Indústria – Juiz de Fora (MG) – Teses. 3. Depósitos Minerais – Caulim – Brasil, Sudeste – Teses. 4. Mapeamento geológico – Aspectos econômicos – Juiz de Fora (MG) – Teses. 5. Depósitos Minerais – Halloysita – Juiz de Fora (MG) – Teses. I. Bertolino, Luiz Carlos. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.</p> <p>CDU 551.243(815.1)</p>
------	--

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7: 5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Job Tolentino Junior

**Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico**

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor, ao programa de pós-graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Aprovada em 21 de fevereiro de 2019.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino (Orientador)  
Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Francisco Dourado  
Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Nely Palermo  
Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Francisco Silva  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu pai Job Tolentino, ao amor da minha vida Priscilla Rodrigues da Silva, à Ursula Gertrud Küster (in memoriam) e ao meu orientador e amigo Luiz Carlos Bertolino.

## AGRADECIMENTOS

Eu desejaria enumerar os nomes de todos aqueles que me ajudaram tornar vitorioso este projeto. Entretanto os nomes são demasiados numerosos, as atividades sumamente diversificadas e as localidades abrangem centenas de quilômetros. Seria impossível saber por onde começar. Suas contribuições estenderam-se do pouco ao muitíssimo, embora eu relute em considerar seus esforços por este padrão. Cada colaboração, por menor que fosse, foi monumental na época em que recebi. De início creio que não conseguiria fazer justiça a todos aqueles colegas e amigos em toda a nação, se tentasse enunciar os seus nomes, mesmo em ordem alfabética, porque poderia esquecer algum, ou pior ainda, talvez nem conheça o *imput* de outros que contribuíram através do seu trabalho em organizações colaterais.

Não obstante existem alguns que se destacaram e aqui os incluo.

À Sras Jussara Dias Quintana e Marianni Picciani Abreu, pela eficiência, simpatia e parceria nestes anos na secretaria da Pós Graduação da Faculdade de Geologia (UERJ). Ao Sr. Flávio Thomazine (PhD-IME), à Professora Major Simone Vieira de Santana (PhD-IME) pela amizade e parceria no apoio nas análises de microscopia eletrônica no Instituto Militar de Engenharia (IME), também ao Sr. Vitor Schwenck Brandão (MSc-CETEM), Victor Matheus Joaquim Salgado Campos (Geólogo-UERJ), ao Professor Jairo Tronto (PhD-UFV) pela ajuda nas análises de adsorção e dessorção, à Professora Cristiane Regina Budziak Parabocz (PhD - UTFPR) e a Sra. Vanielle Martins (MSc-UTFPR) pela ajuda nas análises em cosmética, ao Professor Odivaldo Cambraia (PhD-UFF-CBPS) pela ajuda nas análises de EPR.

Aos Professores Francisco Silva, (PhD-UFRRJ), Eduardo Ladeira (PhD-UFMG) e Joachim Karfunkel (PhD-UFMG) pela amizade, incentivo, contribuições importantíssimas a este projeto, e também a todas às inestimáveis trocas de experiência profissional e de vida.

Ao meu orientador Prof. Luiz Carlos Bertolino (PhD-UERJ/CETEM), por acreditar no meu potencial.

Aos meu pais Job Tolentino e Myrna Magalhães Tolentino (in memorian), aos meus irmãos Evandro Tolentino, Giselle Tolentino e Leandro Tolentino.

À Sra Ursula Gertrud Küster (in memorian) por tudo o que ela significou e ainda significa em minha vida.

À Sra Priscilla Rodrigues da Silva, por estar comigo em cada etapa do processo, pelo amor e incentivo nos momentos críticos e pela paciência.

Para fazer esta jornada precisaremos de imaginação. Mas só imaginação não é suficiente. Pois a realidade da natureza é muito mais maravilhosa do que tudo que podemos imaginar. Esta aventura é possível graças a gerações de questionadores que aderiram a um conjunto simples de regras: testar idéias experimentando e observando, desenvolver as idéias que passam no teste, rejeitar aquelas que não passam, seguir evidências onde quer que nos levem, e questionar tudo. Aceite estes termos e o cosmos é seu.

*Neil deGrasse Tyson*

## RESUMO

TOLENTINO JUNIOR, Job. **Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico.** 2019. 164 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O Brasil possui 4,5% das reservas internacionais de caulim, e estudos nos últimos 50 anos indicam ocorrências na região de Juiz de Fora. No entanto, não há registros identificáveis de depósitos argilosos com qualidade para serem usados na indústria. Análises e testes foram feitos sobre amostragem realizada na região, visando esclarecer-se quanto às qualidades industriais requeridas. Os recursos minerais totais da argila halloysítica para a região de Juiz de Fora são estimados em cerca de 7,0Mt. Para obter uma fração fina com tamanho de partícula menor que 0,044mm, o classificador hidráulico gravitacional (CHG) mostrou-se o processo mais eficiente. A análise por difração de raios X indica que, após o processo CHG, os picos de quartzo foram eliminados na fração fina e os picos de halloysita 7Å e 10Å foram aumentados. Análises termogravimétricas, termodiferenciais, de fluorescência de raios X e de ressonância paramagnética eletrônica foram usadas como controles no processo de alveamento. A argila halloysítica submetida aos testes de adsorção e dessorção de  $K^+$  em comparação com a bentonita sódica demonstrou para a concentração de 25-400mg/L um comportamento similar. Os resultados mais relevantes deste estudo mostraram a presença de halloysita na argila natural, a eficiência no processo de beneficiamento com a remoção de  $Fe^{3+}$  extra-estrutural, bem como as aplicações industriais da argila halloysítica. Em análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para as amostras 17(ME) e 13(BB) apresentam espectros onde a argila halloysítica possui  $Fe^{3+}$  estrutural (em picos na faixa de 100-200 mT), que não foi removido pelo alveamento químico. Testes de adsorção e dessorção de  $K^+$  em caulim halloysítico em comparação com a bentonita sódica mostraram que, para uma concentração entre 25-400 mg / L se comporta de maneira análoga, mas a uma taxa menor. A fração fina da formulação de argila halloysítica forneceu resultados semelhantes à fração contendo bentonita sódica e perlita, mas um valor menor que a fração contendo caulinita. Quanto a perda de massa, a fração alimentadora da argila halloysítica sofreu uma perda maior.

Palavras-chave: Halloysita. Caulim. Juiz de Fora. Brasil. Depósitos Minerais.



## ABSTRACT

TOLENTINO JUNIOR, Job. **Potential of the halloysitic kaolin deposits associated with the pegmatites of the region of Juiz de Fora, aiming at their economic use.** 2019. 164 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Brazil has 4.5% of the International reserves of kaolin, and studies in the last 50 years indicate occurrences in the region of Juiz de Fora. However there are no identifiable records of halloysitic clay deposits with quality to be used in the industry. Analyses and tests were done on sampling in the region to clarify if this material has industrial quality. The total mineral resources of halloysitic clay for the region of the Juiz de Fora are estimated to be about 7,0Mt. To obtain a fine fraction with a particle size of less than 0.044 mm, the gravitational hydraulic classifier (CHG) proved to be the most efficient process. X-ray diffraction analysis indicates that after the CHG process is done, quartz peaks were eliminated in the fine fraction and the halloysite peaks 7Å and 10Å were increased. Thermogravimetric, thermodifferential, X-ray fluorescence, and electron paramagnetic resonance analyzes were used as controls on the bleaching process. Halloysitic clay subjected to K<sup>+</sup> adsorption and desorption tests compared to sodium bentonite demonstrated a concentration of 25-400 mg/L having a similar behavior. The most relevant results of this study showed the presence of halloysite in the natural clay, the efficiency in the beneficiation process with the removal of Fe<sup>3+</sup> extra-structural, as well as the industrial applications of halloysitic clay. In electron paramagnetic resonance (EPR) analyzes for samples 17(ME) and 13(BB), it presents spectra where the halloysitic clay has structural Fe<sup>3+</sup> (at peaks in the range of 100-200 mT), which was not removed by the chemical bleaching. Adsorption and desorption tests of K<sup>+</sup> in halloysitic clay minerals compared to sodium bentonite have shown that for a concentration between 25-400 mg/L it behaves analogously but at a lower rate. The fine fraction of halloysitic clay formulation provided results similar to the fraction containing sodium bentonite and perlite, but a lower value than the fraction containing kaolinite. When the loss of mass was evaluated, the feeder fraction of halloysitic clay gave the greatest mass loss.

Keywords: Halloysite. Kaolin. Juiz de Fora. Brazil. Mineral Deposits

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Série temporal comparativa dos saldos comerciais (em milhões de US\$) do setor mineral versus o total brasileiro .....	29
Figura 2 –	Valores das exportações e importações da produção mineral do Brasil em 2014 .....	30
Figura 3 –	Panorama comparativo dos minerais estratégicos para a balança comercial do Brasil .....	30
Figura 4 –	Diagrama de setor comparativo entre argilominerais fibrosos (palygorskita e sepiolita) e os tubulares (halloysita e imogolita) .....	38
Figura 5 –	Geometria tetraédrica para cátions $\text{Si}^{4+}$ .....	45
Figura 6 –	Geometria octaédrica para cátions $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Mg}^{2+}$ , e representação da figura geométrica octaedro (DAY, 2009) .....	46
Figura 7 –	Representação de uma estrutura bidimensional da folha tetraédrica de argilominerais e vista superior de tetraedros formando uma folha tetraédrica de perfil hexagonal .....	46
Figura 8 –	Localização dos principais depósitos de caulins no Brasil .....	56
Figura 9 –	Províncias pegmatíticas brasileiras .....	57
Figura 10 –	Regiões pegmatíticas caulinizadas de Minas Gerais .....	58
Figura 11 –	Localização da área de estudo na região sudeste do Estado de Minas Gerais – Brasil, onde aparecem os municípios de Mar de Espanha (ME), e Belmiro Braga (BB) .....	60
Figura 12 –	Mapa de pontos de amostragem próximos ao municípios de Mar de Espanha (MG). O ponto 17(ME) é o que apresenta melhor qualidade .....	67
Figura 13 –	Mapa de pontos de amostragem próximos ao municípios de Belmiro Braga (MG). O ponto 13 (BB) é o que apresenta melhor qualidade .....	68
Figura 14 –	Afloramento 12 de rocha, encaixante, alterada em lavra abandonada da CAOLIMAZZI (Grupo Paraíba do Sul) na rodovia Alcides Costa (MG-126) .....	68
Figura 15 –	Fotografia de afloramento 17(ME) com rocha, encaixante, meteorizada em corte de estrada (rua Luiz Rodrigues Martins s/n) .....	69
Figura 16 –	Fotografia de afloramento 17(ME) com rocha, encaixante, meteorizada	

	em corte de estrada (rua Luiz Rodrigues Martins s/n) .....	69
Figura 17 –	Fluxograma de beneficiamento e análise do caulim halloysítico .....	70
Figura 18 –	Concentração e classificação por mesa vibratória ( <i>shaker table</i> ) CETEM	77
Figura 19 –	Esquema de um classificador hidráulico gravitacional (CHG) típico; esquema das forças envolvidas no processo de elutriação; imagem do CHG real .....	80
Figura 20 –	A) MEV - Microscópio eletrônico Hitachi Tm3030plus Tabletop Microscope, B) equipamento de metalização da amostra SCD 005 da Bal-Tec, C) FEG - <i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i> (Quanta FEG 250) .....	85
Figura 21 –	Parâmetros para cálculo do índice de cristalinidade da caulinita .....	87
Figura 22 –	Curvas de desempenho do CHG para diferentes vazões (L/min) .....	95
Figura 23 –	Modelo da curva de desempenho do CHG para a fração fina e da tangente ao ponto de máxima eficiência sob diferentes vazões (L/min) ...	96
Figura 24 –	Curvas de desempenho do CHG para a fração grossa e da tangente ao ponto de máxima eficiência sob diferentes vazões (L/min) .....	97
Figura 25 –	Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 1,5L/min .....	98
Figura 26 –	Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 2,8L/min .....	99
Figura 27 –	Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 4,0L/min .....	99
Figura 28 –	Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 6,0L/min .....	100
Figura 29 –	Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 7,8L/min .....	100
Figura 30 –	Diagrama de alteração dos índice de alvura (ISO B) durante o processo de alvejamento químico, em comparação ao valor constante da amostra comercial (C) .....	102
Figura 31 –	Comparativo da distribuição granulométrica entre a amostra comercial (C) e as amostras 17(ME) e 13(BB) (selecionada por apresentar melhores características) .....	103
Figura 32 –	Fotomicrografia da amostra 12. Observa-se a presença dos minerais	

	mica, feldspato, fragmentados .....	104
Figura 33 –	Fotomicrografia da amostra 13(BB). Observa-se a presença dos minerais quartzo, mica, feldspato, fragmentados .....	105
Figura 34 –	Fotomicrografia da amostra 17(ME). Observa-se a presença dos minerais quartzo, mica, feldspato, fragmentados .....	105
Figura 35 –	Difratogramas de raios X comparativo, onde observa-se a amostra 13 (BB) pré e pós processo de elutriação. CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	106
Figura 36 –	Difratogramas de raios X comparativo, referente a amostra 17 (ME) pré e pós o processo de elutriação. CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	107
Figura 37 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 01 e 02, CuK $\alpha$ (40kV, 40 kA) .....	107
Figura 38 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 3 e 6, CuK $\alpha$ (40kV, 40 kA) .....	108
Figura 39 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 7 e 8, CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	108
Figura 40 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 9 e 11, CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	109
Figura 41 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 12 e 13(BB), CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	109
Figura 42 –	Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 17(ME) e da C (comercial), CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	110
Figura 43 –	Difratogramas de raios X comparativo, onde observa-se a fração fina das amostras C (comercial), 1, 3, 11, 12, 13 (BB) e 17 (ME), CuK $\alpha$ (40kV, 40kA) .....	111
Figura 44 –	Imagens, obtidas através do MEV, da amostra comercial (C), com a presença dos cristais de halloysita .....	113
Figura 45 –	Imagens da amostra 1 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	114
Figura 46 –	Imagens da amostra 8 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	115
Figura 47 –	Imagens da amostra 11 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	115
Figura 48 –	Imagens da amostra 12 obtidas através do MEV – constata-se a presença	

	dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	115
Figura 49 –	Imagens da amostra 6 obtidas através do MEV - constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	116
Figura 50 –	Imagens da amostra 13 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados .....	116
Figura 51 –	Imagens da amostra 17(ME) obtidas através do MEV .....	117
Figura 52 –	Diagrama DTG-TG para as amostras C(comercial), 13(BB) e 17(ME) ..	119
Figura 53 –	Difratogramas de raios X comparativo da amostra 17(ME) em seu estado natural e após o aquecimento T = 70°C após 24 e 48 horas .....	122
Figura 54 –	Diagrama comparativo da amostra 13(BB) em seu estado natural e após o aquecimento T = 70°C após 24 e 48 horas .....	122
Figura 55 –	Testes de imersão das barras de sabonetes .....	123
Figura 56 –	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 13(BB) .....	127
Figura 57 –	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME) .....	128
Figura 58 –	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME) para o processo de alveamento químico .....	129
Figura 59 –	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME) e 13(BB) .....	130
Figura 60 –	Espectros de RPE da amostra 17(ME) durante as etapas de alveamento químico com ditionito de sódio [hidrosulfito – Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] .....	131
Figura 61 –	Espectro RPE da amostra de Prado [Am-01 (não-magnético e magnético)] .....	132
Figura 62 –	Espectro RPE da amostra de caulim da região de Prado (BA) Am-02 tratado com ditionito [ hidrosulfito – Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] .....	132
Figura 63 –	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das frações EQ-1, EQ-2 e JS-1 menores que 44 µm da região da serra Borborema-Junco do Seridó .....	133
Figura 64 –	Espectro ATR-FTIR para a caulim halloysítico .....	135
Figura 65 –	Isoterma de adsorção de K <sup>+</sup> em caulim halloysítico (25-1.000 mg/L) .....	136
Figura 66 –	Isoterma de adsorção de K <sup>+</sup> em caulim halloysítico (25-400mg/L) .....	137
Figura 67 –	Isoterma de adsorção de K <sup>+</sup> para o caulim halloysítico a T=25°C .....	138

Figura 68 –	Isoterma de adsorção de $K^+$ para a bentonita sódica a $T= 25^{\circ}C$ .....	138
Figura 69 –	Modelo matemático polinomial logarítmico da Isoterma de adsorção de $K^+$ para o caulim halloysítico e a bentonita .....	139
Figura 70 –	Isoterma de desorção de $K^+$ para o caulim halloysítico .....	140
Figura 71 –	Isoterma de desorção de $K^+$ para a bentonita sódica .....	141
Figura 72 –	Isoterma de desorção de $K^+$ para o caulim halloysítico e a bentonita sódica .....	142

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação no período de 2012 a 2014 do total de importações e exportações do setor mineral no Brasil .....	27
Tabela 2 –	Comparação do total de exportações do setor mineral no Brasil, (de 2012 a 2014) .....	28
Tabela 3 –	Comparação do total de importações do setor mineral no Brasil, (de 2012 a 2014) .....	29
Tabela 4 –	Panorama de importações e exportações de minérios expressos (de 2014 a 2016) .....	31
Tabela 5 –	Série temporal da produção mineral mundial de caulim .....	32
Tabela 6 –	Panorama comparativo dos bens primários, manufaturados, bruta (minério), e beneficiado na balança comercial do Brasil .....	34
Tabela 7 –	Panorama das características químicas, físicas e mineralógicas para utilização do caulim na indústria de papel (como carga e revestimento) e na indústria de cerâmica .....	35
Tabela 8 –	Tipos e funções dos argilominerais .....	40
Tabela 9 –	Comparação entre a cristalografia da caulinita e da halloysita .....	44
Tabela 10 –	Localização dos pontos amostrados .....	91
Tabela 11 –	Eficiência no processo de separação para a amostra 12 .....	92
Tabela 12 –	Eficiência no processo de separação para a amostra 13(BB) .....	93
Tabela 13 –	Eficiência no processo de separação para a amostra 17(ME) .....	94
Tabela 14 –	Parametrização do fluxo utilizado no CHG e as quantidades de massa da amostra 17(ME) (sólido-sólido) separado .....	95
Tabela 15 –	Índice de alvura das amostras antes do beneficiamento para a amostras 3, 12, 13(BB), 17(ME) e a amostra comercial (C) .....	101
Tabela 16 –	Variação do índice de alvura (ISO B) durante o processo de alvejamento químico .....	101
Tabela 17 –	Distribuição granulométrica das amostras (em micrômetros) .....	103
Tabela 18 –	Comparativo entre os índices de cristalinidade de Hinckley (IC) para a caulinita das amostras 17(ME), 13(BB), 12, 11, 9, 8, 7, 6, 3 e 2, não submetidas ao alvejamento químico .....	112

Tabela 19 –	Comparação entre os dados de temperatura e a % em massa, obtidos na análise DTG-TG para as amostras 17(ME), 13(BB) e C .....	118
Tabela 20 –	Dados de análises químicas por FRX das amostras 17(ME) e 13(BB) em diferentes frações granulométricas geradas no classificador hidráulico gravitacional CHG .....	120
Tabela 21 –	Proporções relativas dos componentes em campos mais baixos devido às partículas maiores presentes na amostra ME em suas frações ROM, IF (alimentador), CF (fração grossa) e FF (fração fina) .....	128
Tabela 22 –	Proporções relativas dos componentes em campos mais baixos devido as partículas maiores presentes na amostra 17(ME), durante o processo de alveamento químico, em suas etapas obtidas em um período de 2 horas com intervalos de 30 minutos .....	129
Tabela 23 –	Dados granulométricos para comparação entre as amostras comercial (C); 13(BB); 17(ME); Equador-Borborema (RN); Junco do Seridó-Borborema(PB); e Prado(BA) .....	143
Tabela 24 –	Dados de índice de Alvura (ISO B) comparativo entre as amostras controle (C); 13(BB); 17(ME); Equador-Borborema (RN); Junco do Seridó-Borborema (PB) .....	145



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMB	Anuário Mineral Brasileiro
ATR-FTIR	Reflexão total atenuada para o espectro do infra-vermelho com Transformada de Fourier
<i>Ball clay</i>	Argila plástica
CADAM	Cadam S.A
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CHG	Classificador hidráulico gravitacional
<i>China clay</i>	Caulim
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
<i>Coating</i>	Revestimento ou cobertura
<i>Common clay</i>	Argilas comuns com baixo grau de caulinita
DIPLAM	Diretoria de Planejamento e de Desenvolvimento da Mineração
DNA	Ácido desoxirribonucleico (Desoxyribonucleic acid)
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
DTG	Análise diferencial termogravimétrica
D-R	<i>Dubinín-Radushkevich</i>
FEG	<i>Field Scanning Electron Microscopy</i>
<i>Filler</i>	Carga ou preenchimento
<i>Fire clay</i>	Argila refratária
FOB	<i>Free On Board</i> (Livre a bordo - preço de venda do exportador colocado no navio, neste caso, no Brasil)
HNTs	Nanotubos de Halloysita
IFA	Insumo farmacêutico ativo
IMERYS	Grupo Imerys S.A Company
<i>In vitro</i>	Em vidro
<i>In vivo</i>	Em vivo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> – Organização Internacional para

	padronização
ISO-B	<i>International Organization for Standardization - Brightness</i> – Índice de Alvura
<i>Kaolin</i>	Caulim
MALVERN	Marca do modelo Mastersize 2000 (Unidade de dispersão de amostras em pequenos volumes)
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
molar	1 mol/litro
NP3acsv	Grupo Andrelândia Subgrupo Carrancas Formação São Vicente
NP3rpp	Grupo Raposo Litofacies Paragnaisse
PIB	Produto interno bruto
PPRps	Grupo Paraíba do Sul
PPSA	PARÁ Pigmento S.A
RAL	Relatório Anual de Lavra
RFP	Relatório Final de Pesquisa
ROM	<i>Run of mine</i>
RPE (ERP)	Ressonância Paramagnética Eletrônica (Electronic Paramagnetic Resonance)
Séc XX	Século vinte
Shale	Argilas diversas ou comuns
TDR	Reflectometria no domínio do tempo
TG	Análise termogravimétrica
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
<i>Whitness</i>	Índice de Alvura
u.a.	Unidades de aquisição
(p)	Preliminar
(r)	Revisado
3D	Tridimensional

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	ångström ou angstrom ( $1 \times 10^{-10}$ m)
%	Porcentagem
$\mu$	Viscosidade dinâmica da água a 20° C = 0,00101 N. s /m <sup>2</sup> (LENCASTRE,1983)
$\mu$ m	Micrômetro
Bar	Unidade de pressão atmosférica equivalente a $1 \times 10^5$ Pa; 0,987 atm; 14,504 psi; 76,00617 cmHg
Ce	Concentração do soluto em solução no equilíbrio (mg/L)
cm	Centímetro
D	Diâmetro equivalente da partícula (m)
g	Gramma
g	Aceleração da gravidade no planeta Terra (varia de 9,789 m/s <sup>2</sup> no Equador a 9,823 m/s <sup>2</sup> nos Pólos)
G	Gauss ou gauß [unidade de fluxo magnético ou indução magnética; 1G = $1 \times 10^4$ T (tesla)]
g/cm <sup>3</sup>	Gramma por centímetro cúbico
Ga	Giga anos ( $1 \times 10^9$ anos) ou bilhões de anos
kg	Quilograma ( $1 \times 10^3$ grammas)
kg/m <sup>3</sup>	Quilograma por metro cúbico
kg/t	Quilograma por tonelada métrica
kJ/mol	Quilojoule por mol ( $1000$ Joules/ $6,02 \times 10^{23}$ )
kL	Constante de Langmuir (L/mg), relacionada a energia de adsorção
km	Quilômetro
kV	Quilovolt
L/mg	Litro por miligramma
m	Metro
mA	Miliampère
mEq	Miliequivalente
mg/g	Miligramma por grama
mg/L	Miligramma por litro
mil t	Mil toneladas métricas

ml	Mililitro ( $1 \times 10^{-3}$ L)
mm	Milímetro ( $1 \times 10^{-3}$ m)
Mol	Mol ( $6,02 \times 10^{23}$ unidades)
Mt	Milhões de toneladas
Nm	Nanômetro ( $1 \times 10^{-9}$ m)
$N_R$	Número de Reynolds
p	Pressão
pH	Potencial hidrogeniônico
Psi	Pound force per square inch (libra força por polegada quadrada)
$Q_0$	Capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g)
$q_e$	Massa de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg/g)
$q_m$	Massa de soluto para saturar a monocamada do adsorvente (mg/g)
rpm	Rotações por minuto
S	Segundo
t	Tonelada métrica
$U_\infty$	Velocidade do fluxo de água no classificador hidráulico gravitacional CHG
US\$	Dólar norte americano (“US Dollar”)
V	Velocidade da partícula
$\nu$	Viscosidade cinemática da água a $20^\circ\text{C} = 1,01\text{E-}6 \text{ m}^2/\text{s}$
$V_s$	Velocidade da sedimentação (m/s)
$V_t$	Velocidade terminal da partícula
$V_{tL}$	Velocidade terminal da partícula leve
$V_{tP}$	Velocidade terminal da partícula pesada
$\Gamma$	Massa específica da água ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) a $T=20^\circ\text{C}$
$\gamma_s$	Massa específica da partícula da partícula ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\gamma_s/\gamma$	Densidade relativa da partícula em relação a água
$^\circ\text{C}$	Grau Celsius
P	Massa específica a $20^\circ\text{C} = 998,2 \text{ kg}/\text{m}^3$

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	25
1	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
1.1	<b>Geral</b> .....	26
1.2	<b>Específicos</b> .....	26
2	<b>PANORAMA GEOECONÔMICO DA MINERAÇÃO DOS DEPÓSITOS MINERAIS DE CAULIM</b> .....	27
3	<b>USO NA INDÚSTRIA DE ARGILOMINERAIS COM ESTRUTURA FIBROSA</b> .....	37
3.1	<b>Panorama de sua aplicação</b> .....	37
3.2	<b>Uso em cosmética</b> .....	38
3.3	<b>Uso em fertilizantes</b> .....	41
4	<b>CAULIM, CAULINITA E HALLOYSITA</b> .....	44
4.1	<b>Comparação entre a cristalografia da caulinita e da halloysita</b> .....	44
4.2	<b>Definição de caulim</b> .....	44
4.3	<b>Definição de caulinita</b> .....	45
4.4	<b>Definição de halloysita</b> .....	47
4.4.1	<u>Classificação de depósitos de argilominerais industriais</u> .....	48
4.5	<b>Gênese do caulim</b> .....	51
4.6	<b>Gênese da caulinita</b> .....	52
4.7	<b>Gênese da halloysita</b> .....	52
4.7.1	<u>Ambiente de intemperismo</u> .....	53
4.7.2	<u>Ambiente de hidrotermalismo</u> .....	54
4.8	<b>Depósitos de caulim e caulim no mundo</b> .....	54
4.9	<b>Ocorrências e depósitos minerais de caulim no Brasil</b> .....	55
4.10	<b>Caulins derivados de pegmatitos</b> .....	56
4.10.1	<u>Pegmatitos do Sudeste</u> .....	57
5	<b>CONTEXTO GEOTECTÔNICO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	60
5.1	<b>A área de estudo</b> .....	60
5.2	<b>Litoestratigrafia</b> .....	61
5.2.1	<u>O terreno ocidental</u> .....	61

5.2.1.1	Granitóides .....	62
5.2.1.2	Cobertura Neoproterozóica .....	63
5.2.1.3	Embasamento .....	64
5.2.2	<u>Mesozóico e Cenozóico</u> .....	65
5.2.2.1	Diques de diabásio .....	65
5.2.2.2	Sedimentos fluviais e coluviais .....	65
6	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
6.1	<b>Etapa de amostragem</b> .....	66
6.2	<b>Beneficiamento das amostras</b> .....	70
6.2.1	<u>Desagregação, homogeneização e quartejamento</u> .....	70
6.2.2	<u>Filtração</u> .....	71
6.2.3	<u>Separação magnética</u> .....	71
6.2.4	<u>Análise granulométrica</u> .....	71
6.2.5	<u>Alvejamento químico</u> .....	72
6.2.6	<u>Índice de alvura (brightness)</u> .....	75
6.2.7	<u>Concentração por sedimentação</u> .....	76
6.2.8	<u>Concentração por mesa vibratória</u> .....	77
6.2.9	<u>Concentração por classificação hidráulica gravitacional (CHG)</u> .....	78
6.2.10	<u>Softwares utilizados</u> .....	82
6.3	<b>Caracterização mineralógica</b> .....	82
6.3.1	<u>Difratometria de Raios X</u> .....	82
6.3.2	<u>Análise química por Fluorescência de Raios X</u> .....	84
6.3.3	<u>Análises Termodiferencial e Termogravimétrica</u> .....	84
6.3.4	<u>Microscopia eletrônica de varredura</u> .....	84
6.3.5	<u>Ressonância Paramagnética Eletrônica</u> .....	85
6.3.6	<u>Microscópio estereoscópio binocular</u> .....	86
6.3.7	<u>Índice de cristalinidade de Hinckley</u> .....	86
6.3.8	<u>Adsorção do Íon K<sup>+</sup> em caulim halloysítico</u> .....	88
6.3.8.1	Escolha do material .....	89
6.3.8.2	Métodos de Caracterização .....	89
6.3.8.3	Estudo do processo de adsorção .....	90
7	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	91
7.1	<b>Amostragem realizada</b> .....	91

7.2	<b>Beneficiamento utilizado</b> .....	92
7.2.1	<u>Estudo de eficiência do classificador hidráulico gravitacional</u> .....	95
7.2.2	<u>Índice de alvura (brightness) pré e pós o alvejamento químico</u> .....	98
7.3	<b>Caracterização Mineralógica</b> .....	102
7.3.1	<u>Análise Granulométrica</u> .....	102
7.3.2	<u>Microscópio estereoscópico binocular</u> .....	104
7.3.3	<u>Difratometria de Raio X</u> .....	105
7.3.4	<u>Índice de cristalinidade (Índice de Hinckley) para a Caulinita</u> .....	112
7.3.5	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u> .....	113
7.3.6	<u>Análises termodiferenciais e termogravimétricas (DTG-TG)</u> .....	117
7.3.7	<u>Análises químicas por Fluorescência de Raios X</u> .....	120
7.3.8	<u>Estudo sobre a perda da molécula de água interplanar levando a conversão da halloysita 10Å em 7Å, após um período de aquecimento a T= 70°C.....</u>	121
7.3.9	<u>Aplicação em cosmética - Sabonetes</u> .....	122
7.3.9.1	Metodologia para a produção de sabonetes .....	122
7.3.9.2	Testes de qualidade aplicado a cosmética - sabonetes .....	123
7.3.10	<u>Análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)</u> .....	124
7.3.10.1	Comparativo entre as análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) da área de estudo e as de Prado (BA) e serra Borborema-Junco do Seridó .....	131
7.3.11	<u>Resultados do estudo de adsorção do íon K<sup>+</sup> em caulim halloysítico</u> .....	134
7.3.11.1	Caracterização da caulim halloysítico .....	134
7.3.11.2	Adsorção de K <sup>+</sup> em caulim halloysítico .....	135
7.3.11.3	Modelagem matemática para a adsorção de K <sup>+</sup> em caulim halloysítico .....	137
7.3.11.4	Modelagem matemática para a desorção de K <sup>+</sup> em caulim halloysítico .....	140
8	<b>DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES</b> .....	143
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	150
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	153
	<b>APÊNDICE A</b> - Mapa geológico da área de estudo de Mar de Espanha .....	165
	<b>APÊNDICE B</b> - Mapa geológico da área de estudo de Belmiro Braga .....	166
	<b>APÊNDICE C</b> - Diagramas de distribuição granulométrica de todas as amostras. ....	167
	<b>APÊNDICE D</b> - Análises de textura para o caulim halloysítico alimentador	

e fino, onde é medido a força de penetração ao longo do tempo .....	168
<b>ANEXO</b> - Mapa geológico da área de estudo .....	169



## INTRODUÇÃO

O caulim, como recurso mineral industrial, é composto por frações variáveis de determinados minerais (caulinita, quartzo, feldspatos e micas). Quando a halloysita aparece, o caulim recebe o nome de caulim halloysítico. Devido a não existência de uma nomenclatura única oficial, neste trabalho utiliza-se a nomenclatura encontrada no Dicionário de Gemologia (BRANCO, 2008).

No início de sua exploração, como mineral industrial, a presença da halloysita no caulim era considerada uma contaminação prejudicial ao seu uso como material cerâmico. Não obstante, seu uso pela indústria (fertilizantes, cosmética entre outras), tornou esta variedade enriquecida em um mineral industrial com altíssimo valor agregado. O Brasil é um dos maiores produtores de caulim voltado a cerâmica de todo o mundo. Curiosamente, não existem registros de depósitos de caulim halloysíticos identificados, havendo discussões se este enriquecimento em halloysita seria primário ou secundário.

No Estado de Minas Gerais, a região descrita na Folha de Juiz de Fora, mais especificamente formando um polígono composto dos municípios de Juiz de Fora, Bicas, Mar de Espanha (ME), Santana do Desterro, Simão Braga e Belmiro Braga (BB), apresenta potencial, pois houveram estudos (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009 e SOUZA SANTOS, 1989) os quais identificaram a presença de caulins halloysíticos associados com rochas pegmatíticas presentes no contexto geotectônico da faixa Ribeira, a qual atravessa a região sudeste do Brasil. Sendo assim, este estudo se propõe a identificar e caracterizar sob o ponto de vista mineralógico e de beneficiamento, estes depósitos minerais com potencial industrial de caulins halloysíticos, como também realizar testes de afinidade deste caulim halloysítico com as matrizes da indústria de fertilizantes e de cosmética.

## **1 OBJETIVOS**

### **1.1 Geral**

Indicar que no Brasil existe caulim halloysítico com características para aplicações industriais.

### **1.2 Específicos**

- a) Identificar a presença do mineral halloysita no caulim associado aos pegmatitos da região de Juiz de Fora [municípios de Belmiro Braga (BB) e Mar de Espanha (ME)];
- b) Realizar o beneficiamento e a caracterização mineralógica, visando a concentração da halloysita para seu uso industrial;
- c) Realizar testes de afinidade do caulim halloysítico com as matrizes da indústria de cosmética e fertilizantes.

## 2 PANORAMA GEOECONÔMICO DA MINERAÇÃO DOS DEPÓSITOS MINERAIS DE CAULIM

O Brasil detém um território com vasta extensão e uma diversidade geológica com existência de jazidas de vários minerais, sendo algumas de classe mundial, conquistando esta posição de destaque no cenário global, tanto em reservas quanto em produção mineral, pois atingiu no ano de 2014 o valor de US\$ 40 bilhões, o que representou cerca de 5% do PIB industrial do país (IBRAM, 2015).

No Comércio Exterior, a indústria extrativa mineral do Brasil contribuiu com mais de US\$ 34 bilhões em exportações de minérios. Por outro lado, significativos investimentos precederam tal produção de bens minerais, os quais, para dar continuidade à exploração e ao aproveitamento de novos depósitos minerais, são estimados em US\$ 53,6 bilhões no período 2014/2016 (IBRAM, 2016).

Baseado na longa história da mineração brasileira e em particular no ordenamento jurídico (iniciado na Constituição de 1934 que rege essa indústria no País) (TRAVASSOS, 2016), apresenta aqui os dados sobre bens minerais e a indústria da mineração no Brasil, com ênfase na indústria de mineração de caulim halloysítico (IBRAM, 2015).

O Brasil dentro do panorama global é um participante importante do setor, tanto que sua produção mineral é uma das maiores do mundo. A mineração é um dos pilares da sustentação econômica do Brasil. Somente no acúmulo dos últimos anos, o setor de “minérios e concentrados” foi responsável pela agregação de US\$ 232 bilhões de dólares ao conjunto de nossas reservas cambiais. As tabelas 1, 2 e 3 representam um panorama sobre o Comércio Externo do setor mineral, onde o caulim aparece como importante produto de exportação (IBRAM, 2015).

Tabela 1 - Comparação no período de 2012 a 2014 do total de importações e exportações do setor mineral no Brasil.

<b>SETOR MINERAL/ANOS</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
<b>Exportações minerais</b>	39.299,70	41.157,60	34.255,40
<b>Importações minerais</b>	9.235,00	8.655,70	7.897,10
<b>Saldo mineral</b>	30.064,70	32.501,90	26.358,30

Legenda: Valores expressos em milhões de US\$ FOB

Fonte: Modificado de IBRAM, 2015.

Tabela 2 - Comparação do total de exportações do setor mineral no Brasil, (de 2012 a 2014).

<b>PRODUTOS DE ORIGEM MINERAL</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
<b>Ferro</b>	30.989,30	32.491,50	25.819,10
<b>Ouro</b>	2.664,00	2.668,10	2.322,70
<b>Ferronióbio</b>	1.811,10	1.606,40	1.735,50
<b>Cobre</b>	1.510,60	1.826,00	1.805,30
<b>Pedras nat. e revest., ornamentais</b>	1.060,40	1.302,10	1.276,80
<b>Bauxita/minério de alumínio</b>	325,20	340,00	272,40
<b>Manganês</b>	201,10	262,50	229,50
<b>Caulim</b>	236,30	224,80	209,90
<b>Outros</b>	501,80	436,30	584,30
<b>Total</b>	39.299,70	41.157,60	34.255,40

Legenda: valores expressos em milhões de US\$ FOB

Fonte: Modificado de IBRAM, 2015 .

Tabela 3 - Comparação do total de importações do setor mineral no Brasil, (de 2012 a 2014).

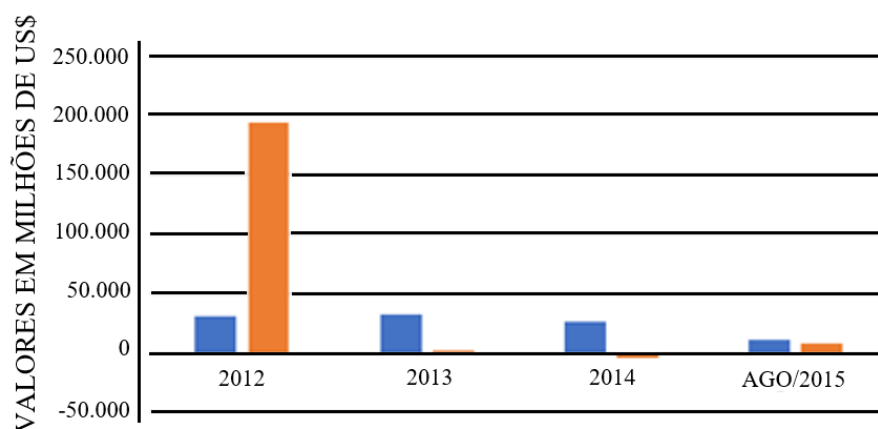
<b>PRODUTOS DE ORIGEM MINERAL</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
<b>Potássio</b>	3.549,80	3.356,10	2.934,20
<b>Carvão</b>	3.607,30	2.916,60	2.733,60
<b>Cobre</b>	564,70	1.057,80	976,80
<b>Enxofre</b>	414,30	298,70	297,60
<b>Rocha fosfática</b>	205,50	219,90	188,00
<b>Zinco</b>	169,00	157,10	131,70
<b>Pedras nat. e revest, ornamentais</b>	60,90	68,80	67,70
<b>Outros</b>	663,60	580,60	567,50
<b>Total</b>	9.235,00	8.655,70	7.897,10

Legenda: Valores expressos em milhões de US\$ FOB (*free on board* - livre a bordo, ou seja, preço de venda do exportador colocado no navio, neste caso, no Brasil)

Fonte: Modificado de IBRAM, 2015.

O panorama do comércio externo brasileiro (figura 1) mostra que o setor mineral contribui de modo expressivo com o saldo total brasileiro (em milhões de US\$), e que a partir do ano de 2012 esta participação sofreu uma diminuição (comportamento ligado diretamente ao contexto político econômico interno e externo do país) (IBRAM, 2015).

Figura 1 - Série temporal comparativa dos saldos comerciais (em milhões de US\$) do setor mineral versus o total brasileiro.



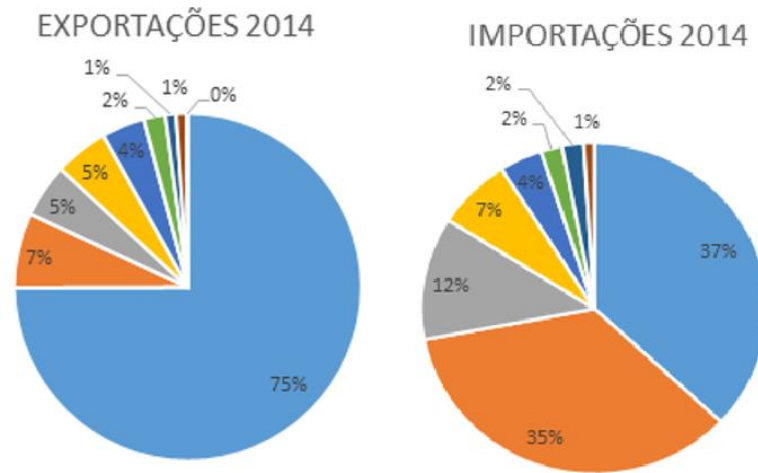
Legenda: \* Saldo Setor Mineral \* Saldo Brasil  
 Fonte: Modificado de [IBRAM, 2015](#).

Na figura 2 e na tabela 4 aparecem as contribuições em porcentagens dos bens minerais para a balança mineral brasileira no ano de 2014; neste o caulim aparece com valores inferiores a 1% (IBRAM, 2015 e 2016).

Em função da importância que alguns bens minerais têm para o comércio externo brasileiro, temos na figura 3 os destaques. Nas duas extremidades apresentam-se os minerais estratégicos para o Brasil. Observa-se também (tabela 4 e tabela 5), que o caulim aparece em quinto lugar no grupo de países exportadores globais (IBRAM, 2016).

Em 2014, como aparece na tabela 4, (SOEIRO, 2013) a produção mundial de caulim foi de 40Mt, com o Uzbequistão aparecendo em 1º lugar com 7Mt, seguido pelos EUA, com 5,8Mt. Neste ano, a lista dos maiores produtores mundiais se completa com a Alemanha (4,5Mt), Turquia (3,8Mt) e República Tcheca (3,1Mt). O Brasil ocupou a 6ª colocação (1,8Mt) (ISCHIHARA, 2015). A demanda mundial de caulim decresceu 0,5%, caindo de 40.296Mt (2013) para 40.090Mt (2014) (ISCHIHARA, 2015).

Figura 2 - Valores das exportações e importações da produção mineral do Brasil em 2014.



Legenda: \* Ferro \* Cobre \* Rochas ornamentais \* Ouro \* Ferronióbio \* Outros  
 Fonte: Modificado de IBRAM, 2015.

Figura 1: Panorama comparativo dos minerais estratégicos para a balança comercial do Brasil.

EXPORTADOR GLOBAL PLAYER	EXPORTADOR	AUTO-SUFICIENTE	IMPORTADOR/ PRODUTOR	DEPENDÊNCIA EXTERNA
NIÓBIO (1)	ESTANHO	CALCÁRIO DIAMANTE	COBRE	CARVÃO METALÚRGICO
MIN.FERRO (3) VERMICULITA (3)	NÍQUEL MAGNESITA MANGANÊS	INDUSTRIAL	ENXOFRE TITÂNIO	POTÁSSIO
GRAFITA (3) BAUXITA (3)	CROMO OURO ROCHAS	TUNGSTÊNIO TALCO	FOSFATO DIATOMITO	TERRAS RARAS
CAULIM (5)	ORNAMENTAIS		ZINCO	

MINERAIS ESTRATÉGICOS PARA  
 A BALANÇA COMERCIAL DO  
 BRASIL

Fonte: Modificado de IBRAM, 2015.

As principais reservas de caulim existentes encontram-se nos estados do Pará (PA), Amapá (AP) e Amazonas (AM), onde alcançam um total de 3.054.433.642t ROM (medida),

2.733.959.770t ROM (Indicada) e 2.620.593.883t ROM (Inferida) (RAL/DNPM, exercício de 2015, ano-base 2014, do PA, AP e AM, excluindo-se Relatórios Finais de Pesquisa aprovados - RFP) (ISCHIHARA, 2015).

Tabela 4 - Panorama de importações e exportações de minérios expressos (de 2014 a 2016).

	<b>MASSA (EM TONELADAS)</b>		
<b>PRODUTOS DE ORIGEM MINERAL</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>
Ferro	344.384.844	366.194.450	373.962.968
Ouro	72	70	79
Ferro/nióbio	71.263	68.576	64.658
Cobre	855.527	1.084.812	1.155.476
Bauxita	8.352.905	9.334.893	10.449.818
Manganês	2.049.131	1.897.703	2.010.141
Rochas ornamentais	2.547.185	2.323.605	2.458.881
Caulim	1.930.447	1.875.089	1.717.430
Outros	2.017.215	2.258.071	2.497.881
<b>TOTAL DE EXPORTAÇÕES</b>	<b>362.208.589</b>	<b>385.037.269</b>	<b>394.317.332</b>
<b>PRODUTOS DE ORIGEM MINERAL</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>
Potássio	9.109.499	7.894.802	8.827.862
Carvão	23.579.745	25.283.821	23.190.045
Cobre	496.331	596.897	555.055
Enxofre	2.018.615	2.043.229	1.888.294
Zinco	179.440	183.144	241.370
Rocha fosfática	1.752.862	1.870.923	1.711.166
Rochas ornamentais	98.917	73.327	58.865
Outros	7.274.515	5.102.369	3.282.333
<b>TOTAL DE IMPORTAÇÕES</b>	<b>44.509.924</b>	<b>43.048.512</b>	<b>39.754.990</b>

Fonte: Modificado de IBRAM, 2016.

Os depósitos de caulim da Região Norte são do tipo sedimentar e localizam-se nos municípios de Vitória do Jari (AP), Ipixuna do Pará (PA) e Manaus/Rio Preto da Eva (AM). Os depósitos da Região Nordeste e Sul-sudeste são predominantemente primários, originados

de alteração de pegmatitos e de granitos e localizam-se nos Estados de MG, PB, SP, GO, SC e PR (LUZ *et al.*, 2005).

Tabela 5 - Série temporal da produção mineral mundial de caulim.

	<b>2013(r)</b> <b>(x10<sup>3</sup>t)</b>	<b>%</b>	<b>2014 (r)</b> <b>(x10<sup>3</sup>t)</b>	<b>%</b>	<b>2015 (r)</b> <b>(x10<sup>3</sup>t)</b>	<b>%</b>
<b>Brasil</b>	2.200	5,4	1.836	5,4	1.810	4,9
<b>Usbequistão</b>	7.500	18,6	-	-	-	-
<b>Estados Unidos da América</b>	5.950	14,7	6.310	18,7	5.990	16,4
<b>Alemanha</b>	4.900	12,1	4.300	12,7	4.300	11,8
<b>Turquia</b>	3.800	9,4	1.200	3,5	2.030	5,5
<b>República Tcheca</b>	3.110	7,7	3.100	9,2	3.450	9,4
<b>Ucrânia</b>	1.100	2,7	1.000	2,9	1.430	3,9
<b>Reino Unido</b>	900	2,2	1.100	3,2	1.100	3,0
<b>Itália</b>	640	1,5	-	-	-	-
<b>Espanha</b>	303	0,7	330	0,9	247	0,6
<b>México</b>	163	0,4	165	0,4	320	0,8
<b>Índia</b>	-	-	4.480	13,3	4.770	13,0
<b>China</b>	-	-	3.300	9,8	3.200	8,7
<b>Irã</b>	-	-	1.500	4,4	820	2,2
<b>Outros Países</b>	9.730	24,1	4.980	14,8	6.980	19,8
<b>Total</b>	<b>40.296</b>	<b>100</b>	<b>33.601</b>	<b>100</b>	<b>36.437</b>	<b>100</b>

Legenda: DNPM/DIPLAM; USGS: Mineral Commodity Summaries – 2013 e 2016.

<sup>1</sup>Reservas Lavrável (AMB-DNPM/2015); (r) revisado apenas para o Brasil, estimado para outros países;  
Fonte: Modificado de CAMPOS *et al.*, 2016 e ISCHIHARA, 2015.

A CADAM, a PPSA e a IMERYYS, maiores produtoras de caulim do Brasil, situam-se na Região Norte do país. O Estado do Pará representou cerca de 80% do total da produção interna do caulim brasileiro em 2014, com 1.435.239t produzidas. O Estado do Amapá possui a 2ª maior produção de caulim com 272.628t produzidas, cujas minas localizam-se em Vitória do Jari e Laranjal do Jari, cujo beneficiamento ocorre em Almeirim no Pará (Monte Dourado). O caulim exportado pelo Brasil é utilizado em diversos setores industriais, principalmente na indústria de papel como elemento de alvura e fixação de impressão, utilizado para revestimento *coating* e para carga *filler*. Entretanto, no mercado interno, existem duas principais formas de aplicação: uma é para a fabricação de cimento pozolana pelo grupo João



Santos em Capanema-PA e Itaituba-PA e outra para a utilização na indústria de cerâmica de louças (ISCHIHARA, 2015 e CAMPOS *et al.*, 2016).

O Brasil importou 23,6 mil toneladas (mil t) de bens primários de caulim em 2014, um decréscimo de 21,48% em relação a 2013. Quanto aos produtos manufaturados, os principais itens importados foram “pias e lavatórios de porcelanas”, com cerca de 14,2 mil t, um acréscimo de 1,52 mil t quando comparado a 2013. O valor total de compra foi de US\$ 49,6 milhões em 2014 com redução de 39,7% em relação a 2013. A compra de produtos manufaturados foi responsável por 44,5% do valor transacionado, movimentando US\$ 39,72 milhões. Os produtos que mais despenderam recursos foram “louças de porcelana”, com US\$ 15,8 milhões. Para os bens primários, o valor caiu de US\$12,6 milhões (2014) para US\$ 9,9 milhões (2013). O caulim foi o produto primário que mais foi importado pelo Brasil despendendo US\$ 8,5 milhões (ISCHIHARA, 2015 e CAMPOS *et al.*, 2016).

Os principais países exportadores de caulim para o Brasil foram: para os bens primários - Estados Unidos (83%), Reino Unido (7%), Barbados (3%), China (2%) e Alemanha (2%); para os bens manufaturados - China (82%), Colômbia (9%), Hong Kong (3%), Malásia (3%) e Índia (1%). Desde 2010 as exportações de caulim vêm diminuindo. Em 2014, a exportação atingiu 1,93Mt, contra 2,06Mt do ano anterior. Dos bens primários, o caulim beneficiado atingiu 98,2% da quantidade total exportada, equivalente a 1,93Mt. Dos bens manufaturados, “outros artigos para serviço de mesa/cozinha, de porcelana” foram responsáveis pela exportação de 541t vendidas (ISCHIHARA, 2015 e CAMPOS *et al.*, 2016).

O valor comercializado na exportação em 2014 foi de cerca US\$ 212,5 milhões FOB, apresentando uma redução de US\$14,9 milhões em relação a 2013. Se compararmos desde 2010 em que o valor atingiu cerca de US\$ 280 milhões, a queda foi de cerca de 24,1%. Do total comercializado para o exterior, quase US\$ 210 milhões foram de bens primários, e 99,4% destes, foram de caulim beneficiado. Os produtos manufaturados de caulim (tabela 6) movimentaram apenas US\$ 2,6 milhões 2014 (ISCHIHARA, 2015 e CAMPOS *et al.*, 2016).

Os principais países de destino das exportações de bens primário de caulim foram: Bélgica (34%), Estados Unidos (26%), Canadá (15%), Finlândia (10%) e Itália (6%). Em relação ao caulim manufaturado, os principais destinos foram: Paraguai (18%), Estados Unidos (14%), Bolívia (13%), Argentina (12%) e Angola (11%) (LUZ *et al.*, 2005).

Tabela 6 - Panorama comparativo dos bens primários, manufaturados, bruta (minério), e beneficiado na balança comercial do Brasil.

<b>DISCRIMINAÇÃO</b>	<b>2011 (mil t)</b>	<b>2012 (mil t)</b>	<b>2013(r) (mil t)</b>	<b>2014(p) (mil t)</b>
<b>Produção bruta (minério)</b>	7.133	7.145	6.461	5.883
<b>Produção beneficiada</b>	1.927	2.388	2.139	2.055
<b>Importação bens primários</b>	26,52	28,92	30,07	23,61
<b>Importação manufaturados</b>	54,14	57,753	43,133	23,389
<b>Exportação bens primários</b>	2.216	2.096	2.056	1.930
<b>Consumo aparente (1) beneficiado</b>	262,48	320	113	149

Legenda: (1) produção + importação – exportação; (p) preliminar; (r) revisado

Fonte: Modificado de ISCHIHARA, 2015.

Em 2014, o consumo aparente de caulim beneficiado teve um crescimento comparado com 2013 (tabela 6). A produção beneficiada e as importações totais diminuíram. As exportações brasileiras do minério diminuíram aproximadamente 7,9% desde 2012. No Brasil, o caulim tem utilização nas indústrias de cimento, cerâmicas brancas e de papel, proveniente principalmente dos estados do Pará e Amapá. O caulim produzido para outras atividades, também vem dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e outros (ISCHIHARA, 2015 e SOEIRO, 2013).

Em face da exaustão da Mina Capim I, em Ipixuna do Pará, a IMERYYS desenvolveu a Mina Oratório e Bacuri, para iniciar suas produções em 2014 e 2015, respectivamente. Em decorrência da diminuição da demanda global, as sucessivas expansões na produção desde 1996, não devem acontecer na atual conjuntura (tabela 7).

Tabela 7 - Panorama das características químicas, físicas e mineralógicas para utilização do caulim na indústria de papel (como carga e revestimento) e na indústria de cerâmica.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>PAPEL (REVESTIMENTO)</b>	<b>PAPEL (PREENCHIMENTO)</b>	<b>CERÂMICAS</b>
<b>COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Caulinita	93-99	90-95	-
Mica	7-10	5-10	-
Outros	Traço	Traço	-
<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
SiO <sub>2</sub>	45-47	47-48	48-49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37-38	37-38	36,1-37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-1,0	0,5-1,0	0,6-1,0
TiO <sub>2</sub>	0,5-1,3	0,04-1,5	0,02-0,1
Perda por calcinação sobre ignição (PPC)	13,9-14,3	12,3-13,7	11,2-12,5
<b>TAMANHO DA PARTÍCULA</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Menor que 2 μ	89-92	60-80	40-70
Menor que 10 μ	100	85-97	80-96
Menor que 53 μ	-	-	100
<b>PROPRIEDADES FÍSICAS</b>			
Modulo de ruptura após 110°C (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	10-31
Alvura (% ISO)	90-92	82-85	75-90
Viscosidade (cps)	74	-	-

Fonte: (modificado de PRASAD *et al.*, 1991).

Para diversificar o uso do caulim e superar crises de fluxo de caixa, as empresas têm realizado testes com caulim inapropriados para papel; já na indústria de cerâmica, os resultados foram satisfatórios (tabela 7).

Entretanto, o setor ainda passa por uma crescente elevação dos custos de produção, ainda não superado, apesar da desvalorização do real em relação ao dólar. O caulim e a bauxita gerados pela alteração do anortosito podem vir a ser o futuro substituto do caulim e bauxita naturais pois, mesmo ainda pouco explorados, apresentam alto teor de cálcio e alumina, possibilitando os mesmos a serem utilizados na fabricação de fibras de vidro, e também na fabricação do alumínio. Enquanto a demanda continua decrescente, a produção mundial de caulim acompanha essa tendência, podendo ocorrer a desativação de alguns projetos pelo mundo, caso haja um contexto de crise econômica mundial (SOEIRO, 2013).

### 3 USO NA INDÚSTRIA DE ARGILOMINERAIS COM ESTRUTURA FIBROSA

#### 3.1 Panorama de sua aplicação

Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio sendo os principais componentes das argilas que possuem as suas características e propriedades (SIMÕES *et al.*, 2017). A partir das duas últimas décadas do Séc XX, o uso de argilominerais nas áreas de ciência e engenharia de materiais, tem dado atenção para a utilização deste no carregamento de princípios ativos. Dentre os vários tipos de argilominerais, os fibrosos (tubulares) são usados na preparação de bionanocompósitos, devido principalmente a sua elevada área superficial, que combinam as propriedades de ambos os componentes (orgânicos e inorgânicos), tais como as características mecânicas, intumescimento, comportamento térmico, bioadesão e reologia (SALCEDO, 2012) e (AGUZZI *et al.*, 2010).

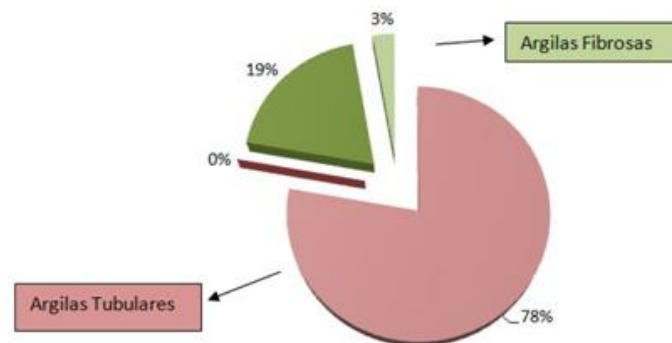
Há registros de um total de 36 artigos sobre argilominerais fibrosos e tubulares voltados à liberação modificada de princípios ativos (SILVA *et al.*, 2016). Dentre eles, foram utilizadas como carreadores de princípios ativos, as argilas palygorskita e sepiolita; enquanto para os argilominerais tubulares, encontraram-se apenas artigos utilizando halloysita para esse fim. No entanto 78% do total de publicações foram referentes à utilização de halloysita (figura 4).

Os argilominerais são considerados matérias-primas industriais que, uma vez avaliadas e/ou modificadas, podem ser utilizadas na fabricação de diversos produtos, entre eles os cosméticos e a indústria de fertilizantes. Estes argilominerais são encontrados em diversos produtos como componentes fundamentais, seja como excipiente ou até mesmo como insumo ativo (IFA), já que alguns argilominerais também possuem atividade biológica (RODRIGUES *et al.*, 2013) e (VISERAS *et al.*, 2010).

Os argilominerais que apresentam arranjo estrutural não-lamelar tais como: tubulares (halloysita e imigolita) e fibrosas (sepiolita e palygorskita), tornaram-se atraentes materiais por terem a característica de serem nanoparticulados. Com isso, tornam-se alternativas na preparação de novos bionanocompostos. A sepiolita e palygorskita oferecem propriedades por suas características de morfologia e superfície, que proporcionam a melhoria das propriedades mecânicas associadas com o reforço de fibras. Isto favorece sua montagem à matriz

biopolimérica por ligação hidrogênio através de grupos silanol sobre as superfícies do caulim (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2013).

Figura 4 - Diagrama de setor comparativo entre argilominerais fibrosos (palygorskita e sepiolita) e os tubulares (halloysita e imogolita).



Legenda: \* Halloysita \* Imogolita \* Palygorskita \* Sepiolita

Fonte: Modificado de SILVA *et al.*, 2016.

Há um crescente interesse na pesquisa em novas aplicações industriais para o caulim halloysita, por meio da utilização de sua morfologia tubular natural, devido ao diâmetro em nanoescala e às superfícies internas e externas da sua estrutura (SILVA *et al.*, 2016). Nanotubos de halloysita (HNTs), têm aplicações potenciais como enchimento de microfibras, transportadoras para fornecimento e liberação controlada de agentes ativos em nanoreatores ou nanomodelos, e para a absorção de contaminantes ou poluentes (PASBAKHSI *et al.*, 2013).

### 3.2 Uso em cosmética

O uso de argilominerais em preparações cosméticas é uma das mais antigas formas de tratamento de beleza (desde a antiga Grécia e Egito). Os termos maska (fantasma em latim), maskharah (disfarce em árabe) deram origem ao termo máscara (português) que está associado ao termo cosmético para tratamento de limpeza da pele. Na máscara os minerais encontrados nos argilominerais são potencializadores de determinados efeitos. Quando estes minerais encontram-se em ínfimas doses são denominados oligoelementos, mas seu efeito

remineralizante se faz notar mesmo nestas quantidades (DARIO, 2007). Os interesses atuais em cosmetologia são atribuídos aos efeitos de limpeza, ação tensora, ação de aquecimento, e a promoção de ação estimulante, suavizante e ionizante; pois a máscara é composta por elementos minerais que promovem a troca de eletrólitos (AMORIM e PIAZZA, 2010).

Não obstante, todos os argilominerais basicamente constituídos por micropartículas de silicatos de alumínio hidratados (onde também podem estar presentes os elementos Mg, Fe, Ca, Na e K entre outros), há diferentes tipos de formulação (devido aos diferentes tipos de composição) quanto às cores disponíveis (pois sua composição determina seu mecanismo de atuação) (EVELINE, 2010; SIMÕES *et al.*, 2017).

Os minerais presentes na fração argila funcionam como potencializadores de determinados efeitos (conforme sua concentração), além de possuir a capacidade de troca catiônica entre 3-150 meq/100g de argila. Na estética, seu formato octaédrico, faz com que estas partículas sejam carreadores de outros ativos (nanocosméticos) atrelados a ele (DÁRIO, 2007).

Para a indústria de cosmética, após a extração do caulim a céu aberto, retiram-se outros compostos indesejáveis, sendo aquele selecionado e analisado por meio de culturas microbiológicas para verificar a presença de fungos, leveduras e bactérias. Posteriormente, é transportado a uma área de secagem. Descontaminações podem ser realizadas por radiação gama ou através do ozônio (que conserva bem mais suas propriedades terapêuticas) (LANGREO, 1999).

A cor de um caulim apresenta-se diferenciada devido à presença de quantidades variadas de óxido de ferro (BOURGEOIS, 1989). As cores podem ser: amarela, roxa, branca, marrom, azul, cinza e verde. A cor preta no caulim existe devido à presença do elemento carbono, o qual é o menos conhecido e portanto o menos usado em tratamentos terapêuticos, sendo mais usado para efeito de oclusão (LANGREO, 1999).

O benefício dos argilominerais para a saúde das pessoas deve-se à quantidade de biominerais capazes de doar propriedades específicas. Os benefícios mais conhecidos são: a purificação e remineralização da pele, ação tensora, anticaspa, cicatrizante e eficácia na oleosidade da pele. Estes benefícios se relacionam a produtos para o corpo, para o cabelo, cremes faciais e produtos de higiene pessoal (AMORIM e PIAZZA, 2010). Os argilominerais são empregados nos produtos cosméticos como excipientes ou como substâncias ativas, e devem preencher um número de exigências relativas a segurança e à estabilidade, apresentando inocuidade química e microbiológica. Isto inclui desde materiais terrosos (contendo argilominerais com propriedades químicas, coloidais e reológicas adequadas e

também processos de lavagem com água, a fim de aumentar a pureza destes minerais), como até mesmo o controle do teor de metais pesados (arsênio e chumbo), granulometria e carga microbiana presente (ZANGUE *et al.*, 2007).

Os argilominerais apresentam (tabela 8) variados tipos e funções na cosmética. As máscaras faciais com argilominerais servem para limpar, nutrir e revitalizar a pele, por meio da eliminação de toxinas, da microesfoliação e do estímulo da circulação sanguínea local, como também favorecem as reações fisiológicas. O tipo de pele determina a escolha do carreador visando beneficiar o tratamento. O cosmético coadjuvante nas máscaras podem ser emolientes, nutritivos e hidratantes (AMORIM e PIAZZA, 2010).

Tabela 8: Tipos e funções dos argilominerais.

<b>Cor (tipo)</b>	<b>Composição mineralógica</b>	<b>Oligoelemento</b>	<b>Efeitos na pele</b>
Branca (caulim)	Quartzo e caulinita	Alumínio Silício	Facilita na circulação sanguínea
Verde ou acinzentada (montmorillonita)	Quartzo, esmectita, illita, caulinita	Óxido de ferro, Silício, Zinco	Desinfila o interstício celular
Vermelha	Quartzo, esmectita, illita, caulinita	Óxido de ferro Cobre	Regula a microcirculação
Rosa	Quartzo, esmectita, illita, caulinita	Alumínio Óxido de ferro Cobre	Facilita na circulação sanguínea, regula a microcirculação
Preta ou lamaneira (fangoterapia)	Montmorillonita, Caulinita, Mica	Silício, Alumínio, Titânio	Ativador da circulação, além de contribuir com a renovação celular
Amarela	Montmorillonita, Caulinita, Mica	Silício Potássio	Nutrição e reconstituição celular
Roxa	Montmorillonita, Caulinita, Mica	Magnésio	Estimulante da síntese do colágeno

Fonte: Modificado de AMORIM e PIAZZA, 2010; EVELINE, 2010 e RIBEIRO, 2010

Os sabonetes são considerados produtos de qualidade refinada, pois possuem ingredientes variados como emolientes e umectantes, que evitam a delipidação exagerada da pele, conferindo limpeza, maciez e proteção. São produtos da saponificação de ácidos graxos



e um álcali, possuem propriedades de detergência, remoção de impurezas e resíduos. Na sua produção podem ser utilizados ainda produtos naturais como extratos e óleos vegetais, essências naturais, lipídeos e pedras micronizadas (SANTOS *et al.*, 2016).

Para que esses minerais sejam adequados a aplicações na pele (DARÉ *et al.*, 2015), estes apresentam estrutura cristalina em camadas, composição química e propriedades físicas e físico-químicas com tamanho coloidal inferior a 2 $\mu$ m elevada área superficial específica, capacidade de sorção e de troca iônica, sensação agradável quando aplicado na pele e características plásticas e tixotrópicas quando adicionado água (SILVA *et al.*, 2013).

Os argilominerais tem despertado interesse em diversos ramos por possuírem propriedades tecnológicas, serem abundantes, viáveis economicamente, não poluentes e também pelas suas propriedades reológicas, como estabilizantes de emulsão e suspensão e na liberação controlada de substâncias específicas (SILVA *et al.*, 2013).

### 3.3 Uso em fertilizantes

Nas últimas décadas dentre os tipos de argilominerais, os fibrosos e os tubulares são usados na preparação de nanocompósitos, devido principalmente à elevada área superficial. Íons podem ser removidos de soluções aquosas por diferentes processos, sendo a adsorção em argilominerais um método que pode ser considerado efetivo e barato quando comparado aos demais. Estudos sobre o processo de remoção dos íons em solução indicam que o aumento da razão “adsorvente/adsorvato” aumenta a eficiência na etapa de adsorção. A adsorção é um processo físico-químico muito utilizado em tratamentos de efluentes, ganhando destaque como um meio de tratá-los com qualidade, desde que contenham baixas concentrações de contaminantes químicos dissolvidos (BASCETIN *et al.*, 2003).

Na adsorção, diferentes forças de interação estão envolvidas, as quais distinguem a adsorção física (fisissorção) da química (quimissorção). As moléculas adsorvidas são denominadas de adsorvato, enquanto o material sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. A adsorção física é caracterizada como um processo reversível, pouco específico, rápido, geralmente limitado pelo fenômeno da difusão. Neste caso, as moléculas do adsorvato são retidas mediante interações fracas (10–50kJ/mol) de Van der Waals ou polarização (SOMASUNDARAN e MALTESH, 1996).

A adsorção química é caracterizada pela tendência de uma interação mais forte, envolvendo o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas das moléculas adsorvidas, cujas forças de ligação são da mesma ordem das ligações químicas. A energia de adsorção está compreendida entre 50-2000kJ/mol, tornando o processo irreversível e lento, pois esse tipo de adsorção é muito específico, sendo acompanhado por uma forte variação da energia de ativação (ATKINS e PAULA, 2008).

Existem basicamente dois modelos físico-químicos de adsorção: os modelos semi-empíricos que fornecem maior compreensão e descrição dos mecanismos fundamentais de adsorção, cuja forma matemática é selecionada *à priori* para atender reações de equilíbrio ligadas ao balanço de massa e de carga (GOLDBERG, 1995), e os modelos empíricos que descrevem dados experimentais de adsorção sem base teórica e apontam para descrição simplificada dos resultados experimentais de adsorção (SOARES, 2004). Os modelos baseiam-se na relação entre a concentração do metal na fase líquida e na fase sólida, em uma situação de equilíbrio definida pela equivalência dos potenciais químicos de ambas as fases, a esta relação dá-se o nome de isoterma (BRADL, 2004).

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção, a quantidade máxima de adsorvato que pode ser agregado à sua superfície, como também da: concentração, carga de superfície do adsorvente, força iônica e pH da solução (FERREIRA, 2009; OKIEL *et al.*, 2011).

Os modelos de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich (D-R) são utilizados com maior frequência, a fim de melhorar o ajuste da curva obtida experimentalmente, pois as isotermas de adsorção podem desviar-se da linearidade, devido à possível presença de contaminantes suficientes para afetar a saturação dos sítios. O modelo de Langmuir é o mais simplificado para descrever isotermas de adsorção com formação de monocamada, onde os sítios ativos da superfície do adsorvente são energeticamente equivalentes e a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança (estes sítios possuem a mesma entalpia de adsorção que independe do grau de cobertura) (SANTOS, 2014).

A isoterma de Langmuir (SIMÕES *et al.*, 2017) é representada pela equação 01:

$$q_e = (q_m \cdot K_L \cdot C_e) / [1 + (K_L \cdot C_e)] \quad (1)$$

sendo:

$q_e$ : massa de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg/g);

$q_m$ : massa de soluto necessária para saturar completamente a monocamada do

adsorvente (mg/g);

Ce: concentração do soluto em solução no equilíbrio (mg/L);

KL: constante de Langmuir (L/mg), relacionada a energia de adsorção.

A equação 02 expressa a isoterma de Langmuir na forma linear:

$$(C_e/q_e) = \{(C_e/Q_0) + [1/(KL \cdot Q_0)]\} \quad (2)$$

Sendo:

Q<sub>0</sub>: capacidade máxima de adsorção na monocada (mg/g).

## 4 CAULIM, CAULINITA E HALLOYSITA

### 4.1 Comparação entre a cristalografia da caulinita e da halloysita

A caulinita e a halloysita têm uma cristalografia muito similar. A tabela 9 apresenta uma comparação entre estas estruturas cristalográficas, onde pode-se comparar a similaridade em sua composição, propriedade óptica, dureza e densidade. A fórmula química apenas se diferencia pela presença de duas moléculas de água na estrutura da halloysita.

Tabela 9: Comparação entre a cristalografia da caulinita e da halloysita.

	<b>CAULINITA</b>	<b>HALLOYSITA</b>
Fórmula Química	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Composição	Silicato de alumínio hidratado, com 39,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 46,5% $\text{SiO}_2$ - 14,0% $\text{H}_2\text{O}$ . OBS: O grupo da caulinita também é conhecido como grupo dos canditos.	39,50 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,55 % $\text{SiO}_2$ , 13,96 % $\text{H}_2\text{O}$
Cristalografia	Pseudo hexagonal	Monoclínico
Propriedades Ópticas	Biaxial negativo	Biaxial negativo
Hábito	Micáceo	Maciço, terroso
Clivagem	Perfeita em {001}	Ausente
Dureza	2 - 2,5	2
Densidade relativa	2,6 - 2,63	2 - 2,6
Brilho	Terroso	Perláceo, graxo

Fonte: Modificado de DANA, 1981 e BARTHELMY, 2014

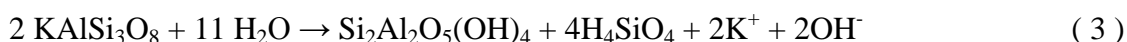
### 4.2 Definição de caulim

O caulim é um importante mineral industrial e um indicador geológico. O seu uso inclui a cobertura e o preenchimento das superfícies de papel, cerâmicas, pinturas, plásticos, borrachas, tintas, fibras de vidro e catalisador de craqueamento (MURRAY, 1991).

Por definição, é uma mistura de proporções variáveis entre caulinita e halloysita; a halloysita (com morfologia característica de microtúbulo hexagonal), é importante como matéria-prima para porcelana de mesa, e como suporte para liberação controlada de elementos e compostos químicos. Nas regiões Sudeste e Sul do Brasil são frequentes as ocorrências de caulins halloysíticos em pegmatitos (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

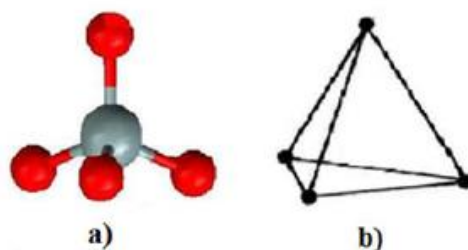
### 4.3 Definição de caulinita

A caulinita  $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  é um silicato hidratado (1:1) de alumínio, ferro ou magnésio, e sua estrutura depende essencialmente de duas unidades primárias. É formado pelo intemperismo gerado pela hidrólise parcial, em condições de drenagem menos eficientes, onde todo o potássio é totalmente eliminado pela hidrólise, e 66% da sílica permanece no mineral (ZATTA, 2013), formado através da seguinte reação (equação 3):



A primeira unidade (figura 5) consiste na disposição espacial do cátion  $\text{Si}^{4+}$  coordenado a quatro átomos de oxigênio, assumindo uma geometria tetraédrica onde o átomo de silício encontra-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio (que ocupam os vértices) estão unidos através de ligações covalentes ao átomo central (ZATTA, 2013).

Figura 5: Geometria tetraédrica para cátions  $\text{Si}^{4+}$ .



Legenda: \* Oxigênio ou Hidroxila    \*  $\text{Si}^{4+}$

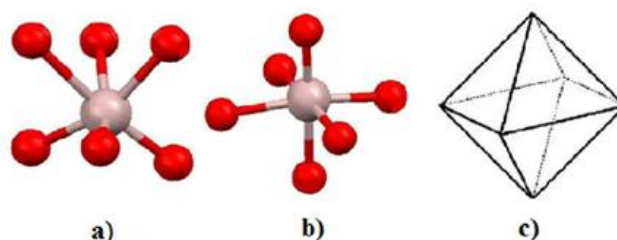
Fonte: DAY, 2009.

A estrutura para os cátions metálicos hexacoordenados, tais como: o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), quando unidos por ligações covalentes a átomos de oxigênio (O) ou então a grupamentos hidroxila (OH), conforme figura 5, descrevem uma unidade onde os cátions assumem uma posição espacial no centro de um octaedro. Ao redor deste centro

metálico posicionam-se seis átomos ligantes ocupando os vértices (MURRAY, 1999 e 2007) e (GARDOLINSKI *et al.*, 2003).

No centro das estruturas tetraédricas encontram-se os cátions de silício de modo equidistante dos átomos de oxigênio. Nos tetraedros apresentados na figura 6 apenas três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício, fazendo com que em sua base os tetraedros compartilhados se posicionem em um mesmo plano, resultando em um oxigênio livre na posição apical (MURRAY, 1999), (MURRAY, 2007).

Figura 6: a) Geometria octaédrica para cátions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , e representação da figura geométrica octaedro (DAY, 2009).

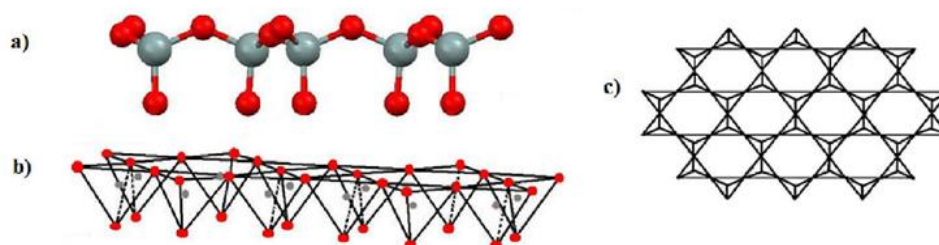


Legenda: (●) Oxigênio ou Hidroxila (●) Alumínio, Ferro ou Magnésio

Fonte: DAY, 2009.

Esta forma de compartilhamento faz com que os átomos de silício unam-se proporcionando um arranjo bidimensional na forma da rede, apresentando-se na forma de uma folha tetraédrica (T) hexagonal contínua (SOUZA SANTOS, 1989), conforme a figura 7.

Figura 7: Representação de uma estrutura bidimensional da folha tetraédrica de argilominerais e vista superior de tetraedros formando uma folha tetraédrica de perfil hexagonal.



Legenda: (●) Oxigênio ou Hidroxila (●)  $\text{Si}^{4+}$

Fonte: DAY, 2009.

#### 4.4 Definição de halloysita

A halloysita é um argilomineral raro sob o ponto de vista comercial, e sua distribuição na superfície do planeta é restrita, seus depósitos-tipos são de grande concentração e volume e faz parte do grupo de argilas especiais (CHITINIS *et al.*, 1997).

Sua estrutura química  $[Al_4Si_4OH_8O_{10}.8H_2O]$ , apresenta forma cristalográfica monoclinica, classe prismática, dureza 2, massa específica  $2,59g/cm^3$ , brilho terroso e as cores: branco, branco amarelado, branco avermelhado, marrom branco e branco esverdeado (DANA, 1981 e BARTHELMY, 2014). As halloysitas (7Å e 10Å) foram apontadas no livro *Clay Mineralogy* como componentes nocivos, geradores de fraturas e trincas nas peças de cerâmica branca (GRIM, 1953).

Existiu entre os ceramistas brasileiros, uma preocupação análoga quanto ao papel nocivo das halloysitas existentes nos caulins das regiões Sudeste e Sul do Brasil, na reologia de sua polpa (denominada barbotina) para a fabricação de louça sanitária. Essa preocupação não existiu entretanto, junto aos fabricantes de azulejos. Atualmente, a imagem das halloysitas como argilominerais industrialmente nocivos e/ou inadequados está bastante mudada (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

É fato reconhecido que a halloysita, pela sua morfologia tubular, aumenta a tendência à tixotropia de polpas cerâmicas. Entretanto, a inclusão de halloysita nas massas cerâmicas para a porcelana doméstica, visando aumentar a proporção e a velocidade de formação de mulitas, bem como para aumentar a translucidez das peças, está amplamente difundida: é o caso da halloysita de Djebel-Debar na Argélia, e especialmente à da porcelana de Limoges (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

Outros usos industriais importantes existem, dependentes da morfologia tubular das halloysitas. Dois exemplos importantes são: carga para papel (um dos grandes usos dos caulins de Minas Gerais) e fabricação de catalisadores sílico-aluminosos usados para uma série de reações químicas de processos industriais, como craqueamento de frações de petróleo em gasolina (conhecido como processo Houdry) (MILLIKEN *et al.*, 1955).

A classificação Internacional para os depósitos de argilas industriais (SENNA, 2003) determina que:

- a) classificação das argilas em grupos (SOUZA SANTOS, 1989 e RUIZ, 1990)

- aa) argila plástica (*ball clay*)
  - bb) argila refratária (*fire clay*)
  - cc) argila descorante (*terra fuller* - esmectita cálcica)
  - dd) bentonita (esmectita sódica)
  - ee) caulim (*kaolin, china clay*)
  - ff) argilas diversas ou comuns (*common clay, shale*)
- b) buscando similaridades entre a classificação do *U.S Bureau Of Mines* e do regulamento do código de mineração (DNPM), foi proposta (RUIZ, 1990) a classificação:
- aa) argilas para cerâmica vermelha e para revestimentos
  - bb) argilas plásticas e/ou refratárias
  - cc) argilas descorantes
  - dd) Caulins

#### 4.4.1 Classificação de depósitos de argilominerais industriais

Os argilominerais industriais possuem características únicas, necessitando de tecnologias para a produção de artigos voltados a nichos de mercados locais e internacionais. As halloysitas tubulares do norte da Nova Zelândia pertencem a esta categoria. O interesse para os mineradores do Brasil é que o caulim bruto contenha 50% de quartzo e opala e 50% de halloysita tubular com um pouco de caulinita. O fluxograma do processo de produção da fração menor do que 2mm, deve ser usado em porcelana de alta qualidade, especialmente japonesa. Esse caulim halloysítico beneficiado é exportado pelo Brasil para mais de vinte países no mundo. Vários resultados bem sucedidos em nanotecnologia, tais como nanotubos de carbono, nanofluidos, nanopartículas, emulsões nano, nano cápsulas, não são considerados seguros para os seres humanos, bem como para o ambiente devido ao seu potencial tóxico (KAMBLE *et al.*, 2012).

Os nanotubos halloysita (HNTs) são ecológicos, de ocorrência natural, com baixo custo, e são inofensivos para o corpo humano. Estes são nanomateriais únicos e versáteis, compostos de minerais de aluminossilicato dispostos em camada dupla com uma estrutura tubular predominantemente oca na faixa submicron. Como são não tóxicos, com taxas de liberação ajustáveis e taxas de adsorção rápidas, estes nanotubos têm uma ampla gama de aplicações: em terapia anticancerígena, liberação sustentada de princípios ativos para certos



agentes, atuação como modelo ou nanoreator para biocatálise, uso em cuidados pessoais e cosméticos, e até mesmo como proteção ambiental (KAMBLE *et al.*, 2012).

A forma de classificação da halloysita leva em consideração: o seu grau de hidratação, a morfologia das partículas, e o grau de cristalinidade. Se a halloysita apresenta uma distância basal igual a 10Å, ela terá uma monocamada de moléculas de água entre as lamelas, e se denomina halloysita-10Å. Quando ela não apresenta a molécula de água é denominada halloysita-7Å. A sua fórmula química apresenta adição entre 0-2 moléculas de água na fórmula da caulinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A uma temperatura de 70°C, ocorre sua desidratação e a sua distância basal diminui de 10Å para aproximadamente 7,2Å (WEAVER, 1989), sendo conhecida como halloysita-7Å (CHITINIS *et al.*, 1997), e apresentando assim a mesma fórmula química da caulinita.

A halloysita 7Å pode ser, às vezes, confundida com a caulinita; no entanto a diferença entre estes dois argilominerais consiste na morfologia da halloysita, que apresenta sua estrutura cristalina nas formas cilíndrica, tubular, ou esférica (JOUSSEIN *et al.*, 2005), enquanto que a caulinita apresenta-se na forma de placas hexagonais ou pseudo-hexagonais (MURRAY, 2000).

O hábito (forma cristalográfica) tubular é capaz de reduzir as tensões internas originadas no retículo cristalino, devido ao desajuste dimensional entre as placas tetraédrica e octaédrica. Mesmo após sofrer o processo de desidratação com temperaturas entre 70-100°C, a estrutura formada se torna irreversível, tendo sua forma tubular justificada pela ocorrência de substituições isomórficas, que provocam um desequilíbrio elétrico o que resulta no aumento das tensões internas (SOUZA SANTOS, 1989).

Apresentando hábito lamelar, a forma tubular dos cristais da halloysita deve-se à presença de moléculas de águas intercaladas com repetição a cada duas lamelas (LEVIS e DEASY, 2002), correspondendo a uma hidratação no intervalo entre 0,5-1,5mol de  $\text{H}_2\text{O}$ , onde as moléculas estão distribuídas aleatoriamente (GRIM, 1953). As interações entre as lamelas se tornam fracas na presença das moléculas de água ajudada por um empilhamento irregular, e por estes motivos a halloysita é mais facilmente expansível que a caulinita (WEAVER, 1989).

A halloysita é um nanomaterial biocompatível natural disponível na natureza em milhares de toneladas a baixo custo, o que o torna um bom candidato para compósitos nanoarquiteturais. Sua composição química é similar a do caulim e pode ser considerado como folhas de caulim laminadas com diâmetro interno de 10-20nm, diâmetro externo de 40-70nm e comprimento de 500-1500nm. O lado interno do halloysita é composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enquanto que o externo é principalmente  $\text{SiO}_2$ .

Esta cavidade interna (DAY, 2009) pode ser ajustada por decapagem a 20-30% do volume do tubo e utilizada como nanocontainer natural para carregamento e liberação prolongada de agentes químicos (figura 5). Estes nanotubos cerâmicos formam uma estrutura interna de sustentação nos polímeros a granel, aumentando a resistência e adesividade do compósito. Estes podem ser carregados com compostos ativos, proporcionando funcionalidade adicional para polímeros (antimicrobianos, anti-envelhecimento, anticorrosão e retardador de chama). Os tubos de halloysita podem encerrar enzimas para armazenamento por tempo maior, temperatura maior e funcionalidade estendida, enquanto a abertura do tubo permite a entrega de pequenas moléculas de substrato no interior do tubo para biocatálise. Em uma outra direção na pesquisa prospectiva, está o carregamento do DNA em halloysita, como nanoblocos funcionais, onde os tubos de halloysita podem ser usados para a construção de células biológicas, como a formação de conchas microbianas semelhantes a esporos fornecendo microorganismos com funções adicionais (LVOV e ZHAO, 2014).

Os estudos *in vitro* e *in vivo* em células e organismos indicam a segurança da halloysita a qual, além disso, pode armazenar e libertar moléculas de uma forma controlável, tornando estes pequenos recipientes atraentes para aplicações na administração de fármacos, materiais antimicrobianos, compósitos poliméricos auto-curáveis, e medicina regenerativa. Contudo, o material não é biodegradável, uma vez que não há mecanismos orgânicos para degradar esta argila de aluminossilicato no corpo, e não pode ser injetado no sangue por via intravenosa, mas sim pode ser utilizado para tratamento médico externo com liberação lenta de princípios ativos encapsulados, como por exemplo: cremes, implantes ou tratamento de tecidos em feridas (LVOV e ZHAO, 2014).

De forma similar estudos com argilominerais naturais [quitosana e montmorillonita (sinônimo de bentonita sódica ou bentonita do *wyoming*)] (READE, 2018) foram feitos com o objetivo de desenvolver uma microesfera capaz de adsorver nutrientes a partir de materiais naturais e a sua aplicação no solo; o acompanhamento *in situ* da liberação destes nutrientes por uma técnica eletromagnética, isto avalia a movimentação iônica em sistemas particulados, como é o caso do solo.

O aumento da eficiência no uso do fertilizante, a redução de sua toxicidade no solo e a diminuição dos seus efeitos negativos associados à superdosagem são algumas das vantagens de materiais que promovem liberação controlada de princípios ativos. Um estudo demonstrou um processo fácil para a síntese de um material com liberação controlada de fertilizantes, combinado com a determinação direta dos nutrientes em água e solo. O método de preparo

empregado mostrou-se promissor para a produção de microesferas e encapsulamento do fertilizante nitrato de potássio (MESSA *et al.*, 2016).

Análises estruturais confirmaram a presença do nutriente  $\text{KNO}_3$  nas microesferas fertilizadoras, evidenciando a capacidade do híbrido polimérico em encapsular o fertilizante químico. O perfil de liberação comprovou que os íons são liberados das microesferas para o meio de forma lenta e contínua por difusão através do polímero, e que fatores como pH impõe uma modificação neste perfil. A técnica TDR permitiu a determinação do perfil real de liberação de nutrientes no solo (MESSA *et al.*, 2016).

#### 4.5 Gênese do caulim

Os caulins são originários de granitos e riolitos, cujos minerais mais comuns são os feldspatos e a muscovita. Os minerais dos caulins são a caulinita  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , a halloysita, a dickita, e a nacrita (MURRAY e KELLER, 1993), os quais tem uma composição química similar, e também importantes diferenças estruturais e cristalográficas.

Por conveniência, os ambientes geológicos dos caulins foram divididos nos seguintes grupos: caulins sedimentares, caulins derivados de pegmatitos, caulins derivados de rochas graníticas, caulins derivados de rochas vulcânicas e caulins derivado de anortositos (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998).

Os caulins ocorrem na forma de depósitos hidrotermais e residuais (denominados primários) e sedimentares (denominados secundários). As condições físico-químicas sob as quais ocorrem a formação dos diferentes tipos de caulins são respectivamente as baixas pressões e baixas temperaturas. Os caulins primários são formados usualmente *in situ* por alteração das rochas cristalinas (granitos, riolitos e pegmatitos). As alterações resultam da intemperização dessas rochas devido ao movimento das águas subsuperficiais, ou a ação de fluidos hidrotermais. Caulins secundários são sedimentares, os quais foram erodidos, transportados e depositados em camadas ou lentes associadas com outras rochas sedimentares. Os maiores depósitos de caulins secundários foram formados por deposição de caulinita, a qual se formou em outro lugar. Alguns depósitos secundários foram formados a partir de sedimentos arcóseos os quais foram alterados após a sua deposição, primariamente por água subterrânea. A ocorrência de caulins primários é mais comum do que caulins secundários, uma vez que são necessárias condições geológicas bastante especiais para a deposição e preservação dos caulins secundários (MURRAY e KELLER, 1993).

#### 4.6 Gênese da caulinita

A caulinita pode ser formada a partir de três origens: como um produto residual do intemperismo, por alteração hidrotermal, e como um mineral residual autigênico.

A caulinita apresenta variados graus de ordenamento na sua estrutura cristalina, sendo este ordenamento estrutural (MURRAY e KELLER, 1993) estudado inicialmente por (BRINDLEY e ROBINSON, 1947), seguidos por (MURRAY e LYONS, 1956), (HINCKLEY, 1963), e (PLANÇON *et al.*, 1988).

#### 4.7 Gênese da halloysita

Halloysita é um mineral de caulim com a mesma composição química essencial da caulinita, com algumas diferenças cristalográficas. Este maior teor de água levou Berthier em 1826 (GRIM, 1968) a distinguir o halloysita como uma espécie mineral separada da caulinita. Ele denomina o mineral com o nome do primeiro a ser encontrado (perto de Liège na Bélgica), em homenagem ao seu descobridor original, o geólogo JJ d'Omalius d'Halloy (DALTRY e DELIENS, 1993). A amostra original foi encontrada em uma cavidade cárstica (de idade carbonífera inferior) com calcário (denominado Dinantian) o qual foi afetado pela ação de intemperismo sobre sulfetos de Pb e Zn (DUPUIS e ERTUS, 1995).

As halloysitas se formam em uma ampla variedade de ambientes geológicos, incluindo rochas intemperizadas plutônicas (tais como granito, gabro, dolerito), vulcânicas ou depósitos submetidos a hidrotermalismo, perfis lateríticos e também outras rochas ou depósitos sujeitos a intemperismo. A razão pela qual as formas de halloysita aparecem preferencialmente às da caulinita, explica-se por ser esta termodinamicamente favorecida (portanto muito mais abundante), e provavelmente devido a fatores ambientais locais que ajudam a cinética de reação a ter maior influência no arranjo atômico da fase mineral precipitado da solução e desta preservação. A halloysita é uma fase metaestável do caulim, a qual possui menor energia de ativação da nucleação do que a necessária para a cristalização da caulinita, e desta forma é o primeiro mineral de caulim a precipitar em uma solução (KEELING, 2015).

A probabilidade da formação da halloysita é aumentada quando os silicatos pré-existentes sofrem rápida dissolução e onde alguns substratos minerais adequados estão disponíveis para a nucleação de cristais de caulinita. Tal situação surge quando estes silicatos interagem com os fluidos quentes e/ou corrosivos (ácidos) ou onde os silicatos menos

estáveis, como o Ca-Plagioclasio, estão expostos ao intemperismo. Uma alta taxa de nucleação da halloysita pode reduzir rapidamente os níveis de saturação de fluidos até o ponto em que os precursores de caulinita são reabsorvidos e a predominância do halloysita é melhorada. Se os níveis de saturação fossem mantidos, então, a caulinita, em última instância, seria recristalizada (KEELING, 2015).

Os requisitos para a formação e preservação do halloysita são: a alta saturação de água, os íons Al e Si em solução, um gradiente químico ou térmico que modifica a solubilidade levando a nucleação rápida de cristalitos e influxo sucessivo de Al e Si para acumular cristais depositados a partir de qualquer solução ou gel coloidal. Em relação à preservação geológica dos depósitos de halloysita, acredita-se que aquela é muito menos estável em condições de erosão mecânica, transporte e deposição e, ao contrário da caulinita, os depósitos sedimentares secundários de halloysita não são comuns. A halloysita em sedimentos, quando existente, é comumente o resultado da interação da água subterrânea com os silicatos ou depósitos de cinzas vulcânicas dentro dos sedimentos (PASBAKHS *et al.*, 2013).

#### 4.7.1 Ambiente de intemperismo

O processo de caulinitização por intemperismo é intensificado durante condições ambientais quentes e úmidas, com precipitação anual superior a 1000mm, variação de pH de 4-6 e fluidos que mantêm os íons  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , e  $Mg^{2+}$  em solução e contribuem na sua remoção, juntamente com alguma lixiviação de  $SiO_2$ . Neste ambiente, a halloysita é formada preferencialmente em situações em que a cinética de reação promove a rápida nucleação de cristais de halloysita e as condições de cristalização e crescimento da caulinita são restritas. Este conjunto de situações surge onde os silicatos que estão sendo alterados são mais sensíveis ao intemperismo, como o vidro vulcânico ou o feldspato, onde as saturações de íons nos fluidos flutuam em resposta a mudanças cíclicas, com umidade permanente ou onde a água subterrânea é altamente ácida. Para remover cátions, é necessário um bom fluxo dos fluidos, quando estes são altamente drenados ocorre a formação de gibbsita, e os locais estão sujeitos a oscilação de umidade o que favorece a formação de caulinita, incluindo a transformação da halloysita formado anteriormente para a caulinita (PASBAKHS *et al.*, 2013).

#### 4.7.2 Ambiente de hidrotermalismo

Os fluidos hidrotermais circulantes da atividade ígnea dão início à alteração da rocha e podem levar a depósitos de halloysita. Isso geralmente ocorre perto da superfície onde os fluidos geotérmicos, sulfurosos tornam-se ácidos e a temperatura do fluido desce abaixo de 100°C. O padrão de alteração geralmente é controlado por estruturas de falhas, e onde estas intersectam litologias permeáveis ou reativas. A alteração da rocha reflete mudanças na química e temperatura do fluido, tendo como fator importante à distância dos principais condutos de fluidos. Apesar da ocorrência generalizada de halloysita, da existência de grandes depósitos, e de que a halloysita de alta pureza pode ser extraída economicamente, eles são comparativamente raros. Estes incluem depósitos com zonas de alto grau de halloysita dominante e depósitos de menor grau, onde a halloysita pode ser facilmente separada para dar um produto de alta pureza (MURRAY e KELLER, 1993).

A halloysita relativamente pura geralmente ocorre como lentes estreitas em rochas alteradas e requer mineração e classificação seletiva para produzir um produto de alta qualidade. Mais comumente, a halloysita está associada a caulinita, sílica ou outros minerais granulados finos, e esta é difícil de separar usando métodos de beneficiamento que dependem principalmente da classificação a úmido. Considerando que o halloysita é um componente importante de algumas argilas caulínicas a granel utilizadas extensivamente pelas indústrias de argila (VARELA, 2018) pesada e cerâmica, a produção de alto halloysita de grandes depósitos, para uso industrial especializado, tem sido, atualmente, restrita a duas regiões: Northland (Nova Zelândia) e Tintic (Utah) (MURRAY e KELLER, 1993).

#### 4.8 **Depósitos de caulim e caulim no mundo**

No Brasil e no mundo existem os seguintes depósitos de caulim identificados (MURRAY e KELLER, 1993):

- como de origem hidrotermal: Brasil, República Popular da China, Japão e México;
- como depósitos de origem residual: Brasil, Austrália, República Checa, Eslováquia, Alemanha, Indonésia, Ucrânia, Reino Unido (Cornwall – Inglaterra), e Nova Zelândia;

- como depósitos de origem sedimentar: Brasil, Austrália, Alemanha, Espanha e Estados Unidos da América.

#### 4.9 Ocorrências e depósitos minerais de caulim no Brasil

As dimensões do Brasil e sua diversidade geológica refletem de várias maneiras, os processos sob os quais os depósitos de associações de argilominerais caulíníticos foram formados. Caulins são compostos por misturas variáveis de caulinita e halloysita e, por vezes, somente halloysita tubular está presente (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998).

Nas regiões Sudeste e Sul do Brasil (Figura 8) encontra-se em todos os estados ocorrências de caulins halloysíticos (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009). Na região norte (região amazônica) (Figura 8) rochas lateríticas encontram-se distribuídas envolvendo lateritos autóctones (imatuross e maturos), além dos alóctones (linhas de pedras). A cobertura mais comum (argila de Belterra), que é representada por material de aspecto argiloso e amarelo, proveniente do intemperismo de perfis lateríticos, que aparece no topo de uma sequência com espessura aproximada de 85m.

O intemperismo regional é intenso, e o clima equatorial chuvoso favorece a geração de ácidos orgânicos na floresta intensificando a laterização da superficial. A laterização atinge uma profundidade de 7-8 m, contribuindo nos locais favoráveis, para a gênese de extensos depósitos de bauxita; muitos destes são minerados. Abaixo desta camada há uma outra de aproximadamente 30m de espessura de caulim levemente colorido onde domina a caulinita com traços de smectita e illita (MURRAY e KELLER, 1993).

O caulim parece ter se derivado das rochas do escudo da Guiana (principalmente granitóides, gabróides e anortosíticas) as quais foram intemperizado, e os sedimentos deste processo foram depositados em bacias lacustres (MURRAY e PARTRIDGE, 1982). Encontra-se também caulim sedimentar no estado do Pará, onde os depósitos de alta qualidade estão presentes na bacia do rio Capim (MURRAY e KELLER, 1993).

Figura 8: Localização dos principais depósitos de caulins no Brasil.



Legenda (Depósitos de Caulim):

- ( ● ) Capitais Brasileiras ( ▲ ) Primário, Anortositos ( ◀ ) Primário, Pegmatitos  
 ( ▶ ) Primário, Rochas Graníticas ( ▼ ) Primário, Rochas Vulcânicas  
 ( ■ ) Secundário, Sedimentar ( □ ) Províncias Pegmatíticas

Fonte: Modificado de WILSON *et al.*, 1998

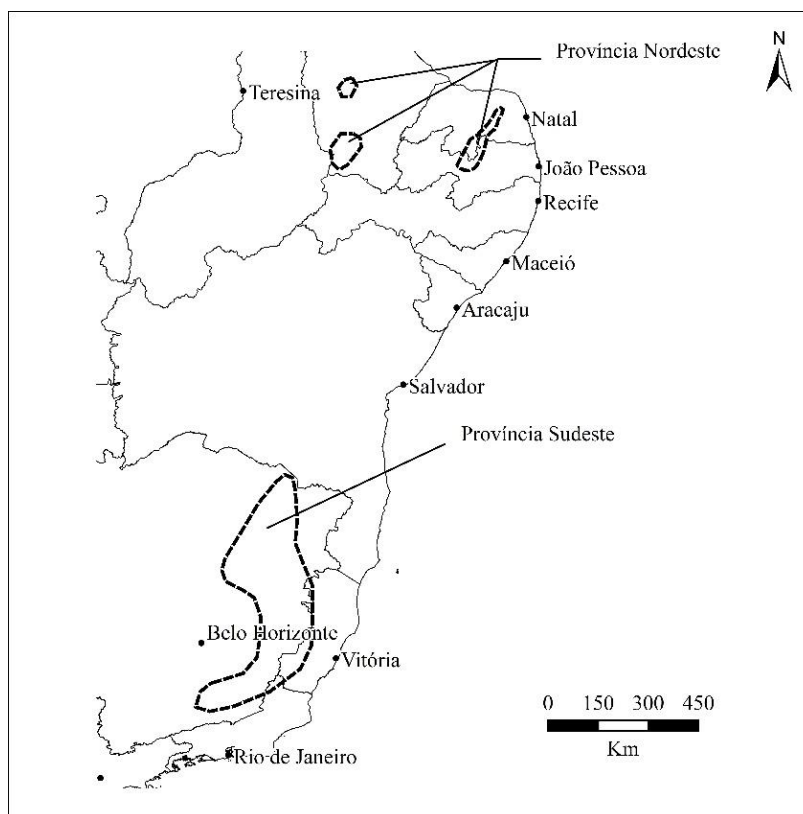
#### 4.10 Caulins derivados de pegmatitos

O Brasil é, de longa data, internacionalmente conhecido pela grande variedade de gemas encontradas associadas aos seus depósitos pegmatíticos (turmalina, berilo, ametista, topázio e outros). No tema em foco, o caulim é encontrado frequentemente, como um produto de alteração dos pegmatitos e tem sido utilizado há muitos anos pelas indústrias brasileiras de cerâmica e papel. As províncias pegmatíticas estão expostas na figura 9 e encontram-se



organizadas em duas regiões: Sudeste, onde o caulim é usualmente constituído por uma mistura de caulinita e halloysita; e a Nordeste, onde os caulins são essencialmente caulíníticos (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998).

Figura 9 - Províncias pegmatíticas brasileiras.



Legenda: ( [ ] ) Província pegmatítica ( ● ) Centros urbanos

Fonte: (Modificado de WILSON *et al.*, 1998)

#### 4.10.1 Pegmatitos do Sudeste

Na região Sudeste, a província pegmatítica em que o caulim é mais minerado, é o Estado de Minas Gerais: a faixa de ocorrência, com cerca de 100km de largura, estende-se na direção SW-NE, de Juiz de Fora até Governador Valadares (figura 10).

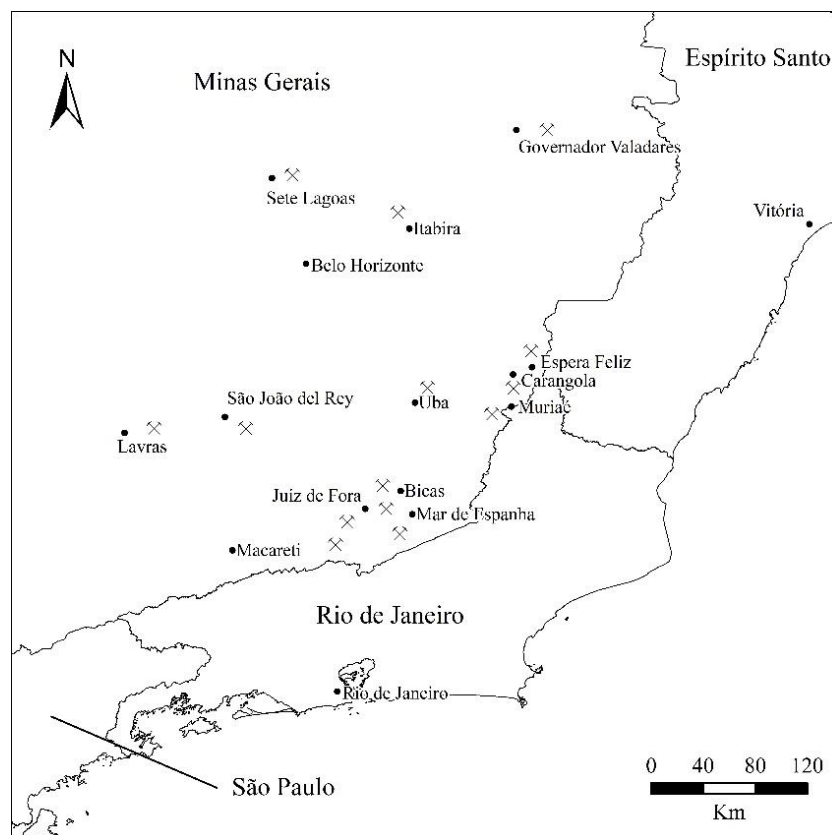
Os pegmatitos comumente zoneados, têm potência variável de 1-30m, geralmente, envolvem um núcleo central de quartzo. Alterações por diversos eventos geraram os caulins, compostos por caulinita e halloysita. Os cristais de caulinita apresentam teor de halloysita  $7\text{Å}/10\text{Å}$  variando entre 10-70%. Estudos detalhados de halloysitas do Brasil foram feitos por

SOUZA SANTOS *et al.* (1989); a maior parte desses estudos foi reunida em SOUZA SANTOS *et al.* (1975, 1993).

Os cristais de caulinita têm morfologia lamelar, e o perfil é irregular (raramente hexagonal). A halloysita é do tipo 7Å ou 2H<sub>2</sub>O, com morfologia tubular, e os tubos são mais longos e de maior diâmetro do que, os tubos de halloysita-7Å norte-americanos. Isto levou a diferenciar com as letras C e D, respectivamente, as halloysitas brasileiras e norte-americanas (BRINDLEY *et al.*, 1963).

A halloysita 7Å do tipo C produz um difratograma de raios X (DRX) similar à de uma caulinita "mal cristalizada" ou com desordem no eixo *b*, o que levou ao erro de ter sido considerada uma "caulinita tubular". Já os caulins contendo caulinita "bem cristalizada" e teores altos de halloysitas do tipo C ou D dão difratogramas de caulinita "mal cristalizada", perdendo-se a presença da halloysita. Assim, para a caracterização mineralógica ser perfeita, é necessário que, além da DRX, seja feita também a microscopia eletrônica, para identificar a existência de halloysita tubular (SOUZA SANTOS *et al.*, 1964). As principais áreas de produção são Governador Valadares, Ubá, Espera Feliz e Juiz de Fora (figura 10).

Figura 10 - Regiões pegmatíticas caulinizadas de Minas Gerais.



Legenda: ( x ) Ocorrência de caulim

Fonte: Modificado de WILSON *et al.*, 1998

Na mineração em grande escala (a céu aberto) dos pegmatitos de Minas Gerais, o caulim de elevada alvura (*high brightness*) ocorre justaposto à rocha matriz intemperizada, que possui cores fortes (devido à contaminação por óxido e hidróxido de ferro), espessura entre 30-40m, e comprimento entre 200-300m, e a relação esteril/caulim é de 7:1.

Nestes depósitos são produzidos o caulim para uso como carga nas indústrias de papel e cerâmicas, que após processamento, apresentam granulometria grossa: em média 15-30% acima de 10 $\mu$ m, e 20-40% abaixo de 2 $\mu$ m; a variação da alvura ISO esta entre 78-84 (WILSON *et al.*, 1998).

Os “bons caulins” devem apresentar teores baixos de álcalis e titânio. Muitos pegmatitos contêm nódulos de gibbsita e caulinização incipiente, frequentemente onde os teores de álcalis são elevados devido à presença de feldspato e mica moscovita (sericita).

Um exemplo típico de mina de caulim de pegmatito de Minas Gerais é a Mina Perereca, próxima a Bicas. Esta operação é do tipo mão-de-obra intensiva, onde todo o material caulinado (sem manchas de ferro), é catado à mão, posteriormente imerso em água, disperso por agitação (*blunged*), passado através de peneiras, onde a polpa (barbotina) é então filtro-prensada gerando tortas que são secas ao sol até atingir 1-2% de umidade. O pegmatito de Perereca tem a direção N-S com uma ramificação a 70°E e consiste de um núcleo central de quartzo, entre 10-15m de largura, com grandes livros (*booklets*) ou placas de moscovita. A caulinização nas paredes do corpo tem entre 10-15m de espessura, a relação esteril:caulim é de cerca de 10:1 (WILSON *et al.*, 1998).

O caulim das regiões de cota mais baixa é menos manchado e é extraído em maior quantidade. O material apresenta difratogramas (DRX) do tipo "mal cristalizado" ou com desordem no eixo  $h$  ou com valor baixo do índice de cristalinidade de Hinckley; entretanto a microscopia eletrônica de transmissão (MET), revela que o caulim é uma mistura de caulinita e halloysita 7Å tubular do tipo C. A caulinita se encontra em grandes aglomerados de placas empilhadas, denominados livros (*booklet*), evidenciáveis por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Até o presente, não se tem uma nomenclatura simples que descreva precisamente a composição mineralógica qualitativa e quantitativa de caulins caulínico-halloysíticos. Os caulins brancos, com teor baixo em ferro e titânio de Minas Gerais, têm valores baixos da tensão de ruptura à flexão antes e depois da queima entre 950-1350°C, produzem polpas (barbotinas) para colagem com teores de caulim altos e excelente alvura. Esses caulins são muito bons para cerâmica branca e como carga para papel (SOUZA SANTOS *et al.*, 1964).

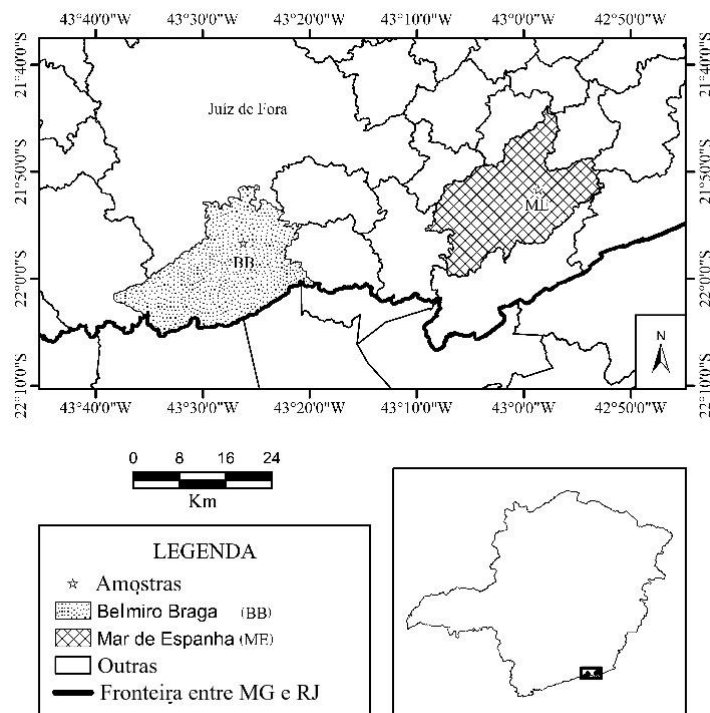
## 5 CONTEXTO GEOTECTÔNICO DA ÁREA DE ESTUDO

A região Sudeste do Brasil é marcada pela presença de vários corpos geotectônicos que se estendem para o Centro-Oeste e o Sul, e para melhor entendimento desta região é necessário considerar esse contexto geológico (CODEMIG, 2013).

### 5.1 A área de estudo

A área de estudo (figura 11) está situada na região sudeste do Estado de Minas Gerais [mais especificamente formando um polígono composto pelos municípios de Juiz de Fora, Mar de Espanha (ME) e Belmiro Braga (BB)], contida na Folha Juiz de Fora (escala 1:100.000), do Projeto Sul de Minas Etapa 1 (CODEMIG, 2013), e abrange a área delimitada pelos meridianos 43°00' - 43°30'W e paralelos 21°30' - 22°00'S.

Figura 11: Localização da área de estudo na região sudeste do Estado de Minas Gerais – Brasil, onde aparecem os municípios de Mar de Espanha (ME), e Belmiro Braga (BB).



A área está inserida na Faixa Ribeira que constitui uma faixa móvel de idade neoproterozóico-cambriana, gerada durante as etapas finais da Orogênese Brasileira (ca. 630-480Ma). Esta faixa é compartimentada em diferentes terrenos tectono-estratigráficos, justapostos de leste para oeste, durante a etapa principal de convergência, denominados: Cabo Frio, Oriental, Paraíba do Sul e Ocidental. Cada um deles possui sua identidade lito-estratigráfica e pode ser subdividido em domínios tectônicos (DUARTE *et al.*, 2003). Na Folha Juiz de Fora estão representados os terrenos Ocidental e Paraíba do Sul (anexo A) (CPRM, 2014).

## 5.2 Litoestratigrafia

Adota-se, para todos os compartimentos tectônicos, uma subdivisão em três grandes conjuntos (CODEMIG, 2013), que do topo para a base são respectivamente:

- i) granitos neoproterozóicos e cambrianos, que foram agrupados também em função de suas relações com a deformação;
- ii) sucessões metavulcano-sedimentares neoproterozóicas;
- iii) rochas do embasamento pré-1,8Ga, retrabalhadas na Orogênese Brasileira.

### 5.2.1 O terreno ocidental

O Terreno Ocidental é representado pelos domínios Andrelândia e Juiz de Fora, onde inclui as unidades arqueanas e paleoproterozóicas que se correlacionam ao embasamento do Cráton do São Francisco, e onde ocorreu um retrabalhamento no evento Orogênese Brasileira (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013 e CPRM, 2014).

Este Terreno Ocidental possui a seguinte disposição (do seu topo para a sua base): granitóides; cobertura neoproterozóica; embasamento.

### 5.2.1.1 Granitóides

São descritos como possuidores de três conjuntos litológicos distintos denominados: biotita granito, granada charnockito e granada leucogranito, granito Matias Barbosa.

O biotita granito – É constituído por *stocks* de granito fino, cinza claro a branco, compostos por feldspato potássico, quartzo, plagioclásio, biotita, allanita, apatita e zircão. Não exibem foliação tectônica, mas parecem estar alojados nas zonas de cisalhamento D4, de direção NW (CODEMIG, 2013 ; HEILBROM *et al.*, 1995 e TUPINAMBÁ *et al.*, 2007; DUARTE *et al.*, 2003 e CPRM, 2014).

O granada charnockito e granada leucogranito – São lentes deformadas e *stocks* de granitóides foliados que encaixam-se na megassequência Andrelândia e no complexo Juiz de Fora, contendo enclaves de rochas destas duas unidades. A composição do granada charnockito e granada leucogranito variam desde granítica a granodiorítica. Corpos leucossomáticos menores, com derivação *in situ*, indicam que este magmatismo (que gerou o granada charnockito e granada leucogranito) se relaciona à fusão parcial, principalmente, de rochas da megassequência Andrelândia. Quartzo, plagioclásio, álcali-feldspato, granada, piroxênios e biotita compõem a mineralogia principal. O corpo de maior expressão encontra-se a oeste da cidade de Juiz de Fora, sendo isotrópico a fracamente foliado e de estrutura mosqueada, dada pela alternância de porções esverdeadas e branco-acinzentadas (DUARTE *et al.*, 2003).

O contato entre os paragnaisses Andrelândia e o granada charnockito é gradacional, podendo-se observar os seguintes estágios:

- a) paragnaisse fortemente migmatizado (estromático);
- b) diatexito com *schlieren* de biotita e granada;
- c) diatexito homogêneo (granada charnockito) com enclaves de paragnaisses, rochas calcissilicáticas e ortogranulitos.

O granito Matias Barbosa - Está representado, principalmente, por um grande corpo alongado, constituído por três litotipos:

- a) biotita granitognaisse homogêneo predominante, composto por plagioclásio, ortoclásio, biotita, quartzo, microclina, hornblenda e escapolita, e tem como acessórios clinopiroxênio, opacos, titanita, apatita, zircão e granada;

- b) biotita granitognaisse porfiróide com fenoblastos de feldspato potássico;
- c) leucognaisse rosa, sob a forma de bandas ou bolsões de granulação grossa ou média, ricos em feldspato potássico. Ocorrem xenólitos de rochas calcissilicáticas e enclaves lenticulares de rochas máficas. Feições miloníticas e texturas com contatos tríplices evidenciam que o granito Matias Barbosa foi envolvido na tectônica responsável pela interdigitação de escamas de empurrão (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013 ; HEILBROM *et al.*, 1995 e TUPINAMBÁ *et al.*, 2007).

#### 5.2.1.2 Cobertura Neoproterozóica

A cobertura metassedimentar nos dois domínios do terreno ocidental é a megassequência Andrelândia, subdividida nas seguintes unidades, da base para o topo:

- a) - Biotita gnaisse bandado: Caracteriza-se pela alternância métrica a centimétrica de camadas leucocráticas quartzo-feldspáticas e camadas mesocráticas ricas em biotita, que refletem o acamamento sedimentar transposto. A mineralogia é constituída por plagioclásio, quartzo, microclina pertítica e biotita e os acessórios são: granada, zircão, turmalina, monazita e apatita. Carbonato e mica branca ocorrem como minerais de alteração. Estruturas migmatíticas, principalmente estromáticas, mostram a diferenciação do gnaisse em paleossoma e neossoma. Os leucossomas graníticos de granulação grossa são bordejados por melanossomas ricos em biotita e plagioclásio. O conjunto é cortado por pegmatitos e aplitos. Ocorrem diversas intercalações de rochas calcissilicáticas, quartzitos impuros e rochas manganésíferas (gonditos) (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013; HEILBROM *et al.*, 1995);
- b) - Sillimanita-granada-biotita gnaisse: Constitui a unidade superior da megassequência Andrelândia, englobando gnaisses de derivação pelítica a semipelítica, ricos em biotita, granada e sillimanita fibrosa. Possui intercalações de rochas manganésíferas (gonditos), biotita gnaisses bandados, rochas calcissilicáticas e quartzitos. Bancos de quartzitos foram individualizados, variando de puros a feldspáticos, podendo conter mica

branca, sillimanita, turmalina, zircão, magnetita e ilmenita. Em função do aumento do grau metamórfico, esse gnaïsse de origem pelítica transiciona para paragranulito (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013; HEILBROM *et al.*, 1995 e TUPINAMBÁ *et al.*, 2007).

### 5.2.1.3 Embasamento

O embasamento é formado por dois conjuntos litológicos (paleoproterozóico-arqueano), denominados complexo Mantiqueira e complexo Juiz de Fora. No domínio Andrelândia, o embasamento paleoproterozóico-arqueano compreende diversos litotipos ácidos ortoderivados. São estes: hornblenda-biotita gnaïsses bandados, hornblenda gnaïsses, biotita gnaïsse fino, gnaïsse porfiróide, gnaïsse diorítico, leucognaïsse e anfibolitos. Em quatro suítes cálcio-alcálinas distintas, nos tipos ácidos a intermediários, ocorrem o agrupamento de porções variadas de hornblenda, biotita, plagioclásio, feldspato potássico e quartzo (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013 ; HEILBROM *et al.*, 1995).

No domínio Juiz de Fora, o embasamento paleoproterozóico-arqueano é o complexo Juiz de Fora, composto por ortognaïsses e metabasitos com paragêneses da *facies* granulito, que compreende litotipos de composição tonalítica (enderbitos) a granítica (charnockitos), com rochas gabróicas e dioríticas (piribolitos e pirigarnitos) subordinadas. Os minerais essenciais são: feldspatos, quartzo, hiperstênio e/ou bronzita e diopsídio. A hornblenda e biotita são subordinadas e, geralmente, derivadas dos piroxênios por retrometamorfismo. A granada almandina ocorre como coronas simplectíticas em piroxênios das rochas básicas. Zircão, monazita, apatita, ilmenita e sulfetos são minerais acessórios. Os ortogranulitos transicionam para gnaïsses bandados com alternância de faixas claras e escuras, em virtude de maior deformação e retrometamorfismo (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013; TUPINAMBÁ *et al.*, 2007).

O complexo Juiz de Fora inclui também duas suítes magmáticas básicas (toleítica e transicional), com distribuição restrita, e quatro suítes cálcio-alcálinas (duas de alto e duas de médio teor de potássio) de ampla ocorrência. As idades U-Pb e Rb-Sr disponíveis indicam que o complexo Juiz de Fora originou-se no Paleoproterozóico (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013 ; HEILBROM *et al.*, 1995 e TUPINAMBÁ *et al.*, 2007).



## 5.2.2 Mesozóico e Cenozóico

### 5.2.2.1 Diques de diabásio

Aparecem intrusões de rochas básicas de idade cretácea que afloram como diques de diabásio, de espessura centimétrica a métrica, com orientação mais frequente no sentido NE (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013).

### 5.2.2.2 Sedimentos fluviais e coluviais

Ocorrem depósitos quaternários na forma de alvéolos sedimentares encaixados nos vales fluviais. Compreendem essencialmente depósitos associados às planícies e terraços fluviais e, subordinadamente, sedimentos relacionados às rampas e leques colúvio-aluviais junto aos sopés das encostas (DUARTE *et al.*, 2003; CODEMIG, 2013).

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

Para que este projeto fosse levado avante e cumprisse todas as etapas planejadas com êxito, foi necessário elaborar um planejamento a partir de prévio estudo das principais ocorrências de caulins na região. A partir deste estudo, foi efetuada a escolha da área, onde foram feitos contatos com os proprietários das duas principais minerações de caulim da região: a CAOLIMAZZI em Mar e Espanha e a KLABIN em Belmiro Braga. O material amostrado foi levado as intalações da UERJ, da UFF-CBPS e do Centro de Tecnologia Minearal (CETEM) onde foram beneficiados, caracterizados mineralogicamente e submetidos a testes de compatibilidade para a indústria de fertilizantes e cosmética (testes executados em parceria com a UFV e a UTFPR), como descritos a seguir.

### 6.1 Etapa de amostragem

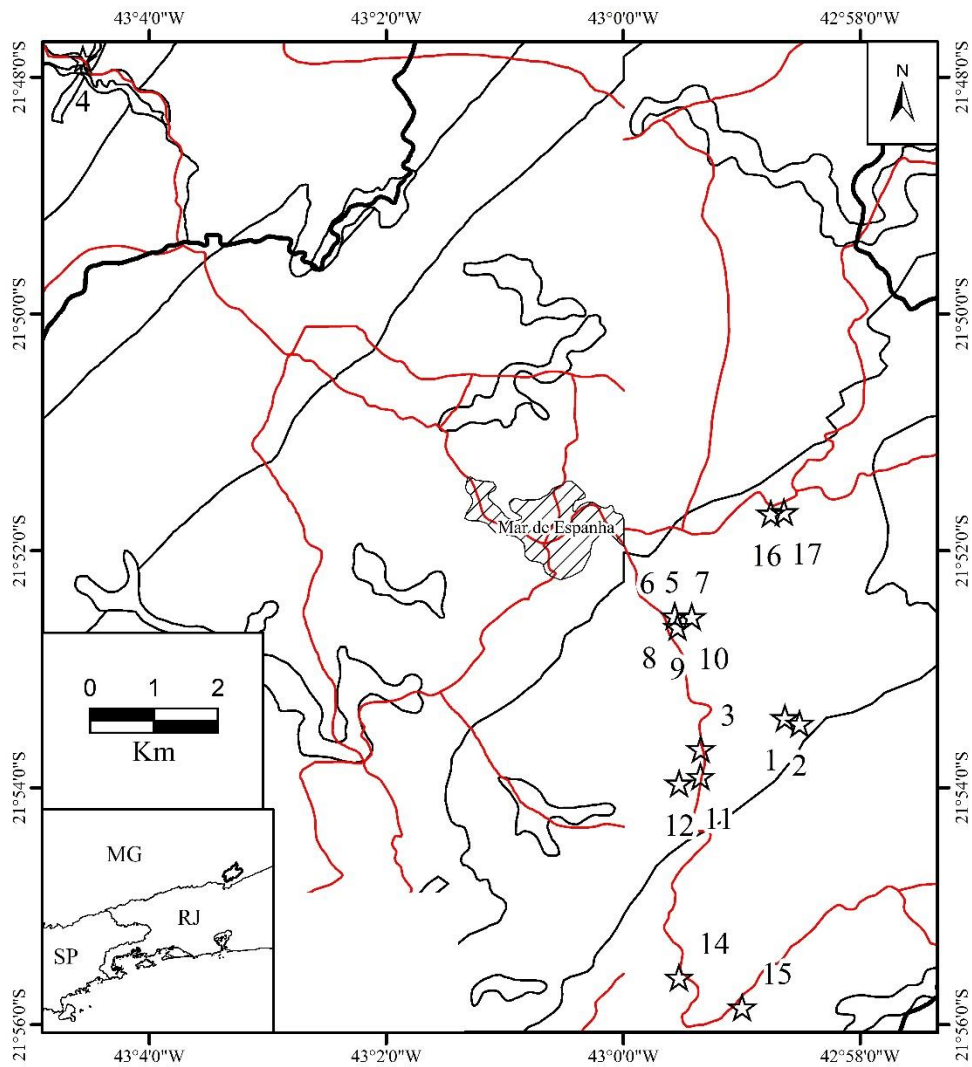
Foi realizada uma pesquisa prévia das principais ocorrências de caulins na região. Sobre esta, foi feito um levantamento bibliográfico extenso, seguido de viagens de campo.

As atividades de campo foram realizadas nos meses de maio e junho de 2016 e também em agosto de 2017. As amostras obtidas em campo, foram identificadas (por geolocalização) utilizando as coordenadas do datum WGS 1984 S 23 (NATIONAL GEOSPATIAL-INTELLIGENCE AGENCY, 2005), acondicionadas em sacos plásticos, e rotuladas.

Note-se nas figuras 12 e 13 que as amostras 17(ME), 12, 3, 1 e 2 estão dispostas na direção SW-NE, as amostras obtidas dentro da área industrial da empresa CAOLIMAZZI exibiram coloração indicativa de contaminação por ferro, principalmente a amostra 10.

Percebe-se no mapa de pontos amostrados (figura 12 e 13, apêndice A e B), os quais aparecem como afloramentos (figuras 14, 15 e 16), que a área onde ocorrem os caulins menos contaminados encontra-se dentro do Grupo Paraíba do Sul (PPRps). Foi realizado apenas um ponto de amostragem no Grupo Raposo Litofacies Paragnaisse (NP3rpp), como também um ponto na região da cidade de Belmiro Braga (na lavra da empresa KLABIN) no grupo Grupo Andrelândia Subgrupo Carrancas Formação São Vicente (NP3acsv) (anexo A).

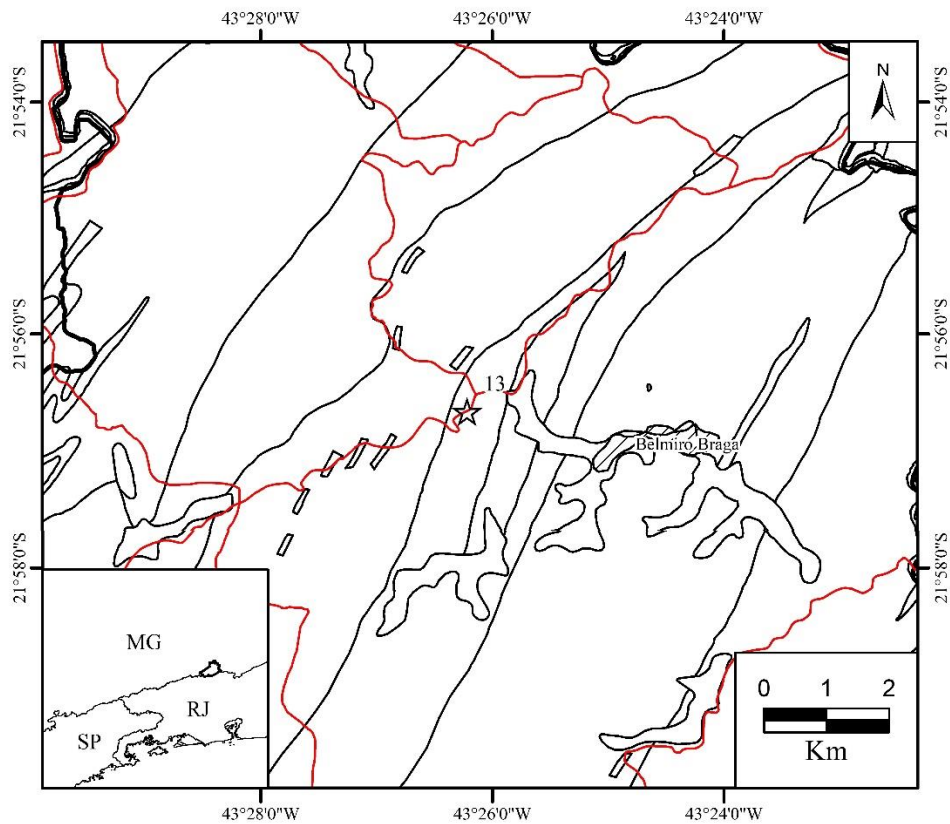
Figura 12: Mapa de pontos de amostragem próximos aos municípios de Mar de Espanha (MG). O ponto 17(ME) é o que apresenta melhor qualidade .



Legenda:  Mancha Urbana  Rede Viária  Mar de Espanha

Fonte: O autor, 2019.

Figura 13: Mapa de pontos de amostragem próximos ao municípios de Belmiro Braga (MG). O ponto 13 (BB) é o que apresenta melhor qualidade .



Legenda:  Mancha Urbana  Rede Viária  Belmiro Braga

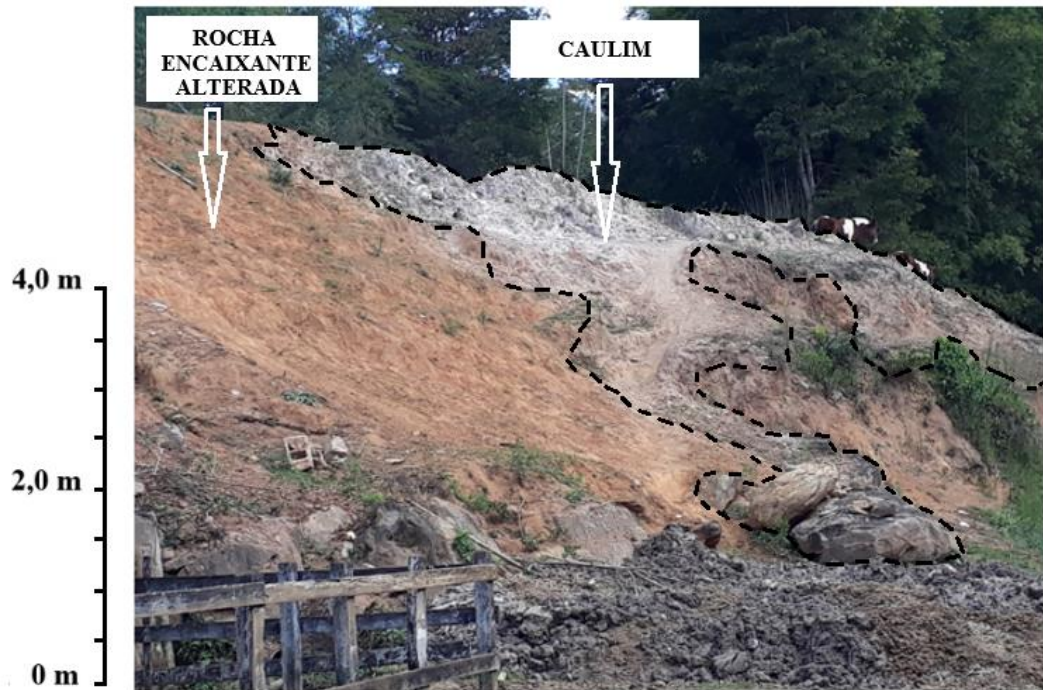
Fonte: O autor, 2019.

Figura 14: Afloramento 12 de rocha, encaixante, alterada em lavra abandonada da CAOLIMAZZI (Grupo Paraíba do Sul) na rodovia Alcides Costa (MG-126).



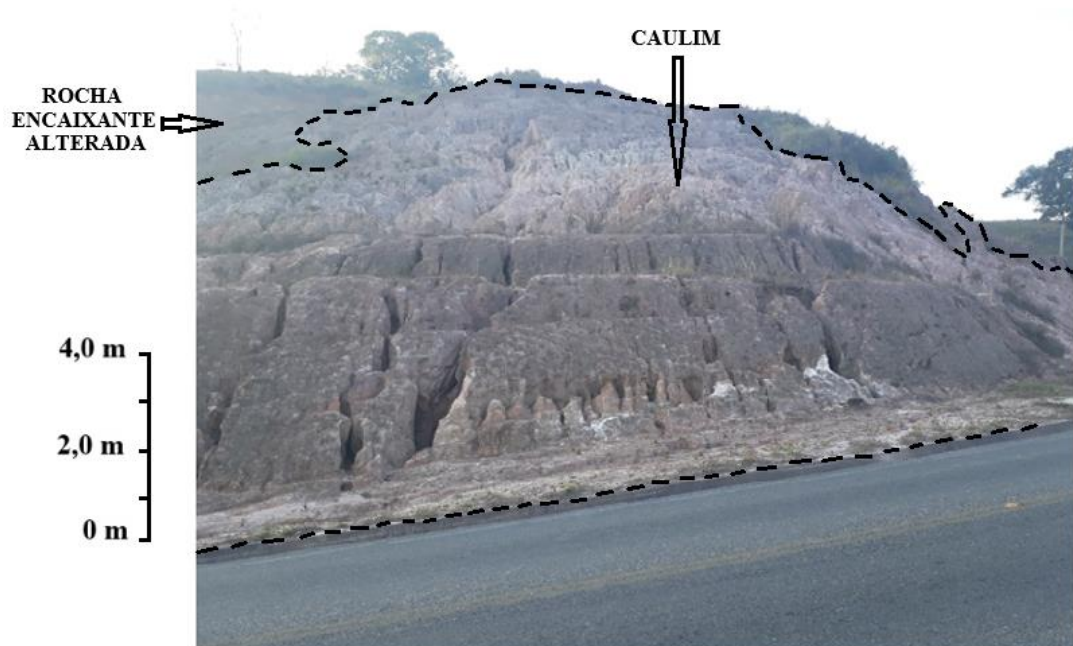
Fonte: O autor, 2019.

Figura 15: Fotografia de afloramento 13(BB) com rocha, encaixante, meteorizada dentro da lavra da mineração KLABIN em Belmiro Braga.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 16: Fotografia de afloramento 17(ME) com rocha, encaixante, meteorizada em corte de estrada (rua Luiz Rodrigues Martins s/n).

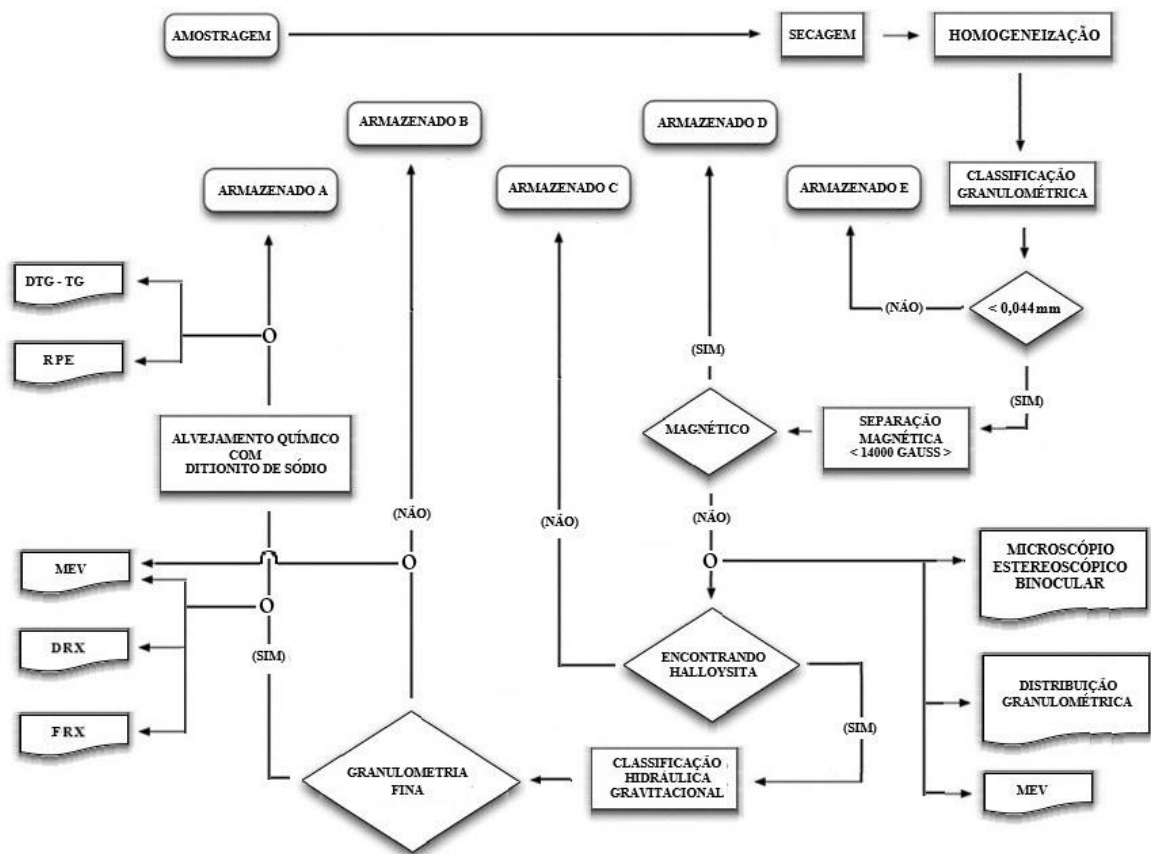


Fonte: O autor, 2019.

## 6.2 Beneficiamento das amostras

Após a etapa de amostragem, o material foi beneficiado e classificado visando concentrar do mineral de interesse, a halloysita. Os ensaios de beneficiamento foram realizados nos Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O beneficiamento das amostras seguiu as etapas representadas no fluxograma da figura 17:

Figura 17: Fluxograma de beneficiamento do caulim halloysítico.



Fonte: O autor, 2019.

### 6.2.1 Desagregação, homogeneização e quartearamento

O processo de homogeneização começou com uma desagregação da amostra de forma manual com a utilização de rolo cilíndrico, seguido do peneiramento (malha de 1,18mm,

ABNT 16, TYLER 14), onde foram separadas as frações acima e abaixo da malha da peneira, posteriormente efetuando-se a construção de pilha para quarteamento, com frações de aproximadamente 500g que foram separadas em pacotes individuais devidamente rotulados. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica da marca MARTE Científica modelo AS500C com erro de  $\pm 0,05g$ , e da marca OHAUS modelo ADVENTURER com erro de  $\pm 0,0005g$ .

### 6.2.2 Filtração

No processo de classificação a úmido foi utilizada uma amostra com granulometria inferior a 1,18mm; esta fração foi desagregada em água, passando por uma peneira de malha 0,044mm, que gerou duas frações acumuladas com granulometria superior e inferior a da malha. Ambas frações passaram por um processo de filtragem sob pressão de ar comprimido (aproximadamente 7,0bar ou 100psi) utilizando papel de filtro qualitativo de 80g com dimensões de 40x40cm. Esta etapa gerou uma torta, que foi levada à estufa para secagem a temperatura de 50°C durante 24 horas. Após a secagem, as mesmas foram novamente acondicionadas e rotuladas como amostras.

### 6.2.3 Separação magnética

O processo de separação magnética foi feito no equipamento do tipo Boxmag Rapid em campo de alta intensidade de 14.000G (Gauss) utilizando a fração das amostras 13(BB) e 17(ME) com granulometria inferior a 0,044mm dispersa em água. Neste processo, a separação gerou duas frações: magnética e não magnética. Após a separação, as amostras foram filtradas em filtro prensa (5bar) e secas em estufa (50°C) (SIMÕES *et al.*, 2017).

### 6.2.4 Análise granulométrica

Essa equação é usada para calcular a velocidade de sedimentação (também chamada de velocidade limite) discreta de partículas, pois nesse tipo de sedimentação, os sedimentos

apresentam uma velocidade uniforme e trajetória retilínea, não havendo aglomeração e nem interação entre as partículas durante o processo, ou seja, as partículas sólidas são mantidas isoladas durante a sedimentação, logo, não há alteração de densidade da partícula durante o processo e a velocidade da partícula pode ser calculada pela equação de Stokes (também conhecida como teorema ou lei de Stokes) (COELHO *et al.*, 2007 e LIMA *et al.*, 2001) cuja equação é:

$$v_s = g \cdot (\rho_p - \rho_w) \cdot d^2 / (18 \cdot \mu) \quad (1)$$

Sendo:

- a)  $v_s$  = velocidade de sedimentação da partícula, m/s;
- b)  $g$  = aceleração da gravidade, 9,81 m/s<sup>2</sup>;
- c)  $\rho_p$  = densidade da partícula;
- d)  $\rho_w$  = densidade do fluido;
- e)  $d$  = diâmetro da partícula, m;
- f)  $\mu$  = viscosidade dinâmica, kg/m·s .

Após o término deste período de tempo, a fração sobrenadante foi separada da fração sólida decantada, passando a sobrenadante por um processo de secagem.

Em seguida, foi feita a determinação da faixa granulométrica nas frações, com o uso do equipamento da marca MALVERN - modelo Mastersize 2000. Para tal, a fração foi preparada em polpa com 96,7% de água, 3,3% de caulim e o hexametáfosfato foi usado como agente dispersante na proporção de 3 kg/t de caulim. Fez-se então a dispersão da polpa em equipamento ultrassom de caneta durante 10 minutos, quando foram utilizados 5 segundos de pulso e 60 nanômetros de amplitude de onda. Após o processo ter sido concluído, esta fração seca foi desagregada em água sob a ação da frequência de ultrassom.

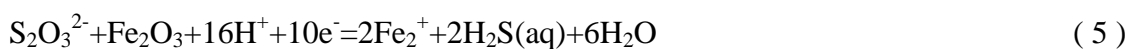
#### 6.2.5 Alvejamento químico

As principais impurezas associadas aos caulins comerciais são: quartzo, feldspato, muscovita, biotita, óxidos de titânio e óxidos ou hidróxidos de ferro. Dentre os óxidos têm-se:



goethita, hematita e magnetita. Essas impurezas afetam a alvura do caulim, que é a propriedade física relacionada à sua aplicação na indústria de papel, como absorvedor de luz e, dessa forma, diminuindo seu valor agregado. Para ser utilizado na indústria de papel a alvura do caulim deve estar entre 80-90% ISO. Portanto, a remoção de impurezas contendo ferro do caulim é importante, pois a pureza e a alvura são 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. 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  $\text{Fe}^{3+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos, sendo que, neste caso, não há a possibilidade de sua remoção por beneficiamento físico ou físico-químico. A literatura relata várias alternativas para o alveamento químico do caulim (LUZ *et al.*, 2005). No alveamento por ação de um reagente redutor, inúmeras reações de oxirredução podem ocorrer, sendo a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  a de maior importância para a obtenção de um alto índice de alvura. O óxido e o hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) possuem solubilidades bastante limitadas, portanto, para que essas impurezas sejam eliminadas é necessária uma reação de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  que ocorra em meio ácido; o reagente redutor mais utilizado tem sido o ditionito de sódio [hidrosulfito –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ] (LUZ *et al.*, 2005; CONLEY *et al.*, 2014), o que pode ser representado pelas reações (SILVA *et al.*, 2009):



O ensaio de alveamento químico é realizado dentro de uma capela, onde o agitador elétrico agita a polpa a uma velocidade de 80rpm. O dispersante hexametáfosfato de sódio P.A. (RBRVIDROS) é então acrescentado, seguido dos argilominerais. A velocidade do agitador é progressivamente aumentada até atingir 200rpm. Então efetua-se o controle de pH acrescentando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentração de 1 molar) (QUIMESP QUÍMICA 98%). Uma vez estabilizado o pH entre 3-4, acrescenta-se o redutor ditionito de sódio P.A [ hidrosulfito –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ] (ISOFAR Indústria e Comércio de Fármacos). O processo de agitação tem a duração total de 120 minutos (2 horas) e neste período, alíquotas de 100ml são retiradas a

cada 30 minutos. As alíquotas são filtradas em papel sob vácuo. Neste processo, a água contendo o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é separada. Os argilominerais são retidos no filtro e colocados em uma estufa a uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ . O material seco é então desagregado e levado para a determinação do índice de alvura (*brightness*) e brancura (*whiteness*).

### 6.2.6 Índice de alvura (brightness)

A caracterização da amostra utilizando os índices de alvura (*brightness* ou ISO B), brancura (*whiteness*), opacidade, e cores é o que permite entender se a amostra apresenta características tecnológicas para uso na indústria. Para isso as amostras foram determinadas utilizando-se o colorímetro Color Tought 2 modelo ISO, da marca Tecnidyne. O procedimento utilizado no preparo da amostra de caulim halloysítico para se obter as medidas de alvura e opacidade segue os seguintes passos (SILVA, 2008):

- a) pesou-se aproximadamente 5g da amostra totalmente seca, e previamente acondicionada em estufa;
- b) dispondo-se de uma superfície lisa (vidro) sobre a balança, colocou-se sobre o cilindro uma quantidade de amostra tal que preencheu a metade do mesmo;
- c) encaixou-se o pistão no cilindro e aplicou-se uma pressão de aproximadamente 450 Pa compactando o material para formar uma pastilha;
- d) efetuou-se a leitura na superfície oposta;
- e) a medida da alvura foi feita em duplicata; e
- f) recomenda-se que a amostra usada esteja completamente seca, com superfície lisa e sem trincas para a obtenção de valores que correspondam a sua verdadeira alvura.

As cores são classificadas por uma escala de intervalo, na forma de um sistema de coordenadas no qual são posicionadas em diferentes eixos. Um dos principais sistemas de coordenadas usado é o sistema CIE Lab. Este foi estabelecido pela Comissão Internacional de Iluminação CIE no ano 1976 e é baseado no sistema colorimétrico padrão CIE apresentado em 1931. As diferenças de cores são determinadas numericamente usando-se o modelo 3D de cores, independente do dispositivo. O modelo, denominado CIELab estruturado, tem o propósito de ser o mais realista a olhos humanos (PCE INSTRUMENTS, 2016). Neste modelo as curvas espectrais medidas são reduzidas para três coordenadas, cujos eixos são perpendiculares entre si:

- a) L : índice de brancura (*whiteness*): de 0 (preto/*black*) a 100 (branco/*white*);
- b) a : representa o eixo vermelho-verde (os valores negativos são vermelhos (*red*), os positivos são verdes (*green*);

- c) b : representa o eixo amarelo-azul (os valores negativos são azuis (*blue*), os positivos são amarelos (*yellow*);
- d) ISO B : índice de alvura (*brightness*) - de 0 a 100.

Uma questão no desenvolvimento de medidores de cor, é fornecer resultados de medidas que são sentidos do mesmo modo que a cor. O problema do intervalo de cores é o desacordo com a percepção de cor dos seres humanos. Para as misturas de tinta, há especialmente uma diferença de percepção na área amarela. Por outro lado, o olho humano pode ser enganado na mistura de cores, adicionando uma maior proporção de azul, onde a mistura irá mostrar-se mais branca (*whiteness*) e alva (*brightness*). Este é o fenômeno do clareamento óptico, e para eliminar esse problema, geralmente são usados medidores de cor (PCE INSTRUMENTS, 2016).

A opacidade constitui uma propriedade óptica da superfície e está intimamente relacionada à capacidade da superfície poder espalhar a luz, tendo como função limitar a quantidade de luz que atravessa o material. Quanto maior for índice de refração (n) de um material, maior será o valor da medida de opacidade. Para um caulim com valor de alvura de 87% ISO, o índice de refração é próximo a 1,5 (SILVA, 2008).

#### 6.2.7 Concentração por sedimentação

No processo de concentração por sedimentação utilizou-se os princípios determinados por STOKES para sedimentação de partículas em queda livre em meio material (COELHO *et al.*, 2007 e LIMA *et al.*, 2001). Foi usada uma proveta de 2000ml onde adicionou-se água destilada e um dispersante (hexametáfosfato de sódio ou carbonato de sódio). Uma alíquota da amostra é desagregada e deixada decantar por 24 horas. Após este período de tempo, retira-se uma alíquota de 900ml da fração superior e completa-se com mais água destilada. Após mais 24 horas, retira-se outra alíquota de 900ml da fração superior. O material colhido é aquecido a 50°C até sua secagem completa, quando é levado para análises de MEV e DRX.

### 6.2.8 Concentração por mesa vibratória

O processo de concentração por mesa vibratória (*shaker table*) (figura 18) foi usado como tentativa de separação da halloysita da caulinita, pois tem capacidade de separar minerais com massa específica superior a  $2,85\text{kg/m}^3$  (LOPES, 2013). A mesa vibratória típica consiste em deque de madeira revestido com material com alto coeficiente de fricção (borracha ou plástico), parcialmente coberto com *riffles*, inclinado e sujeito a um movimento assimétrico na direção dos *riffles*, por meio de um mecanismo que provoca um aumento da velocidade no sentido da descarga do concentrado e uma reversão súbita no sentido contrário, diminuindo suavemente a velocidade no final do curso.

Os princípios de separação atuantes na mesa vibratória podem ser melhor compreendidos se considerarmos separadamente a região da mesa com *riffles* e a região lisa.

Figura 18: Concentração e classificação por mesa vibratória (*shaker table*) CETEM.



Fonte: O autor, 2019.

Na primeira, as partículas minerais, alimentadas transversalmente aos *riffles*, sofrem o efeito do movimento assimétrico da mesa, resultando em um deslocamento das partículas para frente; as pequenas e pesadas deslocando-se mais que as grossas e leves. Nos espaços entre os *riffles*, as partículas estratificam-se, pela turbulência da polpa através deles e devido à dilatação causada pelo movimento assimétrico da mesa, fazendo com que os minerais pesados e pequenos fiquem mais próximos à superfície que os grandes e leves (LOPES, 2013).

### 6.2.9 Concentração por classificação hidráulica gravitacional (CHG)

No processo de concentração denominado elutriação utiliza-se um classificador hidráulico gravitacional (CHG) (figura 19-C), no caso, um construído pela empresa INBRAS (2016), o classificador hidráulico gravitacional modelo manual.

A elutriação é um processo de separação sólido-sólido onde um fluido de escoamento (normalmente água) arrasta as partículas de modo seletivo. Esta seletividade é alcançada pelas características das partículas sólidas (densidade, tamanho e forma), como também pelas características do fluido (densidade, viscosidade e velocidade).

O processo de concentração em pauta (figuras 19-A e 19-C), é usado há muito tempo na área de beneficiamento de minérios e visa separar normalmente duas espécies de sólidos, e mais raramente três espécies de sólidos.

Nos sistemas particulados diluídos, a concentração de partículas é baixa o suficiente para que os denominados “efeitos de população” possam ser ignorados. Em alguns modelos de elutriação (figura 19-B), a mistura de sólidos a ser separada é enviada ao elutriador já suspensa no próprio fluido (dispensando o sistema de silo e válvulas rotativas para sólidos, que são causa de problemas operacionais) (PEÇANHA, 2014).

Pode-se afirmar que para uma dada partícula presente no classificador hidráulico gravitacional (figura 19-A), se escolhermos o eixo  $y$  paralelo à direção da aceleração da gravidade ( $g$ ), mas de sentido oposto, tem-se a velocidade ( $V$ ) na forma escalar:

$$* \text{ na direção do escoamento: } V_y = U_\infty \text{ (sentido, para cima)} \quad (7)$$

$$* \text{ na direção do campo gravitacional: } V_y = V_t \text{ (sentido, para baixo)} \quad (8)$$

É possível observar que o escoamento do fluido e o campo gravitacional tem a mesma direção e sentidos opostos. Para uma dada partícula, no classificador hidráulico gravitacional, a velocidade da partícula ( $V$ ), em relação ao fluxo de elutriação, é dada pela soma vetorial de  $U_\infty$  e  $V_t$ , isto é:

$$V = U_\infty + V_t \quad (9)$$

Expressando  $U_{\infty}$  e  $V_t$  no sistema de coordenadas (y) arbitrariamente escolhido, vem:

$$V = U_{\infty} j + V_t (-j) \quad (10)$$

De modo escalar pode-se escrever:

$$V = U_{\infty} - V_t \quad (11)$$

Sendo assim, para um dado fluido de elutriação, pode ocorrer um dos possíveis cenários:

$$* U_{\infty} > V_t \rightarrow V \text{ é positivo e a partícula “sobe” (é elutriada);} \quad (12)$$

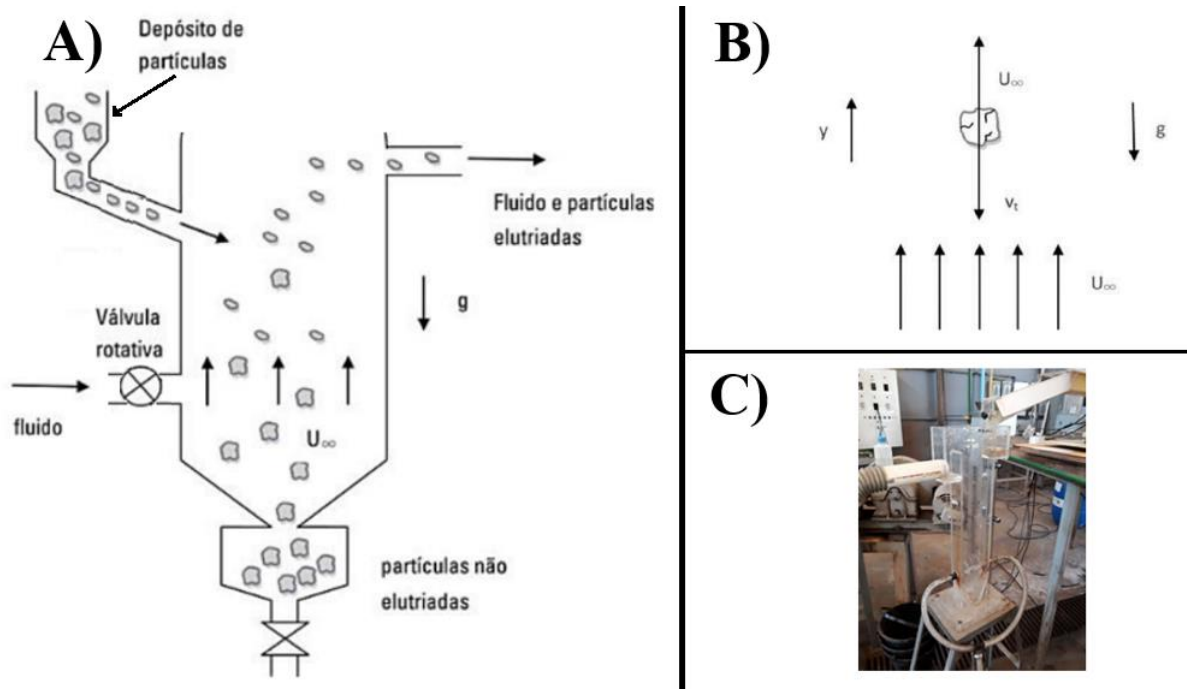
$$* U_{\infty} = V_t \rightarrow V = 0, \text{ e a partícula fica em equilíbrio dinâmico;} \quad (13)$$

$$* U_{\infty} < V_t \rightarrow V \text{ é negativo e a partícula “desce” (é retida).} \quad (14)$$

Pode-se observar que o cenário onde a partícula fica parada ( $U_{\infty} = V_t \rightarrow V = 0$ ) é o limite de interesse, ou seja, na prática, deseja-se saber para um determinado  $U_{\infty}$  qual é o tamanho da partícula que teoricamente ficará “em equilíbrio dinâmico” no interior do elutriador (PEÇANHA, 2014).

Existem dois conceitos que são importantes no estudo do processo de elutriação: as partículas equitombantes e a velocidade terminal da partícula. Ambos os conceitos fazem referência à elutriação de uma mistura de partículas de dois sólidos distintos, os quais por hipótese possuem também densidades também distintas, onde o menos denso é denominado como leve “L”, e o mais denso é denominado como pesado “P” (PEÇANHA, 2014).

Figura 19: A) Esquema de um classificador hidráulico gravitacional (CHG) típico; B) esquema das forças envolvidas no processo de elutriação; C) imagem do CHG real.



Fonte: Modificado de PEÇANHA, 2014

Assim sendo, define-se as partículas equitombantes como: as partículas de leve e pesado que sob as mesmas condições, são atraídas na mesma direção e sentido da aceleração gravitacional ( $g$ ) com a mesma velocidade terminal ( $V_t$ ) (PEÇANHA, 2014).

Ou seja: se  $V_{tL} = V_{tP} \rightarrow$  (partículas equitombantes). ( 15 )

Quando uma partícula sólida mergulha em um líquido, ela segue a lei de Stokes que parte de três premissas: as partículas não são influenciadas por outras partículas ou pelas paredes dos conduítes/canais/reservatórios; as partículas são esféricas; a viscosidade da água e a gravidade do solo são conhecidas (PEÇANHA, 2014).

Mesmo que a partícula não obedeça às duas primeiras premissas, ela deve ser aplicada a esferas que tenha diâmetro entre  $(2 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-1})$  mm. A velocidade uniforme de queda das esferas (também denominada velocidade de sedimentação) da lei de Stokes é:

$$V_s = [ D^2 ( \gamma_s - \gamma ) ] / 18 \cdot \mu \quad ( 16 )$$



Para que fosse possível cunhar este modelo, Stokes partiu do princípio que sendo:

$V_s$ = velocidade de sedimentação (m/s);

$D$ = diâmetro equivalente da partícula (metros);

$\gamma$  = massa específica da água a 20°C (kg/m<sup>3</sup>);

$\gamma_s/\gamma$  = densidade relativa da partícula em relação a água;

$\gamma_s$ = peso específico da partícula da partícula (kg/m<sup>3</sup>);

$\mu$ = viscosidade dinâmica da água a 20°C = 0,00101 N. s /m<sup>2</sup> (LENCASTRE,1983);

$\rho$  = massa específica a 20°C = 998,2 kg/m<sup>3</sup> (LENCASTRE, 1983);

$\mu$  = viscosidade cinemática da água a 20° C= 0,00000101 m<sup>2</sup>/s (LENCASTRE, 1983);

$$\gamma = \rho \cdot g \quad (17)$$

$$v = \mu / \rho \quad (18)$$

$N_R$ = número de Reynolds

$$N_R = (\rho \cdot V_s \cdot d) / \mu \quad (19)$$

Stokes chegou à seguinte equação:

$$V_s = 2 \times r^2 (\rho \text{ esfera} - \rho \text{ fluido}) \times g / (9 \cdot \mu) \quad (20)$$

Como o

$$r = d/2, \quad (21)$$

fazendo-se as substituições teremos:

$$V_s = 2 \times (d/2)^2 (\rho \text{ esfera} - \rho \text{ fluido}) \times g / (9 \cdot \mu) \quad (22)$$

$$V_s = d^2 (\rho \text{ esfera} - \rho \text{ fluido}) \times g / (18 \cdot \mu) \quad (23)$$

Como

$$\gamma = \rho \cdot g \quad (24)$$

será eliminado o valor de g.

$$V_s = d^2 [(\gamma \text{ esfera} - \gamma \text{ fluido})/g] \times g / (18. \mu) \quad (25)$$

$$V_s = d^2 (\gamma \text{ esfera} - \gamma \text{ fluido}) / (18. \mu) \quad (26)$$

$$V_s = d^2 (\gamma_s - \gamma) / (18. \mu) \quad (27)$$

Ou seja:

$$V_s = [D^2 (\gamma_s - \gamma)] / (18. \mu) \quad (28)$$

É importante lembrar que quando o número de Reynolds (Re) for ( $< 1$ ), as partículas devem possuir diâmetro ( $< 0,10\text{mm}$ ) (PEÇANHA, 2014).

#### 6.2.10 Softwares utilizados

Os resultados dos difratogramas, modelos matemáticos desenvolvidos, e o próprio desenvolvimento do texto da tese foram realizados com os seguintes softwares: MSOFFICE 365 da Microsoft, e o ORIGIN PRO 8, versão 0824 (B724) da Original Lab Corporation (1991-2007).

### 6.3 Caracterização mineralógica

#### 6.3.1 Difratometria de Raios X

As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro de raios X D-8 Bruker, Cu K $\alpha$  (40kV/25mA), com o passo de  $0,01^\circ 2\theta$ , tempo de contagem de 92 segundos

por passo, com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift* de última geração (com discriminação de energia) LynxEye XE, coletados de  $5-105^\circ$   $2\theta$ , e em geometria  $\theta-\theta$  do goniômetro. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014), em software Bruker Diffrac.EVA. O tempo total de aquisição de cada espectro, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, os difratogramas foram plotados no programa Origin (versão OriginPro 8 de 1997-2007).

### 6.3.2 Análise química por Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras foi determinada por análise semiquantitativa (sem controle por amostras-padrão) em espectrômetro por fluorescência de raios X (WDS-2), modelo (PanAlytical Axios) e em pastilhas foram produzidas com a mistura de boratos (66,3%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 33,3%  $\text{LiBO}_2$ ). As amostras são preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20mm, P = 20t e temp = 30s), utilizando como aglomerante ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) na proporção de 1:0,3-0,6g do ácido e 2g da amostra seca à 100°C. A determinação da perda por calcinação (PPC) nas amostras foram determinadas em equipamento LECO TGA701, com a primeira rampa de aquecimento a 10°C/min de 25-107°C; e a segunda rampa de aquecimento a 40°C/min de 107-1.000°C. O procedimento é finalizado após 3 pesagens sequenciais com variação de massa inferior a 0,02%.

### 6.3.3 Análises Termogravimétrica e Termogravimétrica

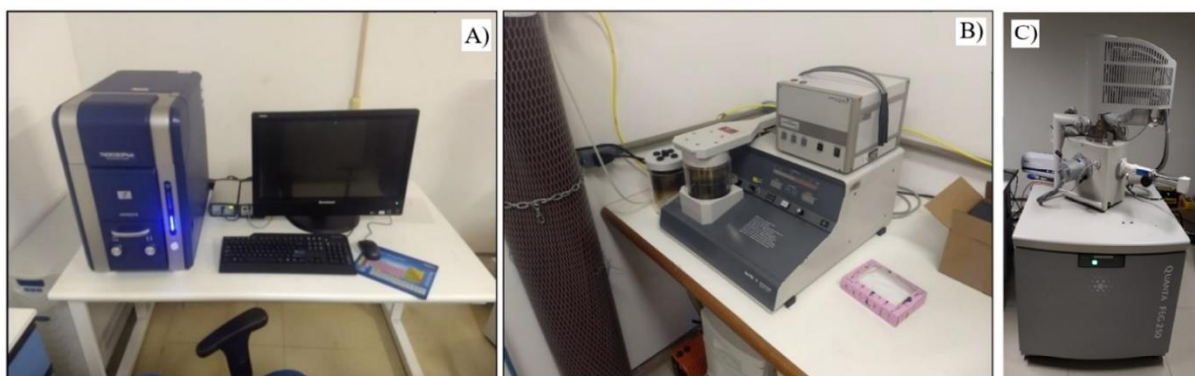
As análises termogravimétricas (ATG) e termogravimétricas (ATD) foram realizadas no equipamento TGA/DS 1 star<sup>e</sup> System com faixa de temperatura que varia entre 25-1000°C com taxa de aquecimento de 10,00°C/min em atmosfera de nitrogênio de 50ml/min. Estas análises mensuram a perda de massa provocada pelo aumento da temperatura do mineral.

### 6.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi executada para verificar as características minerais da amostra, utilizando-se no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi modelo TM3030Plus Tabletop Microscope, e o (FEG – Field Emission Scanning Electron Microscope) Quanta FEG 250. As amostras foram pulverizadas sobre uma base polimérica e, posteriormente recobertas com ouro por um período de tempo de 150 segundos em equipamento SCD 005 da Bal-Tec (figura 20). A vantagem de utilizar o FEG deve-se ao fato

de este ser capaz de conseguir ampliações que vão de 10-300.000 vezes, com profundidade ilimitada de campo, produzindo uma imagem mais clara, com imagens menos distorcidas eletrostaticamente, e com uma resolução espacial inferior a 1,5 nanómetros.(entre 3-6 vezes melhor) (PHOTOMETRICS, 2018).

Figura 20: A) MEV - Microscópio eletrônico varredura Hitachi Tm3030plus Tabletop Microscope, B) equipamento de metalização da amostra SCD 005 da Bal-Tec, C) FEG - *Field Emission Scanning Electron Microscope* (Quanta FEG 250).



Fonte: O autor, 2019.

### 6.3.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica ou de ressonância de spin eletrônico (RPE, ou EPR, do inglês *electron paramagnetic resonance* ou ainda ESR, do inglês *electron spin resonance*) é uma técnica espectroscópica que detecta átomos contendo elétrons desemparelhados (espécies paramagnéticas). Em geral, esta condição verifica-se quando a espécie é um radical livre, se é uma molécula orgânica, ou quando possui metais de transição, em complexos inorgânicos ou metaloproteínas. Esta técnica é menos usada que a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), porque a maioria das moléculas possui uma configuração eletrônica de valência completa, sem elétrons desemparelhados (EICHELBAUM, 2014).

O fundamento teórico que suporta à técnica é similar à da RMN, onde há lugar à excitação dos spins dos elétrons, ao invés dos spins dos núcleos atômicos. Campos magnéticos de baixa intensidade e frequências elevadas são mais usadas em RPE que em RMN devido à diferença de massa entre núcleos e elétrons. Para elétrons num campo magnético de 0,3 tesla, a ressonância de spin ocorre cerca de 9Ghz (EICHELBAUM, 2014).

A espectroscopia de RPE é usada na física do estado sólido, em química na identificação e quantificação de radicais e na identificação de vias de reação química, em biologia e medicina na marcação de moléculas com sondas de *spin* e em bioquímica na identificação e caracterização estrutural de centros metálicos em metaloproteínas (EICHELBAUM, 2014).

Para detectar alguns detalhes mais sutis em alguns sistemas, é necessário utilizar espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica em campo alto e usando frequências elevadas (*high-field-high-frequency*). Os sistemas que podem ser identificados pelo uso de RPE são: radicais livres em fase sólida, líquida ou gasosa, íons metálicos de transição com elétrons desemparelhados, pontos de defeitos nos sólidos, sistemas com mais de um par de elétrons desemparelhados, sistemas que geram temporariamente estados com elétrons desemparelhados (perdas ao fogo), e sistemas com elétrons condutores (EICHELBAUM, 2014).

O espectrômetro utilizado foi esp300e da BRUKER com cavidade de banda-X (frequência 9 GHz) do CBPF.

#### 6.3.6 Microscópio estereoscópio binocular

A caracterização da amostra utilizando-se microscópio estereoscópico binocular foi realizada no CETEM. Neste processo a amostra é ampliada após desagregação e homogeneização da mesma. A ampliação permite a caracterização mineralógica visual da amostra.

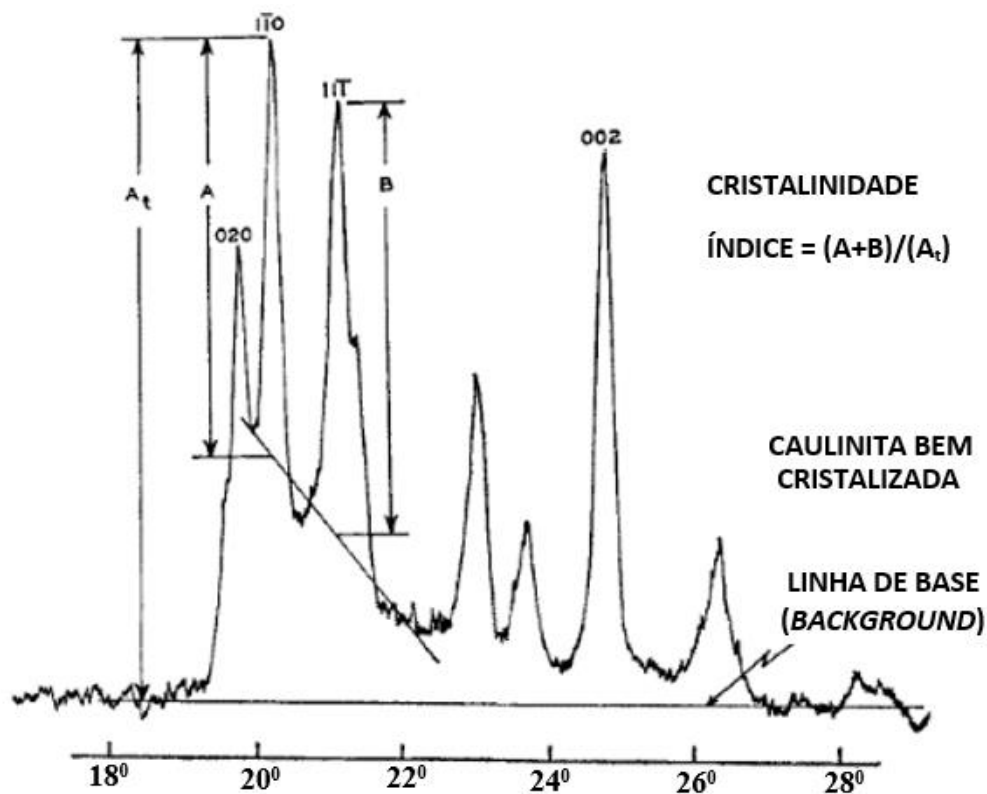
#### 6.3.7 Índice de cristalinidade de Hinckley

É bem conhecido que os filossilicatos, e particularmente aqueles com carga de camada baixa ou nula, contêm uma variedade de defeitos estruturais. Este interesse deve-se à relativa simplicidade química estrutural das caulinitas. À noção amplamente aceita de que a perfeição estrutural dessas argilas influencia muitas das propriedades que são exploradas industrialmente, e à relativa facilidade com a qual a presença de defeitos manifesta-se em

padrões de difração de raios X (DRX). Apesar destes aspectos simplificadores, revela-se difícil traduzir as alterações observadas na cristalização em uma descrição coerente e quantitativa da estrutura do defeito (PLANÇON *et al.*, 1988).

Devido à importância de se estimar, o grau de desordem presente em uma determinada caulinita, são utilizadas relações empíricas. A relação mais usada para os minerais de caulim foi proposta por (HINCKLEY, 1963), e denominada "Índice de cristalinidade" (figura 21). Este índice é construído a partir da razão entre: (i) a soma das alturas das reflexões (A) e (B) medidos a partir do fundo inter-picos, e (ii) a altura do pico (AT) medido a partir do fundo geral.

Figura 21: Parâmetros para cálculo do índice de cristalinidade da caulinita.



Fonte: Modificado de HINCKLEY, 1963

A justificativa para este procedimento arbitrário é que, à medida que a cristalinidade diminui, a proporção entre as camadas adjacentes aumenta, resultando em uma diminuição na resolução de picos vizinhos e um aumento na intensidade de difração entre picos. Ao mesmo tempo, um aumento na frequência de defeitos diminui a intensidade absoluta do pico. A combinação algébrica destas duas estimativas (intensidade de picos e a profundidade entre

picos) produz um número adimensional que normalmente varia entre 0,2-1,5. Quanto maior o valor do índice (referido aqui como HI), maior a "cristalinidade" (PLANÇON *et al.*, 1988).

### 6.3.8 Adsorção do Íon $K^+$ em caulim halloysítico

O potássio ( $K^+$ ) é um elemento essencial em quase todos os processos necessários para sustentar o crescimento de um vegetal e sua reprodução. Vegetais com deficiência em potássio são menos resistentes às estiagens, ao excesso de água e a elevadas e baixas temperaturas, e são também menos resistentes a pestes, enfermidades e ataques de nematóides. Uma vez que o potássio aprimora a saúde de crescimento do vegetal como um todo e o auxilia a combater doenças, ele é conhecido como o nutriente da "qualidade". O potássio afeta fatores de qualidade tais como o tamanho, a forma, a coloração e o vigor da semente ou grão, além de aprimorar a qualidade, por exemplo, da fibra do algodão.

O potássio eleva a produtividade das lavouras porque:

- a) Eleva o crescimento das raízes e aprimora a tolerância à seca;
- b) constrói celulose e reduz a acomodação;
- c) ativa pelo menos 60 enzimas relacionadas ao crescimento;
- d) auxilia na fotossíntese e na formação de alimento;
- e) auxilia no deslocamento de açúcares e amidos;
- f) produz grãos ricos em amido;
- g) eleva o conteúdo protéico das plantas;
- h) mantém a turgidez, reduz a perda de água e o murchamento; e
- i) auxilia a retardar a disseminação de doenças da lavoura e nematóides.

O presente estudo da adsorção do íon  $K^+$  em caulim halloysítico utilizou amostras de caulim halloysítico de Mar de Espanha e fez-se uma comparação com espécimes de argila bentonita sódica (PROQUIMIOS), caulinita e argila não industrial. Estas análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba (UFV-CRP).



#### 6.3.8.1 Escolha do material

O reagente utilizado para as análises de adsorção foi o  $\text{KNO}_3$  (99%). Todos os produtos químicos neste trabalho apresentam grau de pureza analítica (P.A.). A Bentonita Sódica foi adquirida da empresa PROQUIMIOS. Este produto consiste principalmente de montmorillonita (60 a 80%) pode conter outras argilas em maior ou menor proporção (nomeadamente illita e caulinita) além de quartzo, feldspatos, pirita ou calcita. Forma-se geralmente por alteração de cinzas vulcânicas, e contém muitas bases e ferro, possui aspecto de pó cinza a bege, umidade máxima de 15%,  $\text{pH}=7-11$  (2g/100ml), inchamento=35-40% (2g/100ml), lote 15/0302, fabricado em abril/2015 e válido até abril/2020. E todas as soluções usadas nos testes foram obtidas por diluições sucessivas com água Milli-q de condutividade  $0,05\mu\text{S/cm}$ .

#### 6.3.8.2 Métodos de Caracterização

Na caracterização do caulim halloysítico, foi usada a espectroscopia de absorção molecular na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FORATO *et al.*, 1997) com o uso do acessório para refletância total atenuada (ATR) e difração de raios X no pó (DRX).

Para análise de DRX, aproximadamente 0,5g do caulim halloysítico foi colocado em um porta-amostra de alumínio. Realizou-se análises em um equipamento da Shimadzu XD-6.000, que utiliza como monocromador um cristal de grafite para selecionar a região de emissão do  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , com comprimento de onda de  $1,5406\text{\AA}$ . O potencial da fonte foi de 30kV 14 e a corrente de 30mA. Para determinação dos parâmetros da célula unitária da sílica biogênica, foi empregada uma velocidade de varredura reduzida, com um passo de  $0,02^\circ$  a cada 1,2 s, sendo a faixa de varredura ( $2\theta$ ) de  $4-70^\circ$ .

As análises de ATR-FTIR foram realizadas em um aparelho Jasco 4.100 com acessório de ATR (Refletância total acentuada). Os espectros foram obtidos com 256 varreduras, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  em uma faixa de comprimento de onda de  $4.000-400\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.8.3 Estudo do processo de adsorção

Para os testes de adsorção foi preparada uma solução estoque (1.000mg/L) de  $K^+$  em água milli-q seguida de diluições em série. Suspensões foram preparadas em três bateladas pela adição de 30mg de caulim halloysítico em 25ml de soluções contendo o íon  $K^+$  com diferentes concentrações iniciais,  $C_0$  (entre 25-1.000mg/L), e acondicionados por 24 horas em banho termostático a uma temperatura de 298K.

Uma alíquota foi retirada após decantação da caulim halloysítico, sendo a emissão relativa ao adsorvato determinada por fotometria de chama. A partir da emissão registrada, obteve-se com o auxílio de curva analítica previamente construída a concentração do adsorvato no sobrenadante na condição de equilíbrio termodinâmico ( $C_e$ ).

A quantidade de composto adsorvido pelo adsorvato no equilíbrio foi determinada conforme a Equação 1:

$$q_e = [(C_0 - C_e)/m] \cdot V \quad (1)$$

sendo  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g),  $C_0$  a concentração inicial do adsorvato em solução (mg/L),  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 Amostragem realizada

A área de estudo apresentou vários tipos de litologias (em cortes de estrada e lavras de caulim ativas e abandonadas). Nestas atividades de campo foram percorridas as regiões de Mar de Espanha, e Belmiro Braga (MG), onde foram levantados 17 pontos totalizando 110,373kg de material. Os espécimes passaram por processos de beneficiamento para a determinação do potencial de existência de halloysita dentro do caulim amostrado (tabela 10), (figuras 12 a 16).

Tabela 10: Localização dos pontos amostrados.

<b>PONTO (CÓDIGO)</b>	<b>GPS - COORDENADAS (GRAU)</b>	<b>AMOSTRAGEM (kg)</b>
1	GPS -21,89013; -42,97725	1,379
2	GPS -21,89091; -42,97519	1,004
3	GPS -21,89450; -42,98911	1,571
4	GPS -21,79744; -43,07602	-
5	GPS -21,87577; -42,99277	1,038
6	GPS -21,87577; -42,99277	2,322
7	GPS -21,87577; -42,99277	2,116
8	GPS -21,87577; -42,99277	2,087
9	GPS -21,87730; -42,99238	1,776
10	GPS -21,87588; -42,99038	-
11	GPS -21,89838; -42,98916	2,616
12	GPS -21,89933; -42,99216	29,064
13(BB)	GPS -21,944517; -43,436967	25,750
14	GPS -21,926633; -42,992183	-
15	GPS -21,930850; -42,983300	-
16	GPS -21,861367; -42,979233	2,700
17(ME)	GPS -21,861133; -42,977383	36,950
	<b>TOTAL AMOSTRADO</b>	<b>110,373</b>

Fonte: O autor, 2019.

## 7.2 Beneficiamento utilizado

A eficiência na separação/classificação para os diferentes processos é importante para um planejamento econômico do futuro da produção. Neste estudo os tipos de beneficiamento empregado, apresentam os valores de massa de fração separada (tabela 11, 12 e 13). Utilizaram-se as amostras 12, 13(BB) e 17(ME), por apresentarem menor conteúdo de impurezas.

Tabela 11: Eficiência no processo de separação para a amostra 12.

<b>Etapa 1 - separação a seco</b>	<b>Massa %</b>
Massa total bruta a ser peneirada (peneira de 1,18mm)	100,00
Fração fina (> peneira de 1,18mm)	64,39
Fração grossa (< peneira de 1,18mm (rejeito))	35,61
<b>Etapa 2 - separação a úmido</b>	<b>Massa %</b>
Massa total a ser peneirada (etapa 1 - fração fina)	100,00
Fração fina (> peneira de #325 ou 0,045mm)	71,87
Fração grossa (< peneira de #325 ou 0,045mm (rejeito))	28,13
<b>Etapa 3 - separação com separador magnético</b>	<b>Massa %</b>
Massa total (etapa 2 – fração fina) utilizada no separador magnético (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração não magnética	95,35
Fração magnética	4,65
<b>Etapa 4a - separação com mesa vibratória</b>	<b>Massa %</b>
Massa total (etapa 3 – fração não magnética) utilizada na mesa vibratória (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração fina	65,25
Fração grossa	34,75
<b>Etapa 4b - separação com sedimentação</b>	<b>Massa %</b>
Massa total (etapa 2 – fração não magnética) utilizada na sedimentação (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração fina	77,46
Fração grossa	33,54

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 12: Eficiência no processo de separação para a amostra 13(BB)

<b>Etapa 1 - separação a seco</b>	<b>Massa %</b>
Massa total bruta a ser peneirada (peneira de 1,18mm)	100,00
Fração fina (> peneira de 1,18mm)	69,49
Fração grossa (< peneira de 1,18mm (rejeito))	30,51
<b>Etapa 2 - separação a úmido</b>	<b>Massa %</b>
Massa total a ser peneirada (etapa 1 - fração fina)	100,00
Fração fina (> peneira de #325 ou 0,045mm)	74,84
Fração grossa (< peneira de #325 ou 0,045mm (rejeito))	25,16
<b>Etapa 3 - separação com separador magnético</b>	<b>Massa %</b>
Massa total (etapa 2 – fração fina) utilizada no separador magnético (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração não magnética	97,25
Fração magnética	2,75
<b>Etapa 4c - com classificador hidráulico gravitacional (CHG)</b>	<b>Massa %</b>
MASSA TOTAL (etapa 2 – fração não magnética) utilizada no CHG (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração fina	53,95
Fração grossa	46,05

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 13: Eficiência no processo de separação para a amostra 17(ME)

<b>Etapa 1 - separação a seco</b>	<b>Massa %</b>
Massa total a ser peneirada (peneira de 1,18mm)	100,00
Fração fina (> peneira de 1,18mm)	66,37
Fração grossa (< peneira de 1,18mm (rejeito))	33,63
<b>Etapa 2 - separação a úmido</b>	<b>Massa %</b>
Massa total a ser peneirada (etapa 1 - fração fina)	100,00
Fração fina (> peneira de #325 ou 0,045mm)	56,85
Fração grossa (< peneira de #325 ou 0,045mm (rejeito))	43,15
<b>Etapa 3 - separação com separador magnético</b>	<b>Massa %</b>
Massa total (etapa 2 – fração fina) utilizada no separador magnético (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração não magnética	99,25
Fração magnética	1,75
<b>Etapa 4c - com classificador hidráulico gravitacional (CHG)</b>	<b>Massa %</b>
MASSA TOTAL (etapa 2 – fração não magnética) utilizada no CHG (inferior a #325 ou 0,045mm)	100,00
Fração fina	95,75
Fração grossa	4,25

Fonte: O autor, 2019.

### 7.2.1 Estudo de eficiência do classificador hidráulico gravitacional

O classificador hidráulico gravitacional utilizado foi construído pela empresa INBRAS e adquirido pelo CETEM, sendo denominado como: classificador hidráulico gravitacional modelo manual (CHG). Com ele (cujo volume interno é igual a 3,00 litros), foi executado um estudo visando criar um modelo matemático para otimizar do uso do equipamento, levando o processo a sua máxima eficiência na separação das amostras de caulim (sólido-sólido) halloysítico das frações grossas e finas. A opção é que um modelo matemático pode ser mais facilmente modificado caso novos fatores apareçam nas condições de contorno iniciais, e também porque é imensamente mais econômico caso se deseje alterar a escala do estudo (BARBOSA, 2009).

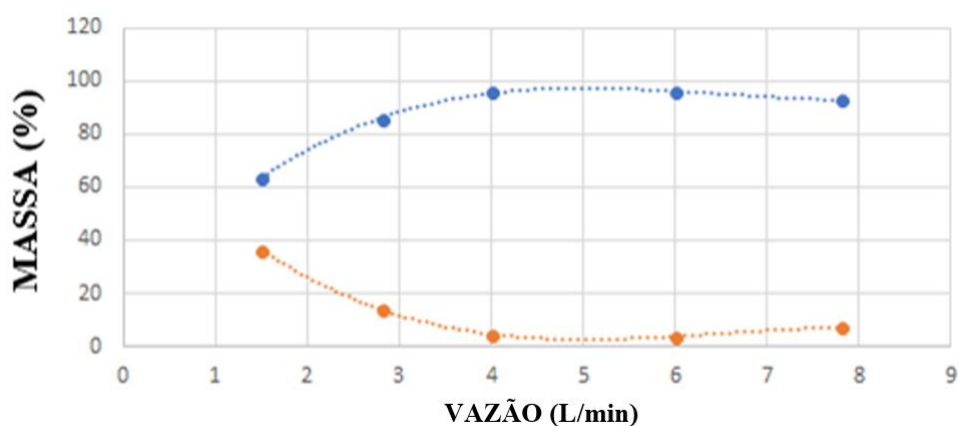
Para a execução deste estudo, foi utilizada a amostra 17(ME) por apresentar menor quantidade de impurezas, que foi submetida a separação hidráulica gravitacional para cinco diferentes vazões (tabela 14). As frações de partículas sólidas, grossas e finas, passaram posteriormente pelas etapas de secagem em estufa ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 14: Parametrização do fluxo utilizado no CHG e as quantidades de massa da amostra 17(ME) (sólido-sólido) separado.

FLUXO (l/min)	Massa inicial (%)	Massa Fração Fina (%)	Massa Fração Grossa (%)
1,50	100	63,634	36,365
2,80	100	85,651	14,348
4,00	100	95,751	4,248
6,00	100	95,965	4,034
7,80	100	92,912	7,087

Para esta construção, após o processo de secagem ser efetuado, este material foi pesado e os resultados utilizados para a elaboração do diagrama (figura 22) onde a curva de eficiência do processo é apresentada.

Figura 22: Curvas de desempenho do CHG para diferentes vazões (L/min).



Legenda: (●) Fração Fina (%) (.....) Modelo polinomial Fração Fina (%)  
 (●) Fração Grossa (%) (.....) Modelo polinomial Fração Grossa (%)

Fonte: O autor, 2019.

A partir da curva de desempenho do CHG, foram construídos dois modelos matemáticos polinômiais de terceiro grau, sendo eles:

Fração Fina:

$$Y = 0,341x^3 - 6,656x^2 + 41,062x + 15,763 \quad (30)$$

Fração Grossa:

$$Y = -0,341x^3 + 6,656x^2 - 41,062x + 84,237 \quad (31)$$

A partir destes modelos, é possível determinar que o ponto de máxima eficiência na utilização do CHG, é obtido através da tangente ao polinômio em seu ponto máximo (figura 23) e em seu ponto mínimo (figura 24).

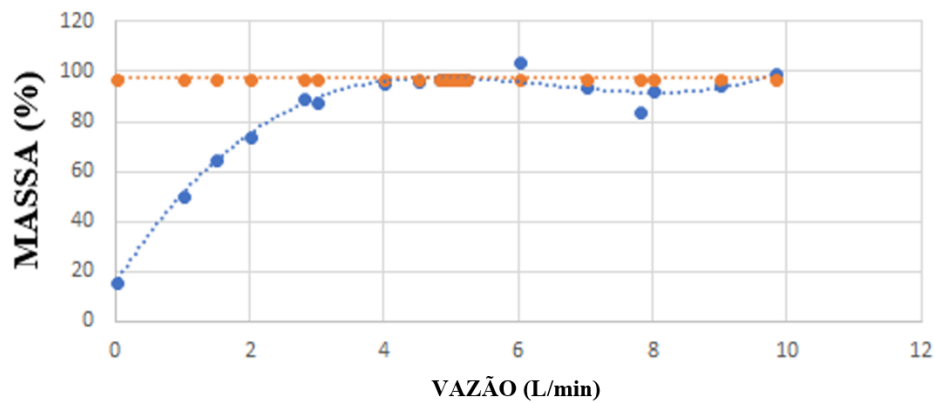
Modelo matemático polinomial refinado para a curva de desempenho do CHG para a fração fina:

$$Y = 0,3661x^3 - 7,0719x^2 + 42,699x + 15,214 \quad (32)$$

Modelo matemático polinomial refinado para a reta tangente a curva de desempenho do CHG para a fração fina:

$$Y = (1,0E-14)x + 97,279 \quad (33)$$

Figura 23: Modelo da curva de desempenho do CHG para a fração fina e da tangente ao ponto de máxima eficiência sob diferentes vazões (L/min).



Legenda: (●) Fração Fina (%) (.....) Modelo polinomial Reta Tangente (%)  
 (●) Reta Tangente (%) (.....) Modelo polinomial Fração Fina (%)

Fonte: O autor, 2019.



O ponto de tangência da reta à curva CHG obtido pelo modelo refinado indica que, para a fração fina, o ponto máximo de eficiência é 5,025L/min, onde a porcentagem de massa da fração fina separada é de 97,278%.

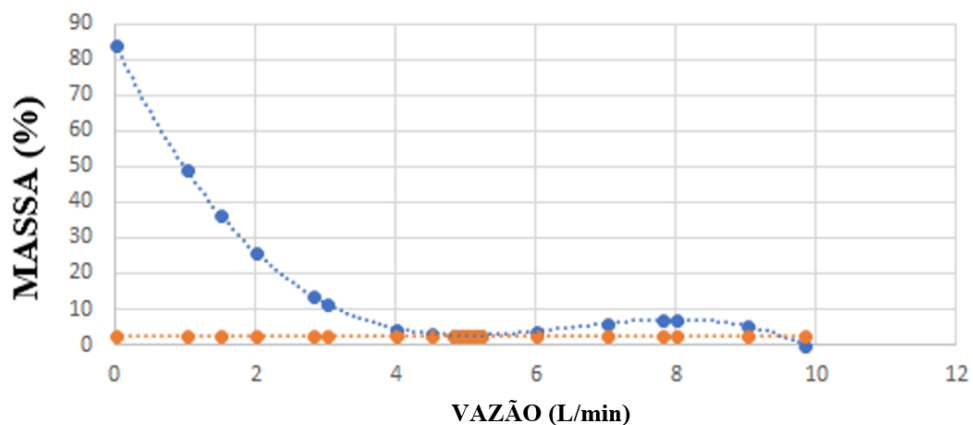
Modelo matemático polinomial refinado para a curva de desempenho do CHG para a fração grossa:

$$Y = 0,341x^3 + 6,656x^2 - 41,062x + 84,237 \quad (34)$$

Modelo matemático polinomial refinado para a reta tangente a curva de desempenho do CHG para a fração grossa:

$$Y = (1,0E-15)x + 2,721 \quad (35)$$

Figura 24: Curvas de desempenho do CHG para a fração grossa e da tangente ao ponto de máxima eficiência sob diferentes vazões (L/min).



Legenda: ( ● ) Fração Grossa (%) (.....) Modelo polinomial Reta Tangente (%)  
 ( ● ) Reta Tangente (%) (.....) Modelo polinomial Fração Grossa (%)

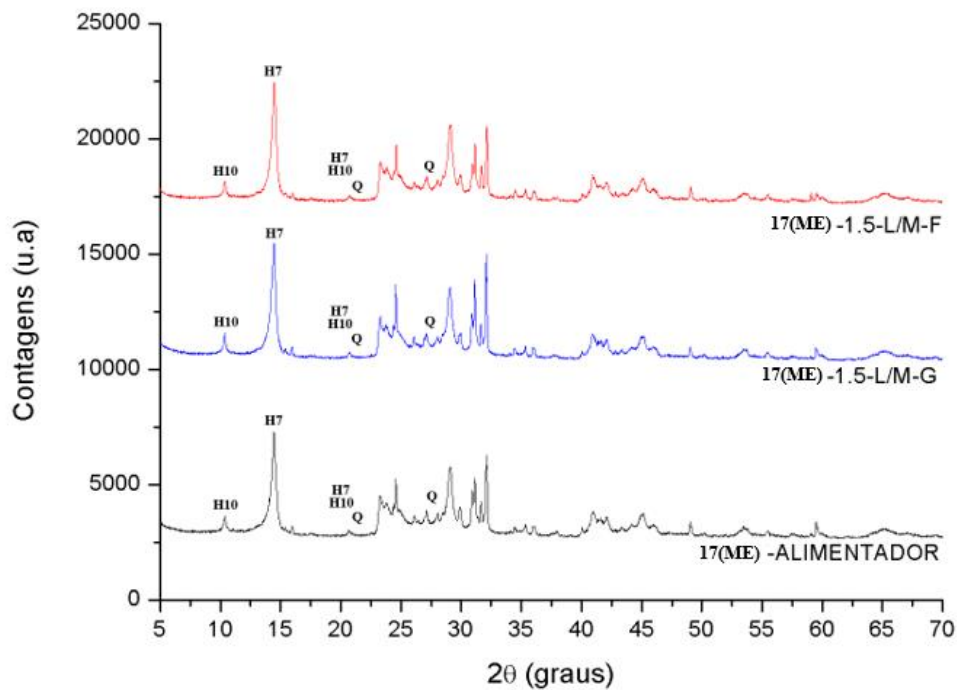
Fonte: O autor, 2019.

O ponto de tangência da reta à curva CHG obtido por este modelo indica que para a fração grossa o ponto máximo de eficiência é 5,025L/min onde a porcentagem de massa da fração grossa separada foi de 2,721%.

A confirmação da eficiência do modelo matemático se faz com a análise por DRX, a qual irá mostrar se para as diferentes intensidades de fluxo de água, na fração fina separada, ocorre a presença de halloysita.

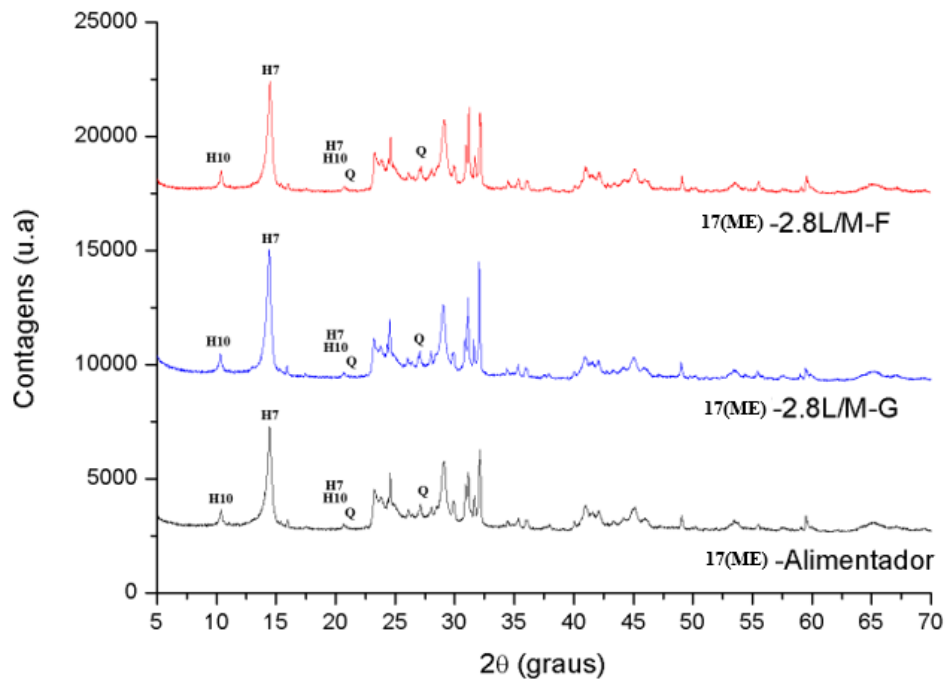
Os difratogramas gerados (figuras 25; 26; 27; 28; 29) confirmam o modelo, pois apresentam diminuição nas intensidades relativas aos picos de quartzo na fração fina pós CHG, um aumento correspondente dos picos de quartzo na fração grossa pós CHG. Observa-se nas figuras 27 e 28 que o intervalo de maior eficiência na separação acontece nos difratogramas de 4,0L/min e 6,0L/min.

Figura 25: Difratogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 1,5L/min.



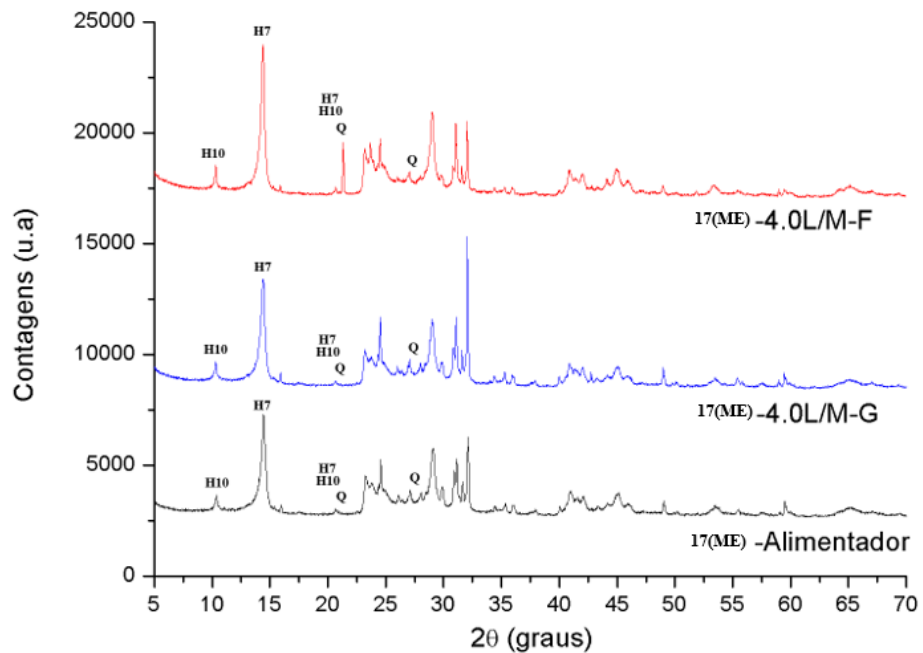
Fonte: O autor, 2019.

Figura 26: Difratomogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 2,8L/min.



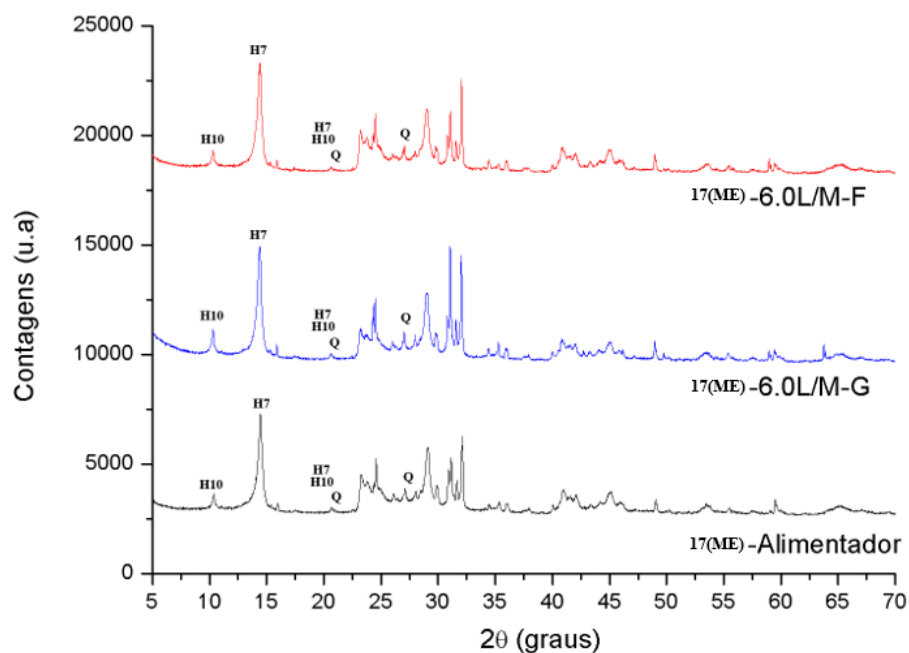
Fonte: O autor, 2019.

Figura 27: Difratomogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 4,0L/min.



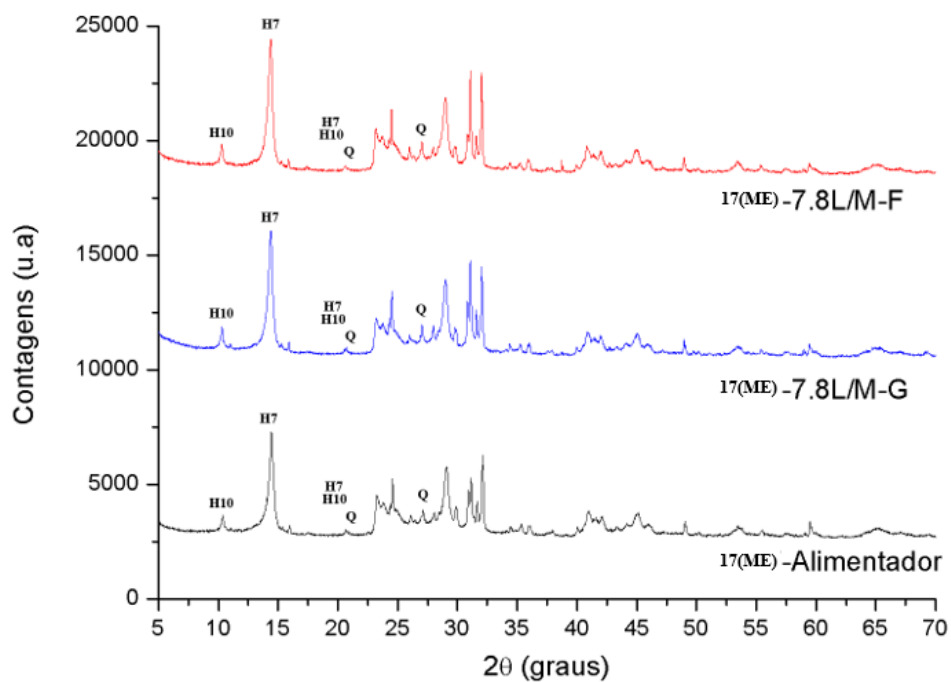
Fonte: O autor, 2019.

Figura 28: Difratomogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 6,0L/min.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 29: Difratomogramas de raios X (DRX) comparativo entre a fração do alimentador e frações grossa e fina para uma vazão de 7,8L/min.



Fonte: O autor, 2019.

### 7.2.2 Índice de alvura (brightness) pré e pós o alvejamento químico

Os resultados dos índices de alvura das amostras analisadas (tabelas 15 e 16) (figura 30), foram feitos na fração granulométrica inferior a 0,044mm, não magnética, das amostras 3, 12, 13(BB), 17(ME) e na amostra comercial (C). Estas amostras passaram pelo processo de alvejamento químico por apresentarem menores índices de contaminação em  $Fe^{3+}$ . Neste processo as amostras 17(ME), 13(BB) e 12 apresentaram um aumento no índice de alvura. Isso não aconteceu com a amostra 3 (certamente devido ao fato de conter menor pureza e maior contaminação em  $Fe^{3+}$ ). O desempenho no processo de alvejamento químico apresentou maior eficiência aos 30 minutos para as amostras 3 e 17(ME), e apresentou maior eficiência a 1 hora para as amostras 12 e 13(BB), isto pode ser devido à reprecipitação de óxidos e hidróxidos de ferro.

Tabela 15: Índice de alvura das amostras antes do beneficiamento para a amostras 3, 12, 13(BB), 17(ME) e a amostra comercial (C).

	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>13(BB)</b>	<b>17(ME)</b>	<b>C</b>
<b>ISO B</b>	47,81	43,35	61,72	55,65	73,08

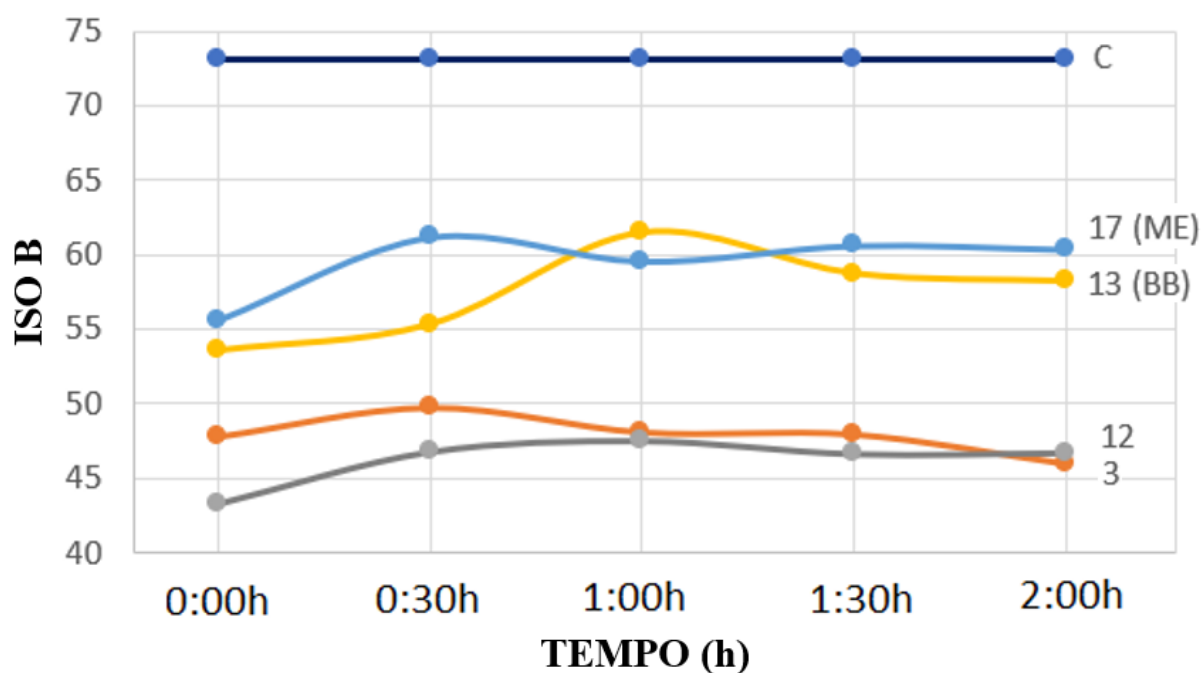
Fonte: O autor, 2019.

Tabela 16: Variação do índice de alvura (ISO B) durante o processo de alvejamento químico.

	<b>t=0:00h</b>	<b>t=0:30h</b>	<b>t=1:00h</b>	<b>t=1:30h</b>	<b>t=2:00h</b>
<b>3</b>	47,81	49,72	48,1	47,96	46,03
<b>12</b>	43,35	46,80	47,75	46,66	46,73
<b>13(BB)</b>	53,62	55,36	61,46	58,73	58,23
<b>17(ME)</b>	55,65	61,21	59,6	60,65	60,39

Fonte: O autor, 2019.

Figura 30: Diagrama de alteração dos índice de alvura (ISO B) durante o processo de alvejamento químico, em comparação ao valor constante da amostra comercial (C).



Fonte: O autor, 2019.

### 7.3 Caracterização Mineralógica

#### 7.3.1 Análise Granulométrica

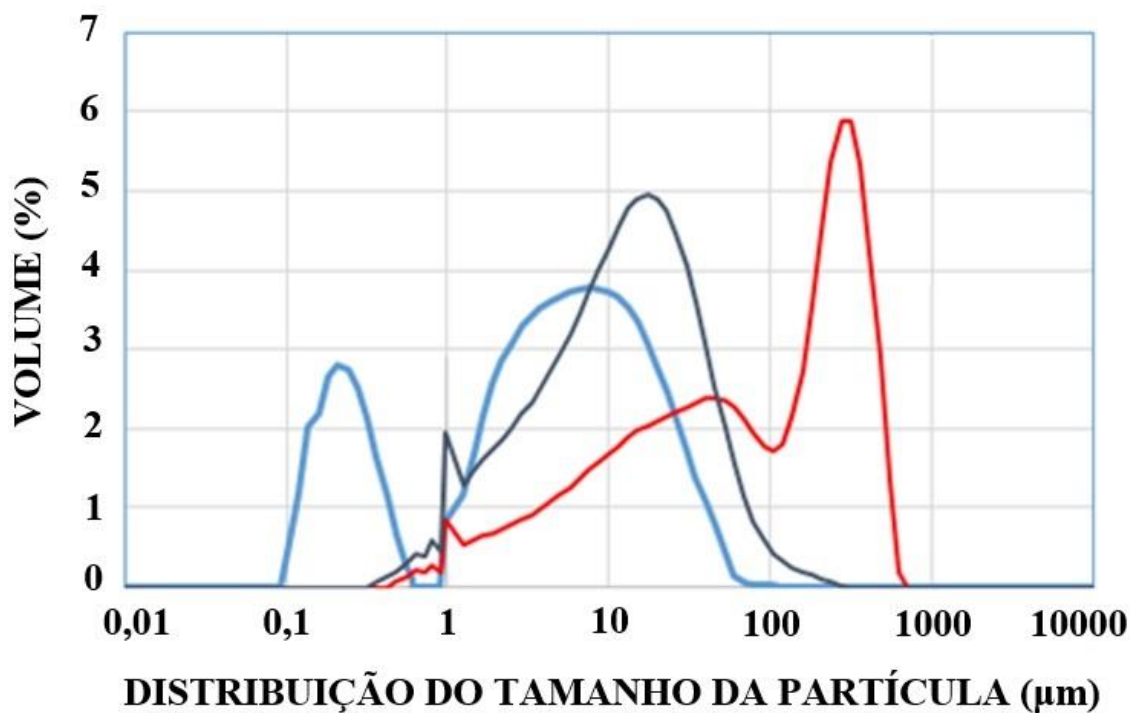
As análises granulométricas realizadas sobre a fração fina das amostras (tabela 17, figuras 31, apêndice C), apresentam os perfis de dispersão monomodal [exceto para a amostra 13(BB) e a comercial (C) que são bimodais]. Utilizou-se, para tal, a fração de granulometria inferior a 1,18mm. A figura 31 compara os perfis de dispersão da amostra C (comercial) e 13(BB) e 17(ME).

Tabela 17: Distribuição granulométrica das amostras (em micrômetros).

Amostra	d(0,9)	d(0,5)	d(0,1)
C (Comercial)	23,336	4,867	0,224
1	46,421	14,442	3,497
2	39,189	10,681	2,946
3	19,384	7,543	2,729
6	48,77	12,356	3,069
7	50,318	17,69	3,953
8	36,191	12,804	3,114
9	46,33	12,542	3,083
11	36,288	8,94	2,568
12	42,603	10,979	2,941
13(BB)	402,085	87,119	5,134
17(ME)	46,132	13,061	2,101

Fonte: O autor, 2019.

Figura 31: Comparativo da distribuição granulométrica entre a amostra comercial (C) e as amostras 17(ME) e 13(BB) (selecionada por apresentar melhores características).



Legenda:

■ : C (Comercial)    ■ : 13(BB)    ■ : 17(ME)

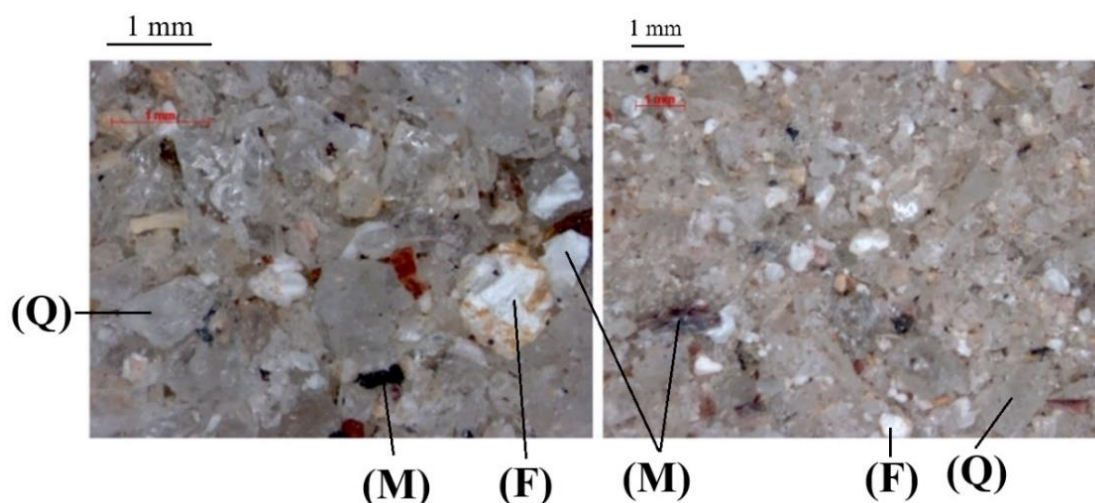
Fonte: O autor, 2019.

### 7.3.2 Microscópio estereoscópico binocular

A microscopia óptica é uma técnica utilizada para caracterização e inspeção de padrões em amostras coletadas em diferentes campos como as engenharias, biologia e geologia. Apesar desta ser uma das mais antigas técnicas, ela é uma grande ferramenta na verificação de amostras (na forma de pó, lâminas polidas, através de luz refletida ou refratada), já que a visão humana tem suas limitações (DAMIANI e TATSCH, 2000).

As amostras analisadas, através da microscopia eletrônica estereoscópica (usando luz refletida), foram as 17(ME), 13(BB) e 12 (por se apresentarem menos contaminadas em Fe). Todas têm granulometria inferior a 1,18 mm. As figuras 32, 33 e 34 mostram as amostras 17(ME), 13(BB) e 12 onde é possível identificar a presença dos constituintes do caulim como: quartzo (Q), feldspato (F), mica (M). Após serem submetidas a inspeção visual pode-se afirmar que estes constituintes formam aproximadamente 90% da amostra total. Os 10% restantes possuíam granulometria inferior a mínima necessária para o reconhecimento por inspeção visual. Os grãos de quartzo e feldspato apresentam-se angulosos, com brilho vítreo, os grãos de mica apresentam hábito lamelar, com tamanho médio inferior a 1 mm.

Figura 32: Fotomicrografia da amostra 12. Observa-se a presença dos minerais mica, feldspato, fragmentados.

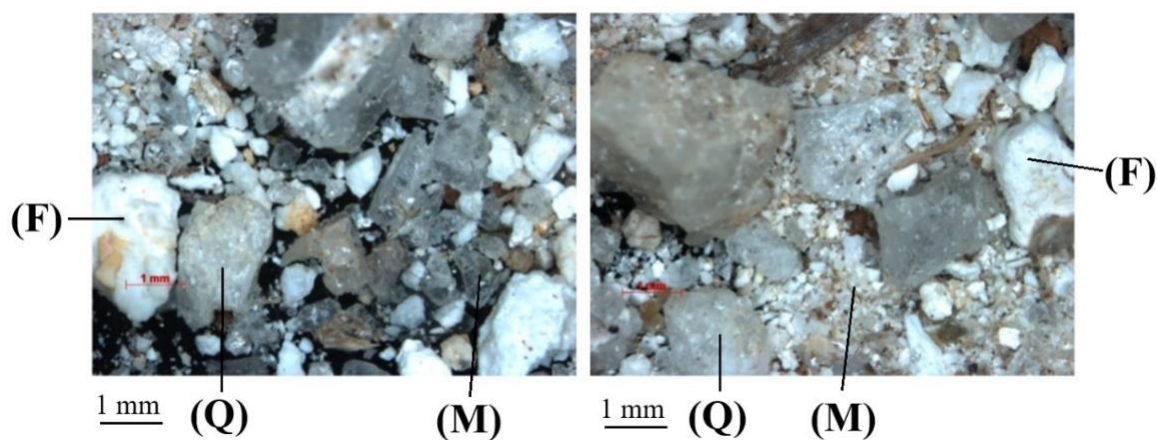


Legenda: quartzo (Q), feldspato (F), mica (M)

Fonte: O autor, 2019.



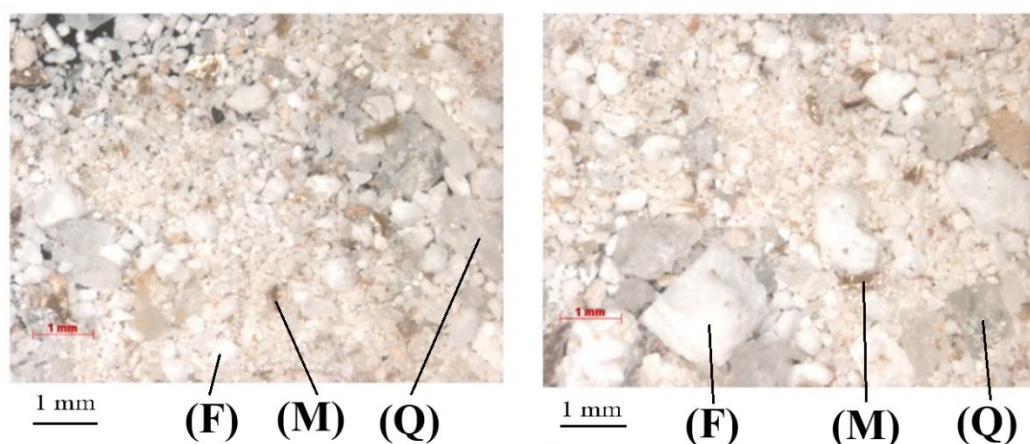
Figura 33: Fotomicrografia da amostra 13(BB). Observa-se a presença dos minerais quartzo, mica, feldspato, fragmentados.



Legenda: quartzo (Q), feldspato (F), mica (M)

Fonte: O autor, 2019.

Figura 34: Fotomicrografia da amostra 17(ME). Observa-se a presença dos minerais quartzo, mica, feldspato, fragmentados.



Legenda: quartzo (Q), feldspato (F), mica (M)

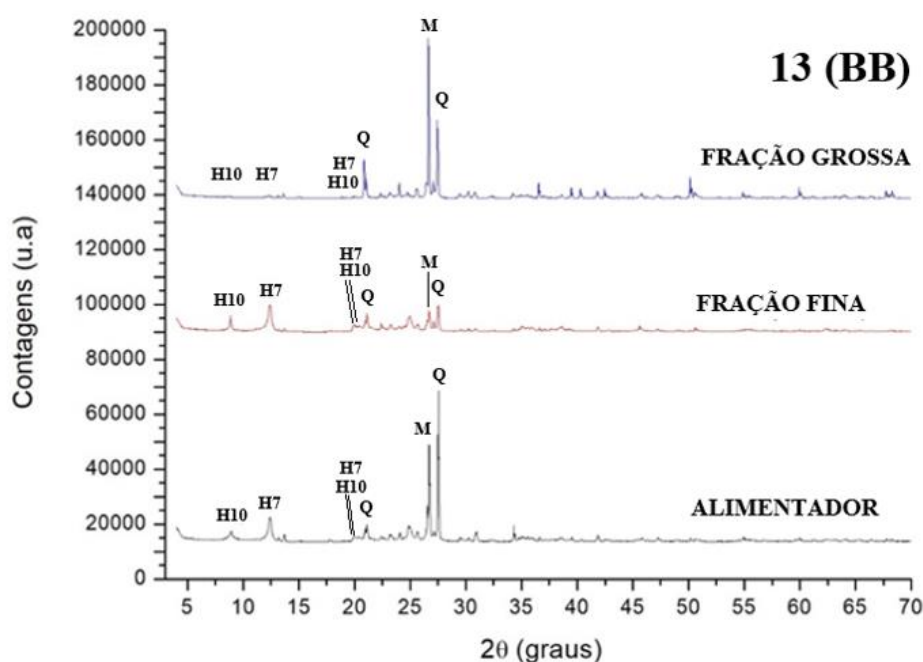
Fonte: O autor, 2019.

### 7.3.3 Difratometria de Raio X

Os difratogramas de raio X (figuras 35 a 43) foram realizados em dez amostras na área de estudo e também em uma amostra comercial (C) de halloysita (a qual foi utilizada por ser

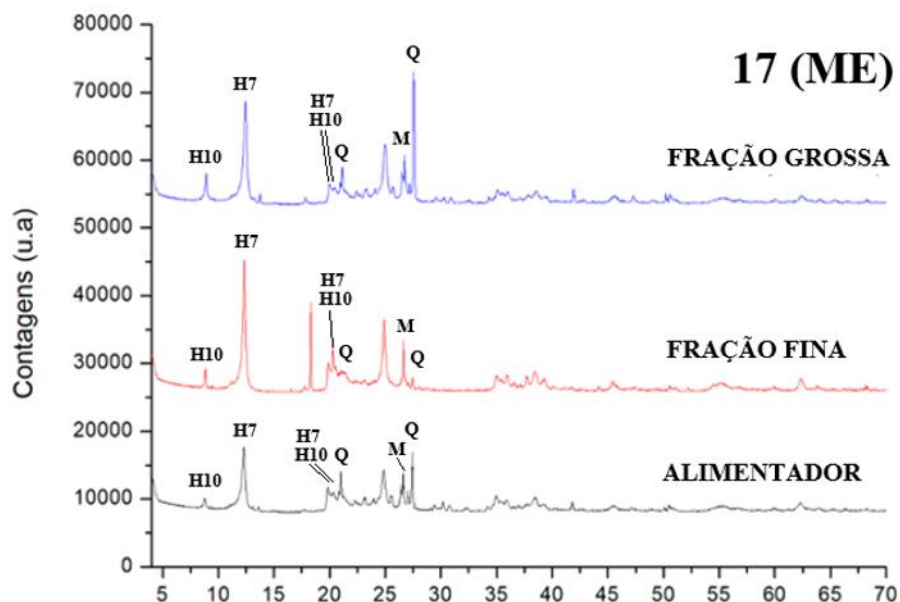
um produto largamente utilizado na indústria, e portanto possuir as propriedades industriais esperadas). Esta amostra comercial foi utilizada como uma referência de produto industrial que obedece aos parâmetros de qualidade exigidos pelas indústrias atualmente, utilizando para tal, a fração de granulometria inferior a 1,18mm. Nestes difratogramas identifica-se que nos picos dos minerais halloysíticos aparecem os principais picos de 7Å com maiores níveis de contagens (u.a.) nas posições 12,5 e 25 graus, e também os principais picos de halloysita 10Å aparecem em seus maiores níveis de contagens (u.a.) principalmente nas posições 7, 18 e 22 graus. Na amostra 17(ME), no processo de classificação hidráulica gravitacional, as frações finas e grossas apresentaram aumento no número de contagens (u.a) se comparado a amostra do alimentador, como também a diminuição do pico do quartzo (figura 37).

Figura 35: Difratogramas de raios X comparativo, onde observa-se a amostra 13 (BB) pré e pós processo de elutriação. CuK $\alpha$  (40kV, 40kA).



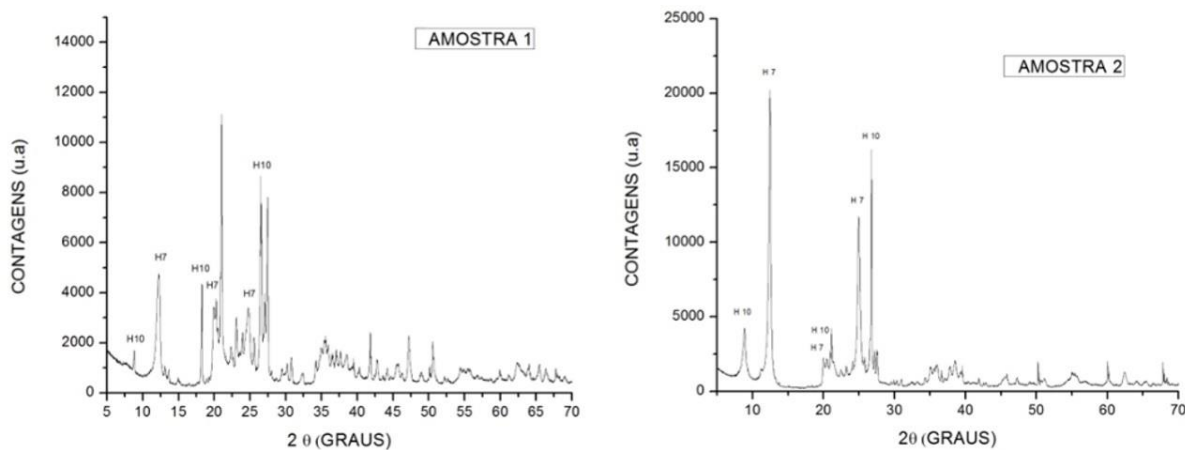
Fonte: O autor, 2019.

Figura 36: Difratoformas de raios X comparativo, referente a amostra 17 (ME) pré e pós o processo de elutriação.  $\text{CuK}\alpha$  (40kV, 40kA).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 37: Difratoformas de raios X da fração fina das amostras 01 e 02,  $\text{CuK}\alpha$  (40kV, 40 kA).



Fonte: O autor, 2019.