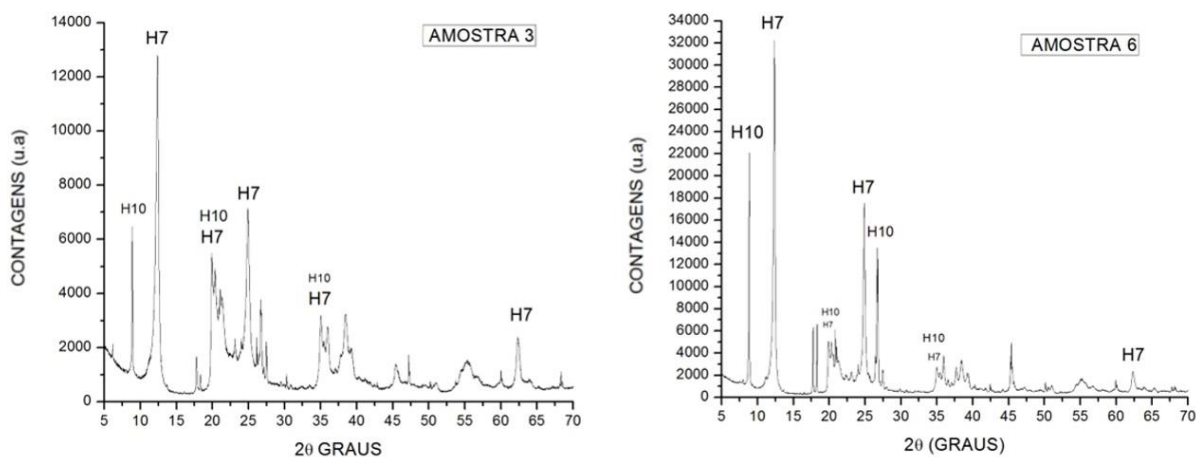
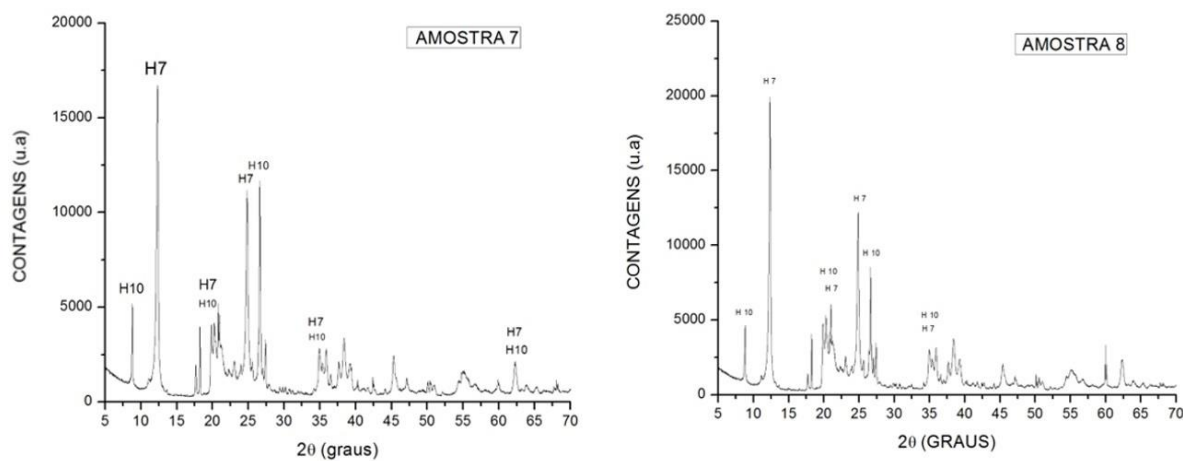
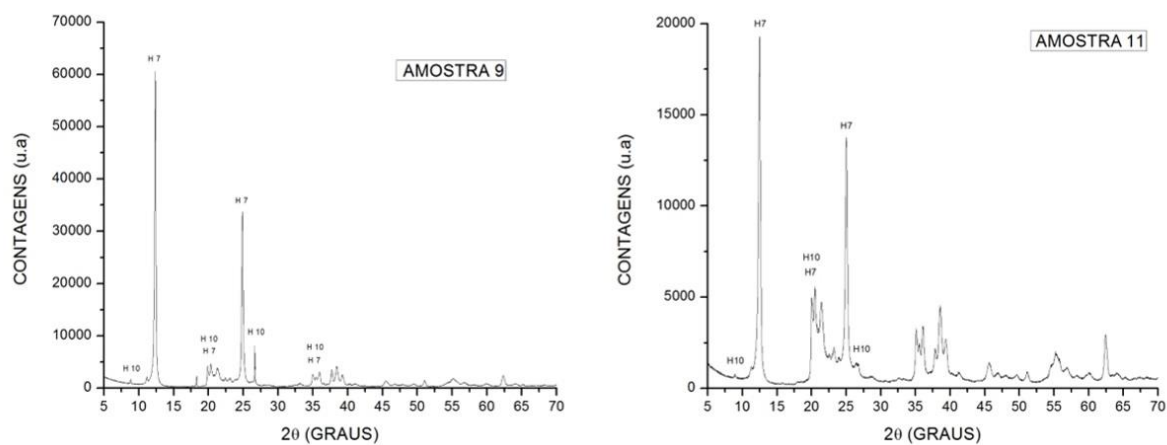


Figura 38: Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 3 e 6, CuK α (40kV, 40 kA).

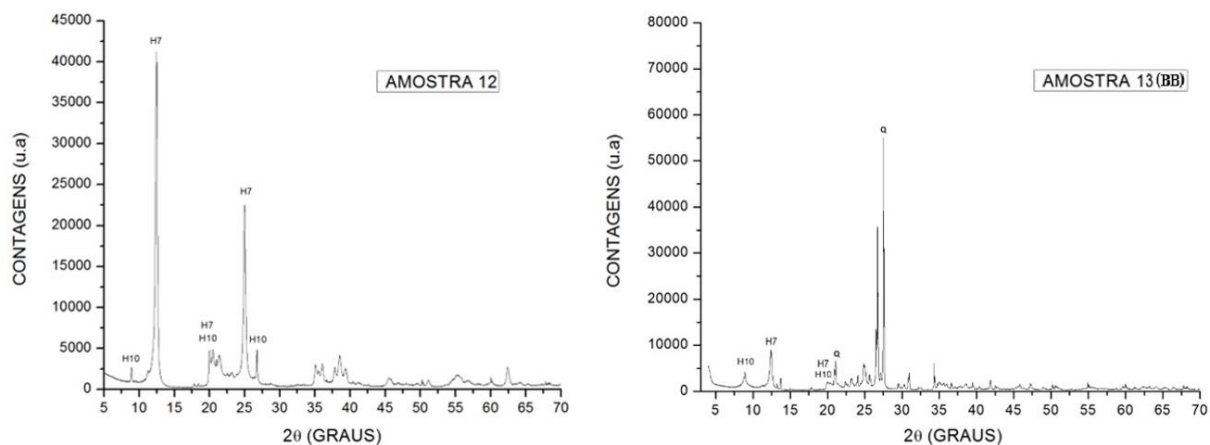
Fonte: O autor, 2019.

Figura 39: Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 7 e 8, CuK α (40kV, 40kA).

Fonte: O autor, 2019.

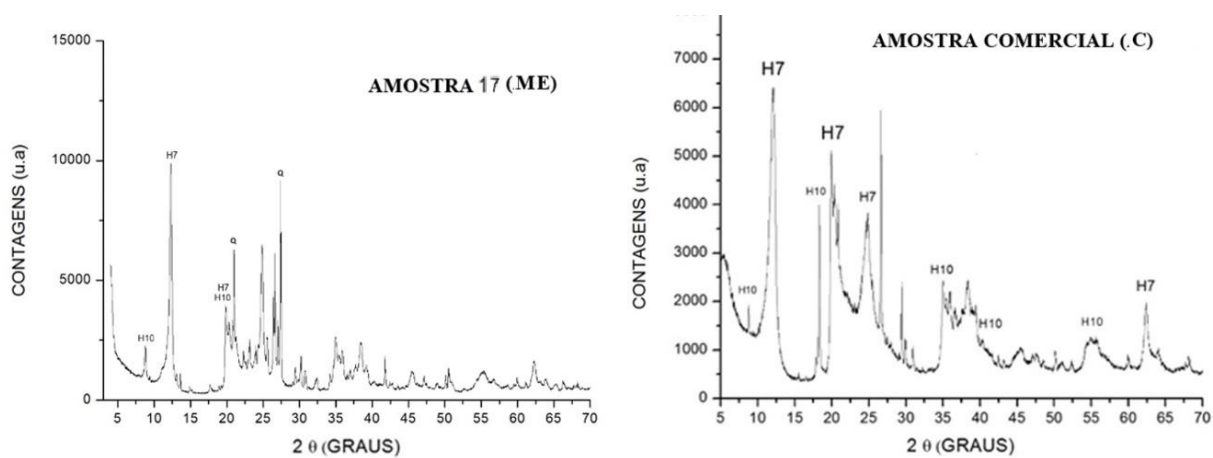
Figura 40: Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 9 e 11, CuK α (40kV, 40kA).

Fonte: O autor, 2019.

Figura 41: Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 12 e 13(BB), CuK α (40kV, 40kA).

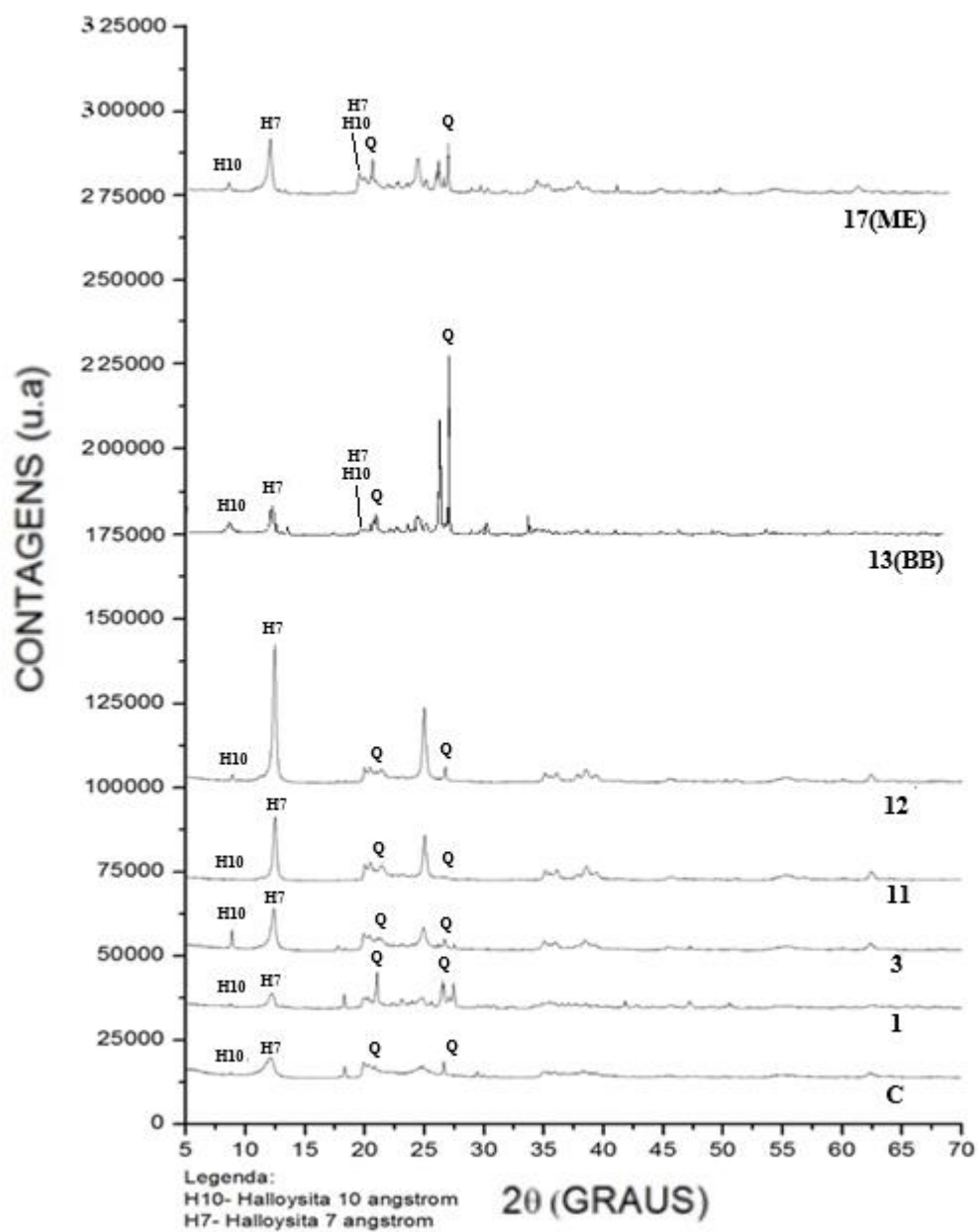
Fonte: O autor, 2019.

Figura 42: Difratogramas de raios X da fração fina das amostras 17(ME) e da C (comercial), $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 40kA).



Fonte: O autor, 2019.

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 α (40kV, 40kA).



Fonte: O autor, 2019.

7.3.4 Índice de cristalinidade (Índice de Hinckley) para a Caulinita

Aplicamos, aqui também, o índice de Hincley. As amostras analisadas (tabela 18), apresentam os seguintes resultados: amostra 6 possui índice entre 1,5-2,0; amostras 8, 7 e 2 possuem os índices entre 1,5-1,0; amostras 12, 11 e 9 possuem índices entre 1,0-0,5; e a amostra 3 possui índice entre 0-0,5. Os resultados esperados a partir dos difratogramas de raios X para dos índices de cristalinidade normalmente ficam entre os intervalos de 0,2-1,5 (PLAÇON *et al.*, 1988). Todas as amostras possuem valores de IC entre os limites esperados (0,2-1,5), sendo que em relação ao valor da amostra comercial (C) o valor do IC na amostra 17(ME) é muito próximo.

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 alveijamento químico.

AMOSTRAS	IC	A	B	AT
17(ME)	0,92	3700	1800	6000
13(BB)	1,55	5800	4300	6500
12	0,63	1500	1000	4000
11	0,73	2250	1750	5500
9	0,88	1500	2000	4000
8	1,05	2250	3000	5000
7	1,25	1750	3250	4000
6	1,67	1500	3500	3000
3	0,47	750	1250	4250
2	1,57	500	2250	1750
C	0,83	1600	2100	4500

Legenda:

IC – índice de cristalinidade de Hinckley

A – altura do pico 020 AT – altura do pico 110 $\bar{1}$ B – altura do pico 1 $\bar{1}$ 1

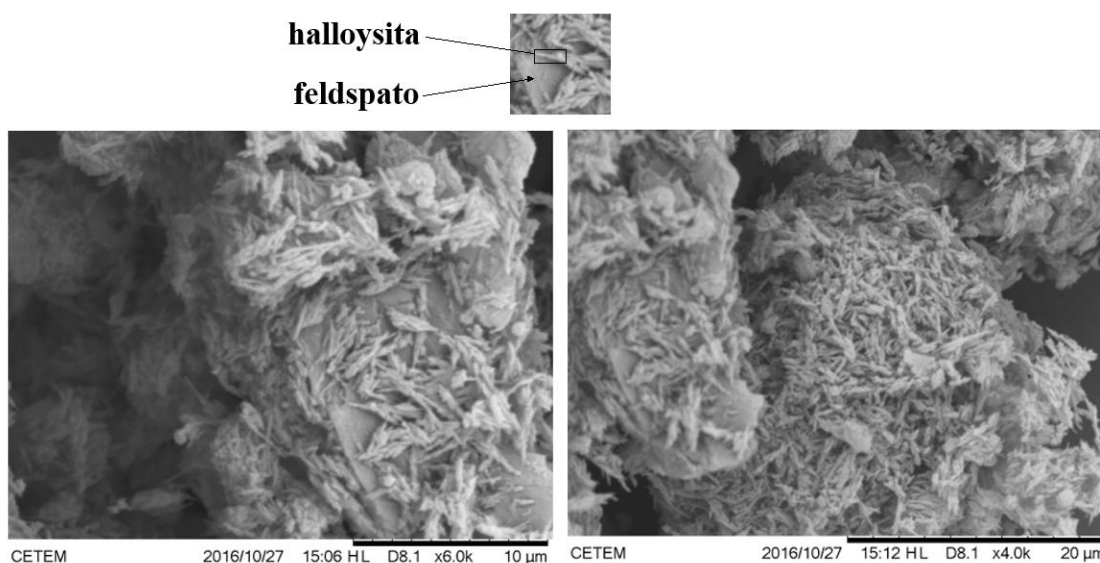
Fonte: O autor, 2019.

7.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o presente estudo as amostras, após serem obtidas e beneficiadas, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, incorporadas a uma amostra de referência denominada halloysita comercial (C). Esta serve de indicativo (ou como “monitor”) das propriedades exigíveis pela indústria. Em todas as imagens obtidas através do MEV foi possível identificar em menor ou maior quantidade a presença de halloysita, em uma amostra bruta com fração de granulometria inferior a 1,18mm (após beneficiamento a seco).

Percebeu-se nas imagens (figuras 44 a 51) o hábito alongado, pseudo-hexagonal dos nanotubos de halloysita, os quais são abundantes na amostra de comercial e nas amostras 17(ME), 13(BB), 12, 11 e 8.

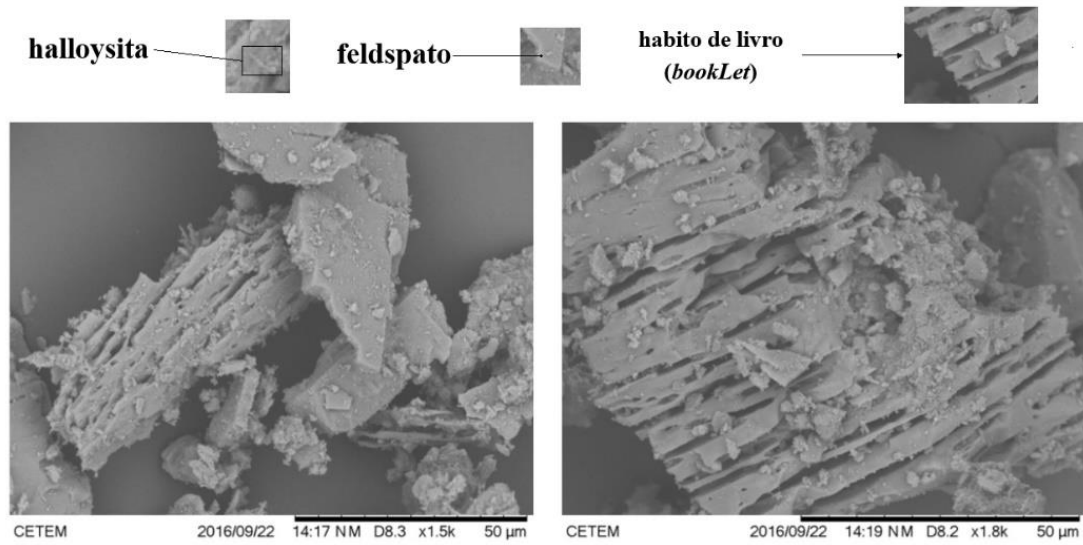
Figura 44: Imagens, obtidas através do MEV, da amostra comercial (C), com a presença dos cristais de halloysita.



Fonte: O autor, 2019.

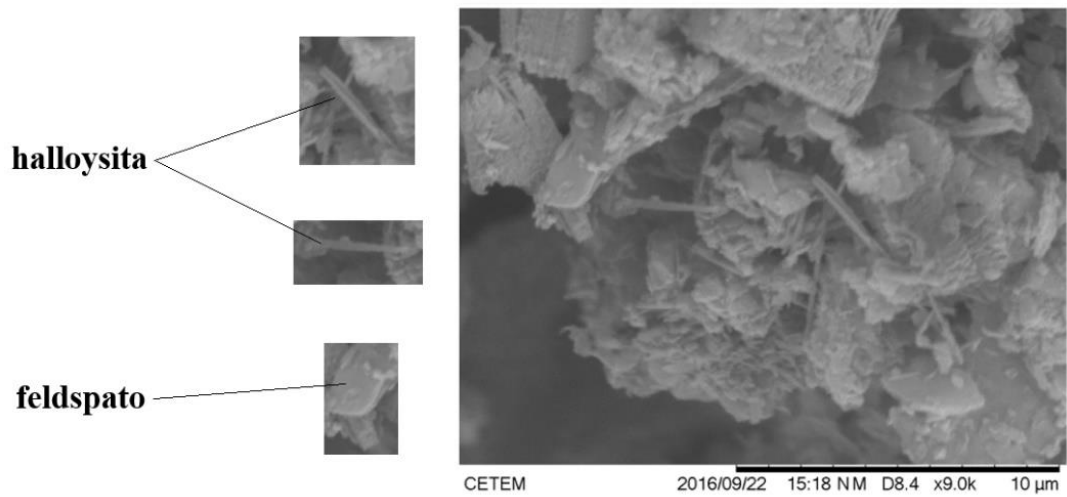
O feldspato aparece em todas as amostras, com seu hábito maciço e prismático característico. O quartzo aparece também em todas as amostras .

Figura 45: Imagens da amostra 1 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



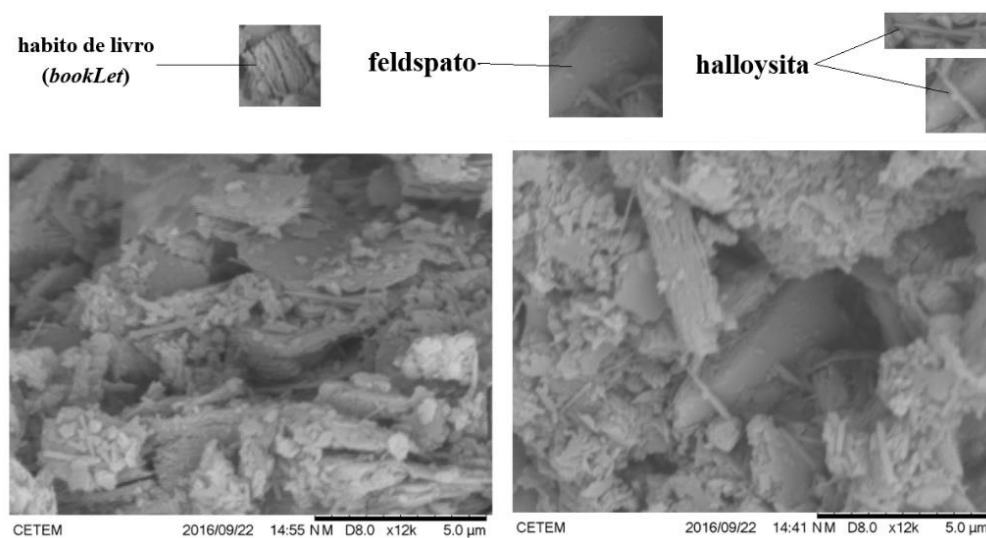
Fonte: O autor, 2019.

Figura 46: Imagens da amostra 8 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



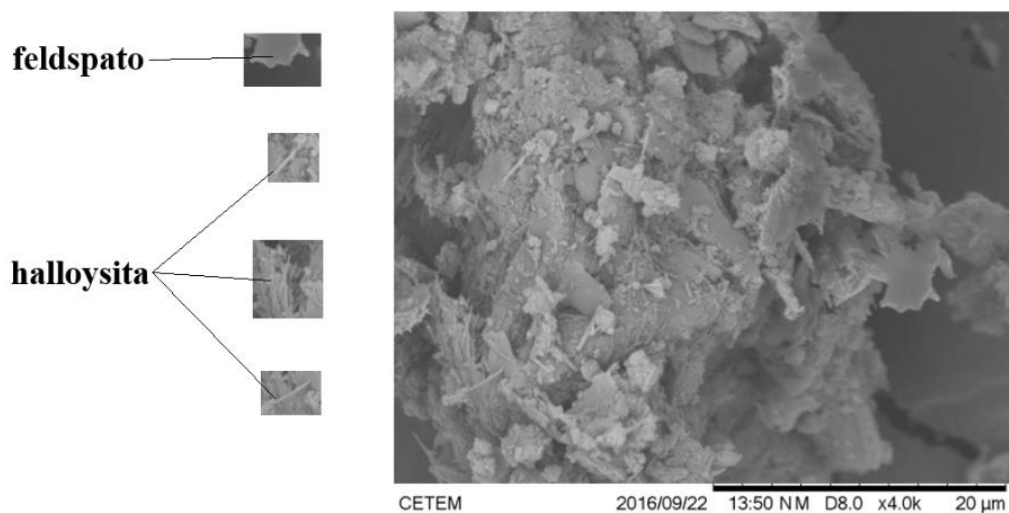
Fonte: O autor, 2019.

Figura 47: Imagens da amostra 11 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



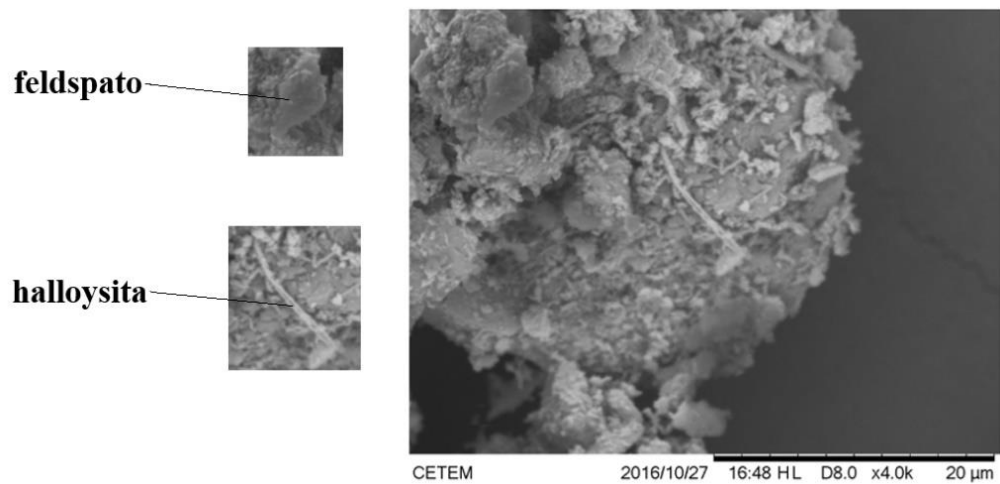
Fonte: O autor, 2019.

Figura 48: Imagens da amostra 12 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



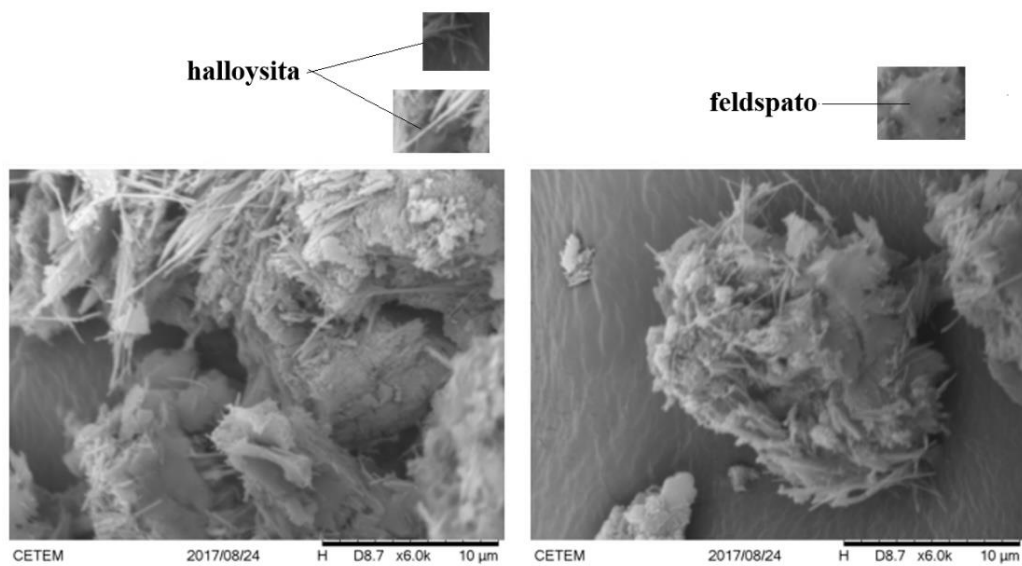
Fonte: O autor, 2019.

Figura 49: Imagens da amostra 6 obtidas através do MEV - constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



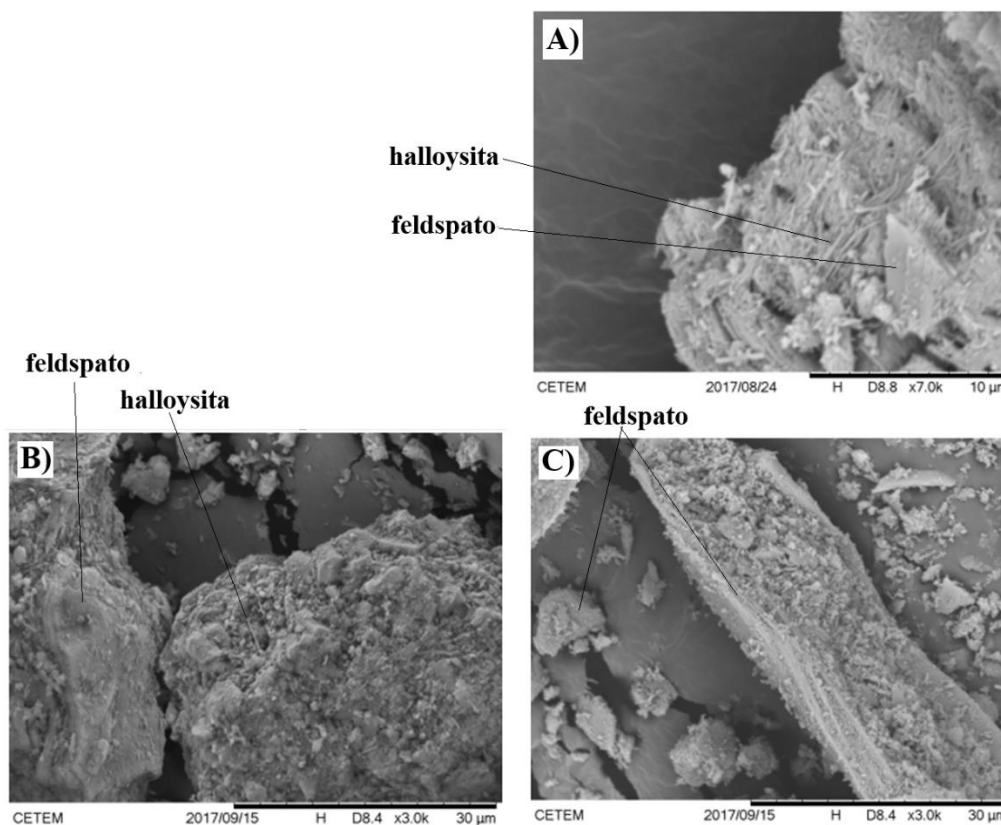
Fonte: O autor, 2019.

Figura 50: Imagens da amostra 13 obtidas através do MEV – constata-se a presença dos cristais de halloysita e feldspato alterados.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 51: Imagens da amostra 17(ME) obtidas através do MEV.



Legenda:

- A) constata a presença na fração do alimentador de halloysita e feldspato alterados;
- B) verifica-se a presença de halloysita após beneficiamento (CHG), na fração fina, em concentração maior;
- C) presença de halloysita após beneficiamento com o elutriador, na fração grossa, em concentração menor.

Fonte: O autor, 2019.

7.3.6 Análises termodiferenciais e termogravimétricas (DTG-TG)

A análise de DTG-TG apresenta padrões que mostram a perda de água da halloysita após tratamento térmico. Esta perda de água esperada acontece em três intervalos de temperatura para uma amostra de referência (R) obtida em Aranybányabérc, nas montanhas Mátra, Hungria, e onde o teor foi calculado como de 97% em ambas as reações (FÖLDVARI, 2011):

- a) - no intervalo entre 40-200°C temos a etapa de desidratação $[Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 + 2nH_2O]$ onde o fator estequiométrico da reação é de 8.2, e uma perda de massa de 11,8% ;
- b) - no intervalo entre 530-590°C tem-se a etapa endotérmica de desidroxilação $[Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 \rightarrow Al_2 Si_3 O_2 2SiO_2 \text{ (metahalloysita) } + H_2O]$ onde o fator estequiométrico da reação é de 8.2, e uma perda de massa de 11,8%;
- c) - no intervalo entre 900-1.000°C tem-se a etapa exotérmica de transformação a partir de metahalloysita amorfa dentro das fases cristalinas $[Al_2 O_3 2SiO_2 \rightarrow 2Al_2 O_3 (OH)_4 \cdot 3Si_2O_2 \text{ (mulita primária ou pseudo-mulita: Si-Al espinélio com composição parecida com a mulita + SiO}_2 \text{ amorfo + } \gamma Al_2O_3)]$.

As amostras C e 17(ME) apresentam, na etapa de desidratação uma variação de massa de: $[\Delta m C] = -2,123\%$ e $[\Delta m 17(ME)] = 2,638\%$; e um valor de entalpia de: $[\Delta H C] = -3,974E-4$ (endotérmico) e $[\Delta H 17(ME)] = -6,1547E-4$ (endotérmico). As amostra C, 17(ME) e 13(BB) apresentam na etapa de desidroxilação uma variação de massa de: $[\Delta m C] = -10,097\%$, $[\Delta m 17(ME)] = -10,8151\%$ e $[\Delta m 13(BB)] = -6,509\%$, e um valor de entalpia de: $[\Delta H C] = -1,157E-3$ (endotérmico), $[\Delta H 17(ME)] = -8,629E-4$ (endotérmico) e $[\Delta H 13(BB)] = -6,027E-4$ (endotérmico) (Tabela 19).

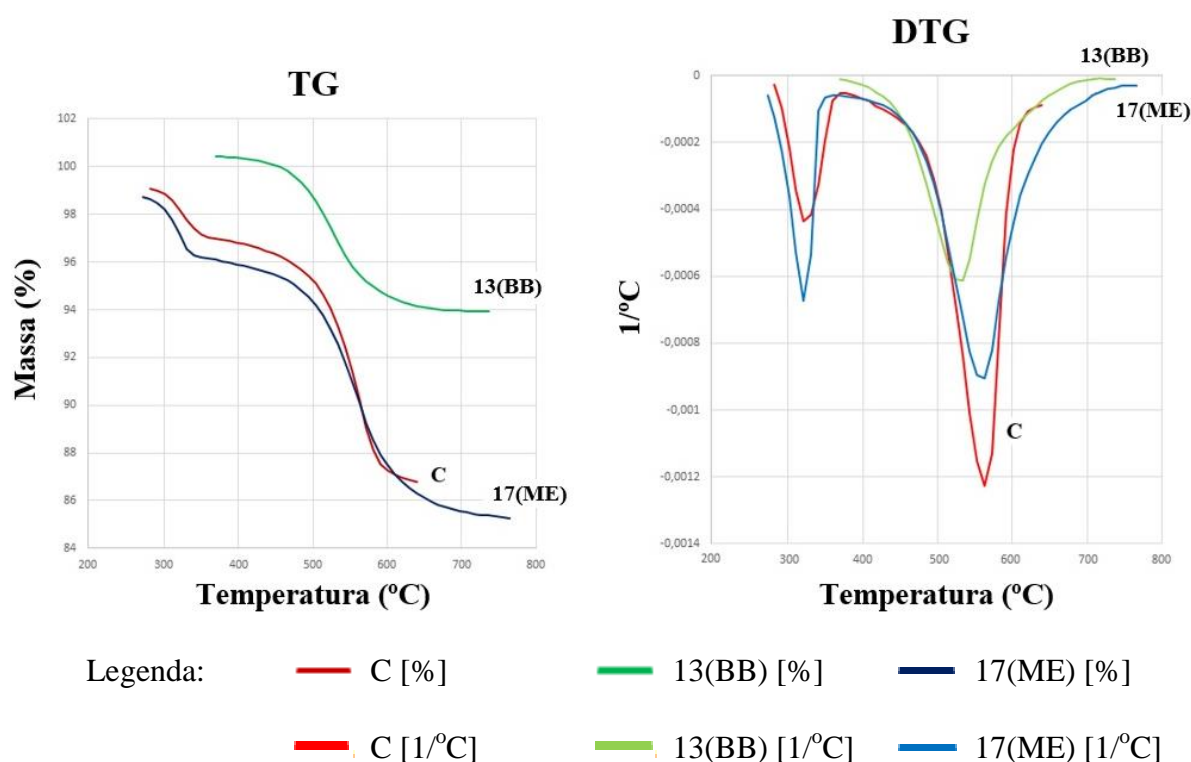
Tabela 19: Comparação entre os dados de temperatura e a % em massa, obtidos na análise DTG-TG para as amostras 17(ME), 13(BB) e C.

AMOSTRA	ETAPA	INTERVALO DE TEMPERATURA [°C]	% PERDA DE MASSA	[1°C] ΔH
C	desidratação	282,0-378,66	2,123	-3,974E-4
	desidroxilação	378,66-639,667	10,097	-1,1573E-3
17(ME) – FF	desidratação	272,33-369,0	2,638	-6,154E-4
	desidroxilação	369,0-765,333	10,815	-8,629E-4
13(BB) - FF	desidroxilação	369,0-736,33	6,509	-6,027E-4

Fonte: O autor, 2019.

Os diagramas DTG-TG para as amostras C, 17(ME) e 13(BB) apresentam as curvas de % perda de massa (Δm) e a sua derivada (que exibem os valores de entalpia: ΔH [$1/^\circ\text{C}$]). As amostras C e 17(ME) aparecem de forma nítida nas etapas de desidratação e desidroxilação. A amostra 13(BB) expõe apenas a etapa de desidroxilação (figura 52).

Figura 52: Diagrama DTG-TG para as amostras C(comercial), 13(BB) e 17(ME).



Fonte: O autor, 2019.

No diagrama DTG-TG vê-se, na etapa de desidratação uma variação de massa [Δm C] = -2,1238% e um valor de entalpia [ΔH C] = -3,974E-4 (endotérmico). Na etapa de desidroxilação tem-se [Δm C] = 10,097% e [ΔH C] = -1,157E-3 (endotérmico). A amostra 17(ME) fração fina pós CHG ocorre na etapa de desidratação uma variação de massa [Δm 17(ME)] = -2,6381% e um valor de entalpia [ΔH 17(ME)] = -6,154E-4 (endotérmico). Na etapa de desidroxilação [Δm 17(ME)] = -10,815% e um valor de entalpia [ΔH 17(ME)] = -8,629E-4 (endotérmico). A amostra 13(BB) fração fina pós CHG há na etapa de desidroxilação com uma variação de massa [Δm 13(BB)] = -6,509% e um valor de entalpia [ΔH 13(BB)] = -6,027E-4 (endotérmico).

7.3.7 Análises químicas por Fluorescência de Raios X

As análises químicas foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para identificar a composição química das amostras na forma de óxidos. Os resultados obtidos (Tabela 20) mostram que, para ambas as amostras, a fração fina obtida após a CHG apresenta maior teor de Fe_2O_3 do que em suas frações ROM, de alimentação e grossa. Este fato comprova a eficiência no processo de concentração CHG da halloysita em sua fração fina, quando ela se concentra conjuntamente a outros óxidos (onde predomina o Fe_2O_3). Após segue-se o processo de alvejamento químico, onde o íon Fe^{+3} é transformado em Fe^{+2} e, como este é solúvel em água, é retirado por filtração. No entanto, não é retirado o Fe estrutural cuja existência pode ser constatada nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (figuras 56, 57, 58, 59, 60) onde, aparecem picos no intervalo de intensidade de campo entre 100-200mT. Sendo assim, pode-se afirmar que o aumento no Fe estrutural corresponde diretamente ao aumento no Fe_2O_3 identificado e, conseqüentemente, ao aumento na concentração da halloysita efetuada pelo CHG.

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.

IDENTIFICAÇÃO	% EM PESO								TOTAL
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PPC	
13 (BB) ROM	< 0,1	< 0,1	39,7	47,5	1,1	< 0,1	0,75	12,1	100±1,45
13 (BB) IF	0,27	0,26	30,30	57,90	5,00	0,11	0,54	5,50	100±0,12
13 (BB) GF	0,47	0,19	17,90	72,00	7,00	< 0,1	0,38	1,70	100±0,26
13 (BB) FF	0,16	0,31	37,50	49,20	3,30	0,14	0,91	8,20	100±0,28
17 (ME) ROM	0,23	0,25	30,70	57,50	4,90	0,13	0,59	5,50	100±0,2
17 (ME) IF	0,11	0,31	37,90	47,50	2,90	0,14	0,92	10,00	100±0,22
17 (ME) GF	0,18	0,39	36,10	49,10	3,70	0,16	0,81	9,20	100±0,36
17 (ME) FF	< 0,1	< 0,1	41,90	40,50	0,76	0,12	1,30	15,00	100±0,22

Fonte: O autor, 2019.

Correlacionando os dados químicos com a composição mineralógica, e com os parâmetros industriais exigidos nas indústrias de papel e cerâmica (figura 7) afirma-se que:

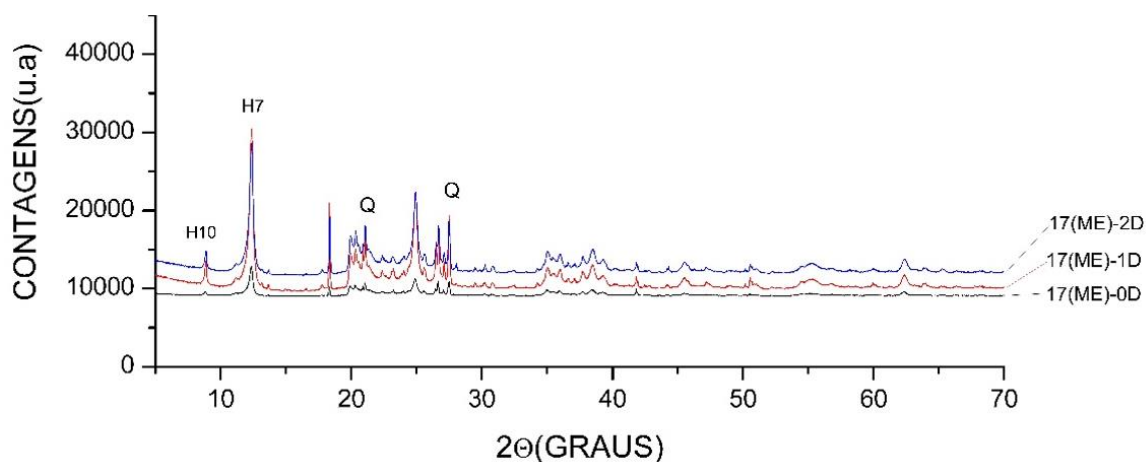
- a) a concentração de Fe_2O_3 apresenta-se dentro do intervalo adequado as especificações industriais para a indústria de papel (como revestimento e

- carga) para ambas as amostras 13(BB) e 17 (ME) e para a indústria de cerâmica apenas a amostra de Belmiro Braga;
- b) a concentração de Al_2O_3 também está dentro do intervalo adequado ao uso na indústria de papel (como revestimento e carga) apenas para a amostra Belmiro Braga apresentando uma concentração superior ao intervalo adequado as especificações industriais para a indústria de cerâmica e também para a amostra 17(ME) de Mar de Espanha;
 - c) a concentração em SiO_2 presente na amostra 13(BB) de Belmiro Braga encontra-se dentro do intervalo adequado às especificações para a indústria de papel (como revestimento) e uma concentração superior ao intervalo exigido pela indústria de papel (como preenchimento) e para a indústria de cerâmica. A amostra 17(ME) de Mar de Espanha, possui concentração inferior ao intervalo adequado as especificações para a indústria de papel (revestimento e cobertura) e de cerâmica;
 - d) a concentração de TiO_2 nas amostras de 13(BB) e 17(ME) estão dentro do intervalo adequado as especificações da indústria de papel (como preenchimento) e para a de cerâmica, e apresentam-se com concentração inferior as especificações industriais para ambas as amostras (como revestimento);
 - e) a perda por calcinação (PPC) foi inferior às especificações industriais para a amostra de 13(BB), e superior às especificações industriais para a amostra 17(ME).

7.3.8 Estudo sobre a perda da molécula de água interplanar levando a conversão da halloysita 10Å em 7Å, após um período de aquecimento a $T=70^\circ\text{C}$.

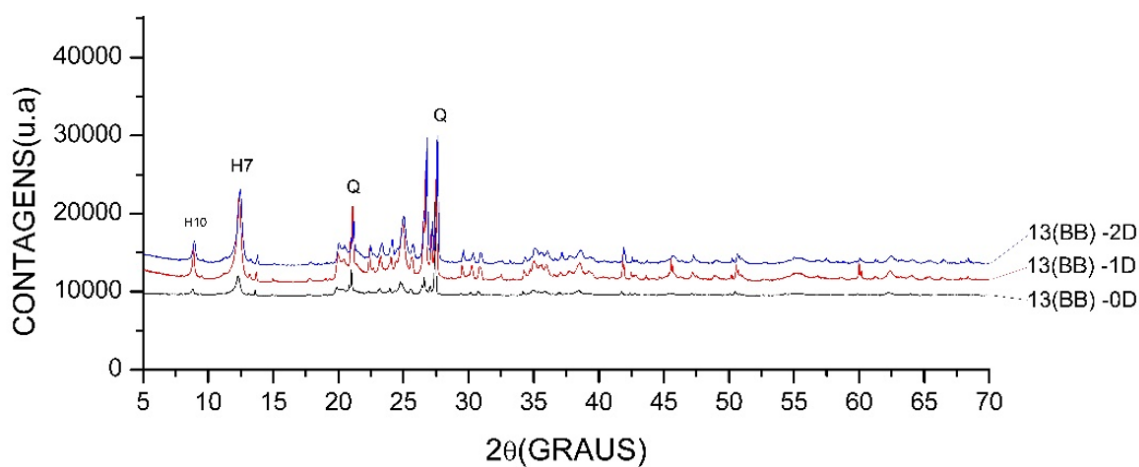
Há um procedimento publicado (COELHO *et al.*, 2007) onde afirmou-se ser possível converter a halloysita com intervalo interplanar de 10Å (hidratada) para a forma 7Å (não hidratada). Com o intuito de replicar este estudo, as amostras 17(ME) e 13(BB) foram submetidos a aquecimento a $T = 70^\circ\text{C}$ por dois períodos consecutivos de 24 horas. As figuras 53 e 54 tem-se os difratogramas de raios X para as amostras em seu estado natural (0D) e após o aquecimento de 24 horas (1D) e 48 horas (2D). Na comparação entre os difratogramas, não houve a eliminação completa do pico H10, mas um aumento na intensidade do pico H7 (indicando um aumento na concentração de halloysita H7) em ambas as amostras.

Figura 53: Difratogramas de raios X comparativo da amostra 17(ME) em seu estado natural e após o aquecimento $T = 70^{\circ}\text{C}$ após 24 e 48 horas.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 54: Diagramas comparativo da amostra 13(BB) em seu estado natural e após o aquecimento $T = 70^{\circ}\text{C}$ após 24 e 48 horas.



Fonte: O autor, 2019.

7.3.9 Aplicação em cosmética - Sabonetes

7.3.9.1 Metodologia para a produção de sabonetes

A síntese e o testes dos sabonetes foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR – Campus Pato Branco). Os sabonetes foram produzidos pelo

método a frio (*cold process*) sendo a formulação composta por 20% de óleo de palma (*elaeis guineensis oil*), 34% de óleo de girassol (*helianthus annuus oil*), 13% de óleo de côco (*cocos nucifera oil*), 23% de água deionizada, 9% de hidróxido de sódio e 1,5% de caulim halloysítico.

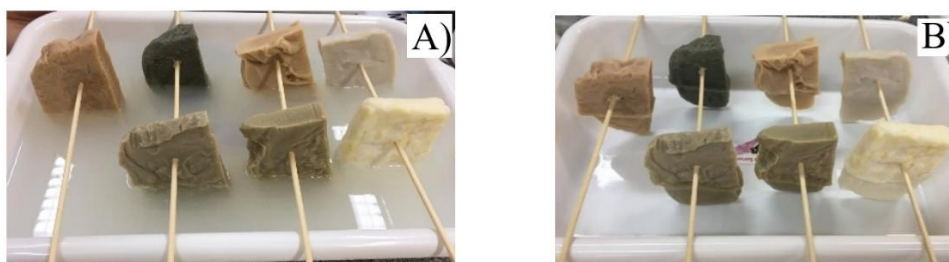
Em um béquer, adicionou-se às fases oleosas (óleo de coco, óleo de girassol e óleo de palma). Em outro béquer adicionou-se água e hidróxido de sódio e esperou-se esfriar. Quando os dois béqueres chegaram na temperatura em torno de 40°C, adicionou-se o béquer que continha a lixívia no béquer que tinha a fase oleosa. Adicionou-se o caulim halloysítico batendo a solução com o auxílio de um mixer, que foi colocado em um refratário, e aguardando-se por 30 dias.

7.3.9.2 Testes de qualidade aplicado a cosmética - sabonetes

Foram realizados testes de qualidade sob os quais os sabonetes produzidos devem apresentar qualidade industrial para os parâmetros: rachadura; taxa de absorção de massa; perda de massa; formação de espuma; texturometro e colorímetro.

Para avaliar a geração de rachaduras, a metade da barra de sabonetes em barra foram imersas em água destilada por 24 horas [figura 55 (A)]. Após esse período, foram retiradas as barras e deixadas secar por 30 horas a temperatura ambiente [figura 55 (B)].

Figura 55: Testes de imersão das barras de sabonetes.



Legenda:

(A) Barras de sabonete em água

(B) Barras de sabonete secando

Fonte: O autor, 2019.

A determinação da taxa de absorção de água, é feita com amostras dos sabonetes à base de argilas, as quais foram pesadas (m1) e foram imersas em água destilada e deixadas por 24 horas em temperatura ambiente. A água foi drenada após esse período, e os espécimes

foram pesados novamente (m_2). A diferença entre as massas da o percentual de água absorvida. Para cada amostra foram realizadas triplicatas, obtendo-se uma média dos resultados (equação 36).

$$\% \text{ absorção de água} = [(m_2 - m_1) / m_1] \cdot 100 \quad (1)$$

Para a análise de perda de massa, as amostras foram pesadas (m_1) em seguida submersas em água destilada e, deixadas em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, retira-se a massa gelatinosa e pesa-se novamente (m_2). A partir das diferenças de massa calcula-se o percentual de perda de massa (equação 37). Para cada amostra realizaram-se triplicatas.

$$\% \text{ perda de água} = [(m_2 - m_1) / m_1] \cdot 100 \quad (2)$$

Para a análise da formação de espuma, preparou-se soluções de 2% de cada sabonete, utilizando água destilada. Após o preparo, verteu-se 50 ml, de cada, para uma proveta de 100 ml, a qual foi invertida 10 vezes, em movimentos sincronizados. Imediatamente após essa operação, determinou-se a altura de espuma formada, repetindo posteriormente essas determinações depois de 5 minutos. Realizou-se triplicatas de cada sabonete.

Utilizando um texturômetro, calibrado de modo a se medir a força em compressão, foram efetuados ensaios de penetração nos sabonetes. As penetrações foram de 8mm a uma velocidade de 1mm/s, sob uma temperatura ambiente em cerca de 25°C. A força positiva máxima é a força necessária para penetrar o sabonete até a distância de 8mm: quanto maior esse valor, maior a dureza do sabonete.

As análises colorimétricas (MACHADO *et al.*, 2014) foram obtidas através de um Colorímetro Meter CR-400 (Konica Minolta), onde:

L^* = Luminosidade (o valor mínimo 0 indica preto e o valor máximo 100 indica branco)

a^* = coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde)

b^* = coordenada amarelo/azul (+b indica amarelo e -b indica azul)

7.3.10 Análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

É sabido que a quantidade de ferro estrutural é variável para diferentes depósitos de caulim, dependendo da origem do depósito e dos processos geológicos envolvidos. A localização de defeitos causados pela substituição de íon alumínio (Al^{3+}) pelo íon ferro (Fe^{3+})

tem sido amplamente estudada, e a ressonância paramagnética eletrônica têm sido utilizada para sua determinação (HALL, 1980; MESTDAGH *et al.*, 1982; MATSUOKA e IKEYA, 1995).

As espécies paramagnéticas identificadas são geralmente associadas à presença de Fe^{3+} em diferentes ambientes químicos, dentro da estrutura da caulinita ou na forma de óxidos e hidróxidos, tanto na superfície dos cristais ou mesmo entre as lamelas da caulinita. As linhas RPE foram observadas em duas regiões distintas: próximo a posição $g = 4,0$ e próximo à posição $g = 2,0$ (GOODMAN e HALL, 1994).

As linhas da primeira região são típicas das espécies Fe^{3+} , que podem vir a substituir o Al^{3+} em diferentes locais da estrutura da caulinita. Geralmente, estas correspondem a uma espécie isotrópica ($g=4,2$, espécie I) e/ou a uma simetria ortorrômbica ($g=4,9$, $g=3,7$ e $g=3,5$, espécie II), de locais onde o metal existe em campos do cristal de diferentes simetrias. As ressonâncias ($g=2,0$ e $g=2,4$), com larguras de linhas que variam entre 40-300mT estão geralmente no espectro de RPE de caulinitas e são atribuídos a ressonâncias metálicas em fases mineralógicas, onde ocorrem interações magnéticas de alta intensidade entre íons de ferro. Tais interações, que podem ter propriedades ferromagnéticas ou origem ferrimagnética (ANGEL *et al.*, 1974; JONES *et al.*, 1974; ANGEL e VINCENT, 1978), e são responsáveis por ampliar o espectro de RPE em torno de $g = 2,0$. Várias estruturas na superfície da caulinita foram atribuídas a estas espécies de Fe^{3+} , para os óxidos (hematita e magnetita) e oxihidróxidos (goethita) (BALAN *et al.*, 2000).

As linhas mais estreitas, que as acima mencionadas ($\Delta H = 20-50\text{mT}$), estão associadas a interações entre $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, são típicas de uma fase superparamagnética. Tais ressonâncias podem se originar de pequenas partículas de óxido do metal localizadas entre as lamelas de caulinita (BERTOLINO *et al.*, 2010).

Por meio dos espectros obtidos de ressonância paramagnética eletrônica (figuras 56, 57 e 58) das frações granulométricas menores que $44 \mu\text{m}$, foi possível observar que o íon Fe^{3+} se encontra na sua forma estrutural, vindo a substituir o íon Al^{3+} nos sítios octaedrais da estrutura do caulim halloysítico. Isto pode ser identificado pelos sinais de campo de ressonância em 74mT e pelo triplete 135, 156 e 182mT (MEADS e MALDEN, 1975), como também na forma de óxidos e hidróxidos de ferro que estão disseminados por conta dos sinais de ressonância entre 200-400mT. É possível identificar também a ocorrência do sexteto na região de campo de ressonância entre 300-400 mT, o que indica a presença de Mn^{2+} (SCORZELLI *et al.*, 2008).

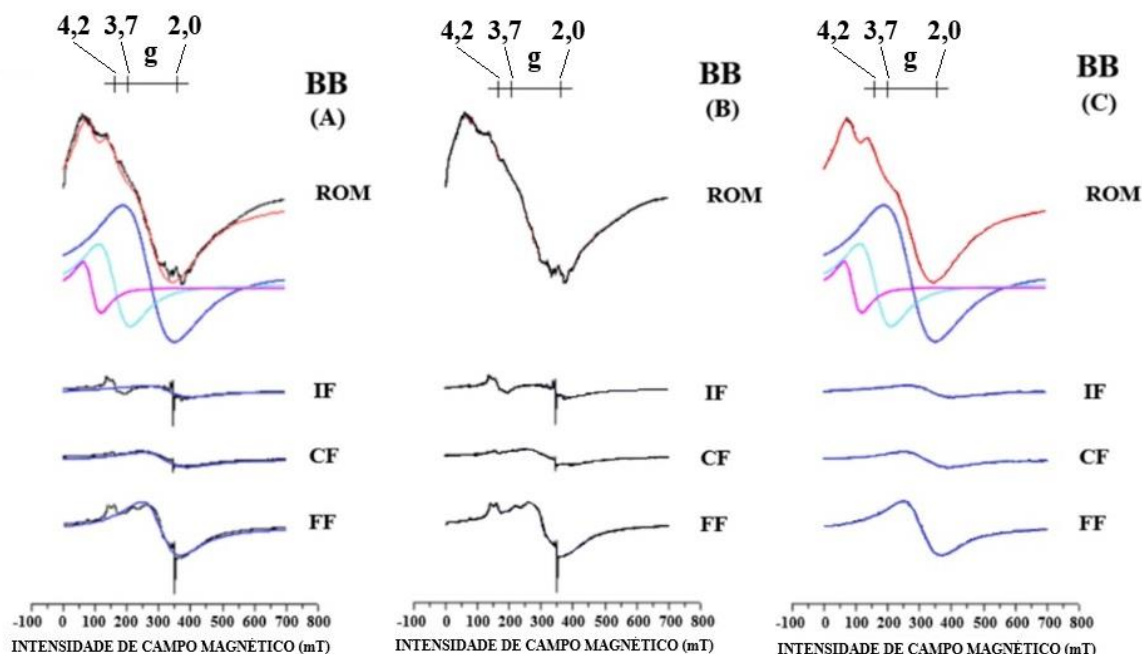
Verificou-se que a fase estrutural do cátion Fe^{3+} não sofreu alteração durante o processo de beneficiamento, diferente da fase mineral. O sinal de ressonância em 350mT foi identificado como característico de radical livre e se associa ao efeito de radiação induzida (RID) (CLOZEL *et al.*, 1994). Tal fato é uma indicação da presença de óxidos e hidróxidos de ferro dispersos pela amostra. Esta característica pode ser observada nas curvas ROM, alimetação (IF) e fração grossa (CF) na amostra de Mar de Espanha (ME) e na fração (IF), fração fina (FF) e fração grossa (CF) da amostra de Belmiro Braga (BB).

Após passar por modelagem de deconvolução matemática, os espectros (Figura 56 e 59) de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da amostra 13(BB) mostraram a presença de três componentes: um componente de campo mais alto, associado a partículas menores (íons Fe^{3+} extra-estruturais), enquanto aparece como um componente único nos outros espectros, e em campos inferiores devido a partículas maiores (íons Fe^{3+} intra-estruturais), no qual aparece como dois outros componentes.

A amostra 17(ME) (Figura 57 e 59) mostrou a presença de dois componentes: um componente de campo maior associado a partículas menores (íons Fe^{3+} extra-estruturais), em que aparece como um componente no espectro (ROM, IF, CF e FF) e dois outros componentes em campos inferiores devido a partículas maiores (íons Fe^{3+} intra-estruturais), que apareceram nas proporções relativas relatadas na Tabela 21. Estes espectros, após passarem por deconvolução, mostram a presença de mais de três componentes: um componente em campo mais alto, associado a partículas menores, o qual aparece como único componente nos demais espectros, e dois outros componentes em campos mais baixos devido a partículas maiores (os quais aparecem em proporções relativas na tabela 21).

Os espectros de RPE também indicam que, no estágio de alvejamento químico, os íons Fe^{3+} extra-estruturais presentes foram removidos. Na fração fina, gerada através da classificação gravitacional hidráulica (CHG) da amostra de 17(ME), é possível perceber a forma da curva Lorentz em picos de campo de ressonância de 350mT. Neste intervalo, o diagrama evidencia que o processo de alvejamento químico atingiu a máxima eficiência após 30 minutos (figura 58 e 60), que é percebido através da tendência de nivelamento da curva de Lorentz. Depois de passar pela modelagem de deconvolução, os espectros (figura 57 e 59) de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da amostra de Mar de Espanha (ME), durante o processo de alvejamento químico, mostraram a presença de dois componentes: um componente de campo mais alto associado a partículas menores (íons Fe^{3+} extra-estruturais), em que estão nas proporções relatadas na Tabela 21.

Figura 56: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 13(BB).



Legenda:

(A) espectros RPE e curvas de deconvolução;

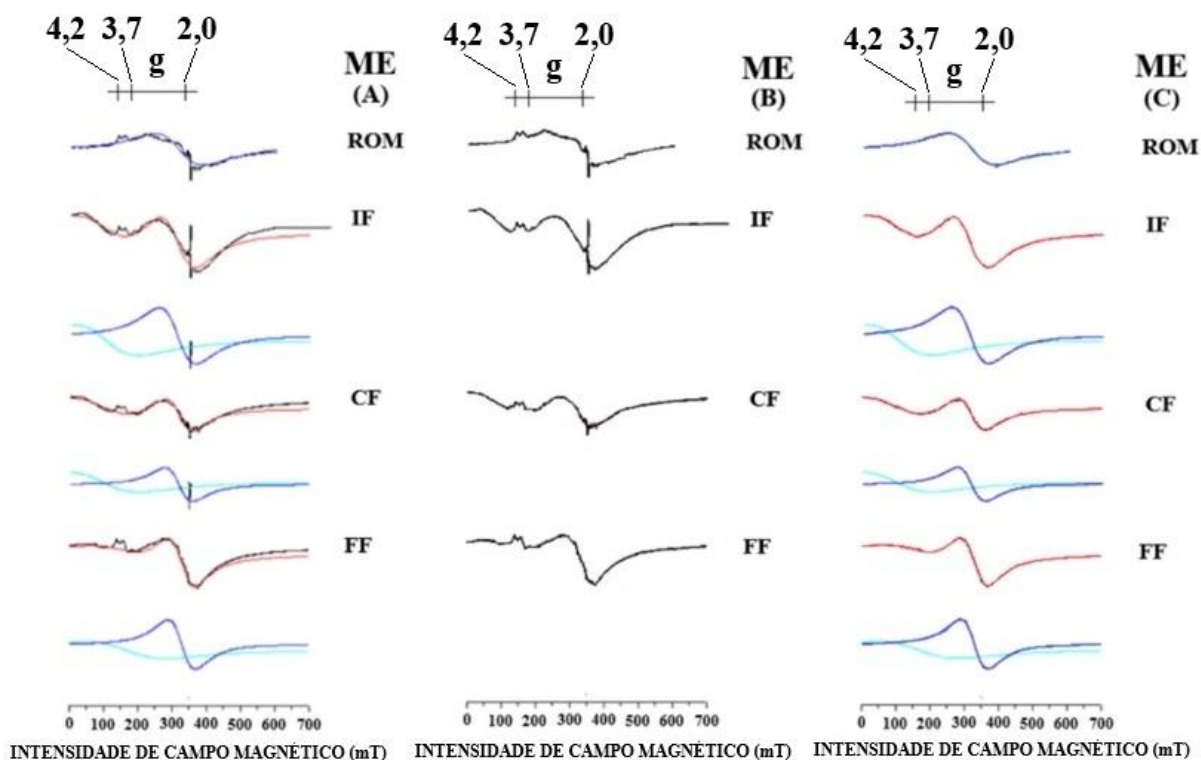
(B) espectros RPE;

(C) curvas de deconvolução.

Fonte: O autor, 2019.

Essas proporções mostram uma diminuição progressiva ao longo do tempo durante o processo de alvejamento químico no componente 1 e um aumento correspondente no componente 2. Esse comportamento indica a eficiência no processo de concentração da halloysita. Neste processo, a concentração simultânea de halloysita e óxidos menores (onde os íons Fe^{3+} predominam) ocorreu. No processo de alvejamento químico, os íons Fe^{3+} extra-estruturais foram removidos, resultando na concentração do halloysita, e como os íons Fe^{3+} intraestruturais não podem ser removidos, a presença relativa deste último aumenta.

Figura 57: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME).



Legenda:

(A) espectros RPE e curvas de deconvolução;

(B) espectros RPE;

(C) curvas de deconvolução.

Fonte: O autor, 2019.

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).

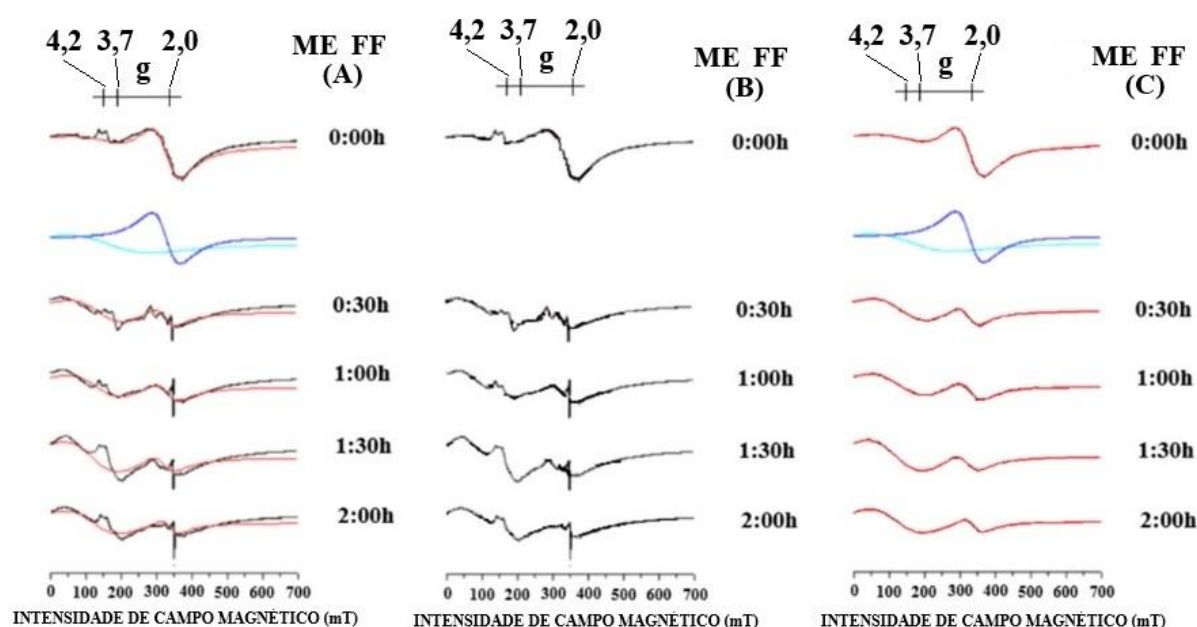
AMOSTRA	COMPONENTE I %	COMPONENTE II %
17(ME) ROM	100	0
17(ME) IF	63	37
17(ME) CF	65	35
17(ME) FF	75	25

Fonte: O autor, 2019.

Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a partir da amostra ME durante o processo de alvejamento químico, após passarem por deconvolução, mostram a

presença de mais de três componentes. Uma componente em campo mais alto, associada a partículas menores, a qual aparece como única componente nos demais espectros, e duas outras componentes em campos mais baixos devidos a partículas maiores (os quais aparecem em proporções relativas na tabela 22).

Figura 58: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME) Fração Fina (FF) para o processo de alveamento químico.



Fonte:

(A) espectros RPE e curvas de deconvolução;

(B) espectros RPE;

(C) curvas de deconvolução.

Fonte: O autor, 2019.

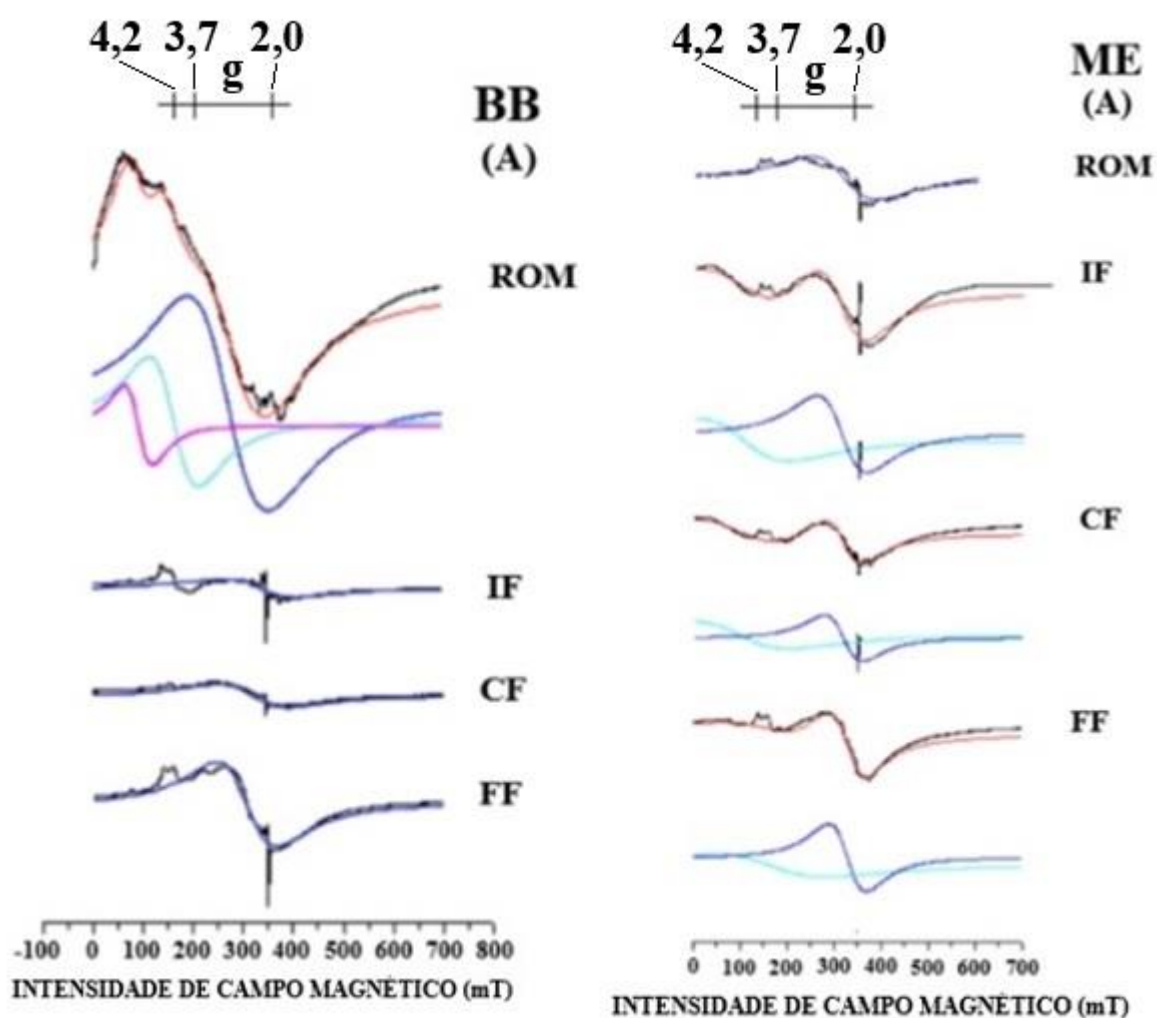
Tabela 22: Proporções relativas dos componentes em campos mais baixos devido as partículas maiores presentes na amostra 17(ME), durante o processo de alveamento químico, em suas etapas obtidas em um período de 2 horas com intervalos de 30 minutos.

AMOSTRA – TEMPO (h)	COMPONENTE I (%)	COMPONENTE II (%)
ME FF 0:00h	75	25
ME FF 0:30h	45	55
ME FF 1:00h	45	55
ME FF 1:30h	35	65
ME FF 2:00h	38	62

Fonte: O autor, 2019.

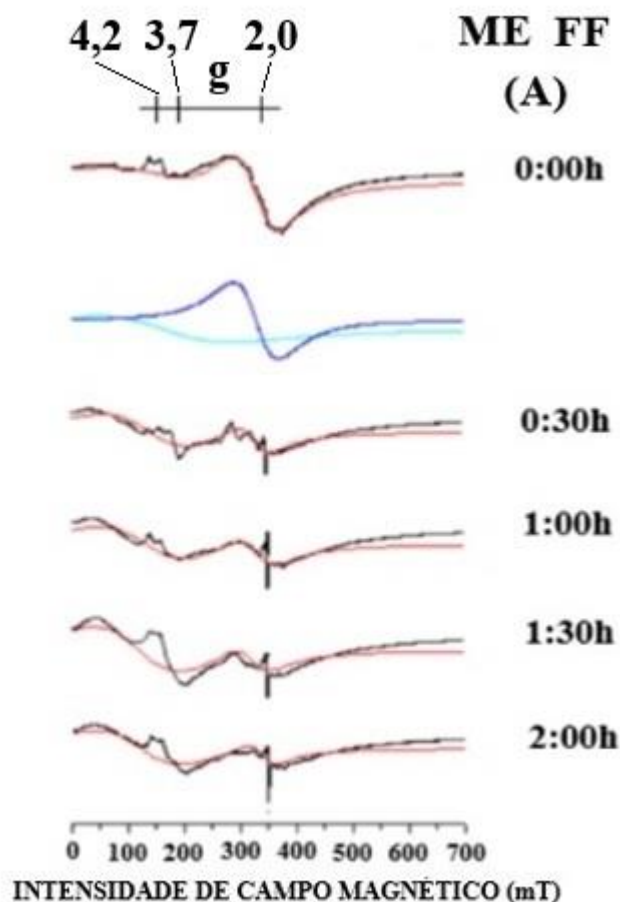
Se os resultados obtidos nos espectros das amostras 17(ME) e 13(BB) (figuras 59 e 60), quando comparado aos espectros de Prado (BA) (figuras 61 e 62) (BERTOLINO *et al.*, 2012), pode-se afirmar que devido à complexidade da estrutura da caulinita, procurou-se caracterizar os diversos ambientes do ferro através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Figura 59: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), da amostra 17(ME) e 13(BB).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 60: Espectros de RPE da amostra 17(ME) durante as etapas de alvejamento químico com ditionito de sódio [hidrosulfito – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$].



Fonte: O autor, 2019.

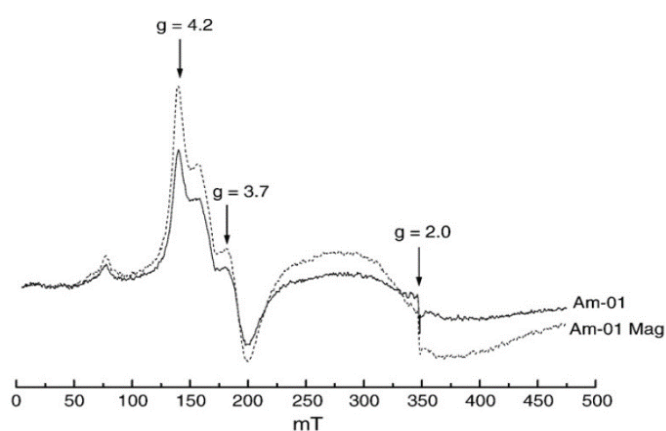
7.3.10.1 Comparativo entre as análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) da área de estudo e as de Prado (BA) e serra Borborema-Junco do Seridó

Os espectros de RPE de Prado (BA) (figura 61 e 62) denotam que parte do Fe^{3+} encontra-se substituindo o Al^{3+} em sítios octaédrais na estrutura da caulinita ($g=4,9$ e $4,2$), enquanto que nos espectros de Mar de Espanha (ME) e Belmiro Braga (BB) também acontece uma substituição similar nos sítios octaédrais na estrutura do caulim halloysítico ($g=4,2$ e $3,7$) (figura 59), e parte encontra-se externo à estrutura do mineral. As evidências indicam que o ferro responsável pela banda larga na região do $g=2,0$ está adsorvido a superfície da caulinita, provavelmente entre as diversas lamelas que constituem o mineral. Provavelmente, os óxidos de ferro adsorvidos entre as lamelas da caulinita respondem pela diminuição do índice de alvura do caulim, e apesar desse ferro encontrar-se externamente à estrutura do mineral, este

não é removido de modo fácil durante a separação magnética e a lixiviação química com ditionito de sódio [hidrosulfito – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$] (BERTOLINO *et al.*, 2012).

Ao comparar o espectro RPE da amostra de caulim da região de Prado (PA) (figuras 61 e 62) (BERTOLINO *et al.*, 2012) Am-02 com a amostra 17(ME) de Mar de Espanha (figura 59), ambas tratadas com ditionito [hidrosulfito – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$]. O espectro da amostra de Prado (PA) (figura 62) é composto de linhas nas regiões de $g=2,0$ e $g=4,3$, que podem ser associadas a pelo menos três espécies paramagnéticas, enquanto a amostra 17 (ME) é composta de linhas nas regiões de $g=2,0$; $g=3,7$ e $g=4,2$.

Figura 61: Espectro RPE da amostra de Prado [Am-01 (não-magnético e magnético)].

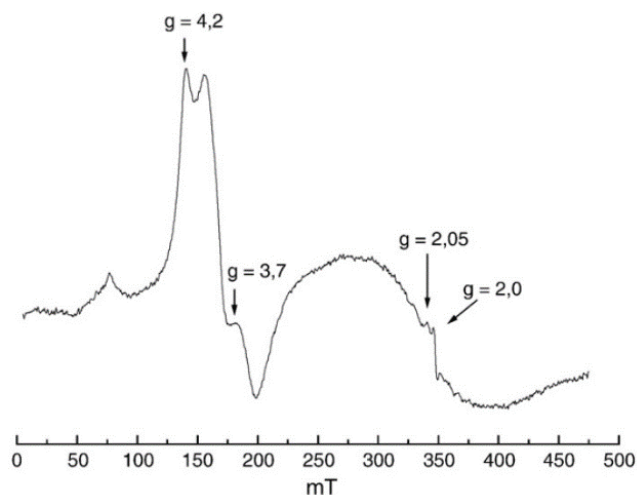


Legenda:

Am-01 Mag: linha (0,2mT de largura de linha) atribuída ao óxido de ferro superparamagnético.

Fonte: (BERTOLINO *et al.*, 2010).

Figura 62: Espectro RPE da amostra de caulim da região de Prado (BA) Am-02 tratado com ditionito [hidrosulfito – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$].

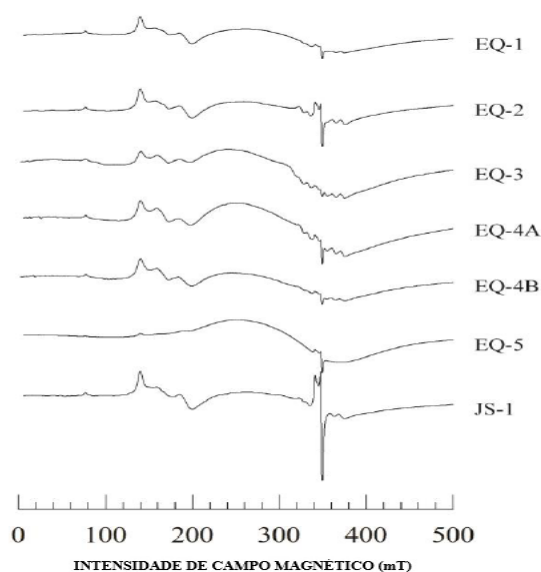


Fonte: (BERTOLINO *et al.*, 2010).

Através dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica das frações menores que 44 μm observou-se que o cátion Fe^{3+} se encontra na forma estrutural substituindo o cátion Al^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura da caulinita pelos sinais de ressonância em 74 mT e pelo triplete 135, 156 e 182 mT (MEADS e MALDEN, 1975) e na forma de óxidos e hidróxidos de ferro disseminados por conta dos sinais de ressonância entre 200-400 mT (figura 63). Também há ocorrência do sexteto na região entre 300-400 mT, o que indica a presença de Mg^{2+} (SCORZELLI *et al.*, 2008). Verificou-se que a fase estrutural do cátion Fe^{3+} não sofreu alteração durante o processo de beneficiamento, diferente da fase mineral. O sinal de ressonância em 350 mT foi identificado e está associado ao efeito de radiação induzida (RID) (CLOZEL; ALLARD; MULLER, 1994) (CAMPOS *et al.*, 2017).

É conhecido que o caulim pode ser facilmente contaminado por ferro e a brancura é afetada pela presença desse metal. Quando a brancura do caulim está correlacionada com o teor de ferro, no entanto, nenhuma dependência aparente foi observada. De acordo com estudos realizados em amostragens realizadas em Prado, Rio Jari e Rio Capim, no estado do Pará, a brancura tem uma tendência a aumentar com a cristalinidade da amostra, mas nenhuma relação precisa pôde ser estabelecida (BERTOLINO *et al.*, 2010).

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.



Fonte: CAMPOS *et al.*, 2017.

Assim, pode-se sugerir que a brancura pode estar ligada ao teor de ferro em locais específicos da estrutura da caulinita. Para estabelecer correlações entre a alvura e os sítios do íon ferro, caracteriza-se as espécies paramagnéticas presentes em amostras brutas e identifica-se as variações no espectro RPE quando estas amostras foram submetidas a separação magnética e tratamento de ditionito [hidrosulfito – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$]. Observa-se que uma amostra bruta (procedente do rio Jari) com brancura inferior a 50% apresentava, em geral, um espectro RPE com uma linha ampla (0,2 mT de largura de linha) devido a grandes partículas de óxido de ferro. A mesma comparação foi feita com outras amostras de caulim e resultados similares foram obtidos. Isso leva à conclusão de que grandes partículas de óxido contribuem para manter a brancura do caulim em níveis abaixo de 50% e a separação magnética contribui para melhorar a brancura para valores superiores a 80%.

Amostras brutas com alta alvura são diferentes das oriundas do Rio Jari porque grandes partículas de óxido / hidróxido de ferro não contribuem para o espectro de RPE. Este é o caso das amostras oriundas dos depósitos de Prado (figura 61 e 62), antes da separação magnética. Após o tratamento magnético da amostra, o espectro RPE é composto por linhas nas regiões de $g=2,0$ e $g=4,3$, que pode ser associado a pelo menos três espécies paramagnéticas. Como discutido acima, as linhas na região $g=4,2$ pertencem ao estrutural Fe^{3+} (alto giro $s=5/2$) substituindo Al^{3+} em locais com ambientes de campo cristalino diferentes, correspondendo a uma espécie isotrópica ($g=4,2$, espécie I), como na amostra Am-09 e / ou espécie ortorrômbica ($g=4,9$, $g=3,7$ e $g=3,5$, espécie II), como na amostra Am-01. A linha $g=2,0$ é atribuída a nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas, geralmente encontradas entre as lamelas de caulinita. Linhas estreitas em $g=2,0$ são devidas a defeitos induzidos por radiação.

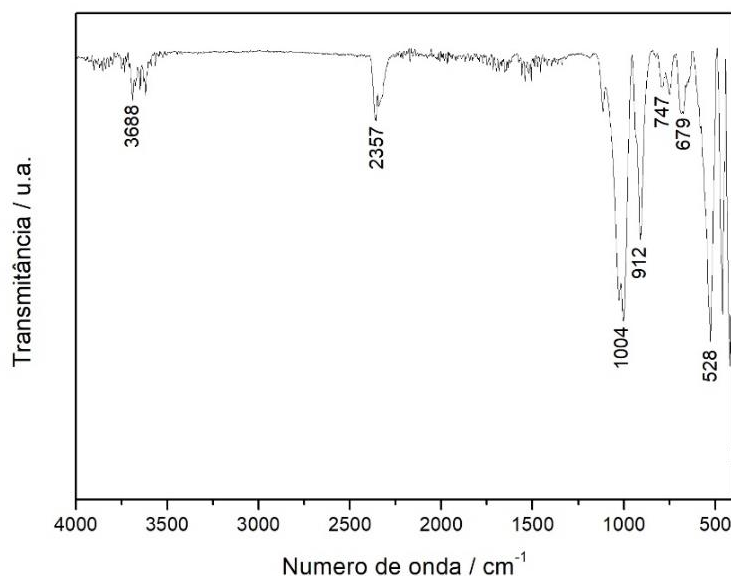
7.3.11 Resultados do estudo de adsorção do íon K^+ em caulim halloysítico

7.3.11.1 Caracterização da caulim halloysítico

O espectro de ATR-FTIR para o caulim halloysítico, apresentado na Figura 64, mostra larguras de pico semelhantes a caulinita, o pico de alta intensidade de 2357 cm^{-1} está associado a presença de CO_2 durante a análise.

A característica típica da caulinita é observada em uma banda larga e intensa as bandas 679 e 1004 cm^{-1} , que correspondem à vibração da ligação Si-O; 912 cm^{-1} são bandas de deformação da ligação Al-OH, a 752 cm^{-1} e bandas de vibração de ligação Si-O-Al (GLUITZ, 2015).

Figura 64: Espectro ATR-FTIR para o caulim halloysítico



Fonte: O autor, 2019.

7.3.11.2 Adsorção de K^+ em caulim halloysítico

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da acumulação de moléculas de uma substância presente em uma fase fluida (gasosa ou líquida) sobre uma interface sólida. (MANGUEIRA, 2014)

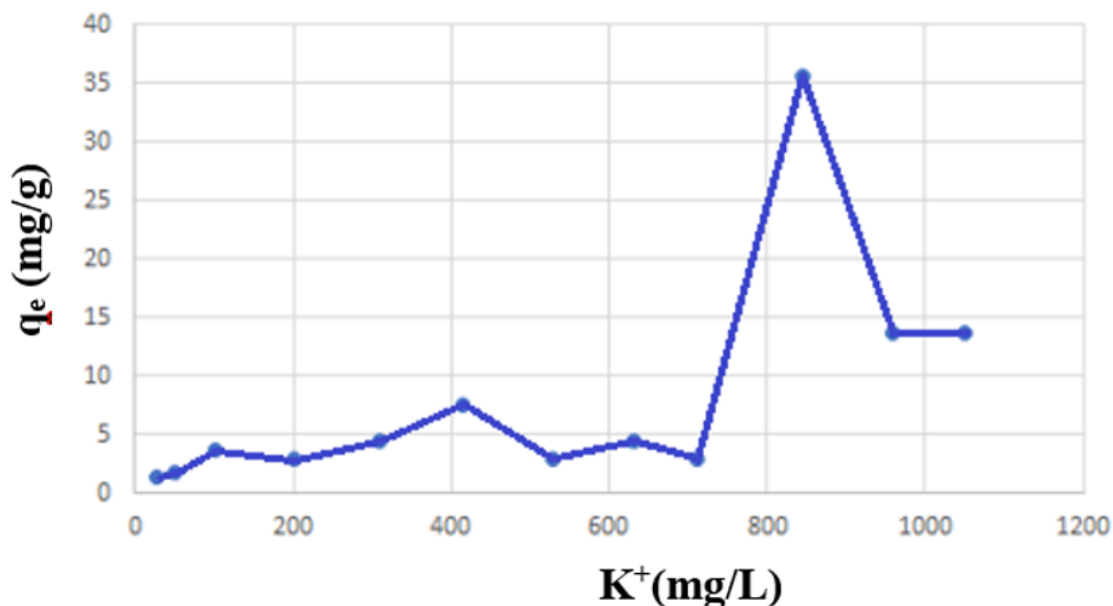
O adsorvente é o material no qual ocorre a adsorção, já o adsorvato é a substância adsorvida, experimentalmente ao caulim halloysítico [amostra 17(ME)] e a solução de íons contendo K^+ , respectivamente.

A relação gráfica entre a quantidade adsorvida de adsorvato (mg/g) em razão da concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) à temperatura ambiente constante de 25°C é comumente chamada de isoterma de adsorção.

As figuras 65 e 66 mostram as isotermas de adsorção para o caulim halloysítico. A

capacidade de adsorção do material aumentou com a concentração dos íons K^+ em solução. No entanto, a figura 66 não se apresentou da forma convencional de uma isoterma na faixa de concentração estudada entre 25-1.000mg/L.

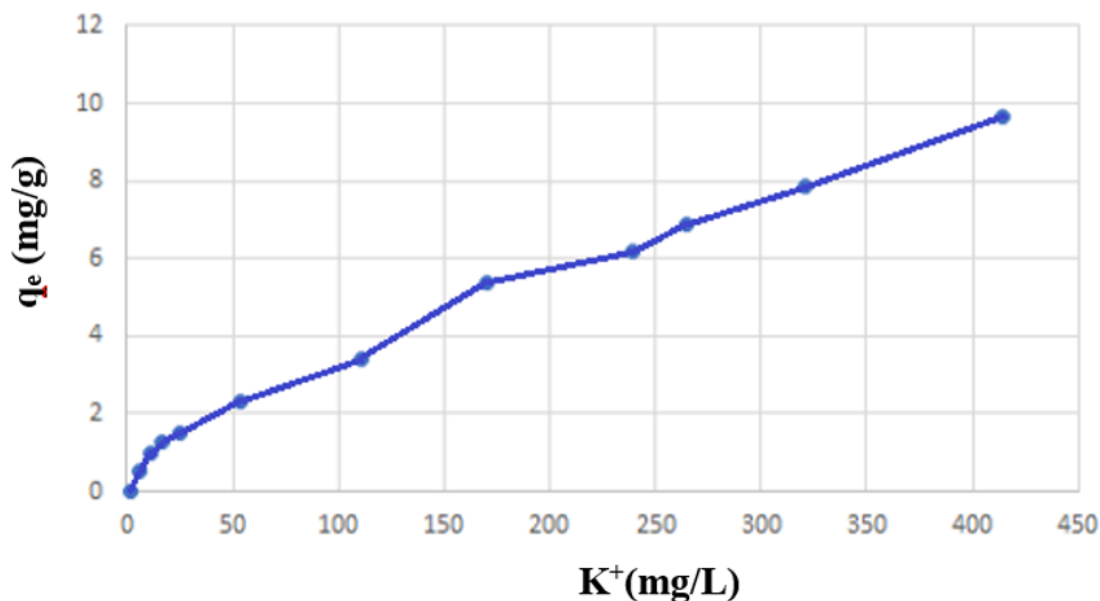
Figura 65: Isoterma de adsorção de K^+ em caulim halloysítico (25-1.000 mg/L)



Fonte: O autor, 2019.

Já a figura 66 está em uma faixa de concentração menor. Nela já é possível observar um modelo mais próximo ao de uma isoterma de Langmuir que propõe que cada molécula de adsorbato ocupe um único sítio, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas, uma vez que o adsorvente possui sítios ativos idênticos. Como consequência, ocorreria a formação de uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente quando todos os sítios forem ocupados. (LANGMUIR, 1918 e MITTAL, 2007)

Figura 66: Isoterma de adsorção de K^+ em caulim halloysítico (25-400mg/L)



Fonte: O autor, 2019.

7.3.11.3 Modelagem matemática para a adsorção de K^+ em caulim halloysítico

Pode-se, em um primeiro momento, ao observar as figuras 65 e 66, afirmar que o caulim halloysítico apresenta uma potencial capacidade de adsorção, muito embora a baixa quantidade adsorvida não o torne atrativo para imobilização de íons K^+ .

Um modelo matemático polinomial (equação 38) para a curva que melhor se aproxima da isoterma de Langmuir (figura 66) pode ser construído:

$$Y = -(5E-10)x^4 + (5E-07)x^3 - (2E-04)x^2 + (4,64E-02)x + 0,4607 \quad (38)$$

Onde:

$$Y = q_e \text{ (mg/g)}$$

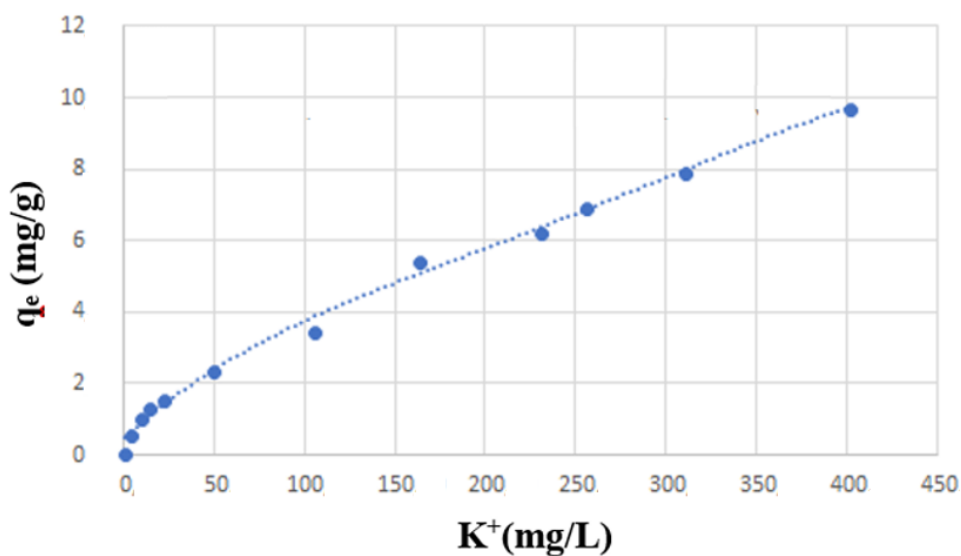
$$X = K^+ \text{ (mg/L)}$$

Um segundo modelo matemático polinomial (equação 39) foi construído para a argila bentonita (muito utilizada na agricultura como elemento adsorvedor e desorvedor de princípios ativos) Para esta análise foi utilizada bentonita sódica de 1.000g do laboratório PROQUÍMIOS.

$$Y = -(8E-10)x^4 + (1E-06)x^3 - (4E-04)x^2 + (1,009E-01)x + 0,5627 \quad (39)$$

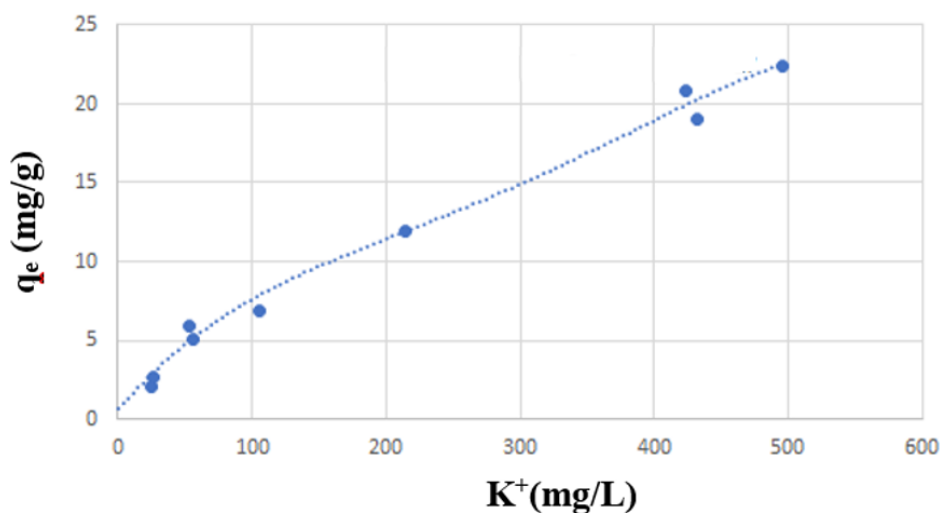
Quando compara-se os modelos polinomiais do caulim halloysítico (figura 67) com a bentonita (figura 68) é possível perceber a similaridade.

Figura 67: Isoterma de adsorção de K^+ para o caulim halloysítico a $T = 25^\circ C$.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 68: Isoterma de adsorção de K^+ para a bentonita sódica a $T = 25^\circ C$.



Fonte: O autor, 2019.

No entanto, comparar modelos polinomiais superiores a grau 1 é algo complexo, pois as curvas se tornam progressivamente mais complexas a medida que o grau do polinômio aumenta.

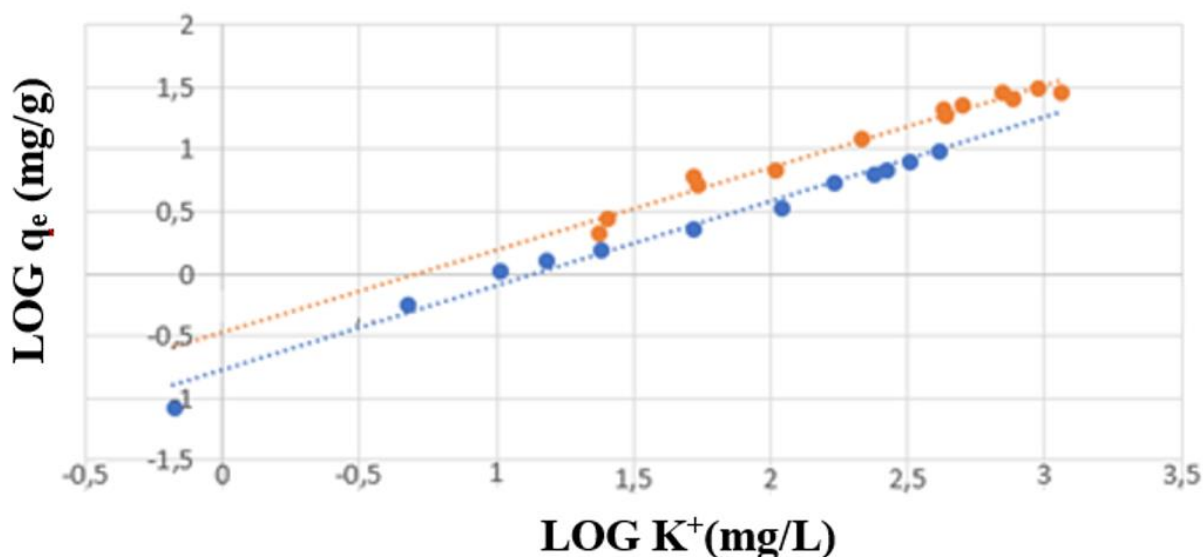
Convertendo ambos os modelos polinomiais de adsorção de grau 4 para grau 1, obtemos então:

$$\text{LOG } Y = 0,6774 \text{ LOG } X - 0,6773 \quad (\text{Halloysita}) \quad (40)$$

$$\text{LOG } Y = 0,6639 \text{ LOG } X - 0,4689 \quad (\text{bentonita sódica}) \quad (41)$$

A figura 69 expõe as isotermas logarítmicas da bentonita e do caulim halloysítico. A diferença no ângulo de inclinação dos polinômios é de 1,36%, o que mostra a grande similaridade entre estes dois modelos.

Figura 69: Modelo matemático polinomial logarítmico da Isoterma de adsorção de K^+ para o caulim halloysítico e a bentonita.



Legenda:

■ : $\text{LOG } Y = 0,6774 \text{ LOG } X - 0,6773$ (caulim halloysítico) (40)

■ : $\text{LOG } Y = 0,6639 \text{ LOG } X - 0,4689$ (bentonita sódica) (41)

Fonte: O autor, 2019.

Pode-se afirmar que o caulim halloysítico possui capacidade de adsorver íons K^+ , para uma concentração entre 25-400mg/L sendo similar para a halloysita e para a bentonita; e que para este intervalo de concentração, a bentonita adsorveu aproximadamente 20 mg/g, enquanto o caulim halloysítico adsorveu 10mg/g de íon K^+ .

Portanto, não se pode dizer que o caulim halloysítico é ruim como adsorvedor de K^+ . Pode-se dizer apenas que ele adsorve a metade do adsorvido pela bentonita e que para isso acontecer a solução de K^+ deve estar entre 25-400mg/L.

7.3.11.4 Modelagem matemática para a desorção de K^+ em caulim halloysítico

Um modelo matemático polinomial (equação 42) para a curva de desorção para o caulim halloysítico que melhor se aproxima da isoterma de Langmuir (figura 69).

$$Y = - (2E-6)x^6 + (1E-4)x^5 - (2E-3)x^4 + (1,72E-2)x^3 + (7,15E-2)x^2 + (0,1593)x + 0,1595 \quad (42)$$

Onde:

$$Y = q_e \text{ (mg/g)}$$

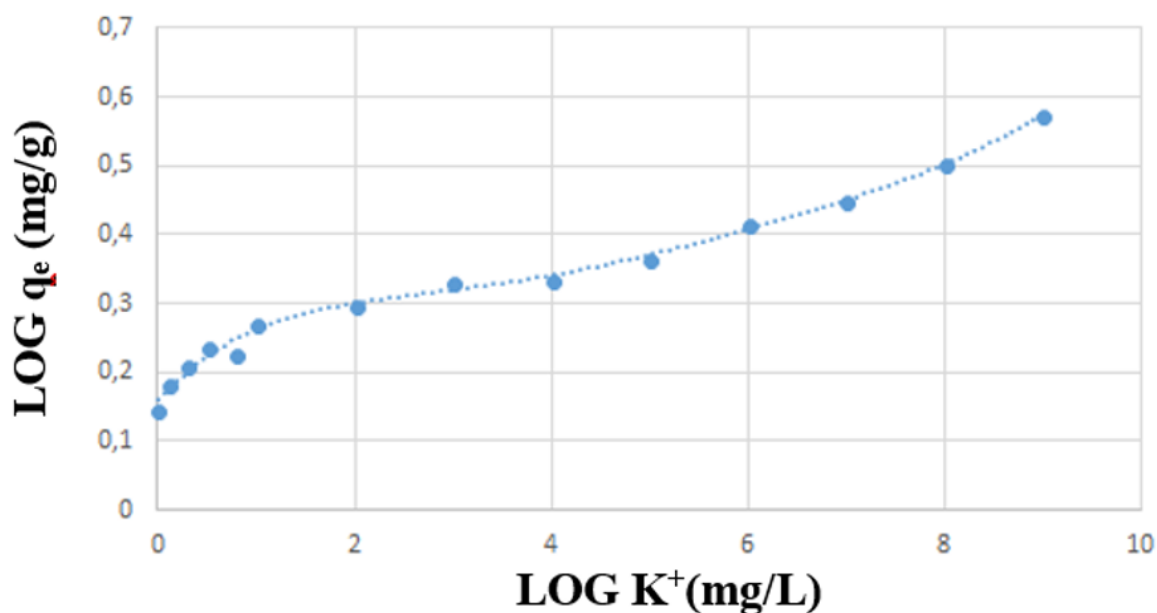
$$X = K^+ \text{ (mg/L)}$$

Um segundo modelo matemático polinomial de desorção (equação 43) foi construído para a bentonita sódica (muito utilizada na agricultura como elemento adsorvedor e desorvedor de princípios ativos).

$$Y = - (4E-4)x^6 + (1,07E-2)x^5 - (0,1258)x^4 + (0,7147)x^3 - (1,9987)x^2 + (2,5277)x + 0,749 \quad (43)$$

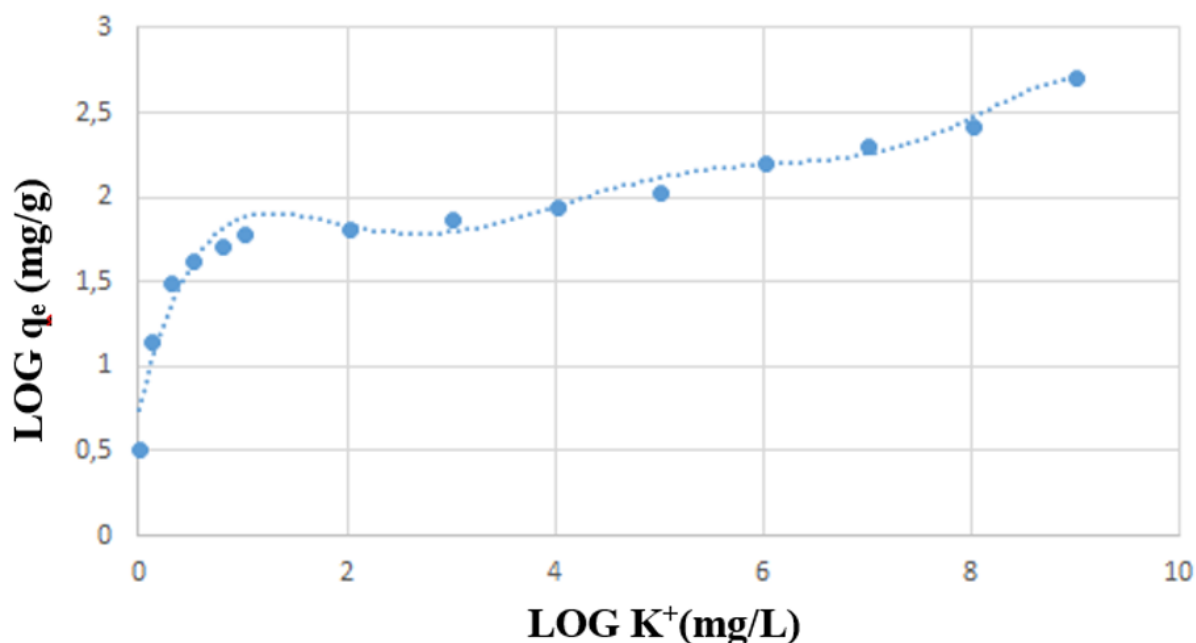
Quando se comparam os modelos polinomiais do caulim halloysítico (figura 70) com a bentonita (figura 71) é possível perceber a similaridade.

Figura 70: Isotherma de desorção de K^+ para o caulim halloysítico.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 71: Isoterma de desorção de K^+ para a bentonita sódica.



Fonte: O autor, 2019.

No entanto, comparar modelos polinomiais superiores a grau 1 é algo trabalhoso, pois as curvas se tornam progressivamente mais complexas a medida que o grau do polinômio aumenta.

Convertendo ambos os modelos polinomiais de adsorção de grau 4 para grau 1, obtemos então:

$$\text{LOG } Y = 0,2632 \text{ LOG } X - 0,5851 \quad (\text{caulim halloysítico}) \quad (44)$$

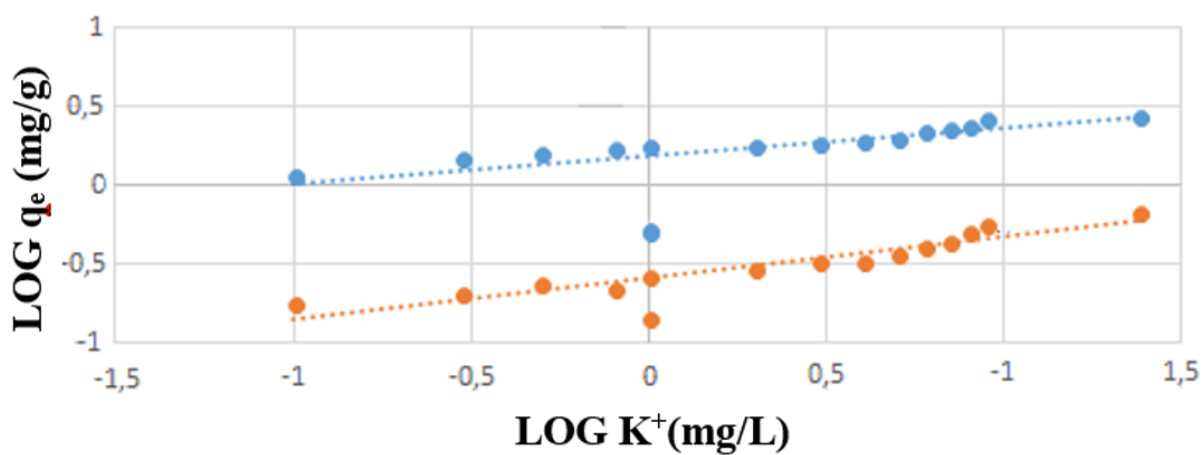
$$\text{LOG } Y = 0,179 \text{ LOG } X + 0,1904 \quad (\text{bentonita sódica}) \quad (45)$$

A figura 72 mostra as isotermas logarítmicas da bentonita e do caulim halloysítico. A diferença no ângulo de inclinação dos polinômios é de 0,68%, o que evidencia a grande similaridade entre estes dois modelos.

Pode-se afirmar que o caulim halloysítico possui capacidade de desorver íons K^+ . O caulim halloysítico nas primeiras 8 horas é capaz de desorver 0,50 mg/L, enquanto a bentonita no mesmo tempo desorve 2,42 mg/L.

Sendo assim, afirmar que o caulim halloysítico é ruim como desorvedor de K^+ está incorreto. Pode-se dizer apenas que ele desorve a 20% da taxa de desorção da bentonita sódica.

Figura 72: Isoterma de desorção de K^+ para o caulim halloysítico e a bentonita sódica.



Legenda:

■ : $LOG Y = 0,2632 LOG X - 0,5851$ (caulim halloysítico) (44)

■ : $LOG Y = 0,179 LOG X - 0,5851$ (bentonita sódica) (46)

Fonte: O autor, 2019.