



UNIVERSIDADE DE UBERABA

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS- GRADUAÇÃO E EXTENSÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO PROFISSIONAL**

JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO

**Desenvolvimento de métodos de remoção de impurezas do Caulim para
aumento do índice de brancura**

UBERABA

2021



JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO

Desenvolvimento de métodos de remoção de impurezas do Caulim para aumento do índice de brancura

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Orientador :

Prof^a Dr : Alexandre de Faria Lima

Coorientador:

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

UBERABA

2021

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

P655d Pinheiro Neto, José Vaz.
Desenvolvimento de métodos de remoção de impurezas do Caulim, para aumento do índice de brancura / José Vaz Pinheiro Neto. – Uberaba, 2021.

64 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima.

Coorientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer.

1. Caulim. 2. Lixiviação. 3. Engenharia Química. I. Lima, Alexandre de Faria. II. Finzer, José Roberto Delalibera. III. Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 553.61

JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO

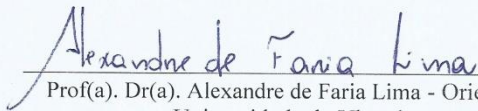
**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS DO CAULIM
PARA AUMENTO DO ÍNDICE DE BRANCURA**

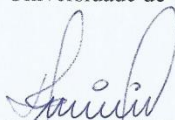
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).


Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais

Aprovado em: 30/03/21

BANCA EXAMINADORA:


Prof(a). Dr(a). Alexandre de Faria Lima - Orientador
Universidade de Uberaba


Prof(a). Dr(a). David Maikel Fernandes
Instituto Federal de Minas Gerais


Prof(a). Dr(a). José Roberto Delalibera Finzer
Universidade de Uberaba

Dedico este trabalho aos meus pais e
minha irmã que sempre me apoiaram e auxiliaram
em meu crescimento pessoal e acadêmico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido o dom da vida e por sempre fornecer forças durante minha jornada em busca de conhecimento.

A meus pais Cinara A.T. Vaz e Olizete Vaz e a minha irmã Larissa A. T. Vaz, que sempre estiveram ao meu lado me proporcionando todo suporte, felicidade, carinho e incentivo durante minha caminhada.

Aos meus familiares e amigos que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Faria de Lima pela confiança em mim depositada, pelo suporte, pela sabedoria e conhecimento compartilhado. Por toda paciência, amizade e importantíssima contribuição no meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer por todo o apoio dado ao meu trabalho, sempre disposto a ajudar. E pela oportunidade de poder trabalhar com o Caulim da Arko indústria de Mineração Ltda.

A Arko indústria de Mineração Ltda pela confiança e oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo apoio dado ao desenvolvimento dessa dissertação.

A UNIUBE e a UFTM pelo apoio e espaço cedido para o desenvolvimento e realização dos experimentos.

A toda equipe e todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

A todos que participaram diretamente ou indiretamente do meu projeto.

RESUMO

O Caulim é um silicato hidratado de alumínio, que possui coloração branca ou quase branca, granulometria fina e é quimicamente inerte. Devido a isso, esse argilomineral possui múltiplas aplicações, sendo seu principal destino a indústria de papel e celulose, podendo ser utilizado como carga e/ou como revestimento de papéis especiais. Porém, para cumprir essa função, o Caulim precisa ter elevada pureza e alto índice de Brancura CIE (superior a 84,5%), entretanto, atualmente, as principais técnicas de beneficiamento para produzir silicatos de elevada brancura são complexas e dispendiosas. Com isso em mente, o presente estudo tem como objetivo tratar Caulins da região de Sacramento-MG, com o intuito de desenvolver uma técnica simples e rentável. Os principais contaminantes responsáveis por conferir cor ao Caulim são óxidos de ferro, óxidos de titânio e matéria orgânica; o procedimento de calcinação é o mais comum para a remoção de matérias orgânicas, já para remoção dos óxidos o mais utilizado é a lixiviação com Ditionito de Sódio que opera em pH ácido. Os experimentos do presente estudo podem ser divididos em duas fases; uma focada em testar diferentes técnicas e reagentes e a outra em aperfeiçoar o procedimento que obteve os melhores resultados. Na primeira fase, testaram-se tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (800°C e 900°C) e testes de lixiviação com agentes lixiviantes complexantes (EDTA e ácido cítrico), agentes lixiviantes redutores (Hidróxido de Sódio, Acetato de Cálcio, Acetato de Sódio e Ditionito de Sódio) e agentes lixiviantes oxidantes (ácido Clorídrico, Sulfúrico, Nítrico, Acético e Fosfórico). Na segunda fase, consistiu em uma série de lixiação com o reagente mais eficiente variando tempo de reação, concentração da polpa de Caulim, temperatura e concentração da solução de agente lixiviante. Os principais parâmetros para quantificar o branqueamento do Caulim foram a Luminosidade e o Índice de Brancura, ambos foram medidos através de um colorímetro da marca *Eoptis*. De acordo com o presente estudo dos reagentes testados, o melhor foi o ácido Clorídrico, que em 32 experimentos de lixiviação realizados, em 27 foi possível obter Caulins com Índice de Brancura adequado as exigências da indústria de papel e celulose. Nas condições ideais, foi possível elevar o Índice de Brancura de 79,58% para 86,94%. Para isso ocorrer, foi necessário operar com tempo de reação de 56 minutos, temperatura de 43°C, concentração 10% m/m de polpa de Caulim e concentração de 15% v/v de reagente. Esses resultados demonstram que o ácido clorídrico e a técnica de lixiviação são eficientes no procedimento de branqueamento do Caulim.

Palavras Chaves: Caulim, Lixiviação, Ácido Clorídrico, Luminosidade, Brancura.

ABSTRACT

Kaolin is a hydrated aluminum silicate that has white or almost white coloring, has fine particle size, and is chemically inert. Because of these characteristics, this clay has multiple applications, the main among which is in the pulp and paper industry, where it is used as a filler and/or coating for special papers. However, to fulfill this function, kaolin must have high purity and high whiteness index (greater than 84.5%); currently the main techniques used to produce high-whiteness silicates are complex and expensive. Therefore, the present study aims to treat kaolin from the Sacramento–MG region with the intention of developing a simple and profitable technique. The main contaminants responsible for coloration in kaolin are iron oxides, titanium oxides, and organic matter; calcination is the most commonly used method for removing organic matter, and the removal of oxides is most often achieved by leaching with sodium dithionite, which is reacted at low pH values. The experiments performed in the present study can be divided into two phases: the first phase focused on testing different techniques and reagents, and the second phase involved perfecting the procedure to obtain optimal results. In the first phase, heat treatments were first performed at different temperatures (800 °C and 900 °C); then, leaching tests were conducted with complexing leaching agents (EDTA and citric acid), reducing leaching agents (sodium hydroxide, calcium acetate, sodium acetate, and sodium dithionite), and oxidizing leaching agents (hydrochloric, sulfuric, nitric, acetic, and phosphoric acids). The second phase consisted of a series of leachings with the most efficient reagents by varying the reaction time, concentration of kaolin pulp, temperature, and concentration of leaching agent solution. The main parameters used to quantify kaolin bleaching were luminosity and whiteness index, and both were measured using an Eoptis colorimeter. Among the reagents tested in the present study, the best one was hydrochloric acid, which successfully produced kaolin with whiteness indices compliant with the requirements of the paper and cellulose industry in 27 out of 30 leaching experiments. Under ideal conditions, it was possible to increase the whiteness Index from 79.58% to 86.94%, and this improvement was possible with a reaction time of 56 min, temperature of 43 °C, as well as concentrations of 10% m/m of kaolin pulp and 15% v/v reagent. These results demonstrate that hydrochloric acid and the proposed leaching technique are efficient for bleaching kaolin.

Key words: Kaolin, Leaching, Hydrochloric Acid, Brightness, Whiteness

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de Caulim Utilizada na produção de papéis	26
Tabela 2: Características dos principais Caulins de cobertura	26
Tabela 3: Propriedades do Caulim para produção de azulejos	27
Tabela 4: Emprego de Caulins em diferentes tipos de tinturas.....	29
Tabela 5: Propriedade da Metacaulinita brasileira	30
Tabela 6: Produção Mundial de Caulim Beneficiado.....	31
Tabela 7: Distribuição de cores	33
Tabela 8: Coeficientes de Cx e Cz para o calculo do índice de amarelamento.....	35
Tabela 9: Coeficientes para o branco perfeito.....	36
Tabela 10: Resultados do planejamento composto central	41
Tabela 11: Testes com EDTA.....	42
Tabela 12: Quantificação do sistema CIE	44
Tabela 13: Resultados Lixiviação 15% de concentração.....	47
Tabela 14: Melhores Resultados Lixiviação Redutora	47
Tabela 15: Testes com NaOH	48
Tabela 16: Resultados testes usando ácido clorídrico	49
Tabela 17: Resultados obtidos operando nos pontos críticos PCC	50
Tabela 18: Resultados Testes com EDTA	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Molecular da Caulinita	16
Figura 2: Caulim com placas hexagonais	17
Figura 3: Fluxograma Beneficiamento a seco.....	20
Figura 4: Fluxograma do processo de beneficiamento a úmido da CADAM.....	22
Figura 5: Centrifugra Vertical	23
Figura 6: Funções do Caulim no papel	25
Figura 7: Sistema de cores aditivas e sistema de cores subtrativas	33
Figura 8: Refletância da luz azul	35
Figura 9: Equipamento Vortex.....	38
Figura 10: Setup para os testes do PCC	42
Figura 11: Técnica para aferir as coordenadas CIE L*a*b*	43
Figura 12: Caulim calcinado.....	45
Figura 13: Caulins tratados com agentes redutores	48
Figura 14: Caulins após a lavagem ácida	48
Figura 15: Diagrama de Pareto.....	51
Figura 16: Gráfico de superfície Tempo x HCl.....	53
Figura 17: Gráfico superfície de resposta HCl x tempo 2D	54
Figura 18: Gráfico de superfície concentração da polpa x temperatura	55
Figura 19: Gráfico de superfície concentração da polpa x temperatura 2D	56

LISTA DE ABREVIATÖES

WCIE	Brancura CIE
Cx, Cy	Coefficientes dependentes do iluminante
λ	Comprimento de onda
L*, a* e b*	Coordenadas do sistema CIE L*a*b*
xn, yn e zn	Coordenadas reduzidas do branco perfeito no sistema CIE XYZ 1931
x, y e z	Coordenadas reduzidas no sistema CIE XYZ 1931
S(λ)	Energia de um iluminante em função de λ
F(λ)	Função Tappi em função de λ
C/2°	Iluminante C com observador a 2 graus
D65/10°	Iluminante D65 com observador a 10 graus
z(λ)	Percepção do olho humano (componente azul) em função de λ
y(λ)	Percepção do olho humano (componente verde) em função de λ
x(λ)	Percepção do olho humano (componente vermelho) em função de λ
R(λ)	Reflectância em função de λ
Xn, Yn e Zn	Valores tristímulus do branco perfeito no sistema CIE XYZ 1931
X, Y e Z	Valores tristímulus no sistema CIE XYZ 1931

Sumário

1.INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
3.1 Caulim	16
3.1.2 Propriedades Mineralógicas.....	17
3.1.3 Geometria e Granulometria.....	17
3.1.4 pH	17
3.2 Depósitos de Caulim	18
3.2.1 Caulins Primários	18
3.2.2 Caulins Secundários	18
3.2.3 Depósitos de Caulim no Brasil	19
3.3 Processamento	19
3.3.2 Lavra.....	19
3.3.3 Beneficiamento convencional.....	20
3.3.4 Beneficiamentos especiais.....	21
3.3.4.1 Processos de Agregação Seletiva	21
3.3.4.3 Delaminação.....	23
3.3.4.4 Calcinação.....	24
3.3.4.5 Alvejamento Químico	24
3.4 Principais aplicações do Caulim	25
3.4.1 Papel	25
Fonte: LUZ <i>et al.</i> , 2008.....	26
3.4.2 FIBRA DE VIDRO	27
3.4.3 CERÂMICA BRANCA	27
3.4.4 Plásticos	28
3.4.5 Tintas.....	28
3.4.6 Borrachas	28
3.4.7 Catalisadores para Craqueamento do Petróleo.....	29
3.4.9 Concreto de alto desempenho	30
3.5 Oferta Mundial	30
3.6 Mercado brasileiro de Caulim.....	31
3.6.1 Importação.....	31
3.6.2 Exportação	32
3.6.3 Consumo Interno	32
3.7 Colorimetria	32
3.7.1 Conceito	32

3.7.2	Formação das cores.....	33
3.7.3	Quantificação.....	34
3.7.4	Alvura ISO	34
3.7.5	Amarelamento (Yellowness)	35
3.7.6	Sistema colorimétrico CIE L* a* b*	36
3.7.7	Brancura CIE	36
4.	METODOLOGIA	37
4.1	Calcinação.....	37
4.1.2	Calcinação Padrão	37
4.1.3	Calcinação com agentes redutores.....	37
4.2	Testes de Lixiviação Oxidante	38
4.2.1	Teste Vortex	38
4.2.2	Lixiviação 15% de concentração.....	39
4.2.3	Lixiviação 10% de concentração.....	39
4.3	Testes lixiviação com agentes Redutores.....	39
4.3.1	Tratamento com Hidróxido de Sódio à temperatura ambiente	39
4.3.2	Tratamento com Hidróxido de Sódio Aquecido.....	40
4.3.3	Tratamento com Acetatos	40
4.3.4	Tratamento com Ditionito de Sódio.....	40
4.4	Planejamento Composto Central	40
4.5	Tratamento com EDTA.....	42
4.6	Coordenadas CIE L* a* b*	43
	na Figura 11 (CRISCUOLO, 2008).	43
5.	RESSULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Testes de calcinação.....	44
5.1.2	Teste calcinação padrão	45
5.1.3	Calcinação com agentes redutores.....	46
5.3	Resultados lixiviação Oxidante	46
5.4	Resultados Lixiviação Redutora.....	47
5.5	Resultados testes do PCC	48
5.5.1	Condições de operação	50
5.5.2	Temperatura.....	51
5.5.3	Tempo	51
5.5.4	Concentração de Polpa.....	52
5.5.5	Concentração de Solvente	52
5.5.6	Interação entre as variáveis	53
5.6	Testes utilizando agentes complexantes	56

6. CONCLUSÃO	57
7. SUGESTÕES DE ESTUDOS.....	58
8. REFERENCIAS.....	59

1.INTRODUÇÃO

A concepção deste estudo amadureceu após consulta da direção da empresa Arko indústria de Mineração Ltda: Sacramento – MG, a qual participa do Projeto de Economia Circular que a UNIUBE faz parte através do PPGEQ-mestrado profissional em Engenharia Química. Destaque sobre a Integração Universidade-Empresa que consiste em catalisador para integrar a ciência, tecnologia e engenharia na geração de produtos úteis para a sociedade.

Caulim é um termo utilizado para denominar tanto a rocha que contém Caulinita quanto o produto resultante do seu beneficiamento. O Caulim é classificado como um argilomineral 1:1, de coloração branca ou quase branca, de granulometria considerada fina em média 2 μm , baixo teor de ferro e dureza média de 1,0 Mohr (MENDONÇA *et al.*, 2017).

Devido as suas propriedades físicas e químicas o Caulim possui uma ampla empregabilidade, atuando como pigmento em diversos produtos, como borrachas, cerâmicas, refratários, plásticos, tintas, catalisadores e concretos, porém sua principal aplicação é na produção de papéis comuns e revestidos. Para este tipo de aplicação, é necessário que o Caulim possua elevado índice de alvura (SILVA, 2007).

Para se adequar as exigências do mercado, é necessário a remoção de impurezas, pois em grandes concentrações reduzem a alvura do mineral. Os principais contaminantes do Caulim são a matéria orgânica e os óxidos de ferro e titânio (SILVA, 2007).

O Caulim é um minério que é encontrado por todo o globo terrestre sendo um dos seis mais abundantes. O silicato se apresenta em variadas formas, por isso existem diferentes tipos de Caulim, com distintas características e a presença de múltiplas impurezas que influenciam diretamente na qualidade do produto. Existe uma gama de tratamentos e/ou beneficiamentos, que se adequam a cada caso (BERTOLINO; MENDONÇA; OLIVEIRA; LUZ; FREIRE, 2009).

As técnicas mais convencionais de beneficiamento do Caulim como o branqueamento e alvejamento químico utilizando ditionito de sódio são efetivas no tratamento de contaminantes ferrosos (hematita e goethia), porém não são efetivos para a remoção de contaminantes titaníferos (anatásio). Para retirada destes é necessário utilizar operações especiais, como floculação seletiva ou agregação seletiva, que são sistemas mais sofisticados e de custo elevado. Dessa forma, o presente estudo pretende elevar a brancura do Caulim da região de Sacramento, utilizando um processo eficiente na remoção das impurezas e com baixo custo de operação (CRISCULO, 2008).

2. OBJETIVOS

O objetivo central deste estudo é elevar o índice de brancura do Caulim proveniente da região de sacramento através da remoção de seus contaminantes, para que esse se adeque as necessidades da indústria de papel e celulose.

2.1 Objetivos específicos

- Comparar a eficiência dos diferentes reagentes utilizados para remoção de impurezas, como agentes oxidantes, agentes redutores e agentes complexantes;
- Comparar a eficiência das diferentes técnicas empregadas para remoção de impurezas do Caulim;
- Comparar a eficiência do ácido clorídrico em diferentes condições de temperatura, tempo de reação, concentração e concentração de polpa.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Caulim

O Caulim é um mineral extraído de jazidas, sendo encontrado em diversas faixas granulométricas, possui uma forma cristalina lamelar com uma superfície irregular, é quimicamente inerte, inorgânico e coloração em distintos tons de branco (LIMA, 2016).

A formação mineralógica desse material é proveniente do grupo dos silicatos hidratados de alumínio, sendo o principal a Caulinita, porém no mesmo depósito pode ocorrer a presença de outros minerais como a haloisita, metahaloisita, diquita e nacrita, e apesar desses materiais possuírem uma composição química similar, apresentam uma diferença estrutural. Geralmente a Caulinita apresenta uma estrutura com partículas hexagonais e a haloisita possui uma disposição tubular. A associação desses silicatos pode ser identificada através de microscópio eletrônico de varredura ou de transmissão (BERTOLINO; TOREM; SCORZELLI; ROSSI, 2012).

A composição química do Caulim é bem complexa, mas de maneira geralmente contém óxidos de Alumínio, óxidos de Silício e moléculas de água. Os minerais do grupo silicatos hidratados de alumínio possuem a seguinte fórmula molecular $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, m pode variar de 1 a 3 e n de 2 a 4. A Caulinita, especificamente, possui a seguinte estrutura $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ e a composição teórica é de 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 14% de H_2O (Balanço mineral brasileiro, 2000). A estrutura química da Caulinita pode ser observada na Figura 1.

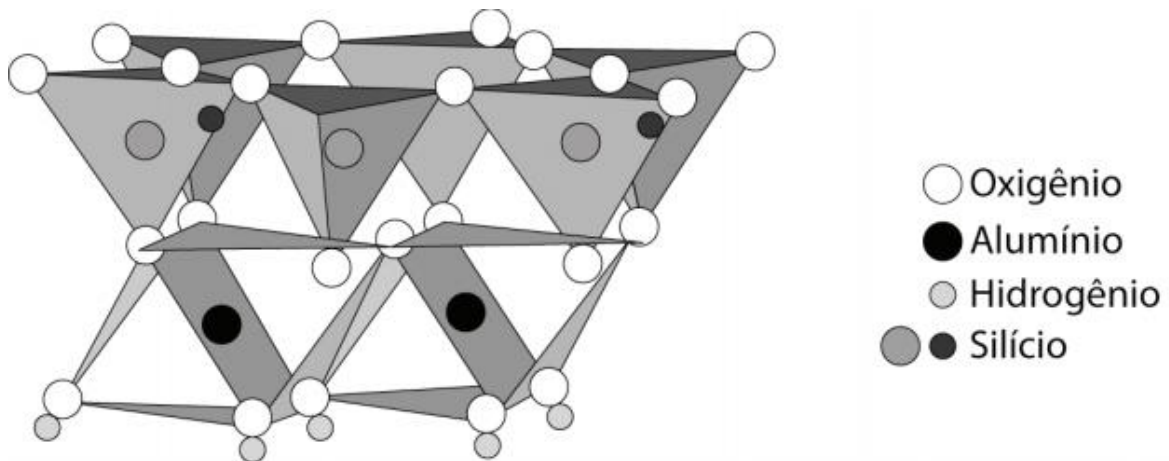


Figura 1: Estrutura Molecular da Caulinita, fonte: Ferreira (2001).

Além dos compostos citados acima, existe a presença de impurezas que, em determinadas situações podem representar até 50% da massa total do Caulim. Os principais contaminantes são a areia, mica, quartzo, matéria orgânica, óxidos de ferro e óxidos de titânio, os três últimos citados são os principais responsáveis pela redução de alvura e brancura do Caulim (CRISUCLO, 2008).

3.1.2 Propriedades Mineralógicas

Os constituintes mineralógicos do Caulim são responsáveis por alterar algumas de suas características, afetando as técnicas de beneficiamento e, conseqüentemente, sua aplicação comercial. Os principais minérios são o quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato (ZATTA, 2010).

A alunita e haloisita apesar de participarem do mesmo grupo da Caulinita contribuem aumentando a viscosidade em suspensões de Caulim e água. Quartzo, quando em uma granulometria muito fina, é difícil de ser removido e torna, pois, o silicato mais abrasivo (LUZ *et al.*, 2008).

3.1.3 Geometria e Granulometria

A forma e a granulometria do Caulim influenciam no controle de determinadas propriedades como a alvura, viscosidade, opacidade e brilho. Dessa maneira os silicatos constituídos de Caulinita com placas hexagonais, como representado na Figura 2, e contorno retangular são os mais empregados na constituição do papel (SILVA *et al.*, 2011).

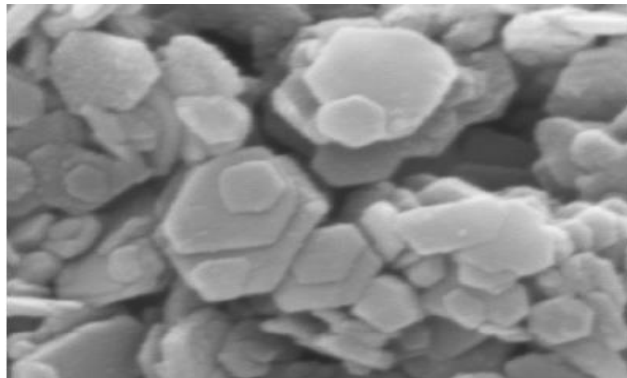


Figura 2: Caulim com placas hexagonais, fonte: Luz e Chaves (2000)

A indústria de papel divide os Caulins em finos e grossos. Para o Caulim ser considerado fino, 90% de suas partículas devem possuir granulometria inferior a 2 μm , já para ser um Caulim grosso que mais de 50% de suas partículas devem apresentar granulometria superior a 2 μm . Por conseguinte, o fino é o mais adequado para o mercado de papel (LUZ *et al.*, 2008).

3.1.4 pH

O Caulim *in natura* antes de passar pelo processo de beneficiamento, apresenta uma faixa de pH que varia de 4,5 a 6,5 (solução aquosa). Quando o pH é mais alto em torno de 7 indica a presença de sais solúveis, que precisam ser removidos durante o beneficiamento, pois podem influenciar em suas aplicações industriais (CRISUCLO, 2008).

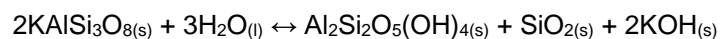
3.2 Depósitos de Caulim

O Caulim pode ser classificado de acordo com sua origem geológica, outrossim pode ser primário ou secundário e o seu processo de formação tem grande impacto na composição mineralógica e qualidade do silicato (CAMPOS,2018).

3.2.1 Caulins Primários

Os Caulins primários são resultantes de processos de intemperismo, diagênese ou hidrotermal que de maneira geral provocam a remoção de álcalis de rochas *in situ*. Dessa forma eles são classificados em intemperizados, solfataras e hidrotermais (FARIA ,2018).

Os intemperizados são comumente encontrados em regiões tropicais, nesse processamento os feldspatos e outro alumínio-silicatos encontrados em granitos e rochas metamórficas são hidratados e liberam álcalis e sílica, como mostrado na reação a seguir (CAMPOS, 2018).



Reação 1: Formação de Caulins intemperizados

Os Caulins do tipo solfatara, são resultantes do processo de alteração de rochas pela ação de emanções vulcânicas ácidas que são constituídas de vapores de água com elevada concentração de enxofre. Em rochas vulcânicas é comum a formação de quartzo de granulometria fina, semelhante à Caulinita, o que dificulta a separação destes materiais, tornando o Caulim abrasivo (CAMPOS, 2018).

Os hidrotermais são formados a partir de rochas porosas e permeáveis como o granito, que sofreram a abrasão de fluidos quentes provenientes do interior da crosta (SILVA,2007).

3.2.2 Caulins Secundários

Os Caulins do tipo secundário são conhecidos por possuírem a granulometria mais finas dos argilominerais, normalmente possuem baixos teores de mica e quartzo, mas apresentam elevada contaminação por óxidos de ferro e titânio os quais alteram sua coloração e detém uma maior quantidade em comparação aos primários. As principais jazidas exploradas pelo globo são de origem secundária (WILSON *et al.*,2006).

São formados pelos processos de erosão, transporte e deposição e a sedimentação pode ocorrer em diferentes ambientes sendo os mais comuns marinhos, lacustres, fluviais e deltaicos (VIEIRA, 2018).

Esses minerais podem ser classificados em sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas. A principal característica do Caulim sedimentar é seu elevado teor de Caulinita, que, após seu beneficiamento, pode chegar até 60%, sendo ideal para a indústria de papel. Já as areias possuem uma concentração de até 20%, sendo destinada a construção civil, por fim, as argilas plásticas que, também, são conhecidas como *ballclays*, possuem elevada concentração de Caulinita, porém contam com a presença de material carbonoso (na maioria dos casos, é matéria orgânica), sendo destinadas a indústrias cerâmicas (LUZ *et al.*, 2008).

3.2.3 Depósitos de Caulim no Brasil

Devido a várias origens geográficas, as reservas de Caulim são abundantes ao redor do globo e o Brasil se destaca por ser um grande produtor, de acordo com estimativas cerca de 30% do Caulim mundial se encontra em território nacional. O silicato nacional é de excelente qualidade com altíssima pureza e alvura (ANGELIM, 2004).

Os estados do Pará, Amazonas e Amapá são destaques, haja vista que contam com as maiores reservas, a maioria sedimentar, com elevada concentração de Caulinita, baixo teor de metais alcalinos e granulometria fina, muito empregado na produção de papéis. Nas regiões Sul e Sudeste é comum os Caulins intemperizados e hidrotermais do tipo primário. Em Minas Gerais, são encontrados os de menor teor de óxidos de ferro e titânio (MELFI *et al.*, 2016).

3.3 Processamento

3.3.2 Lavra

A técnica mais empregada para extração do Caulim é a lavra a céu aberto, esse sistema consiste em realizar uma escavação na superfície, assim o depósito deve ser superficial. Além disso, é necessária uma grande área para barragem de rejeitos e de pilhas de material estéril (camada de terra que “cobre” o mineral) (CARLI, 2013).

Essa metodologia permite um elevado rendimento com baixo investimento em estrutura, entretanto é mais agressiva, demandando maior aplicação de capital para recuperação do meio ambiente (COSTA, 2005).

A lavra subterrânea é empregada em situações nas quais as rochas e os minerais estão mais profundos, devido aos custos de produção e as condições mecânicas da retiradas das rochas das minas de Caulim, esse método é desfavorável, porém, em algumas situações, ainda é utilizado, como em algumas minas na região do Seridó: divisa dos estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba (CARLI, 2013).

Após a lavra, é muito comum o mineral passar por um pré-beneficiamento, que ocorre na própria mina. Esse processo consiste basicamente em desareamento e classificação granulométrica (LUZ *et al.*, 2008).

3.3.3 Beneficiamento convencional

Em situações em que o Caulim apresenta alvura e granulometria adequadas e baixo teor de quartzo e areia, pode-se optar por um processo mais simples conhecido como beneficiamento a seco. Nessa técnica, o Caulim bruto passa inicialmente por britagem, em seguida, secagem por secadores rotativos e, por fim, é pulverizado por moinhos e classificado por tamanho por elutriação, em que as partículas menores são conduzidas ao topo do aeroseparador, como pode ser observado na Figura 3. No entanto, é muito raro encontrar o mineral nessas condições ideais (LUZ & CHAVES, 2000).

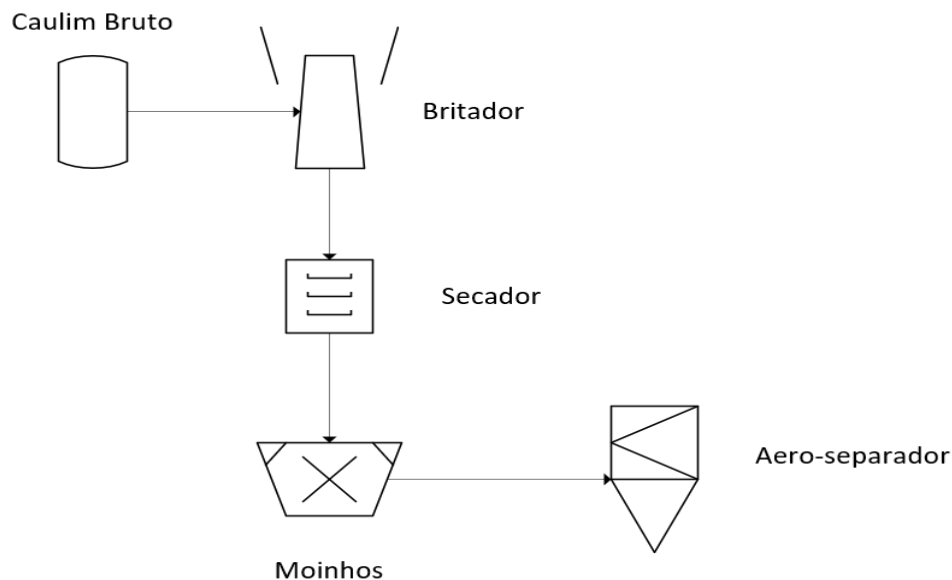


Figura 3: Fluxograma Beneficiamento a seco. Fonte: Autor

O beneficiamento, por via úmida, apesar de ser mais complexo, é o mais empregado, pois atende as demandas do mercado. Inicia-se o processamento com a dispersão do Caulim, previamente britado em um misturador, no qual é suspenso em água (a concentração pode variar de 20 a 50%) na presença de dispersantes (hexametáfosfato de sódio e poliacrilatos são os mais comuns), o pH da solução é controlado com o uso de hidróxido ou carbonato de sódio (CRISUCLO, 2008).

A segunda etapa consiste na retirada de contaminantes, primeiro é removido os grosseiros como a areia, por desareamento utilizando ciclones e/ou peneiras, ou o Caulim é conduzido a uma série de centrífugas com o intuito de ajustar ou classificar a granulometria e a retirada de contaminantes finos (MONTE *et al.*, 2001).

Para ampliar a alvura, empregam-se duas técnicas; a separação magnética que utiliza uma matriz metálica magnetizada, a qual gera um alto campo magnético (2 a 5 Tesla) assim, os contaminantes magnéticos e paramagnéticos são aderidos à matriz e ao branqueamento químico, usando hidrossulfito de sódio (ditionito de sódio) que pode durar de 20 minutos a 3 horas. Essas operações conseguem remover em média 20% dos óxidos de ferro presentes no Caulim (LARROYD, 2001).

Por fim, a polpa recebe um coagulante (sulfato de alumínio ou ácido sulfúrico) e, por isso é filtrada em filtros prensa ou a vácuo, essa técnica é muito empregada para remoção de óxidos de ferro. O Caulim é redispersado com poliacrilato de sódio e, assim, encaminhado para um evaporador, caso o objetivo seja comercializar o Caulim em polpa com concentração de sólidos de 70 e 74%; ou pode ser encaminhado para um secador para produção de um produto em pó com umidade de 0 a 7% (LUZ *et al.*, 2008). Ver o fluxograma de processamento, do Caulim na Figura 4.

3.3.4 Beneficiamentos especiais

Portanto, os principais contaminantes que influenciam na alvura do Caulim são a matéria orgânica, óxidos de ferro e óxidos de titânio, todos são materiais com coloração escura e isso afeta diretamente a brancura do silicato. Os processos e metodologias empregados no beneficiamento convencional do Caulim são bastante eficazes na remoção de óxidos de ferro, porém falham na retirada de óxidos de titânio. Dessa forma, quando o Caulim é destinado à indústria de papel é necessário realizar algumas técnicas especiais, pois para ser utilizado em papéis é preciso uma alvura de no mínimo 89,00 ISO (SILVA, 2007).

3.3.4.1 Processos de Agregação Seletiva

Esse processo consiste em agregar ou coagular os óxidos de titânio, através da adição em excesso de dispersantes, pois quando a polpa está em estado de superdispersão, as partículas de titânio encontram-se livres do Caulim. Dessa maneira, devido ao alto potencial iônico das partículas de titânio, ocorre a coagulação mútua, e a sedimentação das impurezas, logo é possível a remoção por centrifugação (BALTAR, 2010).

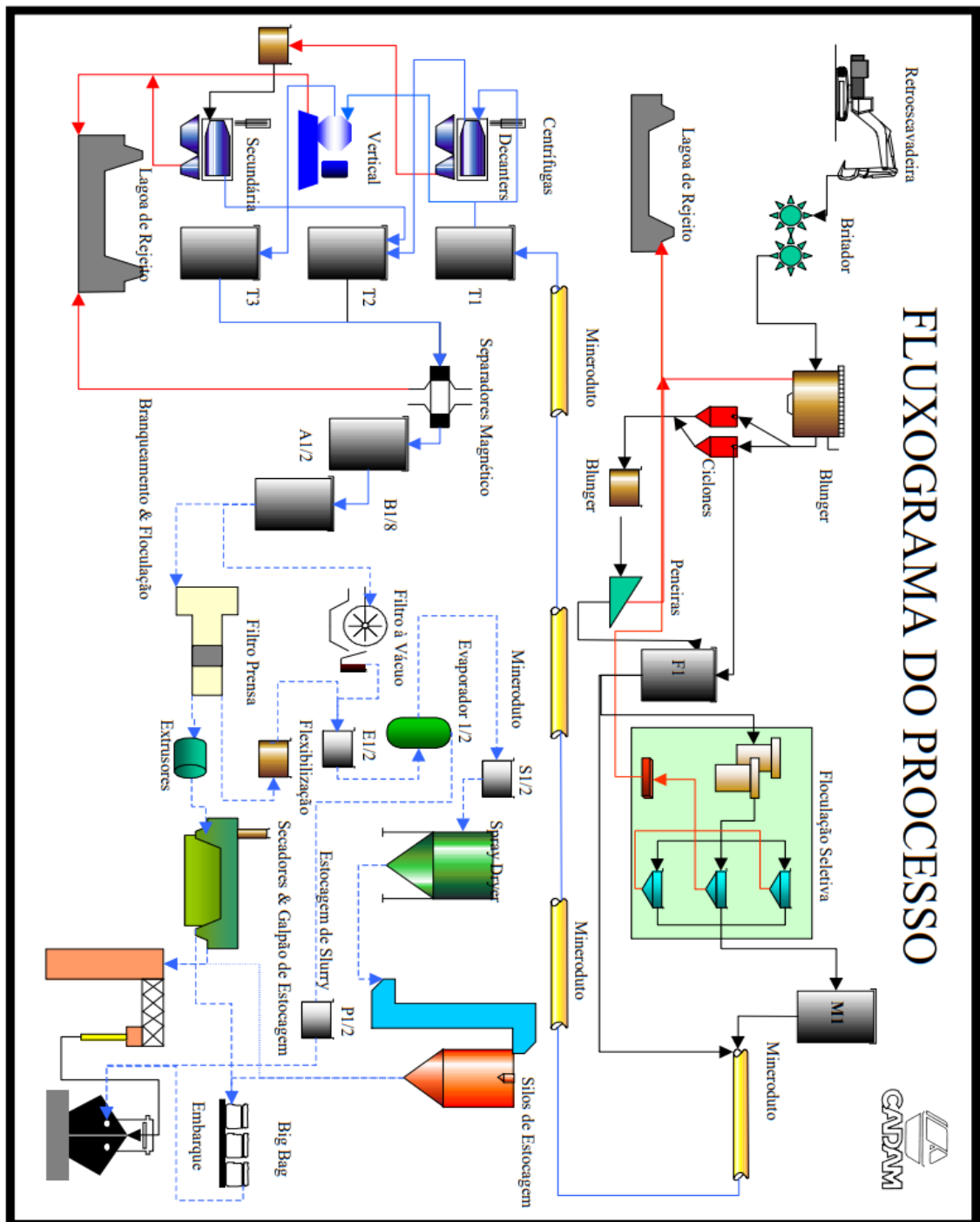


Figura 4: Fluxograma do processo de beneficiamento a úmido da CADAM, fonte: Crisculo (2008)

Mesmo agregadas ao Caulim, as partículas de óxido de titânio são consideradas muito pequenas, por causa dessa característica, para que a remoção seja efetiva, é necessário utilizar centrifugas verticais, ver a Figura 5, que exercem uma alta força centrífuga e facilita a retiradas de materiais ultrafinos (OLIVEIRA; RUBIO, 2011).



Figura 5: Centrifuga Vertical. Fonte: Crisculo (2008)

Outra técnica de agregação muito utilizada é flotação que consiste basicamente em utilizar células ou colunas para a formação de microbolhas. O Caulim deve estar em uma solução aquosa, com concentração de sólidos em torno de 15 a 20%. Para a retirada dos contaminantes se utiliza agentes coletores (Hidroxamato de alquila, *talloyl*), a ação conjunta das bolhas e dos agentes coletores separa-se os contaminantes por flotação (BALTAR, 2010).

Em situações em que a granulometria é muito fina, utiliza-se a floculação seletiva, que se assemelha muito ao processo convencional, mas retira os óxidos de titânio por um mecanismo diferente. Nessa técnica adiciona-se floclantes a base de polímeros que induzem a formação de flocos de TiO_2 , que posteriormente são sedimentados e retirados do sistema. O grande problema é o elevado preço dos reagentes e sua baixa produtividade (PRUETT, 2012).

3.3.4.3 Delaminação

A Caulinita é constituída de partículas lamelares, que estão agrupadas em forma de micro sanduíches (*booklets*), assim a técnica de delaminação utiliza moinhos com intensa agitação com esferas de quartzo ou zircônia (1,19 a 0,59 mm) para transformar esse agrupamento em várias pequenas placas isoladas, melhorando a capacidade de cobertura e revestimento de papéis de baixa gramatura (WANG *et al.*, 2012).

O Caulim delaminado torna as técnicas de remoção de impurezas mais efetivas, pois as assiduidades que estavam impregnadas no interior das placas, agora estão livres e expostas a ação dos agentes químicos. Porém essa prática interfere nas propriedades reológicas do produto, sendo necessária a adição de Caulins finos para que o revestimento de papéis seja de boa qualidade (LUZ *et al.*, 2008).

3.3.4.4 Calcinação

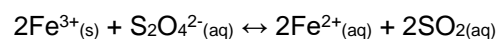
A calcinação é um tratamento térmico que visa obter produtos com características específicas, pode-se obter dois tipos de produtos, os quais que dependem apenas da faixa de temperatura trabalhada. Tem-se o Caulim parcialmente calcinado entre as temperaturas de 650°C a 700°C, ocorrendo a remoção quase total dos grupos hidroxilas e da água. O Caulim produzido apresenta menor densidade específica e maior porosidade, alvura, opacidade e absorção de óleo, sendo muito utilizado para ganho de alvura e opacidade de papéis (LIMA, 2013).

O Caulim calcinado completo é tratado com temperaturas de 1000°C a 1050°C, nessa faixa a Caulinita é transformada em uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina. Essa operação provoca o aumento do índice de refração, opacidade, dureza e alvura, porém ocorre o ganho de abrasividade do produto. O Caulim completamente calcinado é utilizado como extensor de dióxido de titânio na tinta de revestimento do papel e como carga na formulação de plásticos e tintas (LIMA, 2016).

3.3.4.5 Alvejamento Químico

A lixiviação oxidante é utilizada para remoção de impurezas de característica orgânica. O alvejamento normalmente é realizado com peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio, ozônio, na presença de catalisadores como o nitrato de ferro (UNDA, 2016).

A lixiviação redutora é muito empregada no beneficiamento do Caulim para remoção de óxidos e hidróxidos de ferro, pois essas impurezas têm característica colorida que é prejudicial à alvura no Caulim. O processo consiste em reduzir o ferro trivalente para ferro divalente, já que essa segunda forma é mais solúvel em água, sendo assim o ferro que estava sólido e misturado ao Caulim se torna uma solução aquosa possibilitando a remoção por filtração. Os principais redutores utilizados são o ditonito de sódio, hipossulfito de sódio e zinco metálico. A reação entre ditonito e o ferro trivalente pode ser expressa de acordo com a Reação 2.



Reação 2: Redução entre o ditonito e o ferro trivalente

Além disso, utiliza-se ácido sulfúrico ou ácido clorídrico para manter o pH na faixa de 3,0 a 4,5, pois, nessa condição, o ferro (II) é mais estável. Com as impurezas solubilizadas na água, o Caulim deve ser encaminhado para o processo de filtração, mesmo se for comercializado em polpa (UNDA, 2016).

3.4 Principais aplicações do Caulim

Devido a suas características, tais como, ser quimicamente inerte em um grande intervalo de pH, elevada branquura, maciez, baixa abrasividade, capacidade de cobertura, fácil dispersão e competitividade em preços, quando comparado a outros materiais alternativos, o Caulim é uma matéria-prima muito importante para as indústrias de papel, cerâmica, plásticos, tintas e borrachas. No entanto, cada seguimento industrial demanda de qualidades e características específicas. (MENDONÇA *et al.*, 2017)

3.4.1 Papel

A indústria papeleira necessita de Caulins com elevada branquura, elevada opacidade, grande área superficial e baixa abrasividade. O silicato pode ser utilizado tanto como carga como pode ser observado na Figura 6 e na produção de papéis comuns como na produção de tintas para revestir papéis especiais (YAN *et al.*, 2011)

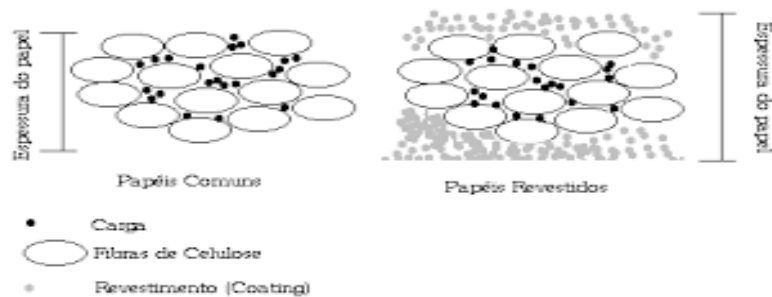


Figura 6: Funções do Caulim no papel. Fonte: Luz (2008)

O Caulim é utilizado como carga com o intuito de reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel. Apesar de o silicato proporcionar uma melhoria na qualidade de impressão do papel, como a impermeabilidade e a receptividade da tinta, a quantidade adicionada deve ser controlada, porque, a partir de certo nível, a resistência do papel é reduzida, devido à interferência dos minerais nas ligações fibrosas. Esse problema pode ocorrer caso as partículas do Caulim sejam demasiadamente pequenas. Cada tipo de papel apresenta características específicas e demanda de quantidades também específicas de Caulim que estão descritas na Tabela 1 (SANTOS, 2014).

Tabela 1: Quantidade de Caulim Utilizada na produção de papéis

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

Fonte: LUZ *et al.*, 2008

Além de uma elevada alvura e pureza, o Caulim utilizado para revestimento de papéis deve possuir uma granulometria fina e a forma de suas partículas deve ser semelhante a hexágonos, pois assim ele é capaz de conferir brilho e melhor qualidade de impressão para diversos tipos de papéis, como os utilizados em revistas, pôsteres e embalagens (SANTOS, 2012).

O Caulim utilizado para revestimento ou cobertura possui qualidades distintas ao utilizado para carga, como por exemplo, a viscosidade, que deve ser inferior a 1000 mPa.s em uma polpa de 70% sólidos, visto que é fundamental que a tinta flua com facilidade pelo papel, para evitar rasgos e revestimentos com alturas desiguais (VENTORIM, 2009).

Diante disso os Caulins utilizados pela indústria papeleira para o revestimento de papéis são classificados em Premium, Standard e Especiais, suas especificações não listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos principais Caulins de cobertura

Propriedades	Standard	Delaminado	Calcinado	Air Floated
Índice de refração	1,56	1,56	1,62	1,56
Densidade	2,58	2,58	2,50 - 2,63	2,58
Dureza Mohs	2	2	3 - 7	2
Alvura (°GE)	80 - 92	86 - 92	84 - 97	65 - 75
Tamanho Médio μm	0,2 - 4,8	0,4 - 1,0	0,8 - 2,9	0,3 - 1,8
Absorção de óleo (g/100g)	30 - 45	40 - 45	50 - 95	30 - 40
Área superficial (m^2/g)	6 - 20	6 - 20	8 - 16	15 - 24

Fonte: LUZ *et al.*, 2008

3.4.2 FIBRA DE VIDRO

Devido às restrições do uso de asbestos, o Caulim vem ganhando espaço na produção de fibra de vidro, sendo muito utilizado nas fibras de vidro para filamentos. Para um maior desempenho, o Caulim utilizado deve apresentar baixo teor de ferro e titânio (FARIA, 2018).

O principal fator que possibilita o uso do Caulim na produção de fibra de vidro é sua capacidade de permanecer estável quando aquecido a 540°C, no qual inicia o processo de desidroxilação e ocorre a perda de água. Ao atingir 927°C, a desidroxilação fica completa e a fibra de vidro se funde e reage com a de Caulinita para formar um vidro de maior ponto de fusão, esse processo torna o material resistente ao fogo (SILVA, 2007).

3.4.3 CERÂMICA BRANCA

Além de conferir uma coloração branca à massa da cerâmica, o Caulim atua como suporte na reação, já que, em temperaturas superiores a 1000°C, a Caulinita é convertida em mulita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) formando uma fase vítrea que atua como uma estrutura para os demais produtos, também contribui para o aumento da resistência mecânica, evitando assim, a deformação durante a etapa de queima. O Caulim é muito utilizado na produção de louças sanitárias e de mesa, refratários, porcelana elétrica e peças de revestimento como pisos e azulejos (TANNO e MOTTA, 2000).

Na fabricação de louças, o Caulim melhora as propriedades reológicas de massa de cerâmica, facilitando a etapa de secagem. Além disso, a presença do Caulim, nessas peças, melhora a resistência e a plasticidade. Porém, em louças de mesa, é necessário que o silicato tenha baixos teores de ferro e titânio para conferir à peça uma coloração branca (LENZA, 2002).

Para a produção de azulejos, deve-se atentar para a granulometria do Caulim, de 20% a 40% das partículas devem ser menores que 2 µm, pois Caulins mais finos prejudicam a resistência mecânica do produto. As demais especificações estão descritas na Tabela 3 (LUZ *et al.*, 2008).

Tabela 3: Propriedades do Caulim para produção de azulejos

Propriedades	Valor (% m/m)
Água de amassamento	45-55
Retração linear a 110°C	3-6
Retração Total a 110°C	8-15
Absorção de água a 1260°C	20-30
Granulometria	20-40

Fonte: LUZ *et al.*, 2008

Na fabricação de cerâmicos esmaltados, a adição de Caulim é efetuada principalmente devido à capacidade de estabilização da suspensão, tornando mais fácil a aplicação do esmalte, haja vista que a sedimentação será mais tardia. Contudo, o Caulim é um material endurecedor, o qual possui um elevado ponto de fusão. Dessa maneira, uma grande quantidade de silicato eleva o custo de produção, dado que a mistura demanda maior quantidade de energia. Destarte, costuma-se trabalhar com uma concentração em torno de 7% m/m (ALVES, 2016).

3.4.4 Plásticos

Existem mais de 500 tipos de plásticos com diferentes características e para as mais diversas aplicações. O Caulim é adicionado a esse tipo de manufaturado com o intuito de proteger contra corrosão, de reduzir a contração e a fratura, de fornecer estabilidade dimensional, acabamento liso e de ocultar fibras, melhorando assim as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do polímero. Nesse processo, o Caulim é incorporado na forma hidratada ou calcinada (ALTOHAMI, 2018).

Os calcinados são uns dos principais aditivos para a melhoria da integração das fibras do plástico, por isso aumentam a resistência na produção de diversas peças de automóveis, barcos, tanques e demais que utilizam termoplásticos (ERAWATI, 2020).

Os Caulins convencionais são utilizados na produção de resinas com o intuito de reduzir a contração e assim aprimorar a qualidade da superfície. Caulins mais finos são empregados em misturas para ajustar as propriedades reológicas de PVC (SILVA, 2007).

3.4.5 Tintas

Os Caulins mais utilizados na produção de tintas são os do tipo *Standard* e *Premium*, que conferem ao produto maior estabilidade da suspensão, viscosidade, acabamento, maciez e resistência pós-secagem. Para tintas aplicadas em superfícies expostas ao tempo é mais recomendado o uso de Caulins delaminados que dão maior resistência a intempéries. Para tintas à base de solventes, essa classe de Caulim funciona como um extensor de TiO_2 aumentando o espalhamento da luz visível e prevenindo aglomerações de partículas (LUZ *et al.*, 2008).

Devido à maior resistência dos Caulins calcinados, estes são empregados em tintas que precisam de uma maior resistência e lavabilidade, como as tintas à base d'água e tintas utilizadas em estradas, pois esses conferem ao produto maior opacidade e uma maior integridade de película. Na Tabela 4 está descrito o melhor tipo de tinta para cada tipo de Caulim (AZEVEDO; VITAL, 2018).

3.4.6 Borrachas

Quando adicionado à borracha, o Caulim é responsável por gerar um aumento na rigidez, na resistência à abrasão e na resistência à mecânica. O principal tipo de Caulim utilizado nesses materiais é o *Air-Float*, porém é comum a utilização de calcinados, delaminados, *Standard* e *Premium* (WU; TIAN, 2013).

Nesse tipo de produção, as características mais importantes são o tamanho e a forma das partículas, pois isso determina a compatibilidade e adesão à matriz. As partículas de Caulim devem ser menores que a distância interna das camadas de polímeros, caso elas excedam, pode ocorrer a redução da resistência da borracha. Dessa forma, para que seja maior a resistência do produto, o tamanho ideal de partículas é de 0,01 a 0,1 μm e geometria lamelar (ZHANG; LIU; ZHANG; LU, 2010).

Tabela 4: Emprego de Caulins em diferentes tipos de tinturas

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

Fonte: LUZ *et al.*, 2008

3.4.7 Catalisadores para Craqueamento do Petróleo

Normalmente o Caulim possui uma pobre atividade catalítica, no entanto sua função, nesse tipo de atividade, é conferir um aumento nas propriedades físicas, como resistência ao atrito e densidade, devido à transformação da Caulinita em Metacaulinita (LUZ *et al.*, 2008).

Para que o silicato consiga desempenhar esse papel, ele precisa apresentar elevados teores de Caulinita, baixa concentração de impurezas, visto que minerais como o ferro interferem nas propriedades catalíticas, pequenas partículas, granulometria fina, pois quanto mais fino maior será a resistência ao atrito e a morfologia não poderá ser propensa ao empilhamento de partículas (LUZ *et al.*, 2008).

3.4.9 Concreto de alto desempenho

Um dos principais fatores responsáveis pela alta resistência do concreto de alto desempenho é o uso de minerais que possuem propriedades suplementares. Um dos mais utilizados é a Metacaulinita, que é obtida pelo tratamento do Caulinita por calcinação entre 560°C a 980°C, ocorrendo a perda de hidroxilas formando um produto amorfo. Suas propriedades então descritas na Tabela 5 (CASTRO, 2010).

Tabela 5: Propriedade da Metacaulinita brasileira

Propriedades	Metacaulinita
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	>93%
SiO_2	50,40%
Tamanho médio	1,6 μm
Partículas > 45 μm	0,50%
Área Superficial	14,2 m^2/kg
Densidade aparente	2,57 kg/dm^3

Fonte: LUZ *et al.*, 2008

As partículas ultrafinas da Metacaulinita preenchem os espaços vazios, gerados pelas partículas de maior porte, aumentando a densidade de empacotamento do concreto, desta maneira a demanda de água é reduzida gerando uma maior fluidez para o concreto (REZENDE, 2013).

3.5 Oferta Mundial

O Caulim é um dos minerais mais produzidos e comercializados no mundo, sendo uma *commodity* muito importante para diversos países. Esse silicato demonstra sua força com seus números, em 2019 foram extraídas e comercializadas mais de 42 megatoneladas e a indústria papelreira foi responsável por consumir cerca de 45% desse valor (*Mineral Commodity Summaries*, 2020).

Em 2019, os Estados Unidos mantiveram sua liderança na produção, contribuindo com mais de 5,5 Mt, tendo uma participação de 13,1% na produtividade; seguido pela Alemanha com 4,3 Mt e, em terceiro, a Índia com 4 Mt. O Brasil se manteve em sétimo lugar com uma produção de 1,8 Mt. Os demais dados sobre a produção de Caulim nos últimos anos estão disponíveis na Tabela 6 (*Mineral Commodity Summaries*, 2020).

Como se pode observar, no ano de 2019, ocorreu uma pequena queda na produção mundial de Caulim (0,5%) em relação ao ano de 2018, o que contraria alguns estudos e estimativas que determinavam que a produção fosse crescer (*Mineral Commodity Summaries*, 2019).

Tabela 6: Produção Mundial de Caulim Beneficiado

Discriminação	Produção Mt				%
	Países	2016	2017	2018	
Estados Unidos	5,170	7,300	5,530	5,500	13,1
Brasil	2,100	2,100	1,800	1,800	4,3
China	3,200	3,200	3,200	3,200	7,6
Republica Checa	3,450	3,500	3,620	3,600	8,6
Alemanha	4,300	4,300	4,300	4,300	10,2
Índia	4,110	4,110	4,000	4,000	9,5
Irã	0,791	0,790	0,790	0,790	1,9
México	0,320	0,330	0,330	0,330	0,8
Espanha	0,330	0,247	0,450	0,450	1,1
Peru	1,890	1,900	1,400	1,400	3,3
Ucrânia	1,820	1,820	2,400	2,400	5,7
Reino Unido	1,010	1,010	1,000	1,000	2,4
Outros Países	7,000	6,400	13,400	13,000	31,5
Total	35,500	37,000	42,200	42,000	100

Fonte: *Mineral Commodity Summaries -2017,2018,2019,2020*

3.6 Mercado brasileiro de Caulim

As reservas brasileiras de Caulim possuem em torno de 7,2 bilhões de toneladas e 98,4% do total encontram-se distribuídas pelos estados do Amazonas e do Pará. Esse fator aliado aos investimentos feitos pelo estado do Pará o tornam o maior produtor de Caulim beneficiado do Brasil, mais de 90% das 1800 toneladas comercializadas em 2019 são provenientes do Pará (Sumário mineral, 2018).

O comércio brasileiro de Caulim, em 2019, foi responsável por movimentar 910 milhões de reais, esse valor é 18% maior em relação ao ano de 2018, sendo uns dos minérios que mais cresceu a comercialização em relação ao ano anterior (Informe mineral, 2019).

3.6.1 Importação

Apesar da grande produção desse silicato, ainda ocorre a importação de bens primários e manufaturados de Caulim. Em 2017, o valor total de compra foi de US\$ 35,7 milhões. Os bens manufaturados possuem um grande impacto, sendo responsáveis por 76% do valor transacionado, movimentando US\$ 28,6 milhões; os principais artigos adquiridos são cerâmicas de porcelana utilizadas em mesas ou cozinha (Sumário mineral, 2018).

Os maiores exportadores de Caulim para o Brasil são os Estados Unidos (90%), Reino Unido (4%) e França (1%) de bens primários, e em relação aos manufaturados, China (63%), Índia (7%) e Indonésia (6%) (Informe Mineral, 2019).

3.6.2 Exportação

As exportações de Caulim vêm caindo desde 2010. Em 2017, o número chegou em torno de 1,6 Mt, sendo em sua grande totalidade bens primários. O Caulim beneficiado representou 99% da quantidade total exportada nessa categoria. O preço médio do Caulim beneficiado chegou em 120 US\$/t. Os bens manufaturados representam uma pequena parcela de 1 Kt, sendo os mais comercializados os “artigos para mesa e cozinha”. O comércio resultou em uma movimentação de US\$ 190 milhões (Informe Mineral, 2019).

Os principais destinos para os bens primários exportados foram a Bélgica (36%), Canadá (16%), Estados Unidos (16%), Finlândia (12%) e Itália (11%). Já para os produtos manufaturados os maiores importadores foram Argentina (52%), Paraguai (14%) e Estados Unidos (12%) (Informe Mineral, 2019).

3.6.3 Consumo Interno

Com a redução das exportações o consumo interno de Caulim beneficiado vem apresentando uma forte recuperação, registrando um valor próximo a 140 mil toneladas em 2017, 64% do Caulim bruto é destinado à indústria de revestimento de pisos e 34% é destinada ao setor de construção civil, 99% do Caulim beneficiado é consumido pela indústria de papel e celulose e 1% para o processamento de cerâmicas brancas (Informe Mineral, 2020).

3.7 Colorimetria

O presente estudo está ligado à colorimetria, os principais resultados estarão expressos em grandezas colorimétricas, dessa forma, faz-se necessária uma abordagem teórica sobre o tema.

3.7.1 Conceito

O termo cor é utilizado para descrever uma característica de um objeto, esse fenômeno é percebido quando uma fonte de luz transfere energia para um objeto, este por sua vez absorve parte da energia e reflete outra em forma de uma onda eletromagnética. Quimicamente a cor é o resultado de um comportamento de algumas moléculas, que quando excitadas eletronicamente irradiam energia (JEWETT JUNIOR; SERWAY, 2019).

O espectro de luz visível é compreendido em uma pequena faixa de 400 a 700 nm, toda palheta de cores conhecidas estão incluídas nesse trecho. A Tabela 7 consiste na descrição da percepção das cores.

Por conseguinte, conclui-se que cada cor está associada a um comprimento de onda que está dentro da faixa do espectro de luz visível, assim cada cor possui um espectro de refletância específico (esse espectro pode ser considerado a representação da cor.) (JEWETT JUNIOR; SERWAY, 2019).

Tabela 7: Distribuição de cores

(nm) λ	Cor percebida
400-430	Violeta
430-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo
590-610	Laranja
610-700	Vermelho

Fonte: JEWETT JUNIOR; SERWAY, 2019

3.7.2 Formação das cores

O olho humano é capaz de perceber e diferenciar todas as cores a partir da composição das 3 cores básicas (vermelho, verde e azul). A colorimetria foi fundamentada com este princípio. Dessa maneira existem dois sistemas de composição de cores: o sistema aditivo e o subtrativo (HALLIDAY; RESNICK, 2013).

O sistema aditivo é o princípio utilizado nos televisores e monitores. Ele utiliza as combinações de luzes nas colorações básicas, o processo consiste em sobrepor as cores básicas, assim ocorre a adição dos comprimentos de onda das cores básicas. Com a variação da intensidade da luz, é possível obter qualquer cor (JEWETT JUNIOR; SERWAY, 2014).

O sistema subtrativo é o utilizado na produção de pigmentos ou tintas, as cores básicas são o azul, o amarelo, a magenta e o preto. O sistema consiste em que a superfície absorve a luz, retém todas as demais frequências de cores e emite apenas a onda referente à cor desejada, variando a quantidade de cores básicas, varia-se a quantidade de energia absorvida e assim é possível produzir todas as cores (JEWETT JUNIOR; SERWAY, 2019).

A diferença entre o sistema de cores aditivas e o sistema de cores subtrativas pode ser observado na Figura 7.

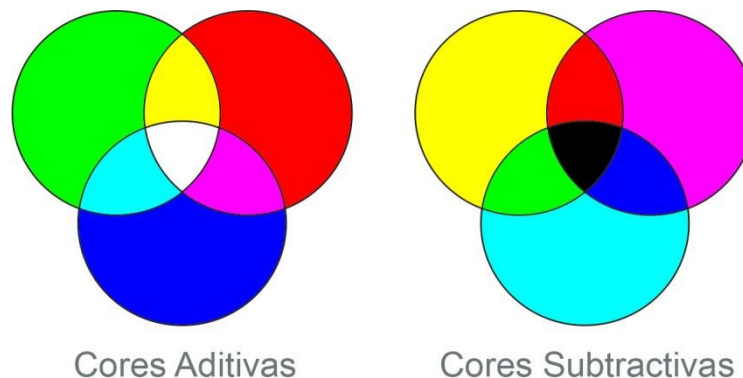


Figura 7: Sistema de cores aditivas e sistema de cores subtrativas. Fonte: ncolor

3.7.3 Quantificação

O olho humano é capaz de identificar as diferentes cores através dos *tristímulos* (X componente vermelho, Y componente verde e Z componente azul), dessa forma, os métodos para quantificar também são nesses estímulos.

Destarte, para se definir uma cor, basta calcular os valores de cada um desses componentes, de acordo com as formulas 1, 2 e 3. Porém, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a natureza da amostra (reflectância em comprimento de onda $R(\lambda)$), a fonte de luz ($S(\lambda)$) e o olho do observador convertido em coordenadas que podem ser obtidas usando equipamentos como colorímetros e espectrofotômetros ($x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$) (CRISUCLO, 2008).

$$X = k \cdot \int_{400}^{700} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot x_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (1)$$

$$Y = k \cdot \int_{400}^{700} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot y_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (2)$$

$$Z = k \cdot \int_{400}^{700} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot z_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (3)$$

Sendo

λ = Comprimento de onda, que pode variar de 400 a 700 nm

K = Fator que representa uma troca de variável, é demonstrado pela equação a seguir.

O fator K pode ser calculado de acordo com a Equação 4.

$$k = \frac{100}{\int_{400}^{700} S_{\lambda} \cdot y_{\lambda} \cdot d\lambda} \quad (4)$$

3.7.4 Alvura ISO

A alvura ISO é uma grandeza colorimétrica que mede e calcula apenas a reflectância da luz de coloração azul, que possui um espectro específico com comprimento de onda de 457 nm (CAMARGO, 2016).

Essa grandeza é muito utilizada na indústria do papel, logo os equipamentos para medição possuem maneiras para quantificá-la. O colorímetro conta com um filtro específico para o comprimento de onda 457nm, e no espectrofotômetro a alvura não é representada por um único comprimento de onda, mas sim por uma composição que varia dos 400 aos 500 nm, portanto é calculado para o comprimento de onda efetivo como demonstrado na Equação 5 (CAMARGO, 2014).

$$\text{Alvura} = \frac{\sum (R(\lambda) \cdot F(\lambda))}{\sum (F(\lambda))} \quad (5)$$

Sendo $R(\lambda)$ os valores da reflectância entre 400 e 500 nm e $F(\lambda)$ a função TAPPI entre 400 a 500 nm.

Pelo o fato da alvura ser calculada pelo intervalo e 400 a 500 nm e levar em consideração apenas a coloração azul como pode ser visto na Figura 8, é comum não acompanhar o que é visto pelo olho humano, pois uma amostra que possui uma menor alvura e menos amarelada pode parecer mais “branca” que um amostra de alvura e amarelamento superior, essa é uma desvantagem dessa grandeza em relação a brancura (CAMARGO, 2016).

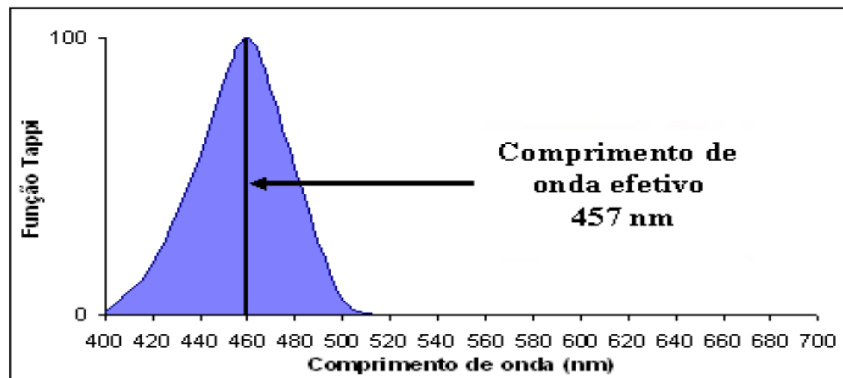


Figura 8: Refletância da luz azul Fonte: CRISUCLO, 2008

3.7.5 Amarelamento (Yellowness)

O índice de amarelamento ou *yellowness* é utilizado para mensurar o grau de degradação provocada pelo tempo em uma amostra branca, esse índice pode ser mensurado através da Equação 6 (TERENCE *et al.*, 2019).

$$\text{Amarelamento} = \frac{100(C_x X - C_z Z)}{Y} \quad (6)$$

As variáveis X, Y e Z são os valores dos tristímulos, C_x e C_z são coeficientes que variam de acordo com o tipo de iluminação fornecido pelo aparelho (colorímetro ou espectrofotômetro) utilizado para medir o índice de amarelamento, ver a Tabela 8.

Tabela 8: Coeficientes de C_x e C_z para o calculo do índice de amarelamento

Coeficiente	C/2°	D65/10°
C_x	1,2769	1,3013
C_z	1,0592	1,1498

Fonte: CRISUCLO, 2008

3.7.6 Sistema colorimétrico CIE L* a* b*

O sistema colorimétrico CIE L* a* b* utiliza coordenadas tridimensionais para o controle de qualidade em indústrias, e surgiu com o intuito de substituir o diagrama de cromaticidade que não era adequado aos parâmetros colorimétricos aplicados na indústria (BAI, 2013).

O eixo L* representa a luminosidade da amostra, que pode variar de 0 para totalmente preto e 100 para totalmente branco, o eixo a* demonstra o nível de verde e vermelho da amostra, os valores positivos indicam um tom avermelhado e os negativos esverdeado, e por fim o eixo b* representa o nível de azul e amarelo, os valores positivos indicam que a amostra está amarelada e os valores negativos demonstra que está azulada, as Equações 7, 8 e 9 são utilizadas para calcular os parâmetros citados (BAI, 2013).

$$L^* = 116 \sqrt[3]{Y/Y_n} - 16 \quad (7)$$

$$a^* = 500 \cdot (\sqrt[3]{X/X_n} - \sqrt[3]{Y/Y_n}) \quad (8)$$

$$b^* = 200 \cdot (\sqrt[3]{Y/Y_n} - \sqrt[3]{Z/Z_n}) \quad (9)$$

Fonte: CRISUCLO, 2008

Os valores de L*a*b* são baseados nos valores dos tristímulos, e X_n, Y_n e Z_n são os valores dos tristímulos para o branco perfeito e podem variar de acordo com a fonte de iluminação como descrito na Tabela 9 (CRISUCLO, 2008).

Tabela 9: Coeficientes para o branco perfeito

Iluminação	X _n	Y _n	Z _n
C/2°	98,073	100	118,232
D65/10°	94,811	100	107,304

Fonte: CRISUCLO, 2008

3.7.7 Brancura CIE

A Brancura é a grandeza colorimétrica que mais se aproxima do que é realmente captado pelos olhos humanos, pois ela é baseada nos valores dos tristímulos, sendo assim utilizando todo o espectro de luz visível. Devido a isso, é a medição mais empregada na indústria do papel para mensurar o grau de brancura. Existem diversas maneiras de calcular e mensurar a brancura de um material, sendo cada uma mais adequada a um tipo de mercado, para o mercado de papel, a mais utilizada é a Brancura CIE, a Equação 10 consiste é uma forma de quantificá-la (PENÃ, 2020).

$$\text{Brancura CIE} = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y) \quad (10)$$

Onde Y são os tristímulos, x e y são as coordenadas de cromaticidade da amostra e x_n e y_n são as coordenadas de cromaticidade para o branco perfeito.

4. METODOLOGIA

Devido ao Caulim ser uma matéria-prima que possui uma grande quantidade de impurezas, suas propriedades são variáveis. Dessa maneira, conduziu-se uma série de testes univariados para conhecer o comportamento do Caulim estudado e averiguar a eficiência determinados reagentes e técnicas para remoção de impurezas.

Conhecendo melhor a natureza da amostra estudada, desenvolveu-se um planejamento de experimentos com o intuito de melhorar e aperfeiçoar a técnica de aumento do ponto de alvura do Caulim.

4.1 Calcinação

A etapa de calcinação é amplamente empregada para remoção de impurezas de natureza orgânica, diante disso desenvolveu-se dois tipos de testes, o primeiro uma calcinação padrão e o segundo adicionou-se ao Caulim compostos redutores (LIMA, 2016).

4.1.2 Calcinação Padrão

Para o desenvolvimento da técnica, calcinou-se um cadinho a 800°C em um mufla por um período de 3 horas, com o cadinho calcinado e a temperatura ambiente, quantificou-se a sua massa e depositou-se 3 g de Caulim. O recipiente cheio retornou para a mufla por um período de 3 horas e temperatura constante de 800°C, após isso o cadinho preenchido de Caulim teve a massa quantificada novamente, segundo a técnica relatada por (LIMA, 2016).

4.1.3 Calcinação com agentes redutores

Para o desenvolvimento da técnica, utilizou-se 3 amostras de Caulim, todas com 3 g de massa, na primeira amostra foi adicionado 200 mg de hidróxido de sódio (NaOH), na segunda adicionou-se 200 mg de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e na última, adicionou-se uma mistura de 100 mg de hidróxido de sódio e 100 mg de carbonato de sódio, a homogeneização das misturas foi realizada de forma manual através de um pistilo e almofariz. A reação ocorreu à temperatura constante de 800°C, por um período de 3 horas.

Após a técnica de calcinação, as amostras de Caulim foram divididas em 4 partes iguais, de 700 mg cada, a primeira parte foi tratada com 10 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), com concentração 1:1 v/v, a segunda parte foi tratada com 10 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico (HNO₃), a terceira foi tratada com 10 mL de ácido clorídrico concentrado (37% v/v) e a última parte foi tratada com ácido nítrico concentrado (65% v/v). As reações ocorreram em um reator aberto, a temperatura ambiente por um período de 10 minutos. Por fim, o Caulim foi lavado com água destilada à temperatura ambiente, filtrado a vácuo e seco em uma estufa a 100°C, por um período de 40 minutos.

4.2 Testes de Lixiviação Oxidante

O sistema de lixiviação é uma técnica de separação amplamente empregada no setor industrial, comumente utilizada na extração de minérios, podendo atuar como uma forma de remoção de impurezas ou captação do material desejado (UNDA, 2016).

O agente lixiviante é o principal responsável pela efetividade da técnica, ele deve ser capaz de dissolver as impurezas, mas deve ser inerte em relação ao Caulim. Com isso em mente, foi selecionado os ácidos Sulfúrico, Clorídrico, Nítrico, Fosfórico e Acético. Tendo em vista que esses reagentes são conhecidos por sua capacidade oxidante e complexante, são muito utilizados na indústria e possuem um valor de mercado relativamente baixo. Além disso, os ácidos Sulfúrico e Clorídrico são utilizados como controladores de pH nas técnicas de alveamento químico do Caulim (UNDA, 2016).

4.2.1 Teste Vortex

As impurezas podem estar suspensas e misturadas ao Caulim sendo a situação favorável à utilização da técnica de lixiviação ou podem estar ligadas à estrutura molecular do silicato. Por conseguinte, com o intuito de identificar a situação do silicato, realizou-se um teste rápido com os principais agentes lixiviantes para óxidos, os ácidos Sulfúrico, Clorídrico, Nítrico, Fosfórico e Acético (BOLIVAR, 2019)

Para o teste, preparou-se uma solução aquosa de concentração 1mol/L do agente lixiviante, depositou-se 10 mL em um tubo de ensaio e adicionou-se 1 grama de Caulim. O recipiente foi levado ao equipamento vórtex como pode ser visto na Figura 9, ficou sobre efeito de intensa agitação em torno de 3000 rpm por um período de 10 minutos. Por fim, a fase sólida foi separada por filtragem com papel filtro qualitativo e o sólido recuperado foi lavado com água destilada à temperatura ambiente e seco na estufa.



Figura 9: Equipamento Vortex Fonte: Autor

4.2.2 Lixiviação 15% de concentração

Com o intuito de comparar a eficiência dos agentes lixiviantes utilizados no teste usando o equipamento vórtex, adotou-se um tratamento empregando aquecimento, para avaliar a influência da temperatura no sistema de lixiviação.

Para o desenvolvimento da técnica, preparou-se soluções com concentração de 15% v/v de cada ácido testado. Foram tratados 3 g de Caulim com 30 mL de cada solução ácida preparada, a reação ocorreu em reator aberto, com o uso de um agitador magnético com aquecimento, à agitação constante (300 rpm) e uma temperatura média de 80°C perdurando por 1 hora para cada ensaio, estudos como o de Lima (2013) demonstram que o tempo de reação, em torno de 60 minutos, são eficientes para remoção de contaminantes à base de ferro. Ao final, o Caulim foi separado por filtração, usando papel filtro qualitativo e lavado com água destilada à temperatura ambiente e, por fim, seco em uma estufa na temperatura de 100°C conforme a literatura (LIMA,2013).

4.2.3 Lixiviação 10% de concentração

Com o intuito de qualificar a influência da concentração do agente lixiviante, foram preparadas duas soluções de concentração 10% v/v de ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e de ácido Nítrico (HNO_3). Para o tratamento, utilizou-se 2 g de Caulim e 30 mL de cada solução oxidante preparada, a reação ocorreu em reator aberto e com o uso de um agitador magnético com aquecimento e reação ficou sobre agitação constante (300 rpm) e uma temperatura média de 80°C durante um período de 1 hora, para cada ensaio. Ao final, o silicato foi filtrado com filtro qualitativo e lavado com água destilada à temperatura ambiente e seca em uma estufa na temperatura de 100°C.

4.3 Testes lixiviação com agentes Redutores

O alvejamento químico é uma sistemática ou técnica empregada no tratamento do Caulim com o intuito de elevar o índice de alvura do silicato, os principais reagentes utilizados nessa técnica são o Ditionito de Sódio, Hipossulfito de Sódio e Zinco metálico (BERTOLINO *et al.*, 2009).

O sucesso e a eficiência da lixiviação redutora estão intimamente ligados à qualidade e aplicabilidade do agente redutor. Com isso em mente, selecionaram-se os seguintes reagentes, Acetato de Sódio, Acetato de Cálcio, Ditionito de Sódio e Hidróxido de Sódio. Estes são componentes conhecidos por suas capacidades redutoras, além disso, o Ditionito de Sódio e o Hidróxido de Sódio são empregados no alvejamento químico do Caulim (BERTOLINO *et al.*, 2009).

4.3.1 Tratamento com Hidróxido de Sódio à temperatura ambiente

Para essa técnica preparou-se uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio com concentração de 10% m/m. Tratou-se 2 amostras de Caulim: a primeira de 3 g de massa, a segunda 6 g de massa, para cada amostra foi ministrado 30 mL da solução de Hidróxido de Sódio. A reação durou 3 horas e ocorreu à temperatura ambiente sob constante agitação (300 rpm) utilizando um agitador magnético em um reator aberto. Ao final, o Caulim foi filtrado com papel filtro qualitativo, lavado com água destilada à temperatura ambiente e seco em uma estufa na temperatura de 100°C (CRISUCLO, 2008).

4.3.2 Tratamento com Hidróxido de Sódio Aquecido

Para averiguar o impacto causado pela temperatura na lixiviação redutora, repetiu-se a mesma técnica descrita no tratamento com hidróxido de sódio à temperatura ambiente, porém nessa técnica a mistura sob agitação constante e com uma temperatura média de 50°C por um período de 3 horas.

4.3.3 Tratamento com Acetatos

Esse teste foi baseado nos estudos de PAIVA *et. al* (2005) que obteve bons resultados na precipitação de ferro utilizando acetato de potássio ($C_2H_3KO_2$). Iniciou-se o teste preparando duas soluções aquosas, uma de acetato de Sódio ($C_2H_3NaO_2$) e a outra de acetato de Cálcio ($C_4H_6CaO_4$), ambas com concentração de 15% m/m. Utilizou-se 30 ml de cada solução para tratar individualmente 3 g de Caulim, a reação durou 1 hora e ocorreu com agitação constante (300 rpm) e temperatura média de 80°C. Ao final o Caulim foi separado por filtração, lavado com água destilada a temperatura ambiente e seco em estufa na temperatura de 100°C.

4.3.4 Tratamento com Ditionito de Sódio

O beneficiamento com ditionito de sódio é utilizando a indústria para o branqueamento do Caulim, dessa forma, esse teste utilizou paramentos bem próximos aos utilizados pela indústria, que consistem em preparar uma polpa aquosa de Caulim com concentração de 30% m/m; utilizou-se uma solução de 0,1 mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para abaixar o pH da dispersão até 3, e assim adicionou-se o Ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) a uma concentração de 3 mg/g (VIEIRA, 2018).

Com a mistura pronta, ela foi dividida em 3 porções de 30 mL, cada uma das amostras, com o auxílio de uma chapa aquecedora com agitador magnético, foi exposta às mesmas condições de agitação vigorosa (300 rpm) e constante a uma temperatura média de 50°C, contudo os tempos de reação de cada uma foram diferentes; a primeira durou 1 hora, a segunda 2 horas e, por fim, a terceira 3 horas. Na sequencia, o Caulim foi filtrado, lavado com água destilada à temperatura ambiente e seco em uma estufa a 100°C (ROLAND, 2012).

4.4 Planejamento Composto Central

Como o próprio nome já sugere, o planejamento composto central (PCC) é uma forma de planejar e analisar os experimentos a serem desenvolvidos em um estudo. Esse método de planejamento de teste foi desenvolvido a partir da evolução dos planejamentos 3^3 que demandam de uma grande quantidade de experimentos mesmo quando são utilizadas poucas variáveis, além disso, o PCC possui vantagens como a rotabilidade e a blocagem ortogonal. (LIMA, 2010).

Com o intuito de encontrar as melhores condições para a remoção de impurezas do Caulim e assim aumentar sua brancura e alvura, foi realizado um PCC, utilizando um planejamento fatorial rotacional com 4 variáveis, concentração de solvente, tempo de reação, temperatura e concentração de sólidos. A Equação 11 é referente ao método para obter os pontos axiais e a Equação 12 é a decodificação dos pontos axiais (LIMA, 2010).

$$\pm a_1 = (2^k)^{1/4} \quad (11)$$

$$X_i = \frac{\alpha_i - n_c}{\Delta X_i} \quad (12)$$

Sendo ΔX_i o valor da escala ou incremento na variável independente, α_i é o nível de nivelamento e n_c é o ponto central. Os resultados podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados do planejamento composto central

Experimentos	Concentração de ácido Clorídrico (% v/v)	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)	Concentração de sólidos (%)
1	10	45	40	6
2	10	45	40	12
3	10	45	60	6
4	10	45	60	12
5	10	75	40	6
6	10	75	40	12
7	10	75	60	6
8	10	75	60	12
9	20	45	40	6
10	20	45	40	12
11	20	45	60	6
12	20	45	60	12
13	20	75	40	6
14	20	75	40	12
15	20	75	60	6
16	20	75	60	12
17	5	60	50	9
18	25	60	50	9
19	15	30	50	9
20	15	90	50	9
21	15	60	30	9
22	15	60	70	9
23	15	60	50	3
24	15	60	50	15
25	15	60	50	9
26	15	60	50	9
27	15	60	50	9

Fonte: Autor

Para realizar os testes descritos no PCC, utilizou-se um banho termostático, uma chapa agitadora magnética e um reator encamisado, o *setup* pode ser observado na Figura 10. Em todos os testes ocorreram a agitação constante de 600 rpm e volume fixo de 50 mL de solução de ácido clorídrico. Ao fim de cada procedimento, o Caulim foi separado por filtração utilizando filtro a vácuo com um funil de porcelana e uma bomba monobloco modelo 2 VC, e lavado com 400 mL água destilada à temperatura ambiente e seco em uma estufa a 100°C por um período de 40 minutos.



Figura 10: Setup para os testes do PCC Fonte: Autor

4.5 Tratamento com EDTA

O ácido etilenodiamino tetra-acético ou EDTA($C_{10}H_{16}N_2O_8$) é um composto orgânico que é capaz de formar complexos muito estáveis com diferentes íons metálicos devido a isso ele é empregado na remoção de ferro em soluções aquosas (REN; ABBOOD; HE; PENG; HUANG, 2013).

Para os testes utilizando EDTA, empregaram-se os mesmos equipamentos e *setup* dos experimentos do PCC. Os experimentos foram padronizados em: tempo de reação 30 minutos, agitação 600 rpm, polpa de Caulim com concentração de 8% m/m e volume de mistura 50 mL, as parâmetros temperatura, concentração de EDTA e adição de demais complexantes foram variados e estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Testes com EDTA

Agentes complexantes	Massa 1° Agente (g)	Massa 2° Agente (g)	Temperatura (°C)
EDTA	1	-	Ambiente
EDTA	2	-	Ambiente
EDTA	2	-	50
EDTA + NaOH	1	2,5	Ambiente
EDTA + Ácido Cítrico	1	1	Ambiente

Fonte: Autor

4.6 Coordenadas CIE L* a* b*

Para determinar as coordenadas CIE L*a*b*, primeiramente foi necessário preparar as amostras, as quais foram novamente secas em uma estufa a 100°C, por um período de 60 minutos. Após esse tempo, elas foram pulverizadas e homogeneizadas de forma manual usando almofariz e pistilo. A segunda etapa foi preparar a pastilha de Caulim, para isso, o silicato tratado foi depositado em uma cubeta e prensado de forma manual até se tornar um anel com a superfície completamente lisa, por fim as coordenadas foram medidas com um colorímetro da marca Eoptis como pode ser observado na Figura 11 (CRISCUOLO, 2008).



Figura 11: Técnica para aferir as coordenadas CIE L*a*b* Fonte: Autor

O presente estudo utilizou duas propriedades colorimétricas para avaliar o branqueamento do caulim, a primeira é a coordenada CIE L*a*b* que é obtida com o uso do colorímetro, sendo L* a luminosidade, que varia de 1 a 100, sendo 1 o preto absoluto e 100 o branco perfeito, a* que varia de -100 a 100, valores negativos apontam que a amostra possui uma coloração mais esverdeada e valores positivos indicam que a amostra é mais avermelhada, e b* que varia de -100 a 100, valores negativos demonstram que a amostra é mais azulada e valores positivos indicam que a amostra é mais amarelada.

A outra propriedade é a brancura CIE, essa propriedade colorimétrica é a que mais se aproxima do olho humano, pois ela utiliza todo o espectro de luz visível para indicar o quão branca é uma amostra, variando de 1% para totalmente preto até 100% para o branco perfeito. Para isso utilizou-se da coordenadas CIE e da Equação 10 para quantificá-la.

$$\text{Brancura CIE} = Y + 800(x_n - x) + 1700(x_n - y) \quad (10)$$

Onde Y são os tristímulos, x e y são as coordenadas de cromaticidade da amostra e x_n e y_n são as coordenadas de cromaticidade para o branco perfeito.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema cromométrico CIE L*a*b* é o principal método utilizado para identificação de cores, o resultado é obtido através da análise e quantificação das seguintes características: luminosidade, cromaticidade e tonalidade. (SOTO *et al.*, 2012)

A Tabela 12 conta com todos os resultados dos tratamentos realizados no presente estudo, as coordenadas CIE L*a*b*.

Tabela 12: Quantificação do sistema CIE

Componente	L*	a*	b*
Caulim Bruto	81,81	0,09	9,28
Caulim água	82,34	0,22	9,49
Ácido Sulfúrico vortex	81,93	0,09	9,1
Ácido clorídrico vortex	82,55	0,08	9,04
Ácido Fosfórico vortex	81,84	-0,18	9,79
Ácido Sulfúrico 80°C	82,74	-0,2	8,92
Ácido Nítrico 80°C	82,88	-1,01	8,75
Ácido Sulfúrico 15%	84,42	-1,3	8,36
Ácido clorídrico 15%	85,45	-1,97	8,15
Ácido Fosfórico 15%	82,83	-0,17	8,9
Ácido Nítrico 15%	84,92	-1,6	8,43
Ácido Acético 15%	82,58	0,03	9,04
10% NaOH	83,15	0,69	9,86
20% NaOH	81,91	0,45	9,39
30% NaOH	81,83	0,33	9,52
Acetato de Cálcio	82,61	0,39	9,53
Acetato de Sódio	83,88	0,5	9,72
Ditionito 1h	82,57	-0,51	11,37
Ditionito 2h	82,79	-0,13	8,37
Ditionito 3h	84,11	-0,08	8,33

Fonte: Autor

O parâmetro L* é referente à luminosidade da amostra, ele varia de 1, que seria o preto absoluto, até 100, que seria o branco “perfeito”, dessa forma, percebe-se que quase todos os experimentos possuem o valor de L* mais próximo de 100 do que o Caulim bruto, isso é um indicativo de que, com as técnicas empregadas, o Caulim está sendo clareado.

De maneira geral, o procedimento vórtex, como já esperado, foi que apresentou os piores resultados, com uma média de luminosidade de 82,01. Comparado ao Caulim bruto nessa técnica, conseguiu-se um ganho de luminosidade de apenas 0,26. Os demais resultados demonstram que tempos de reação mais longos (60 minutos) e o aquecimento da mistura de caulim e solvente são mais eficientes.

Ao comparar os resultados obtidos na lixiviação com 10% v/v de concentração com os testes com concentração 15% v/v, percebe-se que a concentração de solvente possui impacto no branqueamento do caulim, conforme a literatura, a concentração de solvente é proporcional à eficiência da reação. Sendo assim, as amostras tratadas com soluções com concentração de 15% v/v de ácido produziram Caulins 2,4% mais claros.

Os procedimentos com Ditionito de sódio demonstraram que em tempos de reação maiores (180 minutos) possibilitam um aumento significativo no branqueamento do Caulim, pois o Caulim com 3 horas de reação foi 1,85% mais claro que o Caulim tratado por apenas 1 hora. Isso fica mais em evidência comparando com os estudos de Baba *et. al.* (2018) que tratou o Caulim com ácido fosfórico por um período de 120 minutos e Panda *et. al.* (2010) que teve um tempo de reação de 240 minutos e clareou o Caulim com ácido Sulfúrico.

5.1 Testes de calcinação

Apesar da técnica de calcinação ser conhecida por sua capacidade de remover matéria orgânica e conseqüentemente ser muito utilizada para remoção desse tipo de impureza, todos os tratamentos térmicos utilizados no Caulim estudados, não foram eficazes e resultaram em um silicato mais escuro que o original.

5.1.2 Teste calcinação padrão

O Caulim tratado pela técnica de calcinação ficou visualmente mais escuro que o Caulim bruto ver Figura 12, esse resultado vai contra os resultados obtidos no estudo de Bouziti (*et. al.*,2013) que apesar de operar em condições semelhantes, obteve sucesso em remover a matéria orgânica e elevar a alvura do Caulim.



Figura 12: Caulim calcinado. Fonte: Autor

5.1.3 Calcinação com agentes redutores

O Caulim calcinado, utilizando essa técnica, obteve uma coloração mais escura e diferente da cor original; o resultado foi um silicato com uma coloração amarelado-amarronzada, sendo muito fácil perceber visualmente. De acordo com os estudos de Salem (2012), o que pode ter acarretado esse resultado é a presença de óxidos de ferro, pois quando um óxido de alumínio contaminado com ions de Fe^{3+} é exposto a temperaturas elevadas ($900^{\circ}C$), o alumínio resultante ganha um coloração amarelada, os resultados podem ser observados na Figura 13.



Figura 13: Caulins tratados com agentes redutores Fonte: Autor

Com a lavagem ácida os Caulins tratados ficaram um pouco mais claros, mas ainda possuíam uma coloração amarelada-amarronzada, sendo visualmente mais escura e diferente da original, como pode ser observado na Figura 14.



Figura 14: Caulins após a lavagem ácida. Fonte: Autor

5.3 Resultados lixiviação Oxidante

A técnica que obteve os melhores resultados no clareamento do Caulim foi o alvejamento químico que utilizou agente lixiviantes ácidos com concentração de 15%v/v e aquecidos a $80^{\circ}C$, os resultados podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados Lixiviação 15% de concentração

Componente	L*	a*	b*
Caulim Bruto	81,81	0,09	9,28
Ácido Sulfúrico 15%	84,42	-1,3	8,36
Ácido Clorídrico 15%	85,45	-1,97	8,15
Ácido Fosfórico 15%	82,83	-0,17	8,9
Ácido Nítrico 15%	84,92	-1,6	8,43
Ácido Acético 15%	82,58	0,03	9,04

Fonte: Autor

Isso demonstra que as condições empregadas neste teste são efetivas no sistema de clareamento. Estudos como de PAIVA (2005) e CRISUCLO (2008) que tiveram sucesso em obter Caulins com alvura ISO superior a 90 reforçam esta ideia, pois apesar de utilizarem agentes diferentes do presente estudo (acetato de potássio), operam em condições semelhantes, com concentração de agente lixiviante de 12% v/v e temperatura média de 80°C.

Apesar de o Ácido Sulfúrico ser conhecido pelo seu potencial oxidante, já ser empregado no processo de alvejamento químico do Caulim e o estudo de OLIVEIRA (2016) apontarem a eficiência desse ácido na remoção de óxidos de ferro, os ácidos Clorídrico e Nítrico obtiveram resultados mais satisfatórios. Isso indica que nessas condições testadas os ácidos Clorídrico e Nítrico possuem uma maior capacidade de branqueamento do Caulim.

5.4 Resultados Lixiviação Redutora

Apesar da lixiviação redutora não apresentar resultados tão elevados quanto a lixiviação oxidante, os agentes lixiviantes redutores obtiveram sucesso em aumentar a luminosidade das amostras como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14: Melhores Resultados Lixiviação Redutora

Componente	L*	a*	b*
Caulim Bruto	81,81	0,09	9,28
10% NaOH	83,15	0,69	9,86
Acetato de Calcio	82,61	0,39	9,53
Acetato de Sodio	83,88	0,5	9,72
Ditionito 1h	82,57	-0,51	11,37
Ditionito 2h	82,79	-0,13	8,37
Ditionito 3h	84,11	-0,08	8,33

Fonte: Autor

Os acetatos utilizados demonstraram a capacidade de clareamento do Caulim, porém os resultados obtidos ficaram abaixo do esperado, pois no estudo de PAIVA (2005) utilizando acetato de potássio em condições semelhantes, foi possível obter um Caulim com índice de alvura ISO superior a 90.

Nos testes com o Ditionito de Sódio, pôde-se observar o grande impacto que o tempo de reação em relação à eficiência do teste, com 1 e 2 horas de experimento, os efeitos à luminosidade foram baixos, porém com 3 horas conseguiu-se alcançar uma diferença expressiva. Esses resultados são próximos aos estudos de CRSICULO (2008) que, em condições semelhantes, obteve um Caulim com luminosidade média de 84,25.

Os testes utilizando Hidróxido de Sódio puro, apesar de não terem apresentado grandes mudanças na luminosidade, foram adequados, pois em estudos que alcançaram resultados mais expressivos, como os de CRISCULO (2008), ele é utilizado em conjunto com outras substâncias como Hidroxomato de Sódio e em estudos como o de BERTOLINO (2009) ele é empregado apenas como regulador de pH da polpa de Caulim.

Outro ponto interessante dos estudos utilizando o Hidróxido de Sódio é a influência da concentração em massa de Caulim, nas polpas beneficiadas, os resultados estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15: Testes com NaOH

Temperatura ambiente				Aquecido 80°C			
Reagente	L*	a*	b*	Reagente	L*	a*	b*
NaOH 10%	82,52	0,58	9,73	NaOH 10%	83,15	0,69	9,86
NaOH 30%	81,19	0,79	10,69	NaOH 30%	81,53	0,33	9,52

Fonte: Autor

Apesar de que em estudos como os de PAIVA(2005), OLIVEIRA(2016) e LIMA(2010) que operam com concentração de sólidos iguais ou superiores de 30%, os testes utilizando esse reagente lixiviante não foram efetivos no clareamento das amostras, utilizando uma polpa de Caulim com concentração de sólidos nas mesmas proporções.

5.5 Resultados testes do PCC

A brancura CIE é uma das principais grandezas colorimétricas utilizadas na indústria de papel e celulose, pois essa medida abrange todo espectro de luz visível do olho humano. Assim como a Luminosidade a brancura CIE varia de 1 a 100, sendo 1 o preto absoluto e 100 o branco perfeito. Dessa forma quanto mais próxima de 100 mais próximo da coloração branca será a amostra.

Os testes utilizando ácido clorídrico foram os que apresentaram os melhores resultados do presente estudo, tanto de ganho de luminosidade quanto ganho de brancura. Os valores podem ser consultados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados testes usando ácido clorídrico

Teste	Ácido (% v/v)	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)	Polpa (% m/m)	L*	a*	b*	Brancura(%)
Bruto	-	-	-	-	81,81	0,09	9,28	79,58
1	10	45	40	6	87,08	0,95	7,69	84,93
2	10	45	40	12	87,02	1,06	7,73	84,98
3	10	45	60	6	87,08	0,91	7,45	85,06
4	10	45	60	12	87,05	0,89	7,41	85,05
5	10	75	40	6	87,17	0,88	7,58	85,07
6	10	75	40	12	88,10	1,08	7,89	85,68
7	10	75	60	6	86,99	0,70	7,40	85,02
8	10	75	60	12	87,39	0,68	7,52	85,30
9	20	45	40	6	87,04	1,01	7,71	84,89
10	20	45	40	12	86,85	0,83	7,60	84,79
11	20	45	60	6	87,44	0,63	7,24	85,49
12	20	45	60	12	87,80	0,66	7,51	85,67
13	20	75	40	6	87,06	0,67	7,36	85,00
14	20	75	40	12	86,82	0,76	7,47	84,83
15	20	75	60	6	86,00	1,39	7,12	84,23
16	20	75	60	12	86,89	1,41	7,03	85,06
17	5	60	50	9	85,97	0,87	7,66	84,00
18	25	60	50	9	87,37	0,62	7,31	85,39
19	15	30	50	9	87,40	0,97	7,60	85,25
20	15	90	50	9	87,52	0,95	7,54	85,39
21	15	60	30	9	87,16	0,99	7,68	85,00
22	15	60	70	9	85,85	1,54	7,45	83,94
23	15	60	50	3	87,21	0,95	7,52	85,13
24	15	60	50	15	87,60	0,71	7,35	85,57
25	15	60	50	9	86,84	0,88	7,33	84,91
26	15	60	50	9	87,09	0,95	7,52	85,03
27	15	60	50	9	86,72	0,95	7,52	84,71

Fonte: Autor

Como pode ser observado em todos os testes utilizando ácido clorídrico ocorreu um aumento de luminosidade e brancura em relação ao Caulim bruto, o pior resultado foi da amostra 22 que obteve luminosidade de 85,85 e brancura de 83,94%, esse teste é um ponto axial, sendo o que ocorreu em maior temperatura (70°C). No entanto ao comparar com o ponto 6 que possui os melhores resultados de ganho de luminosidade e brancura o teste 22 é apenas 35% menos eficiente, sendo assim um ganho significativo.

Os testes 25, 26 e 27 são os pontos médios do PCC, nessa triplicata obteve-se luminosidade média de 86,88 e índice de brancura médio de 84,90%, esses valores são interessantes, pois Caulins com índice de brancura superior a 84,50% já podem ser utilizados na produção de papel (RIVERA, 2016).

O índice de brançura médio dos testes do PCC é 84,99%, apesar de não ser um índice muito elevado é um valor relevante, pois os estudos realizados por Camesselle *et. al.* (2013) que tratou o Caulim com lixiviação utilizando ácido oxálico e operou em condições parecidas obteve índice de brançura médio de apenas 80%.

As condições operacionalmente otimizadas (pontos críticos) de acordo com *software Statistica®10* foram tempo de reação 56 minutos, temperatura 43°C, polpa de Caulim com concentração de 10% m/m e concentração de ácido clorídrico 15% v/v. Seus resultado estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados obtidos operando nos pontos críticos PCC

Teste	L*	a*	b*	Brançura (%)
Caulim Bruto	81,81	0,09	9,28	79,58
28	89,10	1,60	7,02	86,94
29	88,70	1,61	7,00	86,61
30	88,80	1,60	6,98	86,72

Fonte: Autor

Os experimentos nos pontos críticos foram os que apresentaram maior ganho de brançura e luminosidade do presente estudo, alcançando um índice de brançura médio de 86,76% apresentando um ganho de brançura de 7,18%, e um ganho de luminosidade de 7,05, ou seja, o Caulim tratado nessas condições ficou 8,3% mais branco que o Caulim Bruto.

Apesar de esses resultados parecerem baixos eles são muito relevantes, pois o Caulim Bruto que devido ao seu baixo índice de Brançura (79,58%) não teria espaço no mercado, foi convertido em um produto com índice de Brançura próxima de um silicato *Premium* podendo ser utilizado não só na produção de uma gama de papeis, mas também de fabricação de tintas, borrachas e cerâmicas.

Esses resultados ficam ainda melhores se compararmos com os estudos de BABA *et. al.* (2015) que realizou tratamentos utilizando lixiviação com ácido oxálico, que mesmo com tempos de reação de 120 minutos e temperatura mais elevada (80°C) conseguir alcançar um índice de brançura de apenas 80%.

Dessa forma o PCC contou com 30 experimentos e 27 das amostras tratadas alcançaram índices de brançura superiores a 84,5%, ou seja, essas 27 amostras estariam aptas para serem utilizadas no mercado de papel e celulose.

5.5.1 Condições de operação

O presente estudo trabalhou com as seguintes variáveis: tempo (minutos), temperatura (°C), concentração de ácido clorídrico (% v/v) e concentração de Caulim (% m/m), esse conjunto é o responsável por determinar as melhores condições de operação para purificar e branquear o Caulim. A eficiência dessas variáveis foi quantificada através do *software Statistica10* e está descrita na Figura 15.

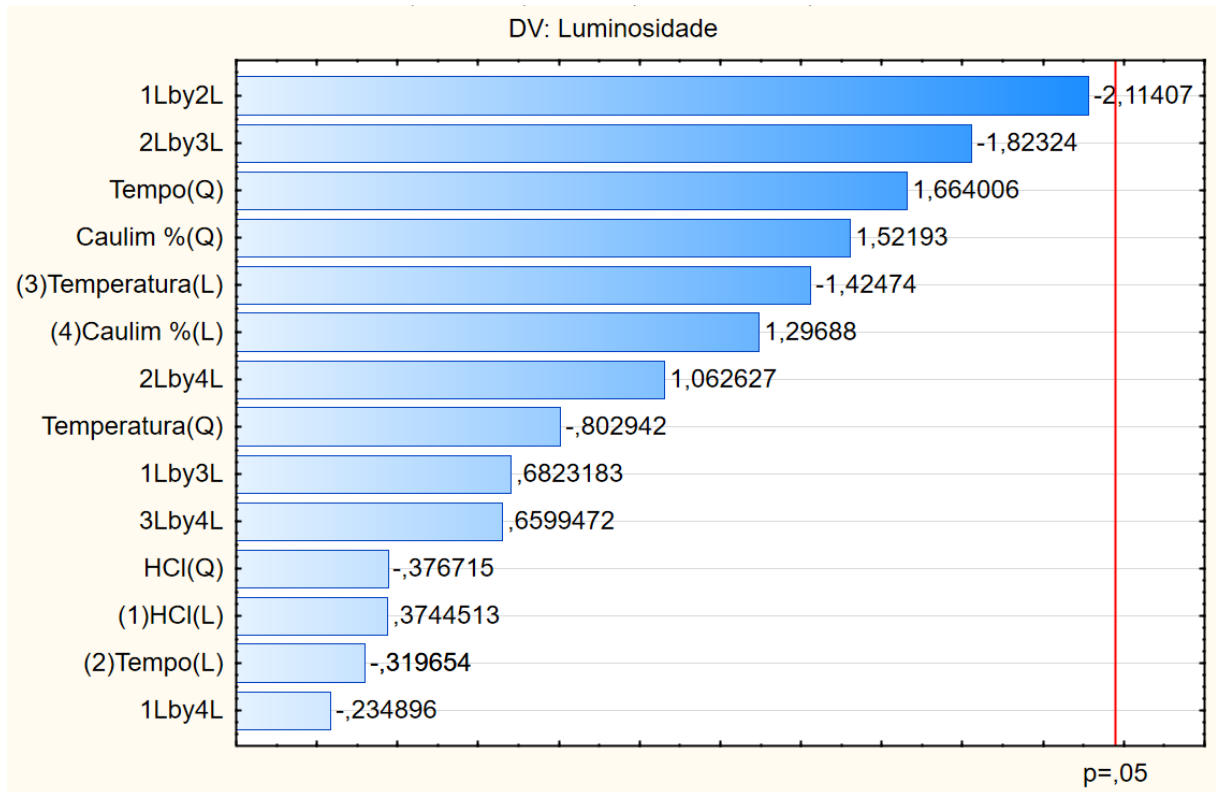


Figura 15: Diagrama de Pareto. Fonte: Autor

De acordo com o diagrama de Pareto, nenhuma das variáveis estudadas possui um grande impacto no branqueamento do Caulim, pois nenhuma condição conseguiu chegar a 5% de relevância. Logo, o melhor resultado é a interação linear da concentração de ácido clorídrico e o tempo de reação, que conseguiu alcançar pouco mais de 2% de relevância. Por conseguinte, a combinação de variáveis estudadas e o *range* utilizado não permitem chegar a otimização de processo. Portanto, são necessários mais testes.

As duas melhores variáveis são na verdade interações, a primeira é a interação linear (sua representação gráfica é uma reta) da concentração de ácido e o tempo e a segunda a interação linear do tempo e temperatura, em seguida, temos a primeira variável que é o tempo quadrático (representação gráfica é uma curva), sendo assim o diagrama de Pareto demonstra que das condições estudadas o tempo é o que possui maior influência no branqueamento do Caulim.

Por outro lado, a concentração de ácido demonstra ser a variável isolada com pior rendimento do estudo, já que tanto a quadrática quanto a linear estão na parte mais baixa da tabela, ocupando respectivamente a décima primeira e a décima segunda posição.

5.5.2 Temperatura

No Diagrama de Pareto tanto a temperatura linear quanto a temperatura quadrática têm a relevância negativa. Isso indica que a técnica de lixiviação, utilizando ácido clorídrico, possui maior eficiência em temperaturas mais amenas. Um fator que dá mais força a esse argumento é que o pior resultado de branqueamento foi no teste 22 que é um ponto axial de temperatura, sendo o teste em

que ocorreu o aquecimento mais intenso (70°C). Essa característica também é observada no tratamento utilizando ditionito de sódio que geralmente opera em temperatura média de 50 °C CRISCUOLO (2008).

Porém, outros estudos como os de Hernández (2012) que, apesar de utilizar de lixiviação com agentes ácidos (ácido oxálico e ácido cítrico), os melhores resultados foram encontrados operando em temperaturas mais elevadas (100 °C). Nos estudos, removeu-se mais de 90% dos óxidos de ferro presentes no silicato e produziu um Caulim com índice de brancura superior a 90%, apesar do tratamento utilizando ácido clorídrico alcançar apenas 87% de índice de brancura, ele demanda de mesma energia. Dessa maneira, uma opção que demanda menos energia.

5.5.3 Tempo

De acordo com o diagrama, das condições estudadas o tempo é a variável que possui maior influência no branqueamento no Caulim. Segundo ele, o tempo é uma condição proporcional ao branqueamento do silicato. Porém, os melhores índices de brancura do presente estudo foram obtidos em um tempo de reação relativamente baixo de 56 minutos.

Geralmente, os procedimentos para o beneficiamento do Caulim com foco em remoção de impurezas demandam de um longo período de reação, o tratamento com ditionito de sódio leva pelo menos 120 minutos; como é mostrado nos experimentos de Gougazeh (2018) que produziu Caulins com índice de brancura de 86%, estudos como o de Panda *et. al.* (2010) que tratou o silicato com ácido sulfúrico demandou de 240 minutos para remover quase 90% das impurezas, já Baba *et. al.* (2018) conseguiu remover cerca de 90% das impurezas do Caulim, através de lixiviação utilizando ácido fosfórico com um período de reação de 120 minutos.

Em comparação a essas técnicas, o tratamento com ácido clorídrico demanda de um período de reação bem menor, sendo pelo menos metade do tempo dos outros procedimentos. Portanto, um procedimento com gasto energético inferior.

5.5.4 Concentração de Polpa

Os testes do presente estudo ocorreram no *range* de concentração de polpa aquosa de Caulim de 3% a 15% e os melhores resultados foram encontrados em testes com 10% de concentração, comparados com os testes de Gougazeh (2018) que operou com polpas de 30% de concentração; pode-se, pois, considerar que pouco Caulim é beneficiado. Porém, comparado com os tratamentos realizados por Venegas *et. al.* (2017), que operou com 5% de concentração de polpa, utilizando ácido cítrico e tiosulfato de sódio, como agentes lixiviagentes e conseguiu produzir Caulins com índice de brancura próximo a 87%. No estudo atual, conseguiu-se alcançar os mesmos resultados, mas tratando o dobro de Caulim.

Ao observar os resultados descritos na Tabela 16 e o diagrama da Figura 15, pode-se perceber que a concentração de Caulim é proporcional ao branqueamento de Caulim, pois no diagrama de Pareto, ele possui valor positivo e o terceiro melhor resultado da Tabela 16 é o ponto axial de concentração de polpa, sendo o teste que operou com mais concentração de silicato (15%).

5.5.5 Concentração de Solvente

Segundo o diagrama de Pareto, a concentração de ácido clorídrico das variáveis estudadas é uma das com menor impacto no procedimento de branqueamento do Caulim. Além disso, o diagrama aponta que o branqueamento do silicato e a concentração de solvente são proporcionais, ou seja, quanto maior a concentração de ácido maior o branqueamento do Caulim.

Um dos principais fatores pelo custo do processo de lixiviação é o agente lixiviante, por isso, no presente estudo, o Caulim foi branqueado com uma solução aquosa de ácido clorídrico com concentração de 15% v/v, um valor baixo em comparação com os estudos de Venegas *et. Al* (2017) que utilizou uma técnica com ácido cítrico com concentração de 20% v/v e aos testes de Tuncuk (2013) que realizou experimentos com ácido sulfúrico com concentração de 30% v/v.

5.5.6 Interação entre as variáveis

Segundo o diagrama de Pareto, as interações entre as variáveis foram as que mais impactaram no processo de branqueamento do Caulim e nas três principais, a variável tempo está presente, sendo a interação linear entre o tempo e a concentração da polpa de Caulim, a interação linear entre o tempo e a temperatura e, por fim, a que mais possui maior relevância a interação linear do tempo e da concentração de ácido clorídrico. O gráfico de superfície dessa última interação está descrito nas Figuras 16 e 17.

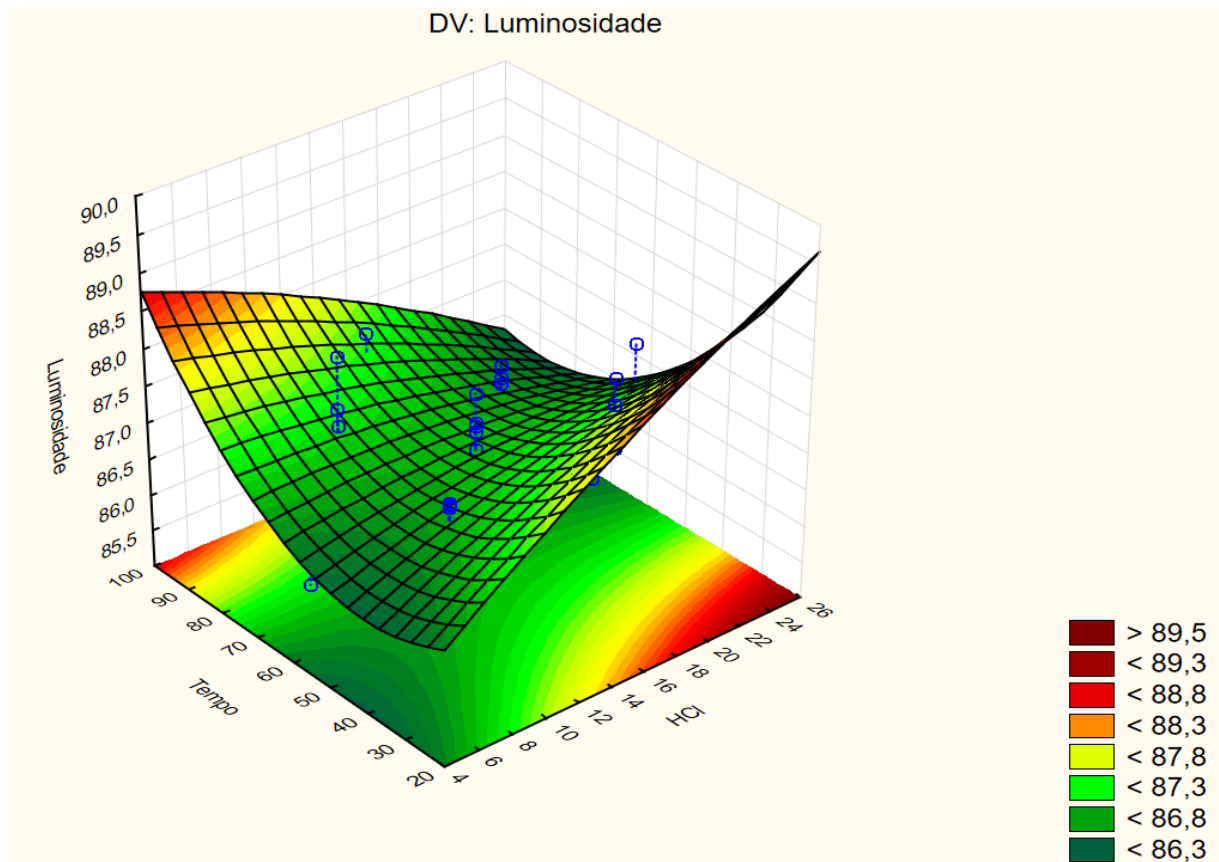


Figura 16: Gráfico de superfície Tempo x HCl Fonte: Autor

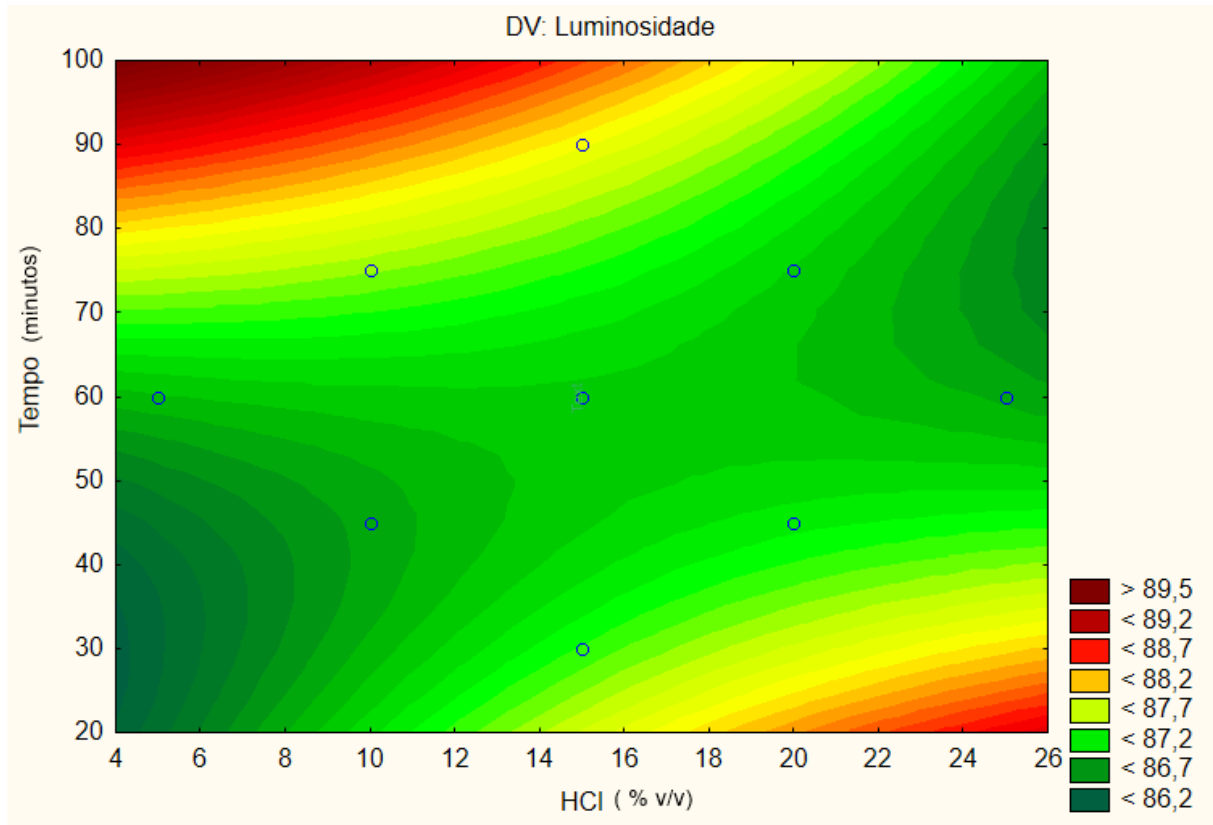


Figura 17: Gráfico superfície de resposta HCl x tempo 2D Fonte: Autor

Os gráficos descritos nas imagens 14 e 15 demonstram a interação entre o tempo e a concentração de ácido clorídrico com foco no branqueamento do Caulim, esses resultados são previstos para polpas de concentração de 10% de silicato e temperatura constante de 43°C.

Nessas condições, o tempo é inversamente proporcional à concentração de ácido clorídrico, em temperatura mais elevadas como 90°C a 100°C é necessário que a concentrações de ácido seja mais branda entorno de 4% a 8% v/v, já em temperaturas mais baixas como 20°C a 30°C, para alcançar um elevado índice de brancura, é preciso operar com uma concentração mais elevadas de ácido entorno de 25% v/v. Em ambos os casos, o *software* indica a possibilidade de alcançar uma Luminosidade superior de 89,5. Desse modo, realizando algumas mudanças no processo, é possível produzir Caulins com maiores índices de brancura, já que a maior luminosidade encontrada no presente estudo foi de 89,10.

Entretanto, para isso, é necessário aumentar consideravelmente o tempo ou a concentração de ácido. Nesse caso, o melhor caminho é reduzir a concentração de ácido clorídrico e elevar o tempo de reação, pois estudos como o de Panda *et. al.* (2010) indicam que elevadas concentrações de ácido (35% v/v) provocam amortização das partículas de Caulim, assim alterando as propriedades do silicato.

As Figuras 18 e 19 são os gráficos de superfície das variáveis temperatura e concentração de polpa em reações com concentração de 4% v/v de ácido clorídrico e tempo de reação de 100 minutos.

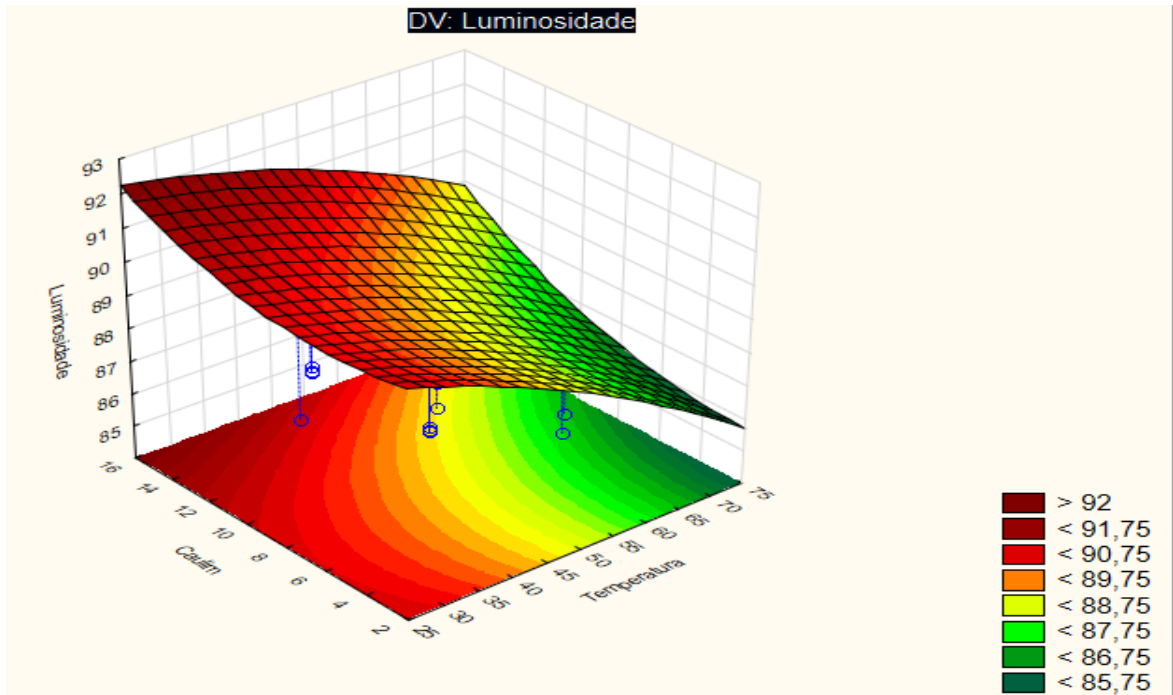


Figura 18: Gráfico de superfície concentração da polpa x temperatura Fonte: Autor

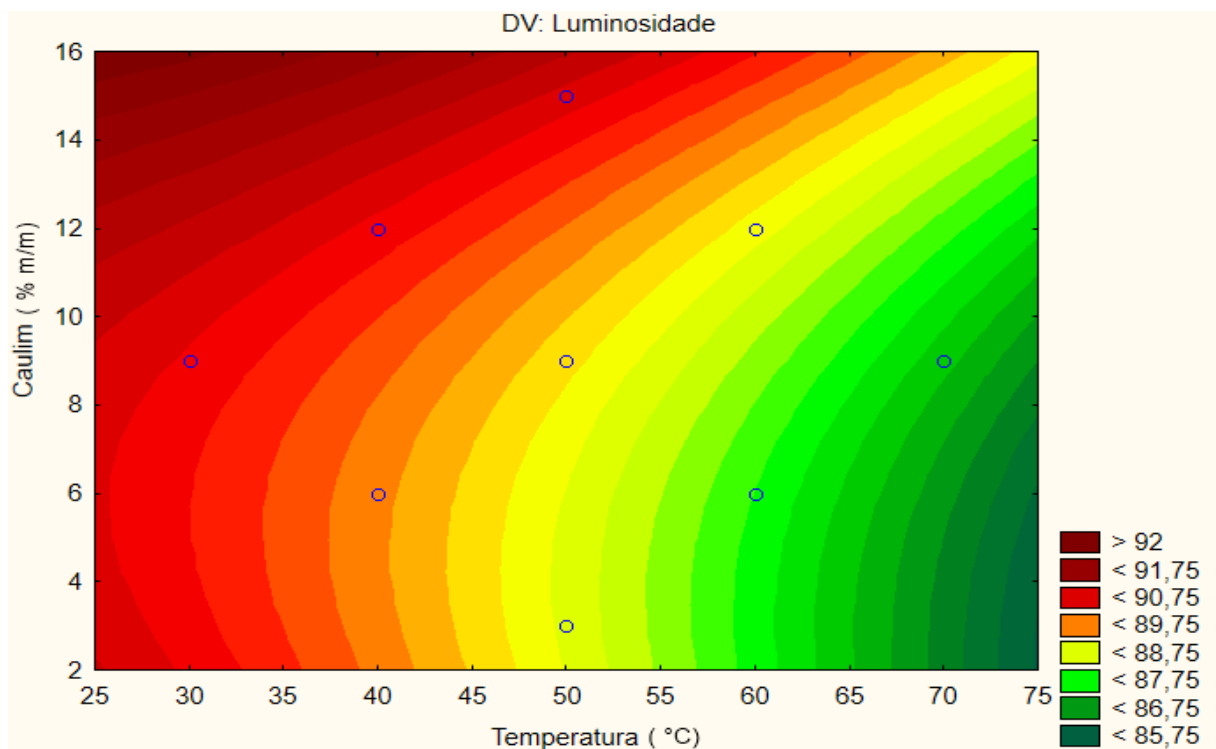


Figura 19: Gráfico de superfície concentração da polpa x temperatura 2D Fonte :Autor

De acordo com os gráficos representados nas Figuras 18 e 19, a temperatura continua sendo inversamente proporcional ao ganho de luminosidade. Sendo assim, temperaturas mais amenas são ideias para o branqueamento do Caulim, um *range* interessante para se operar é de 30 a 35°C, haja

vista que, em temperaturas mais baixas, pode ser necessário resfriar a mistura. A concentração da polpa de Caulim também manteve sua característica de ser proporcional ao ganho de luminosidade e branqueamento do Caulim, sua condição ótima de acordo com os gráficos é na concentração de 16%.

Por conseguinte, de acordo com as estimativas do *software*, ainda é possível melhorar as condições de operação e assim produzir um Caulim ainda mais branco.

5.6 Testes utilizando agentes complexantes

Os testes com os agentes complexantes tiveram efeitos positivos em relação ao branqueamento do Caulim. Como pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados Testes com EDTA

Componente	L*	a*	b*	Brancura (%)
Caulim Bruto	81,81	0,09	9,28	79,58
EDTA puro 1g	87,14	1,26	6,93	85,40
EDTA + NaOH	86,07	1,67	7,3	84,18
EDTA + C6H8O7	87,15	1,65	6,86	85,34
EDTA puro 2g	86,51	1,56	7,1	84,68
EDTA 50°C	86,01	1,67	7,13	84,11

Fonte: Autor

Os resultados indicam que o EDTA possui maior eficiência em temperaturas amenas, pois os menores valores de luminosidade e brancura foram obtidos no teste com reagentes a 50°C. Estudos como o de Fungaro *et. al.* (2010) reforçam essa ideia, porque, em seus estudos, os melhores resultados na complexação de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram obtidos à temperatura ambiente (25°C).

Apesar de estudos como o de Moreira (2020) indicarem que o EDTA possui maior eficiência como agente complexante em meios alcalinos, a mistura de EDTA e NaOH não foi benéfica para o branqueamento do Caulim, pois o Caulim tratado com esse conjunto apresentou a segunda pior brancura e luminosidade dos testes utilizando agentes complexantes.

O uso conjunto de EDTA e ácido cítrico para formação de complexos metálicos é algo comum. Essa eficiência do composto é comprovada por diversos estudos, assim como o de Santos *et. al.* (2014), porém nesse presente estudo, a adição de ácido cítrico possui impacto nulo no branqueamento do Caulim, pois utilizando apenas EDTA foi possível alcançar uma brancura de 85,41% e o resultado na mistura foi de 85,34%.

Além disso, em 3 testes, foi possível obter Caulins com brancura superior a 84,5%; de acordo com Rivera (2016), Caulins com brancura superiores a 84,5% podem ser utilizadas para produção de papel, tanto como carga quanto como cobertura de determinados tipos de papéis. Sendo assim, o EDTA mostra ser uma alternativa de beneficiamento viável, podendo abrir o caminho para demais agentes complexantes.

6. CONCLUSÃO

Essa dissertação de mestrado assumiu como principal objetivo elevar o índice de brancura do Caulim disponibilizado pela Arko indústria de Mineração Ltda da região de Sacramento - MG, como o Caulim geralmente está ligado a uma ampla quantidade de contaminantes, testou-se diferentes técnicas de lixiviação e tratamentos térmicos.

Os procedimentos que obtiveram resultados negativos, ou seja, o Caulim tratado apresentou uma coloração mais escura que o Caulim bruto, foi nas técnicas de calcinação, nesses tratamentos térmicos o Caulim resultante, além de ficar com uma coloração visualmente mais escura, passou a ter um tom amarronzado, esse resultado ficou mais evidente nos testes de calcinação com agentes redutores.

Em contra partida, a técnica de lixiviação demonstrou ser muito efetiva no branqueamento do Caulim, já que, em todos os testes, ocorreu a intensificação do índice de brancura e/ou luminosidade. Os agentes lixiviantes utilizados no presente estudo podem ser classificados em três grupos oxidantes, redutores e complexantes.

Apesar dos agentes lixiviantes redutores terem sido efetivos no branqueamento do Caulim, eles foram os que demonstraram menor eficiência, comparados aos resultados dos outros tipos de agentes (oxidante e complexante), os valores obtidos foram relativamente baixos. Dos quatro reagentes testados (NaOH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) o Ditionito de Sódio foi o responsável pelo maior índice de luminosidade de 84,11, mas, para alcançar esse valor, foi necessário um longo período de reação (3 horas).

Os testes utilizando agentes complexantes ocorreram com EDTA misturado com outro composto complexante, porém o melhor resultado foi obtido utilizando EDTA puro alcançando um índice de luminosidade de 87,14 e um índice de brancura de 85,40%. Logo, esses valores são promissores, pois Caulins com índices de brancura superior a 84,5% já atendem as necessidades da indústria de papel e celulose.

Foram testados cinco agentes lixiviantes oxidantes (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH) e o ácido Clorídrico que obteve os melhores resultados do presente estudo, dos 30 testes utilizando esse ácido, em 27 alcançaram índices de brancura superiores a 84,5%, demonstrando, assim, o quanto esse ácido é eficiente no branqueamento do Caulim. Utilizando esse solvente, foi possível conseguir um Caulim com índice de brancura de 86,76% produzindo um Caulim 8,3% mais branco que o bruto. Porém, para isso, foi necessário operar com concentração de polpa de Caulim 10%*m/m*, 15%*v/v* de concentração de ácido clorídrico, temperatura de 43°C e tempo de reação e 56 minutos.

Apesar dos resultados interessantes, tanto a técnica utilizando EDTA quanto a técnica utilizando ácido Clorídrico ainda podem ser otimizadas para produzir Caulins com índices de brancura ainda mais elevados.

7. SUGESTÕES DE ESTUDOS

- Realizar mais testes utilizando EDTA e outros agentes complexantes;
- Quantificar a quantidade de impurezas que foram removidas;
- Realizar testes utilizando ácido clorídrico, mas com maior tempo de reação e menor concentração de solvente.

8. REFERENCIAS

- ALVES, Hugo Plínio de Andrade. **Utilização do delineamento de misturas de Caulim, resíduo do Caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mulita**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- ALTOHAMI, EmanKhaled; MUSTAFA, Mustafa Abbas. Effect of Kaolin as a Catalyst on the Yield of Catalytic Pyrolysis Of Waste Plastic Mixtures. **University Of Khartoum Engineering Journal**, Khartoum, v. 8, n. 2, p. 15-22, set. 2018.
- Angelim, L.A.A., Vasconcelos, A.M., Gomes, J.R.C., Wanderley, A.A., Fordiarini, L.L. & Medeiros, M.F. (2004) *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo: Folha SB.24-Jaguaribe*. CPRM, Brasília, Brazil.
- Agência Nacional de Mineração, Informe Mineral, 2019. Brasília ,2019.
- Agência Nacional de Mineração Sumario Mineral, 2018. Brasília ,2018.
- AZEVEDO, Gislaiane Handrinellyde; VITAL, Adriana de Fátima Meira. APROVEITAMENTO DO REJEITO DAS INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM PARA A PRODUÇÃO DE TINTA ECOLÓGICA À BASE DE TERRA. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 242-247, 2018. EditoraCubo.
- BABA,Alafara A.; RAJI, Mustapha A.; MUHAMMED, Muhammed O.; ABDULKAREEM, Aishat Y.; OLASINDE, Fausat T.; AYINLA, Kuranga I.; ADEKOLA, Folahan A.; BALE, Rafiu B.. Potentialof a Nigerianbiotite-richkaolinite ore to industrial alumina byhydrometallurgicalprocess. **MetallurgicalResearch& Technology**, [S.L.], v. 116, n. 2, p. 116-222, 2019.
- Balanço Mineral Brasileiro, Brasília, DNPM, 2001.
- BAI, X.D.; CAO, Z.G.; WANG, Y.; YU, Z.H.; ZHANG, X.F.; LI, C.N.. Crop segmentation from images by morphology modeling in the CIE L*a*b* color space. **Computers And Electronics In Agriculture**, [S.L.], v. 99, p. 21-34, nov. 2013. Elsevier BV.
- BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães. PROCESSOS DE AGREGAÇÃO. In: BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. Cap. 13. p. 559-594.
- BERTOLINO, Luiz Carlos; MENDONÇA, Bruno Carvalho; OLIVEIRA, Sérgio Botelho de; LUZ, Adão Benvido da; FREIRE, Fabrício Ribeiro. Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim de Silvânia, Estado de Goiás. **Anuário do Instituto de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 26-32, 13 out. 2009. Disponível em: <http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/anigeo/article/view/5391>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- BERTOLINO, Luiz Carlos; TOREM, Maurício Leonardo; SCORZELLI, Rosa Bernstein; ROSSI, Alexandre Malta. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento do Caulim de Prado (BA). **Holos**, [S.L.], v. 5, p. 83, 11 dez. 2012. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.1161>.
- Bouzidi, N., Siham, A., Concha-Lozano, N., Gaudon, P., Janin, G., Mahtout, L. andMerabet, D. (2014), Effectofchemico-mineralogicalcompositionon color of natural andcalcinedkaolins. *Color Res. Appl.*, 39: 499-505.

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. . **INFORME MINERAL**. Rio de Janeiro: Dnpm, 2020

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. . **Sumário Mineral**. Rio de Janeiro: Dnpm, 2018. 136 p.

CAMARGO, SâmiqueKyene de Carvalho Araújo. **ANÁLISE DE REVERSÃO DE ALVURA EM DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO ECF**. 2014. 68 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Estadual Paulista, Itapera, 2014.

CAMARGO, SâmiqueKyene de Carvalho Araújo. **VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DA ALVURA DE POLPAS BRANQUEADAS EM SEQUÊNCIAS ECF**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

CAMPOS, Victor Matheus Joaquim Salgado. **Mineralogia e caracterização tecnológica do Caulim de dois depósitos da porção Sul da Província Pegmatítica da Borborema, Nordeste do Brasil**. 2018. 78 f. TCC (Graduação) - Curso de Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

CAMESELLE, C; RICART, M.T; NÓÑEZ, M.J; LEMA, J.M. Iron removal from kaolin. Comparison between "in situ" and "two-stage" bioleaching processes. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 68, n. 1-3, p. 97-105, fev. 2013. Elsevier BV

CARLI, Carla de. **ANÁLISE DE PROJETOS LIMITE: LAVRA A CÉU ABERTO X LAVRA SUBTERRÂNEA**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013

CASTRO, R. J. S. Efeito da adição de feldspato e/ou resíduo de Caulim em formulações à base de argila ilítica. 2010. 140f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

COSTA, Felipe Pereira da. **APLICAÇÕES DE TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO A PROBLEMAS DE PLANEJAMENTO OPERACIONAL DE LAVRA EM MINAS A CÉU ABERTO**. 2005. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

CRISCUOLO, Paulo Sérgio Rueda. **Beneficiamento do Caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Ufmg, Belo Horizonte, 2008.

ERAWATI, Emi; HAMID; FEBRIANSYAR, Rosyad Adrian. Pyrolysis Kinetics of Mixture Polypropylene and High Density Polyethylene Plastic Wastes Using Kaolin Catalyst. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 998, p. 114-119, jun. 2020. Trans Tech Publications, Ltd..

FARIA, Rodrigo Alchaarde. **Beneficiamento e caracterização do Caulim da região do Prado (BA)**. 2018. 60 f. TCC (Doutorado) - Curso de Programa de Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/7919>. Acesso em: 30 jul. 2020.

Ferreira da Costa Gardolinski, José Eduardo & Wypych, Fernando & Cantão, Mauricio. (2001). Exfoliation and hydration of kaolinite after intercalation with urea [Esfoliação e hidratação da Caulinita após intercalação com uréia]. *Quimica Nova*. 24. 761-767.

FUNGARO, Denise Alves; YAMAURA, Mitiko; GRACIANO, José Eduardo Alves. Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 1275-1278, 2010. FapUNIFESP (SciELO).

GOUGAZEH, M.. Removal of iron and titanium contaminants from Jordanian Kaolins by using chemical leaching. **Journal of Taibah University For Science**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 247-254, 4 maio 2018. Informa UK Limited.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert. **Fundamentos de Física 4: óptica e física moderna**. 9. ed. Brasil: LTC, 2013. 420 p.

JEWETT JUNIOR, Jhon W.; SERWAY, Raymond A.. **Física Para Cientistas e Engenheiros: luz, óptica e física moderna**. 2. ed. Brasil: Cengage Learning, 2019. 480 p.

JEWETT JUNIOR, Jhon W.; SERWAY, Raymond A.. **Princípios de Física: óptica e física moderna**. 4. ed. Brasil: Cengage - Ctp Nacional, 2014. 342 p.

Larroyd, Fábio, "Separação Caulinita-dióxido de titânio por floculação seletiva: mecanismo, seletividade e aplicação no Caulim do Rio Jari (AP)" – Tese de doutorado, UFRGS, 2001.

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, L. W. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-DIMETILFORMAMIDA. **Química Nova**, v. 25, p. 893-896, 2002.

LIMA, Alexandre de Faria. **Desenvolvimento de métodos para o preparo de amostras de fertilizantes visando à determinação de cobre, cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

LIMA, Paula Elissa Antonioda. **Caulim Calcinado: Estudo Cinético da Dissolução do Alumínio em meio Ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa**. 2016. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

LIMA, Michael Juno. **Calcinação e sinterização de finos de minério de manganês silico-carbonatado de Morro da Mina**. 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

LUZ, Adão Benvindo da *et al.* **Argila - Caulim**. Rio de Janeiro: Cetem/mcti, 2008. 262 p

LUZ, Adão Benvindo da; CHAVES, Arthur Pinto. **Tecnologia do Caulim ênfase na indústria de papel**. Rio de Janeiro: Cetem, 2000. 72 p.

MELFI, Adolpho José; MISI, Aroldo; CAMPOS, Diogenes de Almeida; CORDANI, Umberto Giuseppe. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. 420 p.

MENDONÇA, Ana Maria Gonçalves Duarte *et al.* APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM NA PRODUÇÃO DE BLOCOS CERÂMICOS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 8., 2017, Campo Grande. **Anais [...] .** Campo Grande: Ibeas, 2017. p. 30-37. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2017/VII-039.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MOREIRA, João Vitor Mendes. **AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR ABRANDAMENTO NO MUNICÍPIO DE MOSSORÓ**. 2020. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Ufersa, Mossoro, 2020.

MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O. e CABO. S. S. (2001). Caulim CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores: João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, 398p, CETEM/MCT, p. 9-23.

OLIVEIRA, Cristiane; RUBIO, Jorge. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Rio de Janeiro: Cetem, 2011. 69 p.

OLVERA-VENEGAS, P.N.; CRUZ, L.e. Hernández; LAPIDUS, G.T..Leachingofiron oxides fromkaolin: synergisticeffectofcitrate-thiosulfateandkineticanalysis. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 171, p. 16-26, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.015>.

PAIVA, P.R.P.; MONTE, M.B.M.; FALCÃO, G.F.. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CAULIM PELO MÉTODO DE INTERCALAÇÃO. **Entmme**, Natal, v. 5, n. 10, p. 474-481, nov. 2005.

PANDA, Achyut K.; MISHRA, B.G.; MISHRA, D.K.; SINGH, R.K.. Effectofsulphuricacidtreatmentonthephysico-

chemicalcharacteristicsofkaolinclay. **ColloidsAndSurfaces** **A:**

PhysicochemicalandEngineeringAspects, [S.L.], v. 363, n. 1-3, p. 98-104, jun. 2010. Elsevier BV.

PEÑA, RanulfoCastillo. **Efeito do peróxido de hidrogênio a 40% no potencial de clareamento, na susceptibilidade à pigmentação e na translucidez e brancura de materiais monolíticos CAD-CAM**. 2020. 25 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Reabilitação Oral na Área de Prótese, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

Pruett, R.J. Advances in selective flocculation processes for the beneficiation of kaolin. *Mining, Metallurgy & Exploration* **29**, 27–35 (2012).

REZENDE, M. L. S. Resíduo de Caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade, Campina Grande-PB, 2013. Tese de doutorado. UFCG.

REN, Yong; ABBOOD, Hayder A.; HE, Fengbo; PENG, Hong; HUANG, Kaixun. Magnetic EDTA-modifiedchitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation, characterization, andapplication in heavy metal adsorption. **ChemicalEngineeringJournal**, [S.L.], v. 226, p. 300-311, jun. 2013.

ROLAND, Camila Leão. DETERMINAÇÃO DO FERRO EM CAULINS DE MINAS GERAIS ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA. **Bic**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 20, p. 4-8, jul. 2012.

SANTOS, Andarair Gomes dos *et al.* Effectof pH, molar ratioofEDTA: citricacid:total metal ionsandheattreatment for obtainingthe BaCeO₃ basedoncomplexationmethod EDTA- Citrate. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Pombal, v. 9, n. 4, p. 149-162, dez. 2014.

SANTOS, Ivan Rodrigues dos. **ANÁLISE DAS INFLUÊNCIAS DO BRANQUEAMENTO NA RETENÇÃO DE CAULIM E NAS PROPRIEDADES DO PAPEL**. 2012. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica na Área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

SANTOS, Ivan Rodrigues dos *et al.* IMPACTO DA ADIÇÃO DE CAULIM NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO PAPEL FORMADO POR SEQUÊNCIAS ECF. **Cerne**, Lavras, v. 20, n. 2, p. 231-238, jun. 2014.

SILVA, F. A. N. G. Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, Fernanda Arruda Nogueira Gomes da. **ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E BENEFICIAMENTO DO CAULIM DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ (RN)**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, Fernanda Arruda Nogueira Gomes da; GARRIDO, Francisco Manoel dos Santos; MEDEIROS, Marta Eloísa; SAMPAIO, João Alves; LUZ, Adão Benvindo da; MELLO, Livia da Silva; SILVA, Flávio Teixeira da. Alvejamento químico de Caulins Brasileiros: efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do ph. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 2, p. 262-267, 2011. FapUNIFESP (SciELO).

SOTO, Julia MaríaDomínguez *et al.* Sistema de NotaciónMunsell y CIELab como herramienta para evaluación de color ensuelos*. **Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas**, Texcoco, v. 3, n. 1, p. 12-17, fev. 2012.

TANNO, L. C., MOTTA, J. F. M., 2000, "Panorama Setorial, Minerais Industriais", *Cerâmica Industrial*, v. 05, nº 03, pp. 37-40.

Terence S. Leung, Felix Outlaw, Lindsay W. MacDonald, and Judith Meek, "Jaundice Eye Color Index (JECI): quantifying the yellowness of the sclera in jaundiced neonates with digital photography," *Biomed. Opt. Express* 10, 1250-1256 (2019)

UNDA, Andrés Gonzalo Reyes. **Lixiviação em pilhas de minérios de ouro de baixo teor incorporada ao processo de tanques agitados, "Carbon in leaching", uma alternativa econômica no norte do Uruguai**. 2016. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

U.S. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p., <https://doi.org/10.3133/70180197>.

U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.

U.S. Geological Survey, 2019, Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70202434>.

U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. *O Papel*, v. 70, p. 39-50, 2009.

VIEIRA, Ana Beatriz da Silva. **AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE PROCESSOS UTILIZADOS PARA O BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE CAULIM**. 2018. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

WANG, Jinxia *et al.* Delaminated sodium titanatenanobelts in synergy with cationic polyacrylamide to induce flocculation on kaolin clay. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 414, p. 9-16, nov. 2012. Elsevier BV.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. *Clay Minerals*, v. 41, n. 3, p. 697-716, September 2006.

WU, Weili; TIAN, Lei. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 80-81, p. 93-97, ago. 2013. Elsevier BV.

YAN, Wuhan Chunjie *et al.* **PROCESS FOR PRODUCING KAOLIN PRODUCT FOR PAPER COATING**. . US n. US 7,922,806 B2. Depósito: 12 jul. 2011. Concessão: 12 jul. 2011.

ZATTA, Leandro. **CAULINITA E HALOISITA “IN-NATURA” E ATIVADAS COM ÁCIDOS MINERAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA ESTERIFICAÇÃO (M)ETÍLICA DE ÁCIDOS GRAXOS**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZHANG, Yude; LIU, Qinfu; ZHANG, Qian; LU, Jinping. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 50, n. 2, p. 255-259, out. 2010. Elsevier BV.