



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

IGO TEIXEIRA LEAL

**SEPARAÇÃO E AVALIAÇÃO TEXTURAL DO ANATÁSIO RESIDUAL EM
CAULIM COATING**

Ananindeua

2018

IGO TEIXEIRA LEAL

**SEPARAÇÃO E AVALIAÇÃO TEXTURAL DO ANATÁSIO RESIDUAL EM
CAULIM COATING**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, em cumprimento as exigências para a obtenção do Grau de Bacharel Interdisciplinar Ciência e Tecnologia – Ênfase em Tecnologia Mineral.

Orientador (a): Prof.^a. Dr. Simone Patrícia Aranha da Paz

Ananindeua

2018

IGO TEIXEIRA LEAL

**SEPARAÇÃO E AVALIAÇÃO TEXTURAL DO ANATÁSIO RESIDUAL EM
CAULIM COATING**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade
Federal do Pará para obtenção do grau de Bacharel
Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia com Ênfase
em Tecnologia Mineral.

Orientador (a): Prof.^a Dr. Simone Patrícia Aranha da
Paz

Data da Avaliação: ____ / ____ / ____

Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
(ITEC - UFPA - Orientadora)

Prof. Dr. Daniel José Lima de Sousa
(FCET - UFPA - Campus Ananindeua)

Geólogo Msc. Alan Rodrigo Leal de Albuquerque
(PPGG- UFPA - Membro Externo)

Ananindeua
2018

*Dedico primeiramente a Deus pelo dom da vida,
dedico também a minha família em especial minha
mãe Izamarlene Teixeira Leal, pelo apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida e por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que me apoiaram e me incentivaram nesta caminhada.

Agradeço a minha professora orientadora Dr. Simone Paz por toda paciência e oportunidade que me foi concedido no decorrer da pesquisa.

Agradeço ao meu coorientador Msc. Caio Amorim de Melo, por compartilhar todo o seu conhecimento de fundamental importância para o processo produtivo deste trabalho.

Agradeço a toda equipe do LCM (Laboratório de Caracterização Mineral), que durante um bom tempo se tornou minha família, me dando apoio, tirando minhas dúvidas, todos tantos os que já passaram e que tive a sorte de conviver um pouco (1 ano e 8 meses) e os atuais que estou tendo o prazer de conviver como grandes amigos que quero levar para vida.

Agradeço aos meus companheiros de viagem que fazem a travessia de 45 min muito mais agradável e prazerosa, pelas inúmeras conversas que nos fazem ter uma vida social muito mais saudável.

Agradeço a minha família, minha Mãe Izamarlene que mesmo sem me entender me apoiou e orou por mim durante todo esse tempo. Meus 14 irmãos que mesmo alguns estando longe sempre estão torcendo pelo meu sucesso. Obrigado família por ser a base de tudo em que tenho acreditado e defendido em minha vida.

Agradeço a minha companheira de vida Letícia Oliveira por todo apoio e amor que me foi confiado, mesmo quando eu não acreditava em mim você acreditou.

*“O oleiro faz o vaso, manipulando a argila,
mas é o oco do vaso que lhe dá utilidade”.*

(Lao Tsé)

RESUMO

O caulim tem como aplicação mais nobre a cobertura de papel. Para tal, assegurar a alvura é um fator essencial. No entanto, a presença de minerais de impurezas como óxidos de ferro e titânio podem alterar significativamente esta propriedade. Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho foi concentrar e avaliar o anatásio residual em um caulim *coating* originalmente da região do Capim, município de Ipixuna-Pa, através de um método químico alternativo. Este método consiste primeiramente na transformação hidrotermal alcalina da caulinita em sodalita e, posteriormente, no ataque ácido desta sodalita. A caracterização do anatásio concentrado foi através das análises de DRX-Rietveld, FRX, MEV-EDS. As melhores condições de transformação de caulinita em sodalita foram avaliadas variando a massa de caulim, temperatura e tempo, sendo as melhores: 2 g, 180 °C a 4 h. A partir do material concentrado foi possível detectar outros minerais de impurezas: rutilo e muscovita. Estes minerais, por estarem em baixa quantidade no caulim não eram antes observados. Através do MEV-EDS observou-se que o anatásio apresenta de forma geral morfologia semiesféricas, e esporadicamente forma bipirâmide truncada. Interpreta-se que estes grãos nanométricos de anatásio estão presentes em “bolsas” encobertas pela caulinita. Por espectrofotometria foi possível analisar o titânio solubilizado ao longo do processo de concentração proposto, onde obteve-se uma média de 272,73 mg L⁻¹. Não foi possível concluir se este titânio foi solubilizado na etapa de transformação hidrotermal alcalina ou no ataque ácido. Pelo método de Rietveld estimou-se o teor de anatásio no concentrado em 89,1%, o qual representa 1,3% no caulim.

Palavras-chave: Caulim. Anatásio. transformação hidrotermal alcalina. Ataque Ácido.

ABSTRACT

Kaolin has as its main application the paper coating. For this, ensuring the whiteness of the ore is an essential factor. However, impurities minerals such as iron and titanium oxides may have significantly altered this property. In this context, the present work aimed to concentrate and evaluate the residual anatase in kaolin coating through an alternative chemical method. This method consists of the alkaline hydrothermal transformation of sodalite from the kaolin and, later, the acid leaching of this sodalite. It was possible to obtain a concentrate that was characterized by XRD, FRX, SEM-EDS, The best synthesis conditions were 2 g, 180°C at 4 h and both were satisfactory. From the concentrated material it was possible to detect other minerals of impurities: rutile and muscovite. These minerals, because they were low in kaolin, were not previously observed. Through the SEM-EDS, it was observed that the anatase presents hemispherical morphology, and sporadically truncated bipyramidal forms. The proposed interpretation is that these nanometric grains of anatase are present in "pockets" covered by kaolinite. By the spectrophotometry the solubilized Ti was analyzed along the proposed concentration process. It was not possible to conclude whether this Ti was solubilized in the hydrothermal synthesis stage or in the acid attack. By the Rietveld method, the anatase content in the concentrate was estimated in 89.1%. Which represents 33% in the kaolin.

Keywords: Kaolin. Anatase. Hydrothermal Synthesis. Acid Leaching.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 – Estrutura da Caulinita.....	13
Figura 2 – Localização das minas de caulim no município de Ipixuna do Pará.....	16
Figura 3 – Fluxograma generalista do beneficiamento do caulim.....	17
Figura 4 – Representação da célula unitária do anatásio.....	19
Figura 5 – Representação da célula unitária do rutilo.....	20
Figura 6 – Tempo de dissolução da a) caulinita, e b) sodalita em solução HCl concentrada	23
Figura 7 – Difratoograma de raios-X do caulim coating.....	27
Figura 8 – MEV do material do caulim coating.....	27
Figura 9 – Comparação dos resíduos pós ataque ácido para escolha das melhores condições de preparo.....	28
Figura 10 – Comparação das reflexões dos concentrados obtidos pelos métodos Sayin e o método proposto.....	29
Figura 11 – (1)Concentrado de Anatásio obtido nas melhores condições (E02) em suspensão alcalina,(2) concentrado de Anatásio obtido nas melhores condições (E02) ataque em suspensão neutra.(a) e (b) áreas analisadas.....	31
Figura 12 – 1) Espectro EDS e tabela química da amostra de melhor preparação em suspensão alcalina. 2) Espectro EDS e tabela química da amostra de melhor preparação em suspensão neutra	32
Figura 13 – MEV da amostra obtida com as condições E03.....	33
Figura 14 – Espectro EDS e tabela química da amostra com as condições E03.....	33
Figura 15 – MEV da amostra obtida pelo método de dissolução seletiva de Sayin.....	34
Figura 16 – Espectro EDS e Tabela química do material obtido pelo método Sayin.....	34
Figura 17 – Refinamento Rietveld da amostra de concentrado de anatásio obtidas através das melhores condições.....	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Caulim	12
3.1.1 Caulim primário	13
3.1.2 Caulim secundário	14
3.2 Caulim sedimentar da região de Ipixuna do Pará	15
3.2.1 Beneficiamento do Caulim da Região de Ipixuna	16
3.3 Óxidos de titânio impureza no caulim	19
3.3.1 Anatásio	19
3.3.2 Rutilo	20
3.3.3 Método de estudo de TiO ₂ em caulinita	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 MAteriais	22
4.2 Métodos	22
4.2.1 Método de concentração de anatásio	22
4.2.1.1 Síntese Hidrotermal	20
4.2.1.2 Ataque Ácido	20
4.2.1.2.1 Ataque Ácido Direto	20
4.2.1.2.2 Ataque Ácido Indireto	20
4.3 Técnicas de caracterização	24
4.3.1 Difratomia de Raios-X (DRX)	24
4.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	25
4.3.3 Espectrofotometria na região do Visível	25
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Caracterização do material de partida	26
5.2 Pós-ataque	28
5.3 Morfologia dos constituintes	29
5.4 Quantificação das fases	35
5.4.1 Método de colorimetria	35
5.4.2 Método de Rietveld	36
6 CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

O caulim é um insumo mineral de grande destaque no âmbito industrial. Dentre suas principais aplicações estão o enchimento e cobertura na fabricação de papel, e o uso na composição de pastas cerâmicas. Também é usado na indústria de plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, gesso, inseticidas e pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, detergentes, abrasivos, materiais refratários, entre outras aplicações.

O termo “caulim” é utilizado para denominar argilas de coloração branca, naturais ou beneficiadas, compostas principalmente por minerais do grupo dos filossilicatos como caulinita e haloisita. Polítipos como dickita e nacrita também podem estar presentes, bem como compostos óxidos na forma de impurezas (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.). Tendo sua principal aplicação a cobertura de papel (*coating*), o controle de impurezas como ferro (Fe) e titânio (Ti) ainda é uma das principais dificuldades durante o beneficiamento do caulim. Tais elementos ocorrem principalmente na forma de minerais como hematita (Fe_2O_3) e anatásio (TiO_2), e não são totalmente retirados. Este problema acarreta ao produto final uma quantidade ainda significativa dessas impurezas, afetando diretamente a alvura e, conseqüentemente, a qualidade do produto.

A dificuldade de se estudar os minerais de titânio presentes nos caulins se remete à sua gênese – relação textural entre a caulinita e estes minerais; bem como ao pequeno tamanho destes grãos (em geral $> 2 \mu\text{m}$, BAIUOMY (2014)), e a sua concentração (em geral $> 2\%$ em peso no caulim, WEAVER. (1976)). Alguns autores buscaram avaliar quais minerais de titânio estão presentes em caulins, assim como, estimar a concentração e avaliar a morfologia destes minerais. No entanto, ainda há uma dificuldade de se obter resultados que ajudem a resolver a problemática destas impurezas no caulim, uma vez que estes estão muito diluídos na matriz caulínica. O método atualmente difundido e utilizado para dissolução da caulinita e, conseqüentemente, concentração dos minerais de impurezas é muito custoso e inadequado para estudo do anatásio em caulim.

O presente trabalho, portanto, teve como principal objetivo estudar o anatásio presente no caulim da IMERYS (município de Ipixuna do Pará). Para isso, foi proposto um método químico para concentrar este mineral, permitindo ser avaliado textura e morfologia, bem como a sua quantidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o anatásio presente no caulim *coating*, produto IMERYYS, avaliando sua relação estrutural, textural e morfológica a partir de um material concentrado obtido por meio de um método químico alternativo.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Realizar a transformação hidrotermal alcalina de caulinita em sodalita e o ataque ácido da sodalita de modo a se ter massa de concentrado de anatásio suficiente para a caracterização;
- ✓ Testar duas situações de ataque ácido: sob a suspensão alcalina e sob a suspensão neutra;
- ✓ Avaliar o rendimento do método proposto de concentração e compará-lo com o método proposto por Sayin e Jackson (1975);
- ✓ Estimar a concentração de anatásio no caulim;
- ✓ Realizar um estudo estrutural, textural e morfológico do anatásio a partir do concentrado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAULIM

O caulim é uma argila industrial que tem como mineral-minério o argilomineral caulinita, subespécie mais abundante do grupo do caulim. As qualidades do caulim fazem dele uma argila especial de uso muito vasto devido suas qualidades: alvura (branco ou quase branco); tamanho de partícula ($< 2 \mu\text{m}$); inerte entre pH de 4 a 9; macio e não abrasivo; facilidade para se dispersa em água com alto teor de sólidos (de 65% a 72%); morfologia das partículas (em placas); viscosidade relativamente baixa em altas e baixas taxas de cisalhamento; e não tóxico (ORTIZ, 1993).

Suas aplicações em cerâmica são conhecidas pelo homem a mais de mil anos. Os chineses já utilizavam como forma de enchimento (*filling*), porém, a partir de 1920 foi utilizado como revestimento (*coating*) dando um salto na qualidade do papel. Isto, devido suas partículas serem facilmente dispersas (cobrindo o papel com maior homogeneidade) e ficarem bem alojadas nas tramas de celulose, além da alvura obtida para uma melhor impressão. Desta forma, o caulim tem como aplicação principal a cobertura de papel (*coating*), sendo também utilizado como enchimento (*filling*), em borrachas, polímeros, cobertura de fármacos, craqueamento de petróleo, alimentos entre outros (SILVA, 2001).

Quatro países têm destaque em abundância de caulim, os quais detêm juntos 95% das reservas: Estados Unidos, Brasil, Ucrânia e Índia. O Estados Unidos possui 53% das reservas mundiais destacando-se o caulim do estado da Geórgia, em seguida o Brasil com 28%, onde se destacam os estados do Pará - com a mina no município de Ipixuna, e Amapá - com a mina de Vitória do Jarí. As reservas somente no Pará alcançaram um total de 764.574.645 t ROM (medida), 2.513.013.653 t ROM (Indicada) e 44.348.436.919 t ROM (Inferida) em 2016 (Anuário Mineral Estadual 2017). Em termos de produção o Brasil se encontra na sexta posição, o ranking e liderado por Uzbequistão seguido por Estados Unidos, Alemanha, República Tcheca e Ucrânia (BRASIL, 2016).

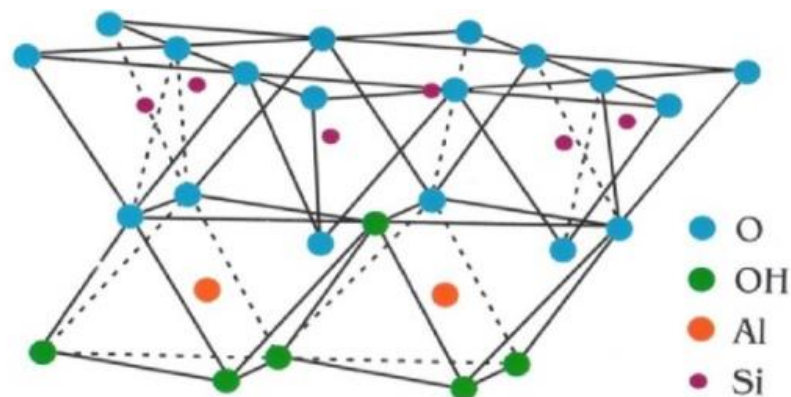
O caulim é constituído majoritariamente de caulinita (filossilicato) que é o principal mineral-minério, podendo ainda ser encontrado quantidades de haloisita e os polítipos dickita e nacrita. Os caulins encontrados no norte do Brasil, como aqueles da região do Capim (município de Ipixuna do Pará), são exclusivamente caulíníficos.

A caulinita é composta por duas camadas, uma tetraédrica e uma octaédrica, as quais estão ligadas entre si de tal modo que alguns dos vértices se tornam comum nas duas

camadas. Cada camada é composta por um átomo metálico no meio cercado por oxigênio ou hidroxilas. Os átomos metálicos das estruturas são Si^{4+} , Al^{3+} , podem ser observados na Figura 1. Pode ser encontrada com estrutura cristalina pertencente aos sistemas monoclinico e triclinico, dependendo do grau de ordenamento estrutural – em geral, associados à sua formação geológica e da ação intempérica que foi submetida (LUZ et al., 2008).

A caulinita tem como fórmula química: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e composição química teórica: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,50\%$, $\text{SiO}_2 = 46,54\%$ e, $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$ podendo haver pequenas variações devido substituições isomórficas dependendo de sua formação. Jepson e Rowse (1975) suportam a hipótese levantada por Weiss e Range (1966) e Dolcater et al (1970) de que o parte do titânio quantificado em caulins sedimentares pode estar presente como substituição isomórfica na estrutura da caulinita, embora nenhuma evidência concreta deste fato foi reportada pelos autores. De forma semelhante, Jepson e Rowse (1975) também afirmam que o ferro pode estar associado a caulinita como substituinte isomórfico.

Figura 1 - Estrutura da Caulinita



Fonte - Murray (2007)

Quanto a formação do caulim, este pode ser classificado como primário ou secundário. O caulim primário é derivado de ocorrências residuais e hidrotermais, enquanto o caulim secundário corresponde as ocorrências sedimentares (MURRAY et al. 1993).

3.1.1 Caulim primário

Os caulins primários são provenientes de alterações da rocha *in situ*. A hidratação dos aluminossilicatos anidros podem ocorrer de diversas formas, em geral, são classificados quanto a sua origem em: hidrotermais, intemperizado e solfatara (BRISTOW, 1987b).

3.1.1.1. Caulim hidrotermal

O caulim hidrotermal é um produto de alteração das rochas por correntes de águas (água juvenil) quentes vindas da crosta. A rocha contendo aluminossilicatos anidros deve apresentar permeabilidade e porosidade ideal para a circulação do fluido.

3.1.1.2. Caulim intemperizado

São alterações provenientes de regiões de clima quente e úmido o qual colabora com as reações de decomposição dos feldspatos e aluminossilicatos presente em granitos e em rochas metamórficas.

3.1.1.3. Caulim solfatara

Este tipo de alteração dar-se no ambiente de emanções vulcânicas ácidas, contendo muito enxofre nas gotículas de vapor. Comumente é encontrado uma grande quantidade de caulinita, porém, devido ao ambiente vulcânico, as formações de cristais de quartzo são de granulometria muito fina sendo inviável a sua separação, obtendo então um caulim abrasivo e com um grande teor de enxofre.

3.1.2 Caulim secundário

Provenientes de sedimentos transportados por água doce e depositados em bacias lagunares. Por ser proveniente de inúmeras áreas, a composição mineralógica do caulim secundário é rica em componente não argilomineral (SANTOS, 1998).

Mesmo tendo a maior quantidade de caulinita (maior que 60%) é o que tem maior quantidade de impurezas titânio-férrico (BLOODWORTH et. al.1993).

Bristow (1987) descreve o caulim secundário sendo subclassificado em 3 grupos, sendo eles: caulim sedimentar; areia caulínica e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

3.1.2.1 Caulim sedimentar

Proveniente de depósitos de sedimentos que foram carreados pela água, tem um diferencial por conter uma maior quantidade de caulinita e depois de beneficiada, torna-se um produto de alta qualidade para indústria de papeis.

3.1.2.2. Areia caulínica

São os que têm a menor quantidade de caulinita em média 20%, restando uma quantidade muito grande de areia que normalmente é descartado, podendo ser utilizada na construção civil.

3.1.2.3. Argila plástica, refrataria e silicosas

As argilas plásticas são constituídas principalmente de caulinita, Illita e materiais carbonáticos, muito utilizado na indústria de cerâmica “branca”.

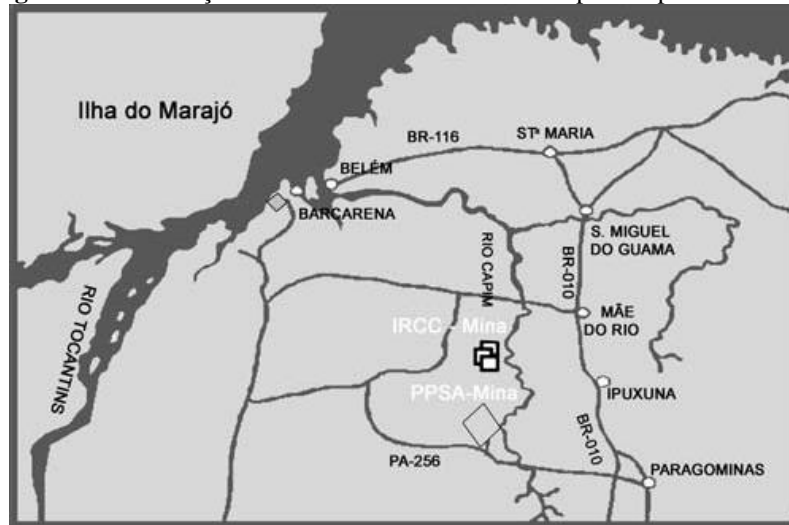
A argila refratária tem uma composição similar à plástica, diferenciando principalmente pela sua quantidade de Al_2O_3 , que está diretamente ligada a refratariedade.

Argila silicosa contém bastante ferro e componentes que podem agir como fundente. Com grande poder de refratariedade pode resistir até mais que as argilas refratarias ordinárias.

3.2 Caulim sedimentar da região do capim (Ipixuna do Pará)

A Amazônia oriental tem importantes jazidas de caulim que estão localizadas na região do rio capim. A mina que é explorada pela empresa IMERYS Rio Capim S/A fica no município de Ipixuna do Pará demonstrada na Figura 2, onde estão expostas duas unidades geológicas do cretáceo superior, sendo a Formação Ipixuna marcada por perfis lateríticos, sobrepostas por sedimentos da Formação Barreiras, pertencentes à bacia do Parnaíba. A região tem a maior reserva de caulim em produção com o tipo caulim *soft* ou macio que é de alta qualidade para indústria do papel, entretanto nesta formação secundária ocorre uma assembleia de minerais contaminantes como quartzo, hematita, goethita e anatásio (SABEDOTE et. al. 2014).

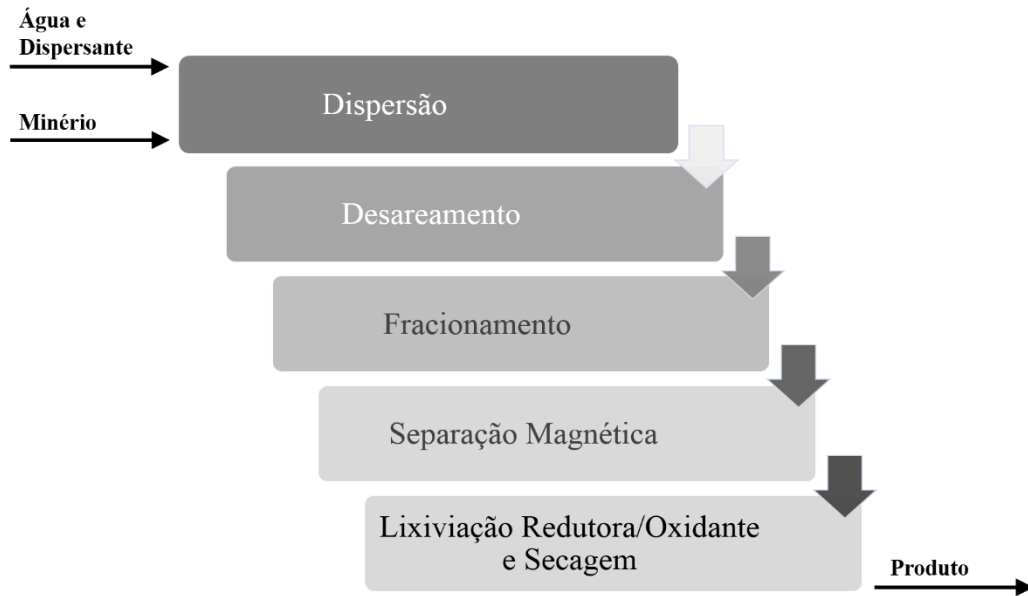
Figura 2 - Localização das minas de caulim no município de Ipixuna do Pará



Fonte - Carneiro et. al (2003, p. 238)

3.2.1 Beneficiamento do Caulim da Região de Ipixuna

O beneficiamento realizado tem o objetivo de aperfeiçoar as características do caulim para as aplicações que se destina (*filling/coating*). Atualmente este beneficiamento é realizado utilizando rota a úmido. Dessa forma, o caulim lavrado é submetido as seguintes etapas: retirada da sílica através de dispersão, desareamento; em seguida o controle granulométrico com fracionamento em ciclones ou/e centrífugas e a separação magnética; tratamento químico com a etapa de alveamento químico por lixiviação redutora e lixiviação oxidante; e finalizando com a filtragem e secagem. As respectivas etapas de beneficiamento podem ser visualizadas na Figura 3 e são melhor detalhadas a seguir.

Figura 3 - Fluxograma generalista do beneficiamento do caulim

Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

3.2.1.1 Retirada do quartzo; Dispersão e Desareamento

O quartzo é a impureza que torna o caulim abrasivo. A sua retirada começa na dispersão que é a etapa em que o caulim bruto se transforma em polpa, onde é colocado em agitadores adicionado água e dispersantes químicos (hexametáfosfato de sódio ou poliacrilato). Nesta etapa controla-se a quantidade de sólidos (20% a 50%), pois, a quantidade de sólidos está diretamente ligada a quantidade de dispersante que será utilizada, que influenciara no tempo de secagem.

O minério que é enviado para a planta de beneficiamento passa por duas baterias de ciclonação antes da centrifugação, maximizando assim a retirada das impurezas que estão encrustadas nas partículas que tem o tamanho de 2 até 10 μm , este simples processo reduziu os gastos com os agentes de alvejamento, pois, reduz de 30 a 35% do total de TiO_2 enviado. (BRASIL MINERAL, 2017)

3.2.1.2 Controle Granulométrico; Fracionamento e Separação Magnética

Fracionamento é de fundamental importância para satisfazer as exigências do mercado consumidor fornecendo um produto que tenha a menor variação granulométrica e prepara para as próximas etapas que precisão da superfície mais aberta. A separação é possível utilizando o princípio de sedimentação, seja utilizando a gravidade (tanque de sedimentação)

ou mediante a um campo centrífugo (centrífugas), ao ser cominuído a sua área superficial terá maior exposição para a ação do próximo passo, a separação magnética.

O tamanho adequado da partícula facilita a ação do campo magnético retirando as impurezas metálicas que afetam uma das características do caulim, a alvura, impurezas ferrotitânico são submetidos a um campo magnético de até 50 Gauss onde as impurezas ferromagnéticos e paramagnéticos são extraídos, porém, as frações diamagnéticas ainda estão presentes junto de componentes orgânicos que serão tratados na etapa de lixiviação.

3.2.1.3 Tratamento Químico; Lixiviação Redutora, Lixiviação Oxidante e Secagem

A separação magnética ainda deixa resquícios de contaminantes os usos de agentes lixiviantes (oxidante ou/e redutora) se faz necessário, pois, nesta etapa o material orgânico presente será retirado através da lixiviação oxidante os reagentes químicos utilizados são peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato de potássio e/ou hipoclorito de sódio que reduziram os compostos orgânicos até ácidos carboxílicos que são solúveis em água que serão retirados em uma etapa de filtragem.

Lixiviação redutora é utilizada para retirar a fração ferrosa remanescente transformando óxidos e/ou hidróxidos para valências 2+ onde o ferro é solúvel em água. Para que tenha um melhor desempenho o caulim tem seu pH controlado entre 3 a 4,5. Essa redução é feita através de adição de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e de sulfato de alumínio, este também tem a ação de floculante, mas sua principal característica é a redução de pH. O agente redutor mais utilizado no mercado é o Ditionídeo de sódio (Hidrossulfito de sódio).

Na retirada da umidade são extraídos conseqüentemente os ácidos carboxílicos de materiais orgânicos e íons em solução. Dependendo de cada equipamento, a redução de umidade é de 30% a 40% no filtro prensa formando a torta, e aquecido a 280 °C em esteira reduzindo sua umidade para 6%. Podendo ser do tipo spray dryer, que com 35% de umidade vai para dispersão e adicionado a quantidade necessária de dispersante químico para a regular o pH da polpa, ele será atomizado em pequenas partes em uma câmara de secagem onde passa uma coluna de ar quente a 300°C, obtendo um resultado de secagem de 3 a 6% de umidade, já está pronta para venda o produto seco ou polpa.

3.3 Óxidos de titânio como impurezas no caulim

3.3.1 Anatásio

O Anatásio é uma das formas polimórficas do óxido de titânio (TiO_2). Na estrutura cristalina do mineral o íon Ti^{+4} é cercado por íons O^{-2} que formam um octaedro irregular. Há quatro íons óxidos compartilhados no anatásio. (DASSLER *et al.*, 1988). O anatásio possui uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/amd$, definida por dois parâmetros de rede ($a = 3,7842 \text{ \AA}$ e $c = 9,5142 \text{ \AA}$). Sua célula unitária convencional é representada na Figura 4 (ALBUQUERQUE *et al.*, 2014)

Figura 4 - Representação da célula unitária do anatásio



Fonte - Mo e Ching (1995)

Na formação da estrutura do anatásio sua parte superficial tem ligações com orbitais O 2p, enquanto as bandas eletrônicas de menor energia são compostas por orbitais Ti 3d, por consequência é reduzindo o íon Ti^{+4} para Ti^{+3} ($3d^1$) (IN, 2014). A redução do Ti^{+4} para Ti^{+3} causa uma enorme afinidade com o íon Fe^{+3} havendo a troca dos íons de Ti para Fe na natureza.

Segundo Mainard (1969) a formação de caulim é determinante para as concentrações de impurezas de titânio. Em seu estudo o autor mostra que o caulim de formação secundária tem por volta de 1,3% a 3,5% de TiO_2 , enquanto aquele de formação primária tem apenas 0,5 %. Estes resultados corroboram com os reportados por Murray *et al.* (1993) que comparou um caulim primário da Inglaterra e o caulim sedimentar (secundário) da Geórgia, os quais apresentaram respectivamente, 0,02% e 1,44% de TiO_2 .

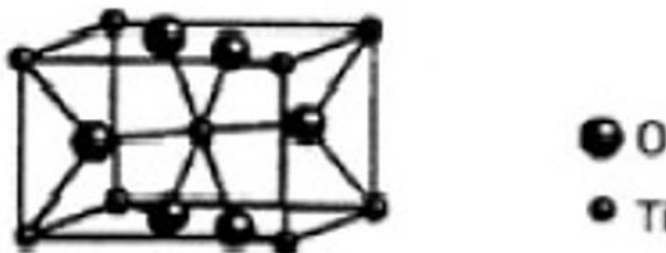
O anatásio que se encontra no caulim se forma a partir dos íons de Ti^{+4} espalhados pelas folhas de mica (moscovita) e outros minerais escuros provenientes da rocha mãe. Quando

estes íons são retirados no processo de sedimentação eles se aglomeram de diversas formas, dificultando sua retirada. (WEAVER, 1976)

3.3.2 Rutilo

O Rutilo é uma das formas mais estáveis do dióxido de titânio (TiO_2). O íon Ti^{+4} é cercado por íons O^{2-} que formam um octaedro irregular compartilhando dois íons óxidos no anatásio. O rutilo possui uma estrutura tetragonal com grupo espacial $P4_2/mnm$ com parâmetros de rede ($a = 4,49 \text{ \AA}$ e $c = 2,96 \text{ \AA}$). Sua célula unitária convencional é representada na Figura 5 (GRANT, 1959).

Figura 5 - Representação da célula unitária do rutilo



Fonte - Mo e Ching (1995)

Na maioria das vezes o rutilo está associado à sua fase de suporte de ferro como um pseudorutilo ($\text{Fe}_2^{+3}\text{TiO}_9$), que se torna um dos polimorfos do TiO_2 a ser investigado (MURAD 1999).

3.3.3 Método de estudo de TiO_2 em caulim

O método proposto por Sayin e Jackson (1975) consiste em dissolver seletivamente a caulinita para separar os demais minerais insolúveis presentes. Para isso, os autores utilizam uma solução saturada de HF com TiO_2 (puro) formando o ácido hexafluoreto de titânio (H_2TiF_6) que para ser feito é necessário 400 mL de ácido fluorídrico e 180 g de padrão de TiO_2 , em 8 h em agitação constante se obtém a solução lixiviante, e o processo de lixiviação de 1g de caulim tem a duração de 8 h em temperatura constante de $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Embora este método tenha se mostrado eficiente em sua proposta, e por isso, até hoje largamente utilizado, ele apresenta uma série de pontos negativos que valem ser destacados: a) a complexidade de preparação da solução lixiviante; b) a dificuldade de obtenção e o custo

dos reagentes (HF e TiO_2 puro); c) o tempo relativamente grande para obtenção da solução lixiviante (8 h) e lixiviar (12 h); d) o gasto elevado de reagentes para lixiviar uma quantidade pequena de caulim (30 mL de solução lixiviante para 1 g de caulim); e e) a possibilidade de contaminação/precipitação do TiO_2 na solução (uma vez que este é produzida utilizando TiO_2). No contexto deste trabalho, este último ponto é de grande destaque pois se pretende analisar justamente o TiO_2 do caulim. Assim, este método se apresenta inadequado para a análise das fases de titânio no caulim, uma vez que estes resultados podem conter erros significativos ao se analisar TiO_2 proveniente da solução e não do caulim.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O caulim *coating* utilizado neste trabalho é um produto da empresa Imerys Rio Capim Caulim (IRCC S/A), a qual explora caulim da região do Capim, município de Ipixuna-PA. Este caulim apresenta alta pureza e predominância de partículas com granulometria $< 2\mu\text{m}$.

Para a transformação hidrotermal alcalina de caulinita em sodalita foi utilizado NaOH de pureza analítica, da marca NEON.

Para a etapa de ataque ácido foi utilizado o HCl concentrado P.A., da marca SYNTH.

O sal tampão foi o NaCl P.A., da marca CÍNÉTICA.

O papel de filtro utilizado foi Whatman® 50.

O ácido fluorídrico utilizado no método colorimétrico foi da MERCK.

O material de referência anatásio foi da marca MERCK.

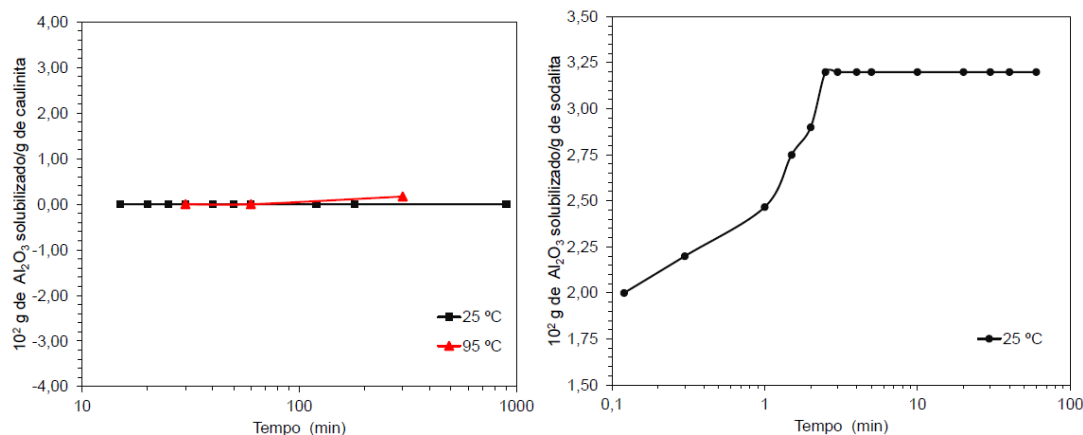
4.2 Métodos

4.2.1 Método de concentração de anatásio

O método proposto neste trabalho para estudo do anatásio em caulim baseia-se na solubilidade do caulim em meio alcalino formando posteriormente um material zeolítico (sodalita) e esta, por sua vez, é facilmente atacada em meio ácido.

Conforme apresentado na Figura 6 (Paz et al., 2017) a caulinita não é solúvel em solução ácida concentrada de HCl, em contrapartida, a sodalita formada é rapidamente atacada.

Tanto no processo alcalino quanto ácido o anatásio presente no caulim *coating* permanece inerte. Portanto, o procedimento desenvolvido consiste inicialmente na transformação hidrotermal em meio alcalino de caulim *coating* em sodalita e seu posterior ataque ácido, de forma a concentrar material rico em anatásio.

Figura 6 - Tempo de dissolução ácida (HCl): a) caulinita, e b) sodalita.

Fonte - Paz et al. (2017).

A seguir são descritas as etapas do método de concentração de anatásio proposto.

4.2.1.1 Etapa de transformação hidrotermal alcalina

O caulim coating foi previamente seco em estufa a 105 °C por 24 h. A etapa de transformação hidrotermal alcalina foi conduzida em reator de aço com revestimento interno de Teflon®. Neste foram adicionados uma massa de caulim (1,5 g ou 2 g), e 25 mL hidróxido de sódio a 2,5 M. Logo em seguida o reator foi agitado 15 segundos para homogeneizar a mistura e levado à estufa para realizar a etapa de transformação.

Com o objetivo de se obter a melhor condição de síntese (com maior rendimento e que possibilitasse a conversão total de caulinita em sodalita), os experimentos foram realizados variando a massa inicial de caulim (1,5 g e 2,0 g), o tempo de síntese (3 h e 4 h), e a temperatura (150°C e 180°C), resumo dos ensaios na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumos dos ensaios da etapa de transformação alcalina

Ensaio	Massa de caulim (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
E01	1,5	180	4
E02	2	180	4
E03	2	150	3

Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

4.2.1.2 Ataque ácido

Nesta parte do experimento é realizado a dissolução da sodalita e, conseqüentemente, a concentração dos minerais traços inertes neste processo, sendo majoritariamente o anatásio. Estes ensaios foram feitos de duas formas: a) sob a suspensão alcalina e b) sob a suspensão neutra.

a) Ataque ácido - suspensão alcalina

É vertido todo o conteúdo do reator contendo a amostra transformada. Em um balão de 100 mL, é adicionado 20 mL de NaCl a 20 %, em seguida adiciona 15 mL de ácido clorídrico (HCl), aferir com água deionizada, deixar reagir por 30 min, a solução foi filtrado em papel filtro Whatman® 50 o conteúdo passante foi colido para titulação de titânio por colorimetria pelo método de peróxido de hidrogênio descrito no trabalho de Eisenberg (1943). O material retido no filtro passou por análise de difratometria de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

b) Ataque ácido - suspensão neutra

O material tratado hidrotermalmente foi lavado com água deionizada por 4 vezes até a retirada dos resquícios de NaOH, levado a estufa (105°C) por 24 h para secagem, depois de seco é desagregado em grau de ágata. O ataque foi feito com a adição de 20 mL de NaCl a 20%, em seguida adiciona 15 ml de ácido clorídrico (HCl), afere-se com água deionizada, e deixa reagir por 30 min. O material retido no filtro passou por análise de difratometria de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro de raios-X do modelo X'Pert Pro 3 MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ - θ) e com tubo de Raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$) modelo PW3373/00, foco fino longo,

filtro K_{β} de Ni, detector PIXCEL1D (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning*. Foram usadas as seguintes condições instrumentais:

- Varredura 4° a 100° 2θ , 40 kV, 40 mA, passo $0,02^{\circ}$ em 2θ e tempo/passo de 90,5 s, fendas divergente 1/4 e anti-espalhamento 1/2, e máscara 10mm.

4.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises foram feitas em um espectrômetro WDXRF sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANanalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e nível de potência máxima de 2,4 KV, modelo disponível no laboratório de caracterização mineral (LCM) instituto de geologia.

4.3.3 Espectrofotometria na região do Visível

As análises foram feitas em um espectrofotômetro do modelo 50 Probe care. da marca Varian. Com cubetas em quartzo de 1 cm, analisado na faixa do espectro visível em 380 nm. Com a técnica de determinação do Ti por peróxido de hidrogênio.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Elétrons Secundários (ES) e as análises por Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, **pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA**. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 KV, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s. As amostras foram previamente metalizadas com ouro por 1,5 minutos em um metalizador Emitech modelo K550X.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do caulim coating

De acordo com a análise química apresentada na Tabela 2 para o caulim coating, observa-se que os elementos referentes aos minerais de impureza representam cerca de 1,5%, dentre estes: titânio e ferro. Dessa forma, nota-se que, embora dentro dos padrões exigidos pelo mercado, há uma quantidade significativa de impurezas, não obstante o rigoroso processo de beneficiamento que o minério é submetido.

Os valores obtidos de silício e alumínio estão em conformidade aos valores teóricos da caulinita, apresentando também a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ esperada para esta fase ≈ 1 , denotando que estes elementos estão na amostra unicamente na forma deste argilomineral.

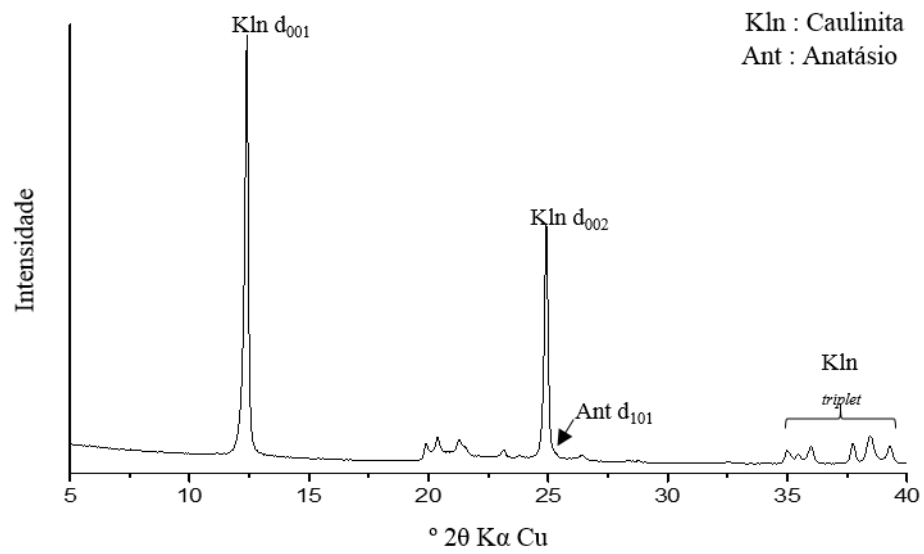
Tabela 2- Análise química do caulim *coating*

Constituintes	Caulim <i>Coating</i>	Caulinita Teórica
SiO_2	45,21	46,54
Al_2O_3	39,14	39,50
Fe_2O_3	0,64	–
TiO_2	0,41	–
Outros	0,43	–
P.F.	14,14	13,96

Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

Esses dados químicos corroboram com a análise mineralógica por DRX (Figura 7), onde observa-se que a amostra é majoritariamente constituída de caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Devido a quantidade dominante de caulinita, a reflexão principal do anatásio d_{101} é praticamente encoberta pela reflexão d_{002} da caulinita. Nenhuma outra fase mineral foi detectada no caulim coating. Isto denota a dificuldade de se analisar os demais constituintes de impureza presentes, referentes aos elementos responsáveis pela perda da alvura do caulim (Fe e Ti – detectados pela análise química).

Através da análise de MEV (Figura 8), observa-se a morfologia típica de caulinita, placas pseudo-hexagonais, quando há visualização do cristal no plano ab e, eventualmente, se observa empilhamento das placas ao longo do eixo c, forma conhecida como *booklets*, característico deste material; a ausência dos *booklets* bem crescidos e bem definidos sugere que a cristalinidade desta caulinita não é alta.

Figura 7 – Difratoograma de raios-X do caulim coating

Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

Figura 8 - MEV do material do caulim coating

Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

5.2 Concentrado de anatásio

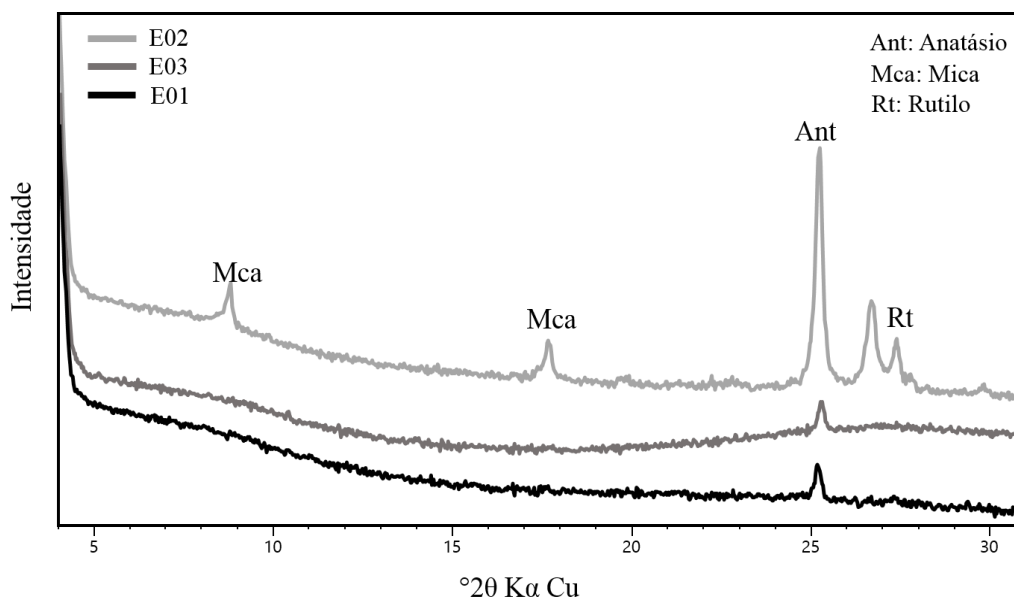
Para obtermos um concentrado com uma quantidade de massa significativa, foram feitas algumas modificações até encontrarmos a melhor preparação, três amostras significativas se utilizaram para demonstra a evolução do método; uma amostra nas condições E01 em um balão de 250 mL, uma amostra nas condições E03, e a amostra E02.

As amostras escolhidas demonstram as diferenças em cada etapa. A amostra E01 o ataque se utilizou um balão de 250 mL, que se tornou muito diluído atacando a sodalita formada, mas não diluído totalmente formando assim na reflexão uma “barriga” de amorfo (Figura 9).

Quanto a amostra E03, a transformação de 150°C não foi suficiente para converter toda caulinita em sodalita e não formou fase deixando a “barriga” característica de amorfo. Neste caso utilizou-se o ataque mais concentrado em um balão de 100 mL.

A amostra E02 representa a melhor preparação, tanto para a formação da sodalita quanto para o ataque, utilizando o melhor das duas outras amostras, houve uma total conversão de caulinita em sodalita e a solubilização da sodalita pelo ataque foi muito eficaz, mostrando reflexões bem definidas e por estar em uma concentração maior, foi possível observar duas reflexões antes não observadas, correspondentes a mica e ao rutilo.

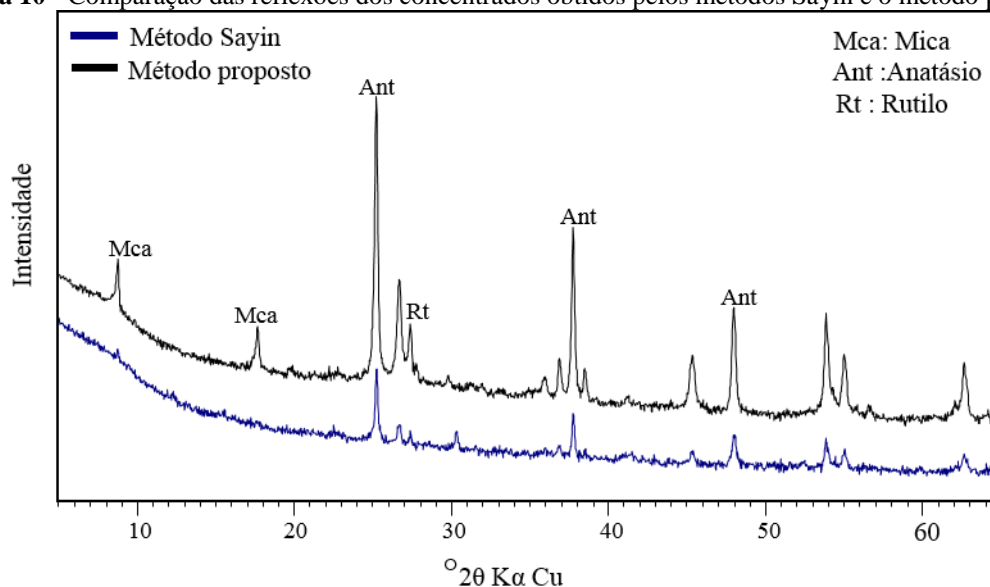
Figura 9 - Comparação dos resíduos pós ataque ácido para escolha das melhores condições de preparo.



Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

O resíduo (concentrado de anatásio) obtido pela aplicação das melhores condições escolhidas anteriormente, foi comparado com aquele obtido pelo método Saiyn e Jackson (1975). No método proposto neste trabalho, o HCl ataca apenas a fase zeolítica (sodalita), enquanto que, o método tradicional utiliza o H_2TiF_6 , um ácido saturado que ainda consome titânio, ver os comparativos dos métodos na Figura 10.

Figura 10 - Comparação das reflexões dos concentrados obtidos pelos métodos Sayin e o método proposto



Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

5.3 Morfologia dos constituintes

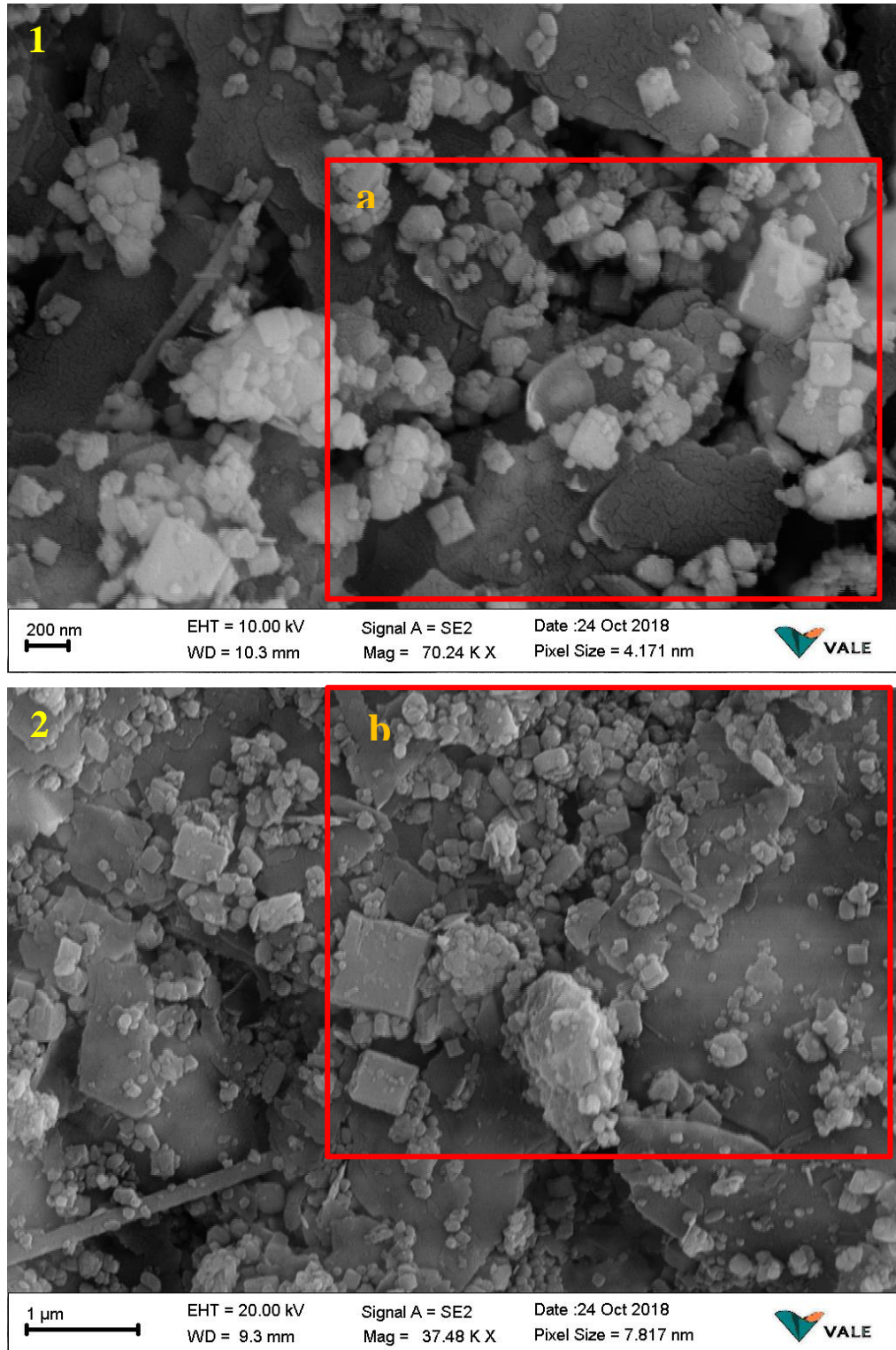
Foram preparados quatro tipos de amostras para uma melhor compreensão de sua morfologia, amostra com as condições E02 em suspensão alcalina e suspensão neutra, condições E03 e método Sayin.

A Figura 11 apresenta resultados obtidos por MEV da amostra produzida nas melhores condições E02 em suspensão alcalina. Deste modo, através de imagens de Elétrons Secundários (ES), foram observados cristais semiesféricos de anatásio dispersos pela amostra e outros em conjunto aglomerados com aspectos coraloides. Além de alguns cristais em forma de bipirâmide truncada com o tamanho entre 171,5 nm a 229,5 nm (quadros; a, b) que é condizente com a forma do monocristal de anatásio encontrado na natureza.

Na formação do anatásio nos depósitos sedimentares de caulim, as folhas octaédricas de micas e outros minerais escuros tem espalhados em sua superfície, íons de Ti que precipitam em pelotas (WEAVER 1976).

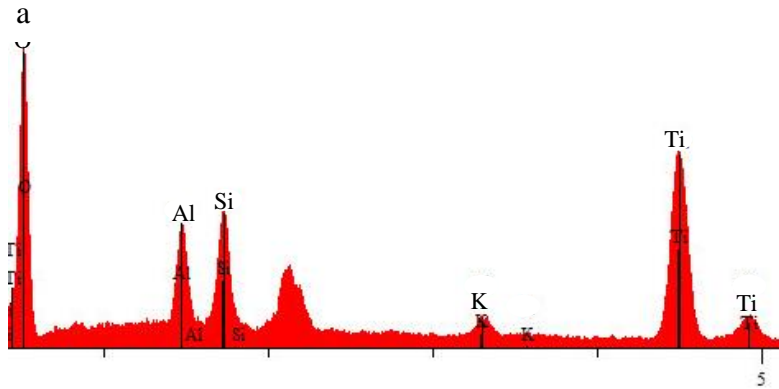
Para a confirmação da concentração de Anatásio na amostra, com o auxílio de EDS (Espectrometria por Dispersão de Energia), pôde-se caracterizá-los quimicamente. Na Figura 11 podemos verificar a concentração dos elementos no ponto contendo entre 27% a 49% de Ti.

Figura 11- (1) Concentrado de Anatásio obtido nas melhores condições (E02) em suspensão alcalina, (2) concentrado de Anatásio obtido nas melhores condições (E02) ataque em suspensão neutra. (a) e (b) áreas analisadas

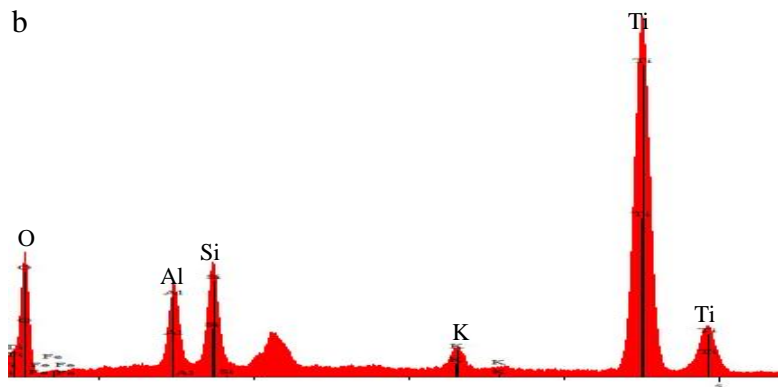


Fonte - Elaborada pelo autor (2018)

Figura 12 - 1) Espectro EDS e tabela química da amostra de melhor preparação em suspensão alcalina. 2) Espectro EDS e tabela química da amostra de melhor preparação em suspensão neutra.



O	55,237%
Al	6,889%
Si	8,432%
K	1,845%
Ti	27,597%

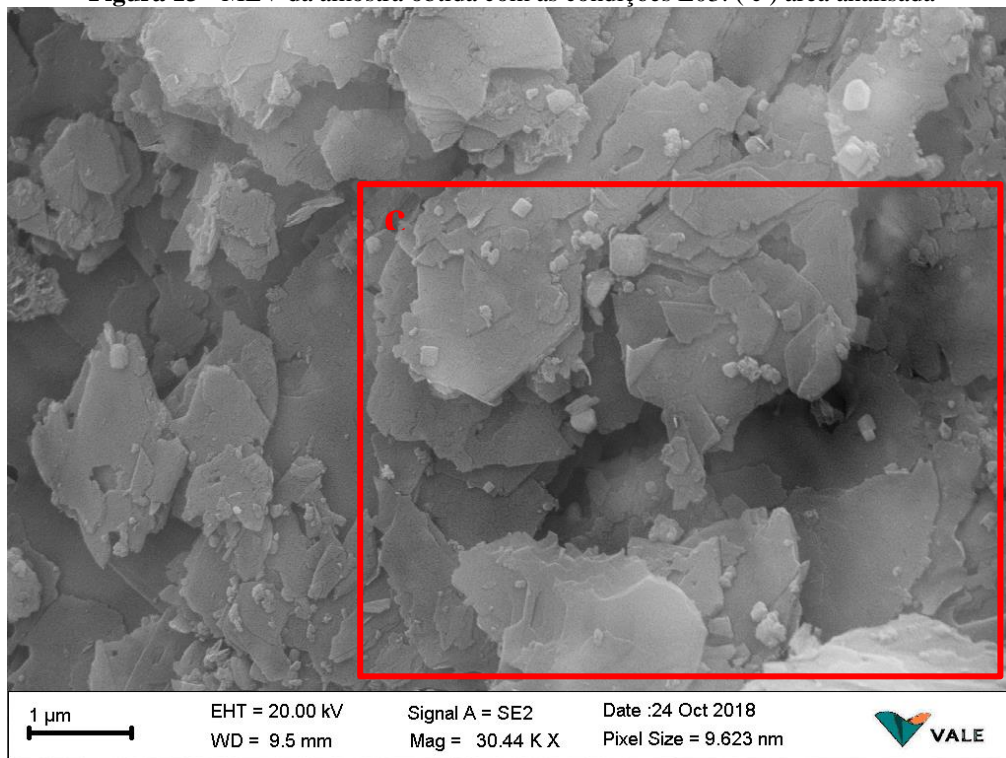


O	33,704%
Al	5,942%
Si	7,14%
K	1,96%
Ti	49,005%

Fonte - Elaborada pelo autor (2018)

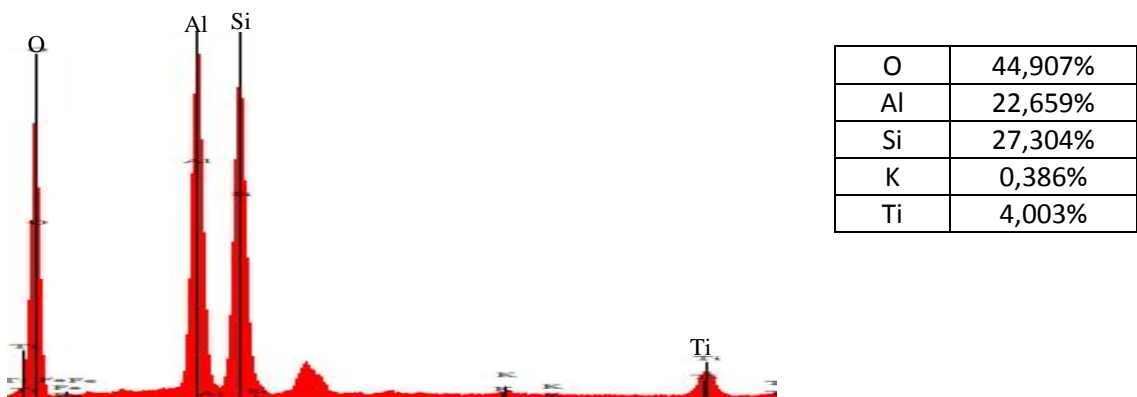
A amostra que foi preparada nas condições de E03 não obteve sua total conversão de caulinita para sodalita, porém é possível observar que os aspectos característicos da caulinita estavam se perdendo pois na Figura 13 nitidamente as formas das placas estão deterioradas, além de não se encontrar os *booklets* de caulinita. A Figura 14 confirma a composição química da amostra que é majoritariamente caulinita.

Figura 13 - MEV da amostra obtida com as condições E03. (c) área analisada



Fonte - Elaborada pelo autor (2018)

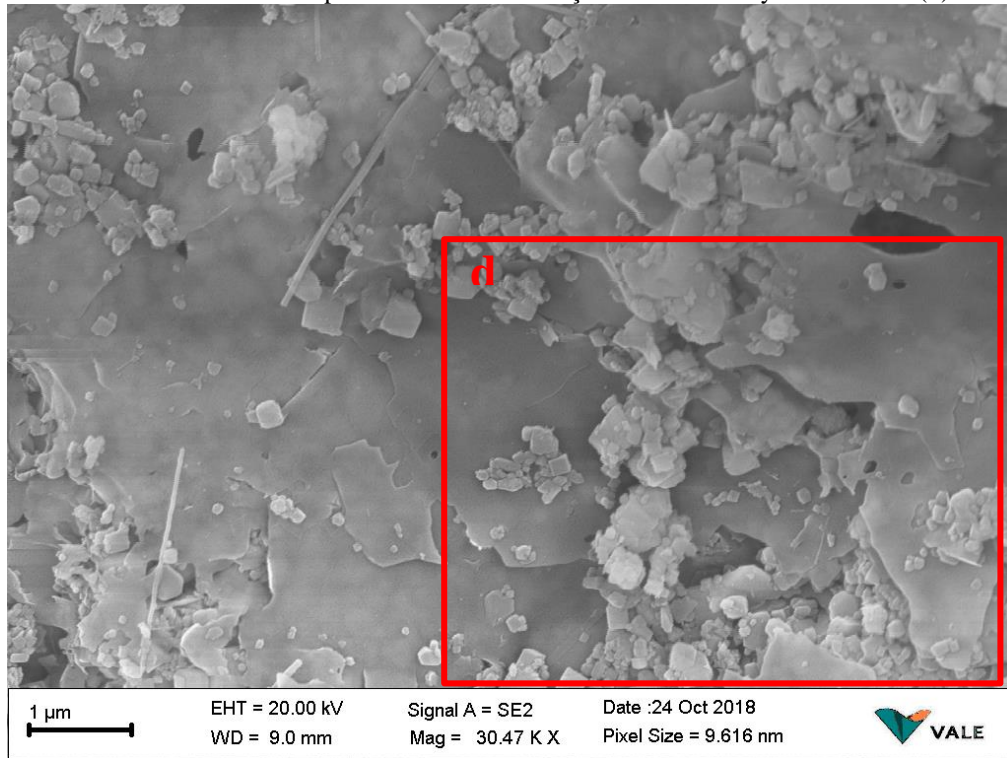
Figura 14 – Espectro EDS e tabela química da amostra com as condições E03



Fonte - Elaborada pelo autor (2018)

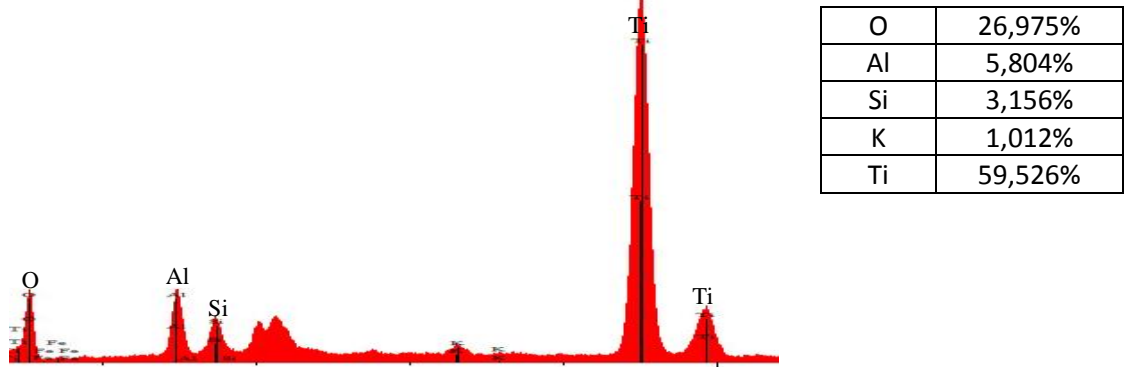
O material obtido pelo método de dissolução seletiva de Sayin demonstra um concentrado com características idênticas ao concentrado obtido pelo método proposto, ao observarmos a Figura 15 as formas semiesféricas estão dispersas pela amostra junto com os aglomerados e de aspectos coraloide que tem alta porcentagem de Ti como mostrado no EDS (Figura 16).

Figura 15 - MEV da amostra obtida pelo método de dissolução seletiva de Sayin e Jackson. (d) área analisada



Fonte: Elaborada pelo autor (2018)

Figura 16 – Espectro EDS e Tabela química do material obtido pelo método Sayin



Fonte - Elaborada pelo autor (2018)

5.4 Quantificação das fases

5.4.1 Método de colorimetria

O método de absorvância teve como objetivo detectar e quantificar Ti seguindo os métodos descritos no trabalho de Eisenberg (1943) de terminação por peróxido de hidrogênio, na parte solubilizada do ataque ácido. Foram utilizados 3 grupos de amostras, duas E01 e E02, e a terceira amostra nas condições E03. Apresentando resultados aproximados podemos observar na Tabela 3.

Tabela 3- Massa e concentração das amostras passadas pelo filtro (parte solubilizada)

Amostra com condições E01	Amostra com condições E02	Amostra com condições E03
1,5g	2g	2g
314 mg/L	270,08 mg/L	234,12 mg/L

Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

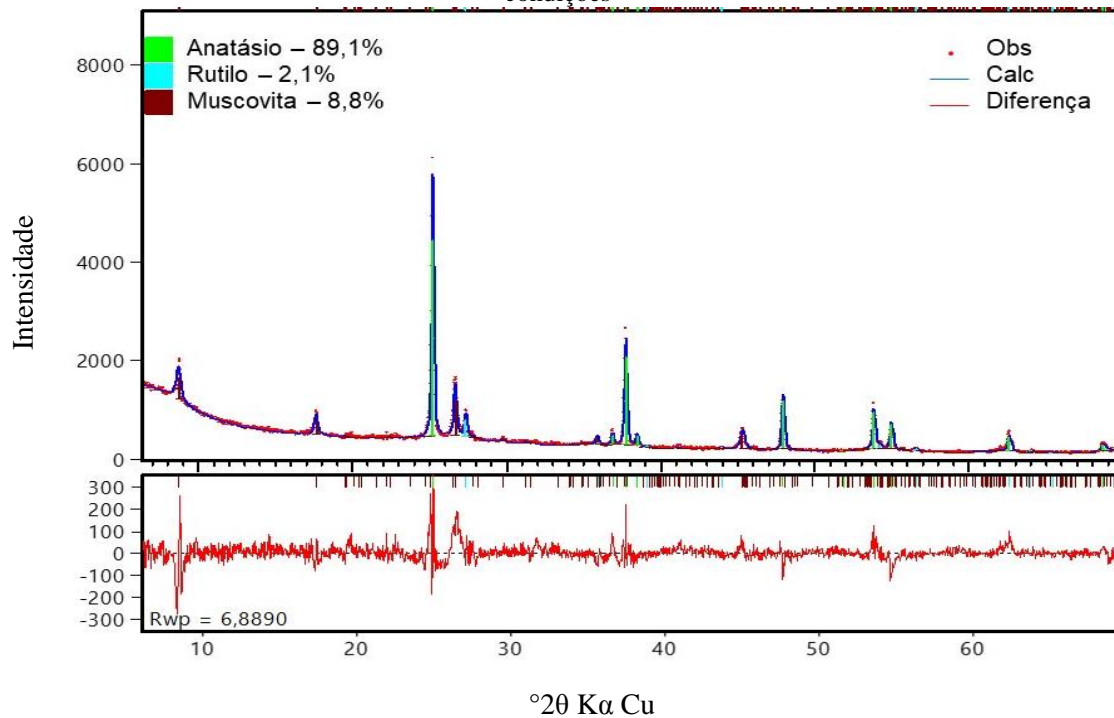
A primeira amostra com massa de 1,5 g apresenta a maior parte de Ti pois, o solvente está mais concentrado, assim extraíndo uma maior quantidade de Ti, a amostra de 2 g apresenta um valor aproximado, sabendo que as duas amostras tiveram todo o caulim convertido em “sodalita”, então, todo material que não está retido na filtração está solubilizado, sendo que o anatásio que estava coberto por caulim e em bolsas (BAIOUMY, 2014) ou em aglomerados mistos estão com sua estrutura inalterada. A hipótese levantada, no entanto, é que uma pequena parte do Ti na forma de anatásio nanométrico envolto na estrutura da caulinita são dissolvidos juntamente com esta durante o processo, por isso, a amostra com variação na temperatura não tiveram a caulinita convertida totalmente em sodalita, dificultando a solubilização, explicando a quantidade menor de concentração no resultado.

5.4.2 Método de Rietveld

A Figura 17 ilustra o refinamento da amostra de concentrado de anatásio, o método nos revelou 89,01%, e de rutilo que não aparece nas reflexões do material de partida tense uma quantidade modesta de 2,1% e a muscovita que é uma impureza comum tem se 8,8%.

O cálculo de rendimento demonstra que a amostra de caulim *filing/coating* utilizando do método proposto foi capas de obter 1,5% de concentrado. Isso quer dizer que, em cada 1000 g do material de partida temos 15 g de material concentrado onde 13,35 g é anatásio.

Figura 17 - Refinamento Rietveld da amostra de concentrado de anatásio obtidas através das melhores condições



Fonte - Elaborado pelo Autor (2018).

6 CONCLUSÕES

- O anatásio encontrado, sua morfologia majoritária e semiesférica, esporadicamente encontramos formas de bipirâmide truncada com o tamanho entre 171,5 nm a 229,5 nm.

- As melhores condições de transformação de caulinita em sodalita foram: 2 g de caulim, temperatura de 180°C e tempo de 4 h. As condições de ataque em solução suspensa alcalina e neutra, se mostraram eficientes na dissolução da caulinita.

- O método químico alternativo se mostrou mais eficiente, não consumindo titânio e mostrando picos bem definidos

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Anderson R.; SANTOS, Iêda M. G.; SAMBRANO, Júlio R.. Structural and electronic properties of anatase tio₂thin films: periodic b3lyp-d* calculations in 2d systems. **Química Nova**, [s.l.], p.1-6, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>.
- ANUÁRIO MINERAL ESTADUAL PARÁ 2017 ANO BASE 2016 [do] DNPM. Belém, 2017, Anual.
- BAIOUMY, Hassan M.. Ti-bearing minerals in sedimentary kaolin deposits of Egypt. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 101, p.345-353, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.005>.
- BRASIL MINERAL: Amazônia: o novo momento da Vale. **Signus**, São Paulo, v. 34, n. 375, out. 2017. Mensal. Disponível em: <http://www.brasilmineral.com.br/revista/375/>. Acesso em: 30 out. 2018.
- BRISTOW C.M. World kaolins-genesis, exploration and application. **Ind. Miner.** 238, 45-59, 1987.
- CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, [s.l.], v. 49, n. 312, p.237-244, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132003000400008>.
- DASSLER, A. et al. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 33, n. 3, p. 803–809, 1988.
- GRANT, F. A.. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). **Reviews Of Modern Physics**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.646-674, 1 jul. 1959. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.31.646>.
- IN, I. T. S. A. *Quim. Nova*, v. 37, n. 7, p. 1236–1243, 2014.
- LUZ, A. B. DA et al. Argila – Caulim. **Rochas e Minerais Industriais** -, p. 255–294, 2008.
- MAYNARD, R. N. et al. A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. **Clay And Clay Minerals**, Great Britain, v. 17, p.59-62, 1969
- MO, Shang-di; CHING, W. Y.. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, [s.l.], v. 51, n. 19, p.13023-13032, 15 maio 1995. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.51.13023>.
- MURRAY, Haydn H. et al (Org.). **Kaolin genesis and utilization: A COLLECTION OF PAPERS PRESENTED AT THE KELLER '90 KAOLIN SYMPOSIUM**. Colorado: The Clay Minerals Society, 1993. 341 p.

ORTIZ, Nilce. Determinação de ferro estrutural e na forma de compostos caulins. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) 1993.

PAZ, S.p.a.; ANGÉLICA, R.s.; KAHN, H.. Optimization of the reactive silica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxites. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 162, p.48-57, maio 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.003>.

SABEDOTE, Sydney et al. Minerais contaminantes do caulim da mina ipixuna, no estado do Pará: características e interferências no beneficiamento mineral. *Holos*, [s.l.], v. 3, p.349-357, 3 jul. 2014. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2014.1749>.

SAYIN, Mahmut et al. Anatase and rutile determination in kaolinite deposits. **Clay and Clay Minerals**, Great Britain, v. 23, p.437-443, 1975.

SILVA, Sebastião Pereira da et al. **Balanço Mineral Brasileiro: Caulim**. Brasília: Dnrm, 2001. 692 p

WEAVER, C. E. The nature of TiO₂ in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, n. 5, p. 215–218, 1976.

WEISS, A. and RANGE, K.-J. On titanium in the kaolinite lattice: Int. **Clay Conf.**, Jerusalem, v. 1, p. 53–66, 1966.