

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

Processamento de Carbonato de Cálcio para Aplicação
nas Indústrias de Papel e de Plástico

Autor: Felipe Ventura Oliveira

Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Março de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Felipe Ventura Oliveira

Processamento de Carbonato de Cálcio para Aplicação
nas Indústrias de Papel e de Plástico

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2005

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram na preparação deste trabalho e, em particular:

À CAPES, pelo apoio financeiro;

Ao Prof. Afonso H. Martins, pela paciência, dedicação e orientação valiosas;

Aos demais professores e funcionários do Demet e Demin, pela atenção e grande ajuda;

À Anna Lúcia, pelo incentivo e pelo carinho;

À minha família e aos amigos, pelo apoio;

À Votorantim Celulose e Papel, pela importante visita;

À Klabin Celulose e Papel, pela doação do PCC;

À Mineração Leal e Rosa, pela doação do carbonato de cálcio;

À Magnesita S.A. pelas análises de brilho;

Aos engenheiros Mário Juscelino de Andrade e Tânia Márcia Fernandes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. RELEVÂNCIA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 Usos de CaCO ₃	9
4.1.1 Indústrias de Papel	12
4.1.2 Indústrias de Plásticos	13
4.2 Concorrentes do CaCO ₃ nas indústrias de papel e de plásticos	14
4.3 Processamento do CaCO ₃	16
4.4 Caracterização do CaCO ₃	19
5. METODOLOGIA.....	22
5.1 Preparação do Material.....	22
5.2 Caracterização da Matéria-Prima.....	22
5.3 Procedimento Experimental	23
5.4 Caracterização do Produto	25
5.5 Equipamentos Utilizados.....	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1 Caracterização da Matéria-Prima.....	28
6.1.1 Composição Química.....	28
6.1.2 Microeletroforese e Turbidimetria.....	28
6.1.3 Área Superficial Específica	29
6.1.4 Densidade.....	29
6.1.5 Fluorescência de Raios-X.....	30
6.1.6 Difração de Raios-X.....	30
6.1.7 Morfologia	30
6.1.8 Distribuição Granulométrica	31
6.2 Caracterização das Amostras Obtidas e das Referências	32
6.2.1 Alvura.....	32
6.2.2 Teor de Carbono (%C _{total})	33
6.2.3 Morfologia	35
6.2.4 Área Superficial Específica	43
6.2.5 Distribuição Granulométrica	44
6.2.6 Brilho	45

6.2.7 Densidade.....	46
7. CONCLUSÕES	48
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Imagens de MEV do a) GCC e do b) PCC (Laufmann, 1998) (aumento de 1000X).	9
Figura 4.2 – Representação esquemática de uma máquina típica para fabricação de papel (Shreve e Brink Jr., 1977).....	13
Figura 4.3 – Imagem de MEV do PCC agregado com 0,25% (p/p) de EDTA (Xiang et al., 2002) (aumento de 3000X).	17
Figura 5.1 – Fluxograma esquemático de processamento físico da amostra de GCC utilizada nos experimentos.....	22
Figura 5.2 – Fotografia representativa da unidade experimental utilizada.....	24
Figura 6.1 – Curva de microeletroforese e turbidimetria para a amostra de GCC.	29
Figura 6.2 – Imagem de MEV do GCC (aumento de 200X).	30
Figura 6.3 – Imagem de MEV do GCC: detalhe das partículas maiores (aumento de 850X).	31
Figura 6.4 – Imagem de MEV do GCC: detalhe das partículas menores (aumento de 3000X).	31
Figura 6.5 - Curva de distribuição granulométrica da amostra de GCC.	32
Figura 6.6 - Imagem de MEV do Carbital 90® (aumento de 5000X).	35
Figura 6.7 - Detalhamento das partículas do Carbital 90® (aumento de 10000X).....	35
Figura 6.8 – Imagem de MEV do Albacar 5970® (aumento de 500X).....	36
Figura 6.9 – Detalhamento das partículas do Albacar 5970® (aumento de 3000X). ...	36
Figura 6.10 – Imagem de MEV da amostra 4A11C (aumento de 500X).....	37
Figura 6.11 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11C (aumento de 3000X). 37	
Figura 6.12 – Imagem de MEV da amostra 4A11D (aumento de 500X).....	37
Figura 6.13 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11D (aumento de 3000X). 38	
Figura 6.14 – Imagem de MEV da amostra 4A11E (aumento de 500X).....	38
Figura 6.15 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11E (aumento de 3000X). 39	
Figura 6.16 – Imagem de MEV da amostra 4B11E (aumento de 500X).....	39
Figura 6.17 – Detalhamento das partículas na amostra 4B11E (aumento de 3000X). 39	
Figura 6.18 – Imagem de MEV da amostra 4B10E (aumento de 500X).....	40
Figura 6.19 – Detalhamento das partículas na amostra 4B10E (aumento de 3000X). 41	
Figura 6.20 – Imagem de MEV da amostra 4B9E (aumento de 500X).....	41
Figura 6.21 – Detalhamento das partículas na amostra 4B9E (aumento de 3000X). ...	41
Figura 6.22 – Imagem de MEV da amostra 4A9E (aumento de 500X).....	42

Figura 6.23 – Detalhamento das partículas na amostra 4A9E (aumento de 3000X). ...	42
Figura 6.24 – Imagem de MEV da amostra 4A8E (aumento de 500X).....	43
Figura 6.25 – Detalhamento das partículas na amostra 4A8E (aumento de 3000X). ...	43

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1: Quadro comparativo entre GCC e PCC.	9
Tabela IV.2: Características de alguns minerais utilizados como carga.	11
Tabela V.1: Codificação das amostras.	25
Tabela VI.1: Composição química do GCC.	28
Tabela VI.2: Resultados de análise de teor de carbono e taxa de conversão das amostras de PCC obtidas nesse trabalho.	34
Tabela VI.3: Resultados de análise de área superficial específica (método BET) das amostras de PCC.	44
Tabela VI.4: Resultados de análise de distribuição granulométrica do PCC.	45
Tabela VI.5: Resultados de análise de brilho.	46

RESUMO

Esta dissertação apresenta os resultados experimentais da síntese de partículas de carbonato de cálcio precipitado (PCC) depositadas sobre um substrato de carbonato de cálcio natural (GCC), onde se variou a relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial, temperatura e pH da solução aquosa de síntese e concentração de coagulante (EDTA). As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, carbono total (TOC), área superficial específica (método BET), distribuição granulométrica e refletância de luz visível, para se determinar o brilho. Os resultados encontrados foram comparados a duas amostras de referência utilizadas por indústrias de papel.

Inicialmente, o GCC foi cominuído e classificado por tamanho até atingir um valor menor que $10,0\mu m$. Parte do GCC foi calcinado, obtendo-se CaO. O procedimento experimental consistiu em se pesar 1,0g de GCC e a quantidade correspondente de CaO para se obter a relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial desejada. Hidratou-se o CaO com 500ml de água destilada e a essa polpa foi adicionado o GCC. A polpa resultante teve seu pH regulado com H_2SO_4 0,1M e foi levada à unidade experimental, mantida sob agitação constante. Iniciou-se a adição de CO_2 ao mesmo tempo em que a solução de EDTA foi adicionada na concentração desejada. O fluxo de CO_2 foi interrompido 20 minutos depois. O material obtido foi filtrado, sendo o retido secado e analisado.

De acordo com os resultados experimentais obtidos, percebeu-se que o aumento do teor de EDTA favoreceu a coagulação das partículas de PCC entre si, aumentando também o tamanho dos agregados. Em valores de pH entre 10 e 11 o PCC tendeu a coagular entre si e em valores de pH entre 8 e 9, na superfície das partículas de GCC. Observou-se uma redução da densidade do material obtido. A distribuição granulométrica das partículas não seguiu as necessidades das indústrias, embora não esteja distante dos resultados obtidos para as amostras de referência. Os valores encontrados para a área superficial específica do material estão dentro do aceitável pelas indústrias. As análises de brilho mostraram que o valor médio da refletância é de 81,8%, enquanto o das amostras de referência é de 95,0%, não atendendo, assim, às necessidades das empresas de papel.

ABSTRACT

This work presents the experimental results for precipitated calcium carbonate (PCC) synthesis over a ground calcium carbonate (GCC) substrate. The parameters $[Ca]/[CO_3]_T$ initial ratio, aqueous synthesis solution temperature, pH and coagulant concentration (EDTA) were investigated. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), total carbon (TOC), specific surface area (BET method), particle size distribution and visible light reflectance (to measure the brightness of the samples). The results were compared with values from standard samples used in the paper industry.

Initially, GCC was ground and classified to $<10.0\mu\text{m}$. CaO was obtained by calcination of the GCC. The experimental procedure consisted in weighing 1.0g of GCC and the corresponding amount of CaO to obtain the desired $[Ca]/[CO_3]_T$ initial ratio. CaO particles were hydrated with 500ml of distilled water and GCC was added to this pulp. The resulting pulp had its pH value adjusted with H_2SO_4 0.1M and was sent to the experimental unit and kept under constant stirring. CO_2 and EDTA were added to the pulp at the same time. The gas flux was stopped exactly 20 minutes later. The product was filtered, dried and analyzed.

According to the experimental results, it was noted that an increase in the EDTA amount added to the pulp favored PCC homo-coagulation and also increased the size of the coagulum. PCC tends to homo-coagulate between pH 10 and 11, while it tends to precipitate over GCC particles between pH 8 and 9. It was also observed a decreasing of the material density. Particles size distribution did not meet the paper and plastics industries specifications, although it is not far from those specifications of the standard samples used in this work. Values found for specific surface area can be considered acceptable by those industries. Brightness analyses results showed that the average reflectance is 81.8%, while standard samples have presented a value of 95.0%, which means that the material did not fit paper industries specifications.

1. INTRODUÇÃO

O carbonato de cálcio tornou-se o mineral mais utilizado como elemento de carga nas rotas processuais para as indústrias de papel e de plásticos. Pode ser utilizado tanto na forma natural (GCC – **G**round **C**alcium **C**arbonate) quanto na forma precipitada (PCC – **P**recipitated **C**alcium **C**arbonate).

Na natureza, o carbonato de cálcio é encontrado em três morfologias: calcita romboédrica, aragonita na forma de agulha ou vaterita esférica. Calcita é a forma mais estável do carbonato de cálcio. A aragonita polimórfica é metaestável e se transforma irreversivelmente em calcita quando aquecida a cerca de 400°C. A vaterita é metaestável e menos prevalente e se transforma em calcita e aragonita sob condições geológicas (Chong e Sheikholeslami, 2001 e Xiang et al., 2002).

O PCC pode ser produzido tanto pela adição de CO₂ a uma polpa de Ca(OH)₂ quanto pela reação de um composto de carbonato solúvel com uma solução que contenha cálcio (Wen et al., 2003).

De acordo com Laufmann (1998), Westin e Rasmuson (2003) e Xiang et al. (2002), as principais variáveis na produção do PCC são a temperatura da solução aquosa de síntese, a razão $[Ca]/[CO_3]_T$ e o pH, além da presença de polímeros, que podem afetar a solubilidade do Ca²⁺ alterando, assim, a morfologia e o tamanho das partículas formadas. Xiang et al. (2002) conseguiram agregar partículas de PCC com tamanhos que variaram de 50 a 100nm utilizando-se a adição do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) como agente agregante numa polpa de Ca(OH)₂ e borbulhando CO₂.

Segundo Shreve e Brink Jr. (1977), a polpa para a fabricação do papel é fabricada por dois processos gerais: na bateadeira e no refinador, sendo este último o mais utilizado atualmente. Todos os papéis, exceto os do tipo absorvente, devem ter uma carga, cuja função é ocupar os espaços entre as fibras, dando uma superfície mais lisa, uma brancura mais brilhante, melhor recebimento da tinta e opacidade elevada. Sendo sempre inorgânicas, as cargas, finamente cominuídas, são adicionadas à polpa na bateadeira ou no refinador, antes de se iniciar o batimento das fibras. O uso do

carbonato de cálcio como carga origina a rota denominada de “alcalina” e o pH de operação fica entre 7,0 e 8,0.

O maior concorrente do carbonato de cálcio nas indústrias de papel e plástico é o caulim, que é utilizado no processo “ácido”, onde o pH de operação varia de 4,0 a 5,0. As maiores desvantagens do uso do caulim são uma resistência física inferior do papel, limitação na proporção de carga mineral, envelhecimento prematuro do papel (amarelamento) e maior teor de contaminantes nos efluentes. Entretanto, a rota “ácida” já conta com mais de 200 anos de uso, ao passo que a rota “alcalina” ainda não está completamente dominada, mas é tida como um avanço tecnológico tão importante que se espera que parte das fábricas venha a alterar suas rotas de produção (Veiga e Paschoal, 1991). Dados da Roskill Metal and Mineral Reports (2001) indicam que 70% da produção de papéis nos EUA e 80% na Europa é obtida através do processo alcalino, ao passo que apenas 30% da produção brasileira é obtida por esse método.

O consumo anual mundial de GCC e de PCC é de cerca de 64 milhões de toneladas para a produção de papéis e plásticos e esse mercado fatura cerca de US\$8 bilhões anualmente. Em 2000, o Brasil exportou apenas 12 mil toneladas de PCC e importou pouco mais de 2,5 mil toneladas, gerando um saldo de US\$1,7 milhão. Nesse mesmo ano, o Brasil produziu cerca de 80 milhões de toneladas de carbonato de cálcio, para usos diversos. A inexpressiva utilização de carbonato de cálcio pelas empresas brasileiras do setor de papéis mostra o mercado potencial para esse mineral e seus derivados, uma vez que as empresas brasileiras produtoras de papéis brancos têm investido na modernização de suas plantas e tendem a alterar suas rotas de produção para a alcalina.

Experimentalmente, este trabalho consistiu no preparo de uma polpa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à qual foi adicionado 1,0g de GCC, gentilmente doado pela Mineração Leal e Rosa Ltda, de Pains (MG). Utilizando os mesmos princípios da técnica proposta por Xiang et al. (2002), obtiveram-se partículas de PCC formadas na superfície das partículas de GCC. O material precipitado foi caracterizado física, química e morfologicamente (brilho, granulometria, área superficial específica, alvura, difração de raios-X), visando avaliar as suas propriedades e compará-las com duas amostras de materiais

considerados referência atualmente utilizados por duas produtoras de papel branco no Brasil.

De acordo com os resultados encontrados, foi possível notar que as amostras de PCC obtidas atendem às necessidades das indústrias de papel no que diz respeito à área superficial específica e morfologia, mas não atendem a essas necessidades quanto à distribuição granulométrica e ao brilho, embora não estejam distantes por completo dos resultados obtidos para as amostras de referência. De acordo com os dados encontrados na literatura, as amostras de PCC obtidas atendem a todos os requisitos das indústrias de plásticos.

2. OBJETIVOS

Geral

O objetivo principal deste trabalho experimental foi o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica tecnicamente viável para a precipitação de carbonato de cálcio sobre um substrato mineral de carbonato de cálcio natural encontrado na mina principal da Mineração Leal e Rosa, no município de Pains (MG). O alvo foi a obtenção de valores para algumas das principais propriedades químicas, físicas e morfológicas do PCC sintetizado que poderiam ser considerados aceitáveis para sua aplicação como elemento de carga nas rotas de processamento das indústrias de papel e de plásticos.

Específicos

- Estudar os efeitos da adição de agregante (EDTA) ao PCC obtido.
- Avaliar a possibilidade de deposição dos flóculos de PCC sobre a superfície de partículas de GCC, presentes na polpa estudada.
- Caracterizar os produtos obtidos com ênfase na morfologia, distribuição granulométrica, área superficial específica e brilho.
- Comparar algumas das propriedades físicas e químicas do material obtido com os valores de amostras de referência visando sua avaliação e utilização posterior como elemento de carga nas rotas de processamento para as indústrias de papel e de plásticos.

3. RELEVÂNCIA

Somente em 2001, a demanda mundial de GCC foi de 50,5 milhões e 8,16 milhões de toneladas por ano, para a produção de papéis e plásticos, respectivamente. A demanda mundial de PCC foi de cerca de 5,6 milhões de toneladas para a produção de papel. O preço de venda médio em 2001 do GCC foi de US\$30/t e US\$100/t para uso como carga e cobertura, respectivamente. Para o PCC, os valores foram de US\$300/t e US\$400/t, respectivamente.

O Brasil tem grandes reservas de carbonato de cálcio, com características e propriedades que, em geral, podem atender às necessidades das indústrias de papéis e plásticos.

Dados do Anuário Mineral Brasileiro 2001, relativos ao ano de 2000, mostram que o Brasil exportou cerca de 12 mil toneladas de PCC e importou pouco mais de 2,5 mil toneladas, gerando um saldo de US\$1,7 milhão. Nesse mesmo ano, o Brasil produziu cerca de 80 milhões de toneladas de carbonato de cálcio, destinando a maior parte para as indústrias cimenteiras e siderúrgicas. A tendência de parte das empresas produtoras de papel é a conversão de suas rotas de processamento, de “rota ácida” para “rota alcalina”, o que caracterizaria a substituição do caulim pelo carbonato de cálcio. Isso significaria um mercado potencial de 3,7 milhões de toneladas ou cerca de US\$550 milhões por ano.

Desse modo, o desenvolvimento de uma rota tecnológica para a obtenção de um material que possa substituir o PCC, apresentando propriedades similares, mas que tenha um custo de produção significativamente menor, apresentaria um perfil inovador e de alta relevância. Atualmente, não existem rotas de obtenção de PCC que utilizem o GCC como substrato para a precipitação de partículas de carbonato de cálcio.

O Estado de Minas Gerais possui reservas expressivas de carbonato de cálcio, em geral, de boa qualidade. O desenvolvimento de um material à base de carbonato de cálcio com potencial para substituir, tanto o caulim quanto o PCC, na produção de papéis e plásticos vai ao encontro da modernização pela qual as empresas produtoras de papéis passam atualmente.

Tendo em vista a quantidade de PCC consumida mundialmente e sua importância no processo produtivo de papéis brancos, espera-se que os resultados obtidos com o desenvolvimento desse trabalho experimental possam contribuir potencialmente para uma maior utilização do CaCO_3 como carga mineral, seja na forma de GCC, PCC ou uma mistura de ambos.

A realização deste trabalho experimental estimulou ações com perspectivas tecnologicamente inovadoras em relação à Engenharia dos Materiais ao possibilitar o desenvolvimento de um novo material com potencial para continuar a ser estudado visando sua inserção em um mercado em franca expansão.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira utilização do calcário remonta desde a época da descoberta do fogo. O homem primitivo utilizava diversas pedras para rodear suas fogueiras e impedir que o fogo se alastrasse. Ao utilizar o calcário, ele percebeu que, depois de aquecida, essa pedra se transformava numa pedra branca que, ao ser dissolvida em água, formava uma tinta de boa qualidade, ideal para seus desenhos rupestres. O calcário se tornou, então, uma das primeiras matérias-primas minerais utilizadas pelo homem.

Com o fim da era nômade, ao se fixar num determinado terreno, o homem iniciou a atividade agrícola. Percebeu que, se o calcário triturado fosse depositado sobre o terreno antes do plantio, a colheita era melhor. Com isso, o calcário passou a ser utilizado também como corretivo do solo. Utilizando peles como vestimenta, ele descobriu que a cal o ajudava na retirada de pêlos e amaciamento do couro (Guimarães, 1996).

Com o passar dos tempos, o homem primitivo passou a construir casas de barro e/ou pedras, quando estavam disponíveis em quantidade. Para diminuir a temperatura de sua habitação nas regiões mais quentes (África e Mediterrâneo), o homem passou a pintar suas casas com a cal diluída em água. Ainda hoje são construídas habitações na região mediterrânea feitas de calcário.

Os principais usos da cal/calcário ficaram restritos à agricultura e construção civil até o início da Revolução Industrial. O desenvolvimento da siderurgia em larga escala levou a um grande uso da cal como fundente na produção do aço. Tem-se, também, a utilização do carbonato de cálcio como agente clareador de tecidos e reagente químico.

Um outro importante uso do calcário é na produção de papel. Descoberto em 105 A.C. pelos chineses, o método de produção tem sido desenvolvido continuamente e novas tecnologias adicionadas. Inicialmente, utilizava-se o caulim para reforçar as fibras e como agente branqueador, método este conhecido como “ácido”. Em meados da década de 50 iniciou-se o uso de carbonato de cálcio em substituição ao caulim, gerando o processo “alcalino”, que tem se expandido continuamente. Apesar de apresentar desvantagens em relação ao processamento alcalino, o processamento

ácido ainda é desejável em alguns tipos de papel, possibilitando a co-existência dos dois métodos.

Com a origem da indústria de química fina, o calcário se tornou ainda mais importante, por se tratar de um reagente barato, abundante e versátil. Se reagida com água, a cal forma uma das bases fortes mais importantes e mais utilizadas em todo o mundo: o Ca(OH)_2 .

O calcário é encontrado em três morfologias: calcita, vaterita e aragonita, sendo a primeira a mais estável e mais abundante. Existem grandes jazidas espalhadas pelo mundo, sobretudo na Ásia, América, Europa e África.

De acordo com Guimarães (1990), do carbonato de cálcio natural pode ser obtida uma série de outros produtos, que variam de acordo com a composição química da matéria-prima e do seu processamento. Dentre eles, destacam-se:

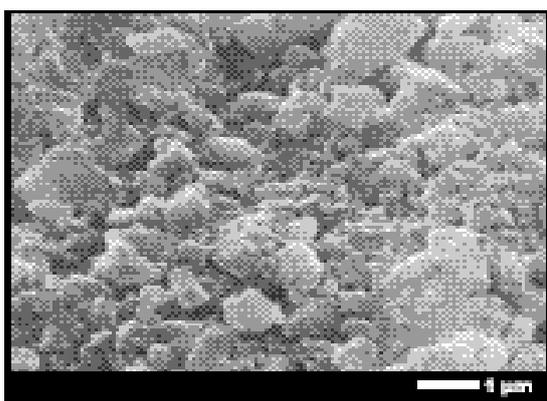
- Cal Virgem: também denominada “cal viva” ou “cal ordinária”. É obtida através da calcinação do carbonato de cálcio à temperatura entre 900 e 1200°C. Dependendo de sua composição química, pode ainda se dividir em:
 - Cal Virgem Cálcica: com óxido de cálcio entre 90 e 100% do óxido total presente;
 - Cal Virgem Magnésiana: com teores intermediários de óxido de cálcio, entre 65 e 90% do óxido total presente;
 - Cal Virgem Dolomítica: com óxido de cálcio entre 58 e 65% do óxido total presente.
- Cal Hidratada: resulta da combinação da cal virgem com água. Pode sofrer a mesma classificação das cales virgens, dependendo de qual delas se origine.
- Carbonato de Cálcio Precipitado: pode ser obtido por vários métodos; dentre eles, o mais utilizado é a carbonatação da cal hidratada.

4.1 Usos de CaCO₃

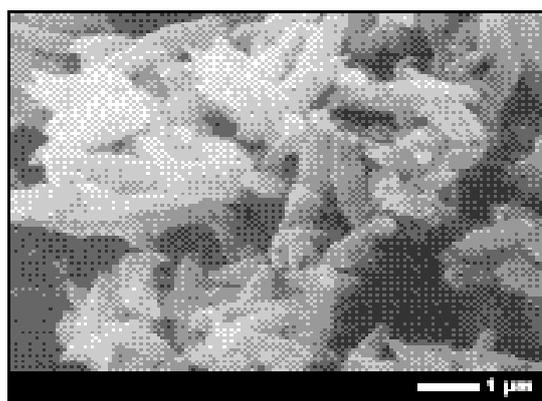
GCC e PCC têm características superficiais e morfológicas distintas. O GCC, quando tratado com dispersantes e na ausência de algum sal, forma uma suspensão estável devido à repulsão da dupla camada elétrica. A desestabilização ocorre na presença de uma quantidade suficiente de sal devido à compressão da dupla camada. De modo oposto, o PCC se agrega a taxas elevadas, mesmo na ausência de sal, devido a uma repulsão da dupla camada elétrica insuficiente. A incorporação de partículas de pigmentos no papel representa um grande desafio porque tanto as fibras quanto o pigmento geralmente têm carga superficial negativa, quando dispersos em água, levando a uma repulsão. Para uso como carga, o GCC é tratado com dispersante e o PCC é geralmente utilizado sem nenhum tratamento (Cechova et al., 1998). A Tabela IV.1 resume melhor as diferenças entre o PCC e o GCC e a Figura 4.1 mostra a morfologia típica do GCC (a) e do PCC (b).

Tabela IV.1: Quadro comparativo entre GCC e PCC.

	GCC	PCC
Morfologia	Romboédrico	Escalenoédrico
Brilho – luz azul (%)	95	95
Tamanho de partícula < 2µm (%)	60	65
Área superficial específica (m ² /g)	7,0	8,5
Carga superficial	Altamente negativa	Levemente positiva



a)



b)

Figura 4.1 – Imagens de MEV do a) GCC e do b) PCC (Laufmann, 1998) (aumento de 1000X).

É importante ressaltar que o GCC não é completamente romboédrico, mas pode ser uma mistura de todas as morfologias possíveis ao CaCO_3 . De modo similar, o PCC pode assumir morfologias diversas, dependendo das condições em que for obtido. Pode variar de escalenoédrico a prismático, acicular ou cúbico.

Ainda de acordo com Cechova et al. (1998), quando disperso em água pura o GCC continua estável durante cerca de uma hora. Isso é devido principalmente à repulsão eletrostática que as partículas de pigmento adquirem quando são tratadas com um agente dispersante carregado negativamente. Alterar-se a carga pela adição de sal resulta numa diminuição da repulsão e as partículas começam a agregar devido às forças atrativas de van der Waals.

A estabilidade é simplesmente uma função da dupla camada elétrica associada às partículas de pigmento. Na ausência de sal a espessura da dupla camada, e conseqüentemente a repulsão, são suficientes para manter as partículas dispersas, i.e. o sistema é estável. A presença de sal suficiente (10mM) comprime a dupla camada, a repulsão diminui e as forças de atração de van der Waals tornam-se operantes e o sistema se apresenta instável.

Comercialmente o PCC não é tratado com agregantes ou com dispersantes. É comum se afirmar que o PCC possui uma carga positiva, mas que aparentemente não é forte o bastante para prevenir a coagulação. A carga superficial, no entanto, depende das condições em que for medida e pode mudar de positiva para negativa simplesmente pela diluição. Acredita-se que impurezas aniônicas com uma grande afinidade pelo CaCO_3 comandem o processo.

Carbonato de cálcio é utilizado industrialmente em quantidades expressivas como carga em materiais plásticos, borracha, papéis, etc., mas diferentes usos requerem diferentes granulometrias, propriedades físicas e químicas. Esses requisitos específicos são geralmente obedecidos através da preparação do material sob condições cuidadosamente controladas (Söhnel e Mullin, 1982).

A aplicação de partículas de CaCO_3 como carga mineral é determinada por um grande número de parâmetros muito bem definidos, tais como, morfologia, estrutura cristalina, tamanho e distribuição de tamanhos, pureza, área superficial específica, brilho,

adsorção de óleos, pureza química, entre outras. Um dos mais importantes é a morfologia. Entretanto, o controle da forma e tamanho do cristal é fundamental do ponto de vista de aplicações técnicas. Apesar de todos esses parâmetros já terem sido extensivamente estudados, ainda não é possível utilizar um método de preparação de cargas que forneça com exatidão um produto com a morfologia pré-determinada, devido à complexidade envolvida no processo de carbonatação. A Tabela IV.2 apresenta alguns minerais utilizados como carga.

Tabela IV.2: Características de alguns minerais utilizados como carga.

Mineral	Morfologia	Brilho – luz azul (%)
Caulim	Placa	85
Caulim calcinado	Agregado esférico	92
Talco	Plaqueta	84 – 91
GCC	Romboédrico	86 – 95
PCC	Escalenoédrico	95
TiO ₂	Esferoidal	97

Partículas de carbonato de cálcio na forma de placas são desejadas em algumas áreas industriais, como as de papel e tintas. Como carga ou material de reforço, as partículas em forma de placas devem conferir alta suavidade e excelente brilho ao composto já que eles são facilmente alinháveis de um modo regular. Eles também devem proporcionar alta resistividade elétrica e módulo de elasticidade ao composto. (Wen et al., 2003 e Vucak et al., 1997)

Foi observado que calcita, aragonita e vaterita se formam simultaneamente pela reação líquido-líquido e que a proporção da ocorrência de cada morfologia depende da supersaturação, da temperatura da solução, do pH e do transporte de CO₂ até a interface gás-líquido.

Na China, a síntese de carbonato de cálcio precipitado com partículas superfinais tem recebido cada vez mais atenção, devido a suas excelentes propriedades e demanda de mercado crescente. O método de carbonatação tradicional produz PCC com uma forma mais aguda e tamanhos de partículas maiores que 2µm, enquanto as partículas superfinais têm uma forma mais esférica e seu tamanho pode chegar a menos de 100nm (Xiang et al., 2002).

4.1.1 Indústrias de Papel

Na manufatura de papel a presença do carbonato de cálcio fornece a estabilidade química do papel através do retardamento da quebra da celulose. É possível que ao menos parte da estabilidade do papel na presença de carbonato de cálcio se deva às interações entre a calcita e as fibras de celulose (Dalas et al., 2000).

O uso de cargas minerais pelo setor de papel é dividido em duas aplicações: como carga interna em processos de colagem e como revestimento da superfície do papel. A colagem é um conjunto de operações que visa tornar o papel resistente à penetração de líquidos. O agente deve ser hidrofóbico, distribuir-se de forma homogênea pela folha e ser passível de retenção pela fibra. Há dois tipos de colagem: ácida (o caulim é a principal carga) e alcalina (carbonato de cálcio natural ou precipitado, admitindo, ainda, adições de caulim). As cargas devem ser brancas e com granulometria controlada:

- tamanho máximo: 8 a 10 μ m
- % menor que 2 μ m: 50-70%
- % menor que 1 μ m: 22-30%
- % menor que 0,5 μ m: 15%
- tamanho médio: 1,8-2 μ m

Dá-se o nome de revestimento (coating) ao tratamento da rede fibrosa por um material que se aloja na e/ou sobre a folha durante o resfriamento e secagem. A finalidade é tornar a superfície do papel lisa e uniforme pela adição de pigmentos de partículas muito pequenas (0,1 a 5 μ m), permitindo melhor contato com a prensa. O recobrimento é formado por um pigmento e um adesivo (Veiga e Paschoal, 1991).

A morfologia da carga é um dos parâmetros mais importantes na produção de papéis. Na etapa formação da folha, a massa formada pela celulose, carga e demais componentes que darão forma ao papel é depositada sobre uma malha que passa por diversos cilindros para ser prensada e seca, até se obter o papel propriamente dito. Numa etapa inicial, logo após a caixa distribuidora, a malha é raspada por uma espécie de régua, como mostrado na Figura 4.2, para retirar o excesso de água.

Nesse ponto, a morfologia da carga exerce grande importância, pois ela se adere à régua e, dependendo de sua abrasividade, pode diminuir a vida útil da malha, que tem custo elevado.

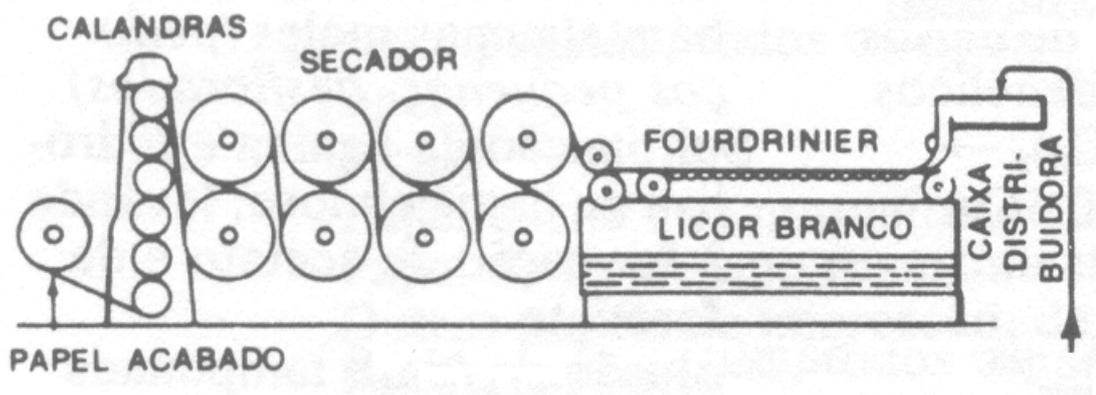


Figura 4.2 – Representação esquemática de uma máquina típica para fabricação de papel (Shreve e Brink Jr., 1977).

4.1.2 Indústrias de Plásticos

O carbonato de cálcio precipitado também pode ser usado como carga inorgânica em plásticos. Entretanto, nem todos os tipos de plásticos admitem cargas. Dentre os principais plásticos de engenharia com funções estruturais, os que admitem carga são os poliacetal, poliamidas, policarbonato, politetrafluoretileno (PTFE), acetato de celulose, cloreto de polivinila (PVC), copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno. Dentre esses, destaca-se o EVA, pois admite grande quantidade de carga mineral (até 200% de peso do plástico). As cargas minerais mais utilizadas nos plásticos de engenharia são CaCO_3 , fibra de vidro, grafita, molibdenita e talco.

Especificamente no caso de plásticos, buscam-se cargas de minerais observando as seguintes características:

- razão de forma das partículas;
- distribuição de tamanho de partículas;
- área superficial específica;
- natureza química da superfície;

- fração volumétrica máxima de empacotamento;
- pureza química,
- agentes de acoplamento, tensoativos, agentes de molhamento, lubrificantes.

Já nos plásticos de isolamento elétrico, a presença de água estrutural restringe o uso do mineral como carga: é o caso dos caulins e talcos. O carbonato de cálcio aparece como uma carga de baixo custo e com características adequadas (Veiga e Paschoal, 1991).

Do ponto de vista prático, como carga em materiais plásticos, a forma da partícula de carbonato de cálcio é provavelmente muito mais importante que uma modificação precisa na cristalinidade (exceto talvez pela vaterita), já que ela determina as propriedades mecânicas do composto resultante. Então, a mudança das características cristalinas, através da influência de certas impurezas, é sempre um fator de grande importância na produção do carbonato de cálcio (Söhnel e Mullin, 1982).

4.2 Concorrentes do CaCO_3 nas indústrias de papel e de plásticos

Veiga e Paschoal (1991) fizeram um estudo a respeito de minerais utilizados como carga. Segundo eles, no reforço mecânico de plásticos, os minerais de formas lamelares apresentam os melhores desempenhos, por exemplo, grafita, talco, caulim, agalmatolito, wollastonita, mica.

Existem três grandes motivos aos produtores de plásticos para adicionar materiais minerais a seus polímeros: reduzir os custos de materiais; melhorar seu comportamento durante o processamento e modificar certas propriedades no produto final. Grande parte das modificações causadas pelos aditivos minerais é controlada por três fatores:

- morfologia da partícula;
- distribuição granulométrica das partículas;
- energia superficial.

Nos plásticos, os minerais geralmente modificam as propriedades através de:

- aumento de densidade;
- aumento da elasticidade;
- aumento ou diminuição da resistência ao impacto, dependendo da forma das partículas e sua adesão à matriz polimérica;
- aumento da dureza superficial das peças;
- redução da contração.

Dentre os principais minerais utilizados como carga nos plásticos, destacam-se:

a) Carbonato de Cálcio: o GCC é o mineral mais importante utilizado nessas indústrias. Pode ser utilizado tanto com tratamento superficial com um ácido orgânico quanto sem tratamento. O GCC pode ser caracterizado, principalmente pelas seguintes propriedades:

- alta pureza química, o que impede qualquer efeito catalítico do envelhecimento de polímeros;
- alto grau de alvura;
- baixo índice de refração, tornando possível a obtenção de tons entre branco e pastel;
- baixa abrasividade, aumentando a vida útil das partes mecânicas das máquinas;
- boa dispersividade (particularmente quando tratado superficialmente);
- baixo custo.

O PCC é quase sempre utilizado com tratamento superficial com ácido esteárico, para aumentar seu grau de hidrofobicidade. Sua granulometria varia entre 0,07 e 2 μ m e a área superficial específica entre 10 e 40m²/g (Omya, 2003).

b) Talco: silicato hidratado de magnésio ocorre naturalmente em quatro formas de partículas diferentes: fibroso, plaquetas, agulhas ou esteatítico (placas irregulares, típicas desse mineral). Somente a forma de plaquetas é utilizada nas indústrias de plásticos. É um material de baixa abrasividade, sendo sua dureza Mohs de 1,0 e densidade de 2,9g/cm³. Sua granulometria varia entre 1 e 15 μ m.

- c) Caulim: é um silicato hidratado de alumínio, produzido pela alteração geológica de granitos e feldspatos. É muito branco, mas pode ter uma aparência verde amarelada se estiver contaminado com quartzo e feldspato.
- d) Mica: esse termo cobre uma larga classe de minerais alumino-silicatados. Todas as micas têm clivagem perfeita e sistemas cristalinos monoclinico ou triclinico. O tipo mais utilizado é a moscovita.
- e) Wollastonita: compreende o metasilicato de cálcio branco com forma de agulha. É mais utilizado para se aumentar a tensão de flexão de alguns tipos de plásticos.

4.3 Processamento do CaCO_3

O carbonato de cálcio pode ser precipitado por uma grande variedade de métodos. O processo de carbonatação é o mais amplamente utilizado pela indústria devido ao seu baixo custo e disponibilidade de matérias-primas. Esse processo inclui a calcinação do carbonato de cálcio para se produzir a cal (CaO) seguida da dissolução dessa cal em água para a formação de uma solução supersaturada de Ca(OH)_2 . O CO_2 obtido na calcinação do carbonato de cálcio é redirecionado à polpa, de modo a formar o CaCO_3 novamente. Esse processo é necessário para que a morfologia do material seja alterada para a que se deseja obter. Além disso, a produção de Ca(OH)_2 aumenta o pH solução aquosa para valores acima de 11,5, criando condições para que a maior parte das impurezas se precipitem naturalmente.

Para aplicações industriais, as partículas de PCC devem atender a requisitos muito bem definidos, principalmente no que diz respeito à distribuição de tamanho, morfologia definida e estrutura cristalina adequada. Essas características constituem pontos importantes nas propriedades do PCC e seu controle está intimamente ligado ao método de sua produção e aos parâmetros de processo.

No processo de carbonatação, o Ca(OH)_2 sólido é inicialmente dissolvido em água e forma íons Ca^{2+} e OH^- , enquanto o CO_2 é absorvido pela água e forma o H_2CO_3 , o qual se converte rapidamente em íons H^+ , HCO_3^- e CO_3^{2-} . Ocorre, em seguida, a reação entre o Ca^{2+} e o CO_3^{2-} , formando o carbonato de cálcio, e o H^+ reage com o OH^- formando H_2O .

O uso de EDTA, $MgCl_2$ ou $ZnCl_2$ como aditivos foi pesquisado por Xiang et al. (2002) e percebeu-se que o EDTA exibiu um efeito de aceleração na taxa de carbonatação superior aos demais, reduzindo o tempo de reação de 80 para 40 minutos. Deduziram que um processo de carbonatação mais rápido é favorecido pela formação de núcleos que levam à formação de partículas superfinais. A Figura 4.3 apresenta uma imagem de MEV do PCC, agregado com 0,25% (p/p) de EDTA.

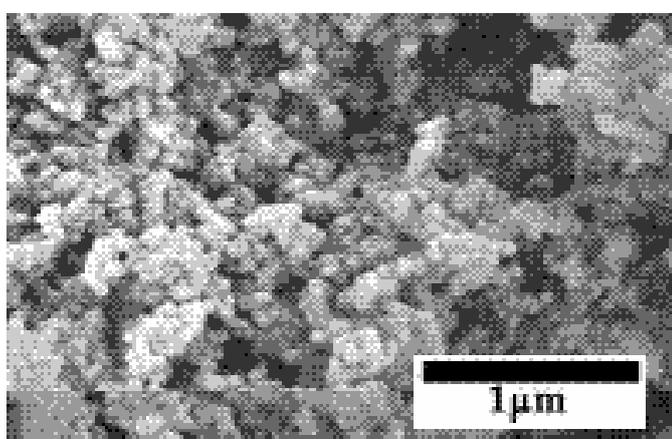


Figura 4.3 – Imagem de MEV do PCC agregado com 0,25% (p/p) de EDTA (Xiang et al., 2002) (aumento de 3000X).

Xiang et al. (2002) e Vucak et al. (1997) concluíram que a dissolução do CO_2 é uma variável de controle da taxa de carbonatação. Depois da dissolução do CO_2 , o CO_3^{2-} reage com o Ca^{2+} para formar o $CaCO_3$. Notou-se que a formação do $CaCO_3$ não teve efeito no pH do meio, o que implica que a taxa de dissolução do $Ca(OH)_2$ é muito mais rápida que a do CO_2 . Assim sendo, é necessário o uso de um sistema de injeção de CO_2 radial, de modo que a dispersão desse gás seja praticamente constante e homogênea em toda a solução.

De acordo com o trabalho de Wen et al. (2003), as partículas de carbonato de cálcio sob a forma de placas, atualmente, são sintetizadas via rotas líquido-líquido ou de carbonatação gás-líquido. Na primeira rota, um composto de carbonato solúvel (solução de carbonato de sódio ou carbonato de amônio, por exemplo) reage com uma solução contendo cálcio (cloreto de cálcio ou acetato de cálcio, por exemplo)

para produzir as partículas em forma de placas. Na rota de carbonatação, uma solução de hidróxido de cálcio geralmente reage com dióxido de carbono para produzir o carbonato de cálcio através de um processo de carbonatação em várias etapas, ou na presença de aditivos como os organofosfatos ou compostos de boro. O carbonato de cálcio em forma de placas também pode ser sintetizado através da evaporação de uma solução supersaturada de carbonato de cálcio em altas temperaturas.

A temperatura também exerce importante papel no processo de carbonatação. As partículas de carbonato de cálcio obtidas a temperaturas próximas à ambiente apresentaram diâmetro maior que aquelas obtidas a temperaturas superiores. Wen et al. (2003) chegaram à conclusão de que a menor taxa de carbonatação e a alta solubilidade do CO_2 a baixas temperaturas fornecem condições favoráveis à formação de partículas em forma de placas.

A presença de 0,002 a 0,01M de CaSO_4 numa solução de carbonato de cálcio aumenta o produto de solubilidade deste em mais que uma ordem de magnitude.

Chong et al. (2001) observaram que a introdução de CaSO_4 0,002M em uma solução de CaCO_3 0,028M a 70°C aumentou o valor do produto de solubilidade (K_{sp}) de $3,00 \times 10^{-9}$ para $1,943 \times 10^{-8}$, o que equivale a cerca de 500% de aumento. Assim, a constante de solubilidade de uma solução com co-precipitação difere da constante de um sal isolado.

Uma explicação provável oferecida por Chong et al. (2001) para esse fenômeno é que a presença de um sal na co-precipitação com um cátion comum, de alguma forma, afeta o calor de precipitação e, portanto, a extensão da precipitação.

Söhnel e Mullin (1982) observaram que, apesar da calcita ser a forma mais estável do carbonato de cálcio, a aragonita tende a ser estável na presença de certas impurezas, tais como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . No entanto, a presença de Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} e Ba^{2+} favorecem a estabilidade da calcita.

A precipitação de carbonato de cálcio em soluções aquosas com concentrações superiores a 0,01M ocorre em duas etapas, segundo Söhnel e Mullin (1982):

- a) formação de um gel;
- b) transformação do gel num precipitado cristalino.

Söhnel e Mullin (1982) e Olsson (1995) em um trabalho posterior observaram que a precipitação do carbonato de cálcio ocorria com a formação de pequenos cristais altamente hidratados. À medida que esses cristais cresciam (ou surgiam novos), o gel formado começava a perder água, transformando esses cristais numa espécie de semente, o que aumentava a taxa de precipitação.

O processo de produção de partículas de carbonato de cálcio em forma de placas é descrito na patente da Yabashi Industries, Ltd. (1989). Aquece-se uma solução aquosa de carbonato ácido de cálcio em banho-maria. A temperatura da solução não pode ser inferior a 30°C e jamais ser superior a 50°C. A concentração da solução precisa estar entre 0,1 e 0,4% em massa. Além disso, recomenda-se que a solução contenha carbonato de cálcio dissolvido. É necessário que a temperatura do banho se mantenha entre 65 e 90°C e não deve ser inferior a 50°C durante a adição da solução de carbonato ácido de cálcio. Ao se adicionar CO₂ à solução, com agitação constante, obtêm-se partículas de carbonato de cálcio sob a forma de placas com tamanho médio de 3-20µm e espessura entre 0,6 e 4µm, que se precipitam e são recolhidas do sistema.

4.4 Caracterização do CaCO₃

Carbonato de cálcio é freqüentemente encontrado em meio aquoso na natureza, onde sua formação pode ser induzida por fotossíntese ou por algum processo bacteriológico. A natureza do substrato no qual o carbonato de cálcio é formado determina não apenas a cinética, mas também a fase polimórfica favorecida (Dalas et al., 2000).

A acumulação de material sólido indesejável nas interfaces das fases é conhecida como entupimento. A formação de filmes desse material leva a um aumento na resistência e comprometem a performance do equipamento, tais como membranas e trocadores de calor, o que custa bilhões de dólares às empresas anualmente. Um dos maiores problemas de entupimento encontrados em sistemas aquosos é a precipitação de sais presentes na água. Muitas espécies metálicas e ânions

inorgânicos existem naturalmente na água; entre eles, CaCO_3 e CaSO_4 são os maiores contribuintes ao processo de entupimento. Esses sais apresentam um comportamento de solubilidade inverso, onde a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que os sais precipitem nas superfícies de trocadores de calor quando a solução se torna supersaturada.

Chong e Sheikholeslami (2001) observaram que um dos principais fatores que afetam a precipitação dos sais é a pureza do depositado. Para o sulfato de cálcio, quanto maior o teor de impurezas, maior a espessura do depositado; entretanto, para o carbonato de cálcio, a capacidade de adesão do depositado diminui com o aumento das impurezas.

O decréscimo da condutividade elétrica no estágio de carbonatação inicial se deve ao consumo e concentrações do Ca^{2+} e OH^- . No fim do processo de carbonatação, a taxa de dissolução do CO_2 é maior que sua taxa de consumo devido à quantidade limitada de Ca^{2+} , resultando na acumulação de íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e H^+ e no aumento da condutividade elétrica (Wen et al., 2003).

Holysz et al. (2002) determinaram o potencial zeta de partículas de CaCO_3 em diferentes valores de pH com o uso da técnica de microeletroforese. Seus resultados mostraram que os maiores valores de potencial zeta absoluto foram obtidos nos valores de pH entre 8 e 11, indicando um sistema mais disperso que em outros valores de pH.

De acordo com Wen et al. (2003), a vaterita é a primeira espécie formada em soluções aquosas sob condições de precipitação espontânea, porém, é instável. Essa fase instável é rapidamente convertida em calcita e pode ser estabilizada no meio de cristalização na presença de aditivos. Quanto maior a concentração dos aditivos, maior será o tempo de estabilidade da vaterita. Além disso, um aumento na concentração dos aditivos leva a uma diminuição do tamanho das partículas.

Wen et al. (2003) observaram também que a presença de um polieletrólito aniônico inibe o crescimento do cristal em todas as direções e modifica tanto a estrutura quanto a morfologia do cristal de carbonato de cálcio. É possível, ainda, estabilizar a vaterita com o uso de um polieletrólito adequado. Em concentrações moderadas de

polieletrólito, foi possível se obter partículas esféricas de CaCO_3 com um tamanho menor se comparadas às partículas romboédricas de tamanho maior obtidas na ausência do polieletrólito. O aumento da concentração do polieletrólito levou a uma diminuição do tamanho das partículas de carbonato de cálcio.

A morfologia e a taxa de crescimento dos cristais de carbonato de cálcio são modificadas pela presença de aditivos, que podem ser tanto orgânicos quanto inorgânicos.

O complexo formado entre o cálcio e o aditivo tem um caráter hidrofóbico, enquanto o polieletrólito tem um caráter hidrofílico e controla a estabilidade da dispersão coloidal de carbonato de cálcio. A concentração inicial ou a viscosidade do polieletrólito controla a nucleação e o tamanho dos nanocristais de carbonato de cálcio (Wen et al., 2003).

Na etapa de nucleação, o processo de formação de pares de íons tem um efeito retardado, enquanto a adsorção do polímero no cristal em crescimento afeta tanto a carga superficial quanto o tamanho da partícula coloidal de CaCO_3 .

Existe uma boa correlação entre a concentração do polieletrólito, a carga superficial da partícula de CaCO_3 e o pH de equilíbrio. Um aumento na concentração do polieletrólito leva a um aumento na sua retenção pela partícula de CaCO_3 . Nesse processo, o grupo iônico do polieletrólito toma o lugar dos íons carbonato resultando num aumento tanto da carga superficial quanto do pH de equilíbrio do meio (Jada e Verraes, 2003).

O brilho do material pode ser determinado, geralmente, utilizando-se como referência a luz azul com comprimento de onda de 457nm (Optical Properties, 2004). Um feixe de luz azul incide sobre o material e é refletido até um detector que mede a perda de intensidade da luz. Relacionando-se a intensidade medida pelo detector com a intensidade emitida pela fonte, obtém-se o índice de brilho, expresso em porcentagem. A luz azul é utilizada porque mesmo as fibras mais brancas possuem um certo tom de amarelo.

5. METODOLOGIA

5.1 Preparação do Material

A amostra de calcário calcítico, denominada GCC, utilizada nos experimentos foi cedida pela Mineração Leal e Rosa, do município de Pains (MG) e foi submetida a processos físicos. Inicialmente, o material se encontrava sob a forma de fragmentos de cerca de 20cm de diâmetro e foi cominuído por marroamento até atingir o tamanho ideal para ser processado no britador primário. Seguiu, então, pelas etapas de processo mostradas na Figura 5.1.

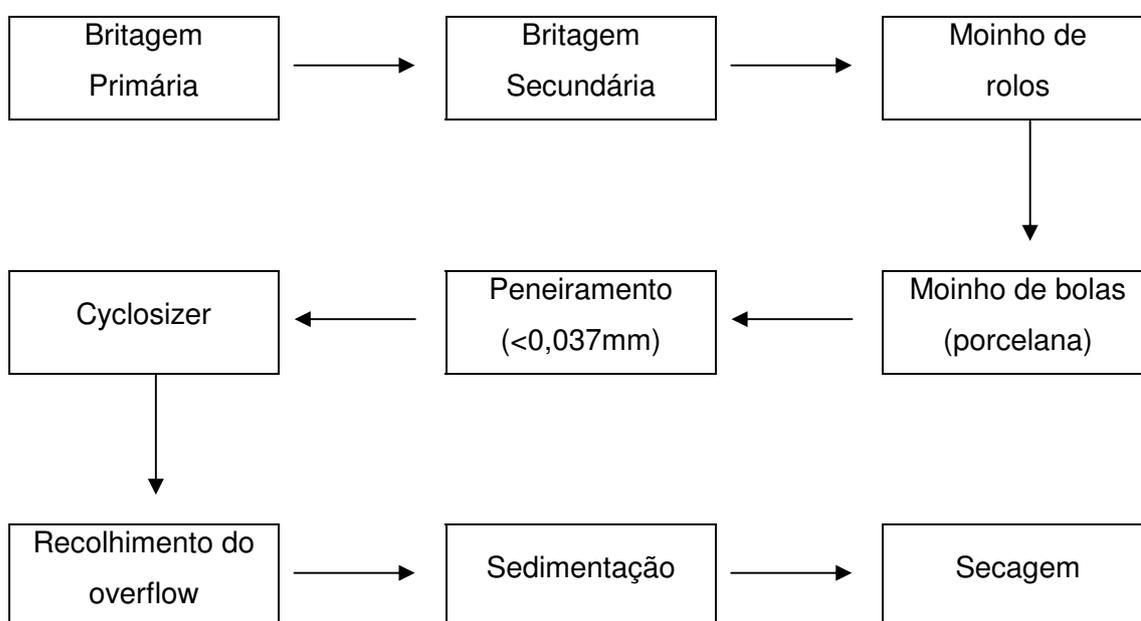


Figura 5.1 – Fluxograma esquemático de processamento físico da amostra de GCC utilizada nos experimentos.

5.2 Caracterização da Matéria-Prima

O GCC foi analisado, inicialmente, utilizando-se as técnicas descritas a seguir, para a determinação da morfologia, carga superficial e fases minerais presentes, entre outras:

- Difração de raios-X, visando identificar os compostos inorgânicos e fases minerais presentes;

- Espectrometria de fluorescência de raios-X, visando identificar os principais elementos presentes;
- Microscopia eletrônica de varredura para determinar a morfologia;
- Análise granulométrica por difração de laser para determinar a distribuição de tamanhos das partículas da amostra de GCC;
- Área superficial específica (Método BET); visando quantificar a disponibilidade de regiões de deposição de flocos de carbonato de cálcio no substrato mineral (calcário).
- Microeletroforese e turbidimetria, para determinar o estado de agregação e dispersão das partículas nos valores de pH de estudo e os valores dos potenciais zeta correspondentes.

5.3 Procedimento Experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator de vidro borossilicato com capacidade nominal de 2,0L. O sistema formado pela solução aquosa e material sólido em suspensão foi mantido sob agitação com o uso de uma hélice de plástico acoplada a um motor elétrico da marca Bosch, modelo GBM 10-2, com um controlador de velocidade de rotação. O gás CO₂ foi adicionado ao sistema por meio de tubo de plástico cristal em forma de uma serpentina. A temperatura do experimento foi controlada por um aquecedor digital de banho marca Lauda, modelo B, que aquecia o sistema através de banho-maria. Uma fotografia representativa da unidade experimental empregada pode ser visualizada na Figura 5.2.

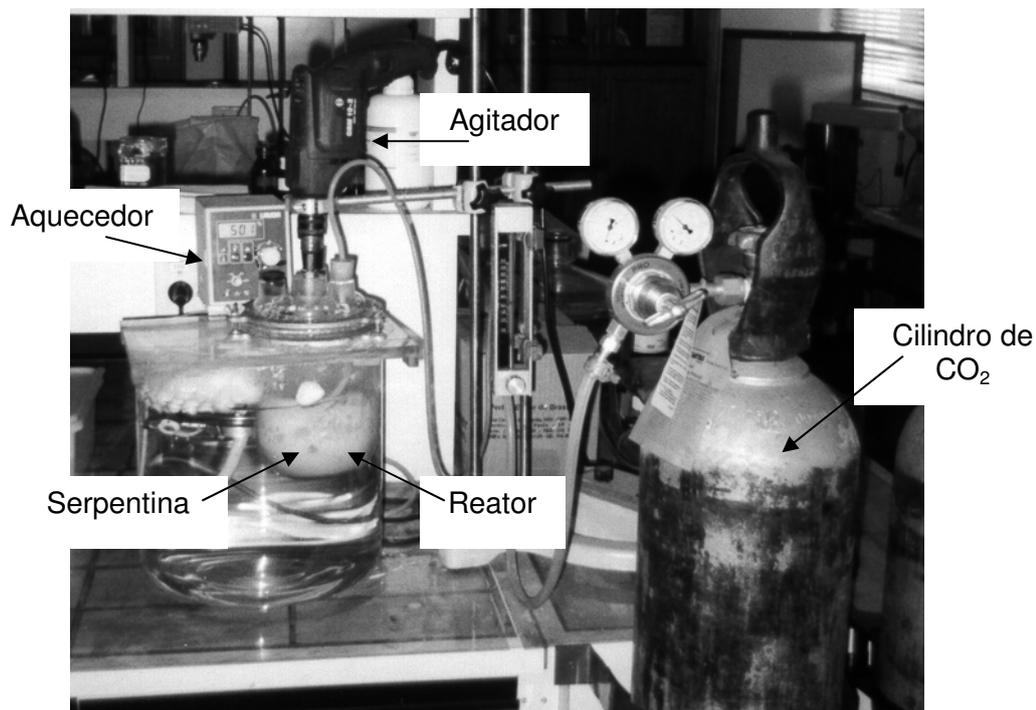


Figura 5.2 – Fotografia representativa da unidade experimental utilizada.

Parte do GCC foi calcinada num cadinho de cerâmica aluminosa em forno tipo mufla a 950°C por 4 horas. O CaO obtido foi peneirado em peneira com abertura de 48# (0,297mm) e o passante foi armazenado para uso nas sínteses.

a) Variáveis de Estudo

De acordo com os dados e as informações obtidas na literatura, algumas das principais variáveis que controlam a formação do PCC e o estado de agregação e dispersão do meio foram estudadas:

- relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial (2/1, 3/1, 4/1, 6/1);
- teor de EDTA (0,50% e 1,00%);
- pH do meio (8, 9, 10 e 11);
- temperatura da solução aquosa do experimento (25, 35 e 50°C).

As amostras foram codificadas de acordo com cada variável estudada, representada por um símbolo, na seguinte ordem: relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial, teor de EDTA, pH e temperatura. A codificação utilizada está mostrada na Tabela V.2.

Tabela V.1: Codificação das amostras.

Variável	Valor	Símbolo
relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial	2/1	1
	3/1	2
	4/1	3
	6/1	4
teor de EDTA (%)	0,50	A
	1,00	B
pH	8	8
	9	9
	10	10
	11	11
Temperatura (°C)	25	C
	35	D
	50	E

b) Processo

Para o início dos experimentos, pesou-se 1,0g de GCC e uma quantidade proporcional de CaO para que se obtivesse a relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial desejada. O CaO foi hidratado com 500mL de água deionizada, já na temperatura de análise desejada, produzindo uma polpa de $Ca(OH)_2$. A essa polpa foi adicionado o GCC. Regulou-se o pH da polpa com uma solução de H_2SO_4 0,1M. A polpa resultante foi colocada no reator, onde se iniciou a agitação. A injeção de CO_2 foi estabelecida ao mesmo tempo em que se adicionou o EDTA à polpa. A injeção de CO_2 foi interrompida exatamente 20 minutos depois, quando se considerou completa a reação. A polpa foi filtrada em filtro de papel. O retido foi secado e armazenado.

5.4 Caracterização do Produto

As amostras foram divididas quanto ao seu grau de alvura, observado a olho nu. As que apresentaram uma maior alvura foram enviadas para análise de teor de C_{total} . Através dessa análise determinou-se a taxa de conversão em PCC das amostras, selecionando-se as que apresentaram os maiores valores dessa taxa. As amostras

assim selecionadas foram, então, enviadas para análises de morfologia, área superficial específica, granulometria e brilho para que fosse possível determinar se o PCC obtido se enquadraria nos requisitos estipulados para aplicação nas rotas de processamento das indústrias de papel e de plásticos. Sendo os requisitos das indústrias de papel muito mais restritos que os das indústrias de plásticos, tem-se que, atendendo-se os requisitos das indústrias de papel, automaticamente atender-se-á a maioria dos requisitos das indústrias de plásticos.

Os valores encontrados foram comparados com os valores encontrados nas análises de dois tipos de carbonatos de cálcio precipitado, considerados nesse trabalho, como referência, sendo o primeiro denominado Carbital 90®, utilizado pela empresa Klabin Celulose e Papel S.A., e o segundo denominado Albacar 5970®, utilizado pela empresa Votorantim Celulose e Papel S. A.

O brilho das amostras produzidas foi obtido utilizando-se um refletômetro ao qual foi acoplado um filtro azul. O resultado obtido, expresso em porcentagem, representa a quantidade de luz refletida pelo material em relação a um padrão do equipamento.

5.5 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados no processamento físico e na caracterização inicial da amostra de GCC foram:

- Difratorômetro de raios-X, marca Philips, modelo PW 1710.
- Turbidímetro marca Hach, modelo 2100N – 115 VAC
- Equipamento de microeletroforese marca Rankbrothers, modelo 01.
- Equipamento de medição de área superficial específica pelo método BET marca Quantachrome, modelo Nova-1200.
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Philips, modelo PW 2400.
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM-6360LV.
- Sedigraph da marca Micromeritics, modelo 5000ET.
- Britadores primário e secundário
- Moinho de rolos
- Moinho de bolas de sílex.
- Peneiras de 3,35mm a 0,037mm (série completa), marca Telastem, modelo Granuteste.

Os equipamentos utilizados na caracterização das amostras obtidas e das amostras referência foram:

- Difratorômetro de raios-X, marca Philips, modelo PW 1710.
- Analisador de carbono total – amostras sólidas, marca Shimadzu, modelo SSM-5000A, acoplado a um analisador de carbono total, marca Shimadzu, modelo CSN.
- Equipamento de medição de área superficial específica pelo método BET marca Quantachrome, modelo Nova-1200.
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM-6360LV.
- Equipamento de determinação de distribuição granulométrica marca Cilas, modelo 1064.
- reflectômetro marca Photovolt, modelo 670, utilizando-se um filtro azul.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da Matéria-Prima

6.1.1 Composição Química

A composição química do GCC empregado nos experimentos está mostrada na Tabela VI.1.

Tabela VI.1: Composição química do GCC.

Espécie	Teor (%)
CaCO ₃	98,770
MgO	0,086
SiO ₂	0,309
Sr	0,106
Fe ₂ O ₃	0,032
Al	<0,01
Na	0,001
K	0,005

É possível que o teor de Fe determinado esteja acima do que realmente existia no GCC, devido aos diversos processos mecânicos de fragmentação aos quais esse material foi submetido com eventual contaminação.

6.1.2 Microeletroforese e Turbidimetria

Realizou-se ensaio de microeletroforese no GCC, de modo a se determinar seu maior estado de dispersão. O sistema deve estar o mais disperso possível para possibilitar que as partículas de GCC possam ser mais homogeneamente recobertas pelas partículas de PCC. O estado de dispersão do sistema foi determinado com o uso de turbidimetria Para cada valor de pH, obteve-se uma polpa com 30% de sólidos, com tamanhos de partículas <12,5µm. Deixou-se essa polpa sedimentar por 15 minutos e recolheu-se 1,0L de sobrenadante, o qual foi analisado. Quanto maior o valor de turbidez, maior é a dispersão do sistema. Os valores obtidos nessas análises se encontram representados na Figura 6.1.

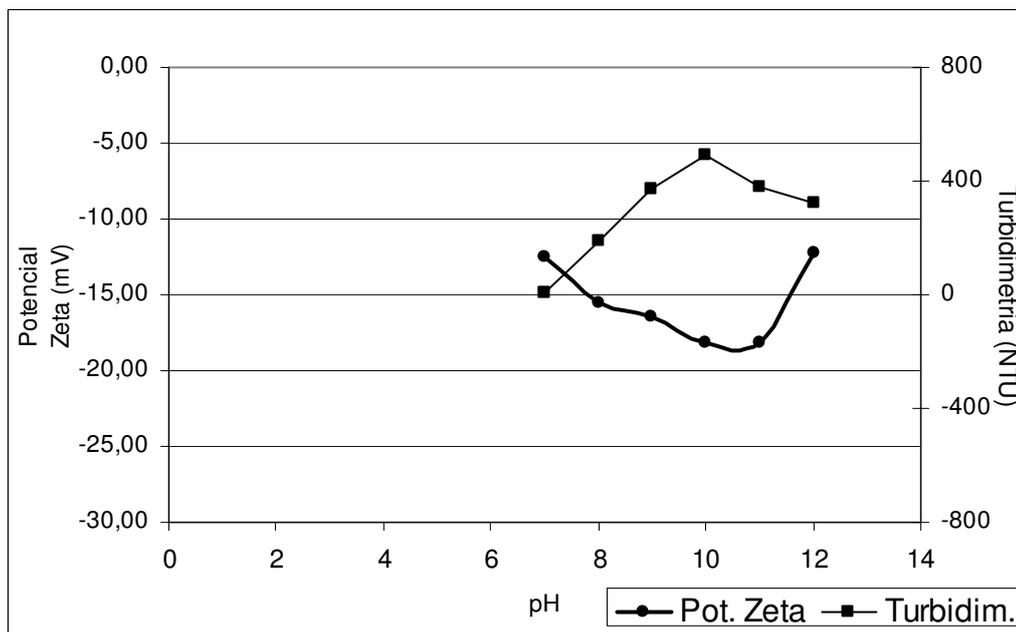


Figura 6.1 – Curva de microeletroforese e turbidimetria para a amostra de GCC.

De acordo com a Figura 6.1, o sistema está mais disperso na faixa de pH entre 8 e 11, comprovando os valores encontrados por Holysz et al. (2002). A dispersão do sistema pode ser comprovada pelos resultados da análise de turbidimetria, mostrados na Figura 6.1.

6.1.3 Área Superficial Específica

O valor encontrado da área superficial específica do GCC foi de $2,9\text{m}^2/\text{g}$. De acordo com Omya A. G. (2003), este valor se encontra dentro da faixa aceitável ($2,0 - 7,0\text{m}^2/\text{g}$) para utilização do GCC como carga mineral.

6.1.4 Densidade

A análise da densidade do material foi efetuada utilizando-se picnômetro a gás, com gás He e o resultado foi um valor de $2,73\text{g}/\text{cm}^3$, considerado típico para este material (Laufmann, 1998).

6.1.5 Fluorescência de Raios-X

A análise de Fluorescência de Raios-X revelou a existência dos seguintes elementos: Ca, Al e Si de forma abrangente, Fe, S e P com intensidades médias e traços de Sr, Mg e Na. A presença desses elementos revela que a amostra de GCC pode ser considerada típica do ponto de vista de composição química, uma vez que esses elementos, em geral, são encontrados com facilidade em outras amostras de GCC.

6.1.6 Difração de Raios-X

Realizou-se uma análise de difração de raios-X e, de acordo com a identificação dos picos obtidos no difratograma, a única fase presente no GCC é a calcita.

6.1.7 Morfologia

Realizou-se ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na amostra de GCC, de modo a determinar sua morfologia. As fotomicrografias obtidas por elétrons secundários estão mostradas nas Figuras 6.2 a 6.4.

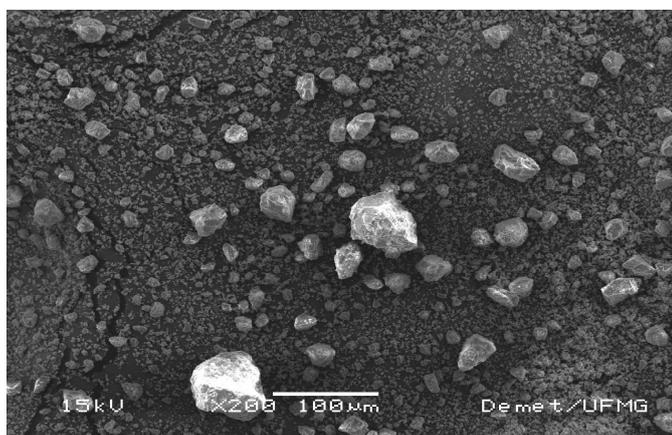


Figura 6.2 – Imagem de MEV do GCC (aumento de 200X).

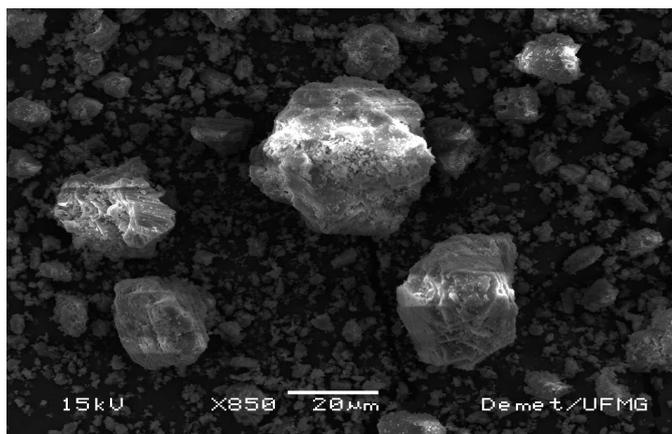


Figura 6.3 – Imagem de MEV do GCC: detalhe das partículas maiores (aumento de 850X).

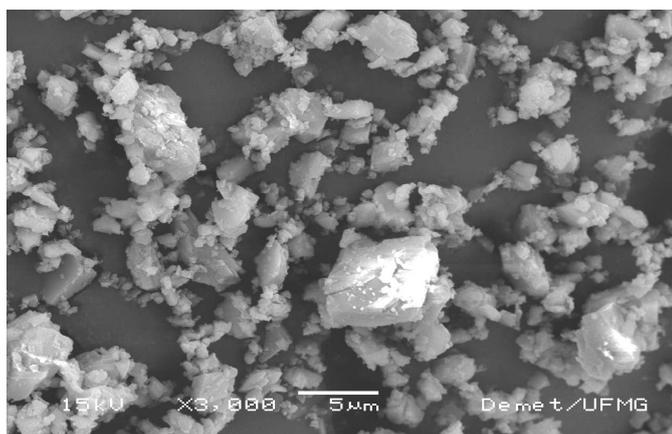


Figura 6.4 – Imagem de MEV do GCC: detalhe das partículas menores (aumento de 3000X).

De acordo com as figuras 6.2 a 6.4, notou-se que o GCC tem uma morfologia predominantemente romboédrica, típica desse mineral. Não se detectou a presença de partículas heterogêneas, indicando, provavelmente, que a composição química do GCC é constante para todas as partículas.

6.1.8 Distribuição Granulométrica

A curva de distribuição granulométrica obtida se encontra representada na Figura 6.5. De acordo com a curva obtida, os valores de d_{50} e d_{90} são, respectivamente, $2,80\mu\text{m}$ e

5,95 μm . Os valores encontrados revelam que a amostra de GCC possuía granulometria um pouco acima do estipulado pelas indústrias de papéis.

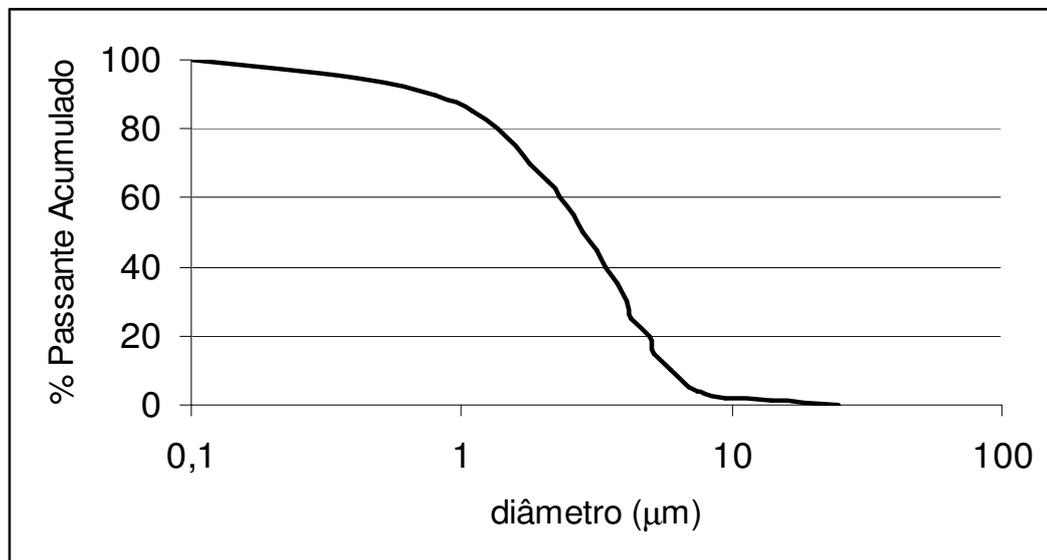


Figura 6.5 - Curva de distribuição granulométrica da amostra de GCC.

6.2 Caracterização das Amostras Obtidas e das Referências

Como referência para comparação, utilizaram-se duas amostras de PCC, uma empregada pela empresa Klabin Celulose e Papel S.A., denominada Carbital 90® e outra empregada pela empresa Votorantim Celulose e Papel S. A., denominada Albacar 5970®. Essas amostras de referência foram submetidas aos mesmos métodos de caracterização das amostras de PCC produzidas nesse trabalho, cujos resultados são apresentados a seguir.

6.2.1 Alvura

Apesar de não terem sido utilizados os equipamentos apropriados para determinar o valor numérico da alvura, os materiais foram classificados a olho nu, devido à grande diferença de coloração das amostras. As partículas de GCC utilizadas apresentavam uma coloração bege-acinzentada que influenciou significativamente o grau de alvura das amostras. Assim sendo, o maior grau de alvura deveu-se às amostras com maior relação $[\text{Ca}]/[\text{CO}_3]_{\text{T}}$ inicial, devido à menor proporção CaO/CaCO_3 .

6.2.2 Teor de Carbono (%C_{total})

O teor de carbono (%C_{total}) das amostras foi determinado e o resultado das análises está indicado na Tabela VI.1. Uma amostra com 100% de CaCO₃ apresenta 12% de %C_{total}. Considerando-se também o EDTA (C₁₀H₁₈N₂O₈) como uma fonte de carbono, o %C_{total} máximo passa a ser de 12,3% para as amostras com 0,50% de EDTA e de 12,6% para as amostras com 1,00% de EDTA. A taxa de conversão foi calculada de acordo com o %C_{total} obtido por essa análise em relação ao %C_{total} máximo possível para cada amostra. Vale ressaltar que todas as amostras analisadas possuíam a mesma relação [Ca]/[CO₃]_T inicial.

Tabela VI.2: Resultados de análise de teor de carbono e taxa de conversão das amostras de PCC obtidas nesse trabalho.

Amostra	% C analisado	Taxa de Conversão (%)
4A8C	2,95	23,96
4A9C	3,09	25,09
4A10C	3,44	27,99
4A11C	8,35	67,93
4A8D	3,32	26,98
4A9D	3,47	28,20
4A10D	3,57	29,03
4A11D	8,90	72,37
4A8E	10,07	81,91
4A9E	6,37	51,80
4A10E	3,39	27,54
4A11E	6,83	55,53
4B8C	2,94	23,36
4B9C	3,06	24,31
4B10C	3,19	25,29
4B11C	2,83	22,43
4B8D	4,19	33,25
4B9D	2,95	23,39
4B10D	3,08	24,47
4B11D	2,90	23,01
4B8E	2,86	22,67
4B9E	6,77	53,74
4B10E	7,52	59,67
4B11E	7,22	57,27

Por apresentarem maior taxa de conversão (acima de 50%), as amostras 4A11C, 4A11D, 4A8E, 4A9E, 4A11E, 4B9E, 4B10E e 4B11E foram enviadas para caracterização quanto à morfologia, área superficial específica, distribuição granulométrica e brilho.

6.2.3 Morfologia

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada e as imagens obtidas por elétrons secundários estão mostradas nas Figuras 6.6 a 6.25. Para melhor entendimento dos códigos utilizados para as amostras, vide Tabela V.1.

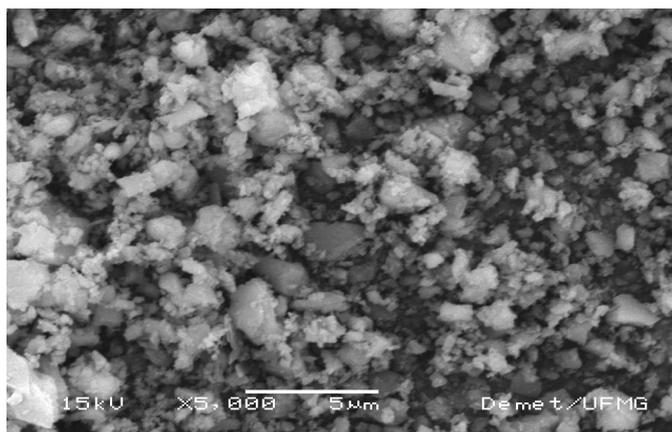


Figura 6.6 - Imagem de MEV do Carbital 90® (aumento de 5000X).

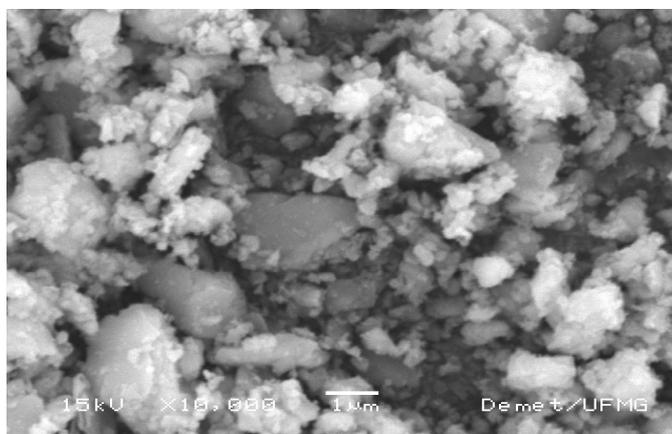


Figura 6.7 - Detalhamento das partículas do Carbital 90® (aumento de 10000X).

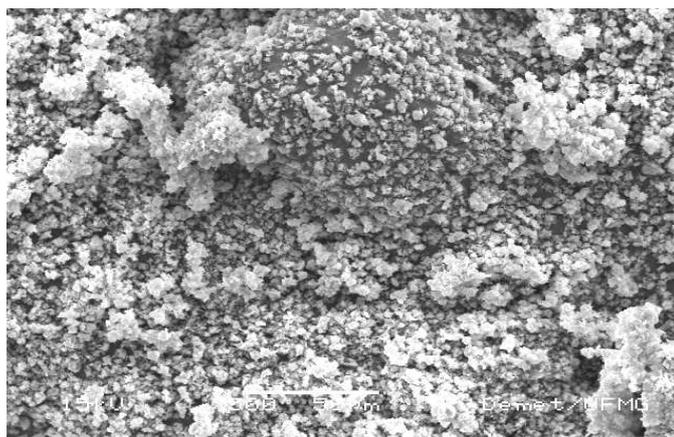


Figura 6.8 – Imagem de MEV do Albacar 5970® (aumento de 500X).

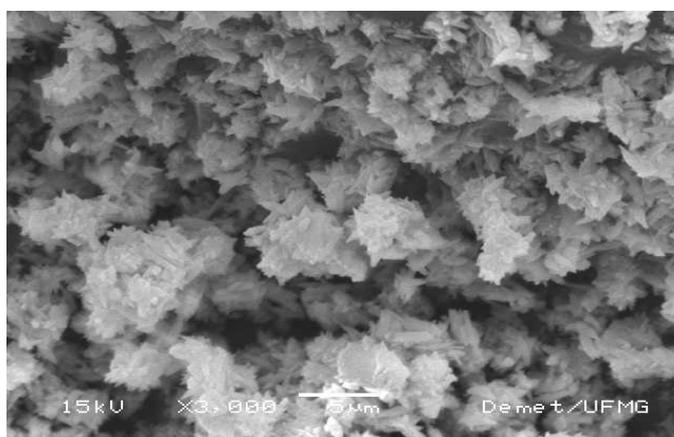


Figura 6.9 – Detalhamento das partículas do Albacar 5970® (aumento de 3000X).

De acordo com as figuras 6.6 a 6.9, foi possível notar que a morfologia dos materiais tomados como referência é escalenoédrica, como é típico desse material. Dentre as várias morfologias possíveis ao PCC, a escalenoédrica parece ser a mais adequada, atualmente, para as empresas produtoras de papéis brancos, talvez devido à abrasividade ou por ser de mais fácil obtenção.

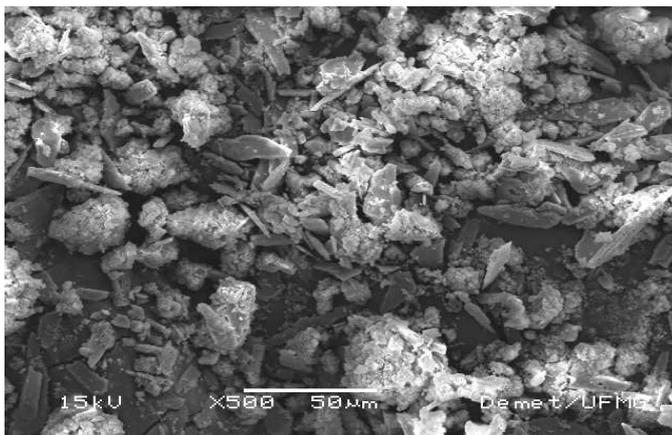


Figura 6.10 – Imagem de MEV da amostra 4A11C (aumento de 500X).

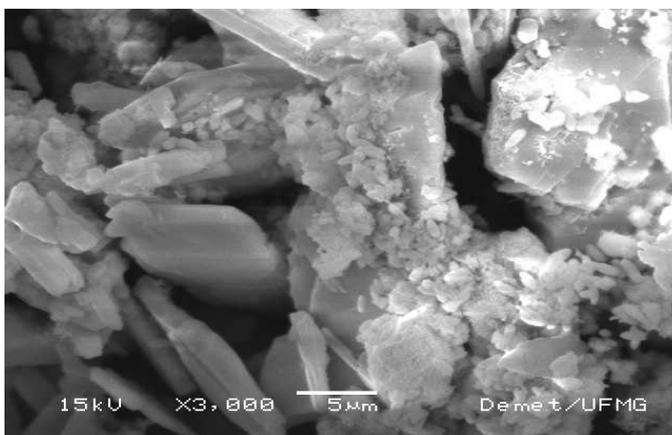


Figura 6.11 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11C (aumento de 3000X).

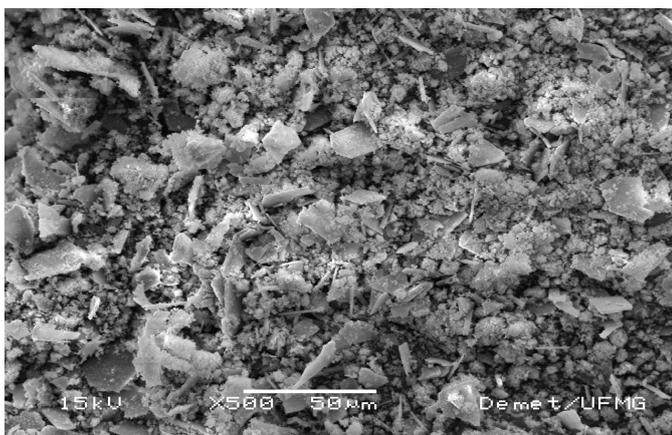


Figura 6.12 – Imagem de MEV da amostra 4A11D (aumento de 500X).

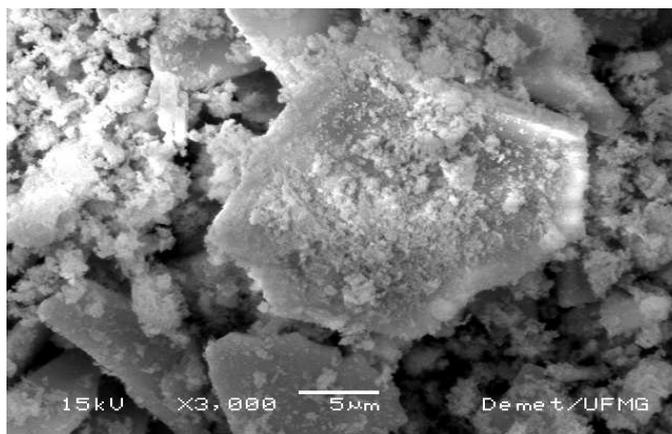


Figura 6.13 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11D (aumento de 3000X).

Comparando-se as amostras 4A11C e 4A11D, percebe-se que o aumento da temperatura estimulou a criação de estruturas aciculares, fato que pode ser observado quando se comparam essas duas amostras com a 4A11E. Análises de difratogramas de raios-X indicaram que essas estruturas se tratam de aragonita. Não foi observada a presença de aragonita na amostra de GCC, significando que toda a aragonita foi formada juntamente com o PCC. A formação de aragonita indica que se deixou de formar PCC e isso prejudica o produto final, pois o interesse maior é formar o máximo de PCC possível.

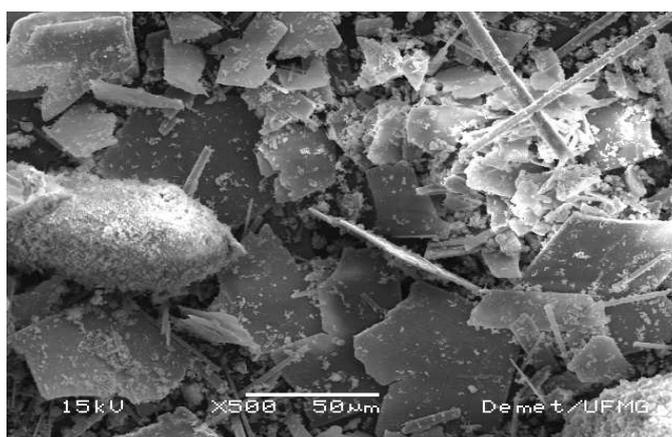


Figura 6.14 – Imagem de MEV da amostra 4A11E (aumento de 500X).

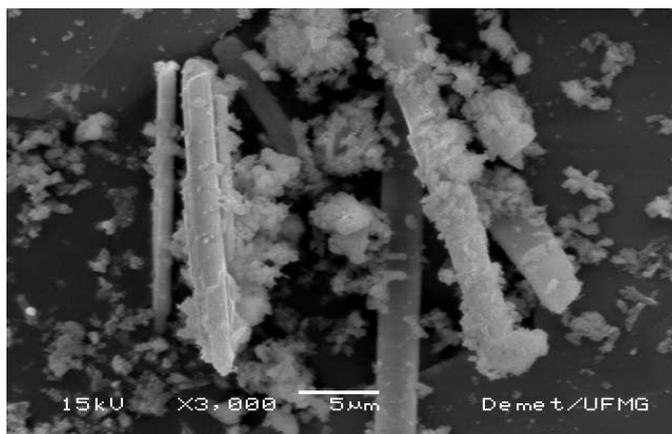


Figura 6.15 – Detalhamento das partículas na amostra 4A11E (aumento de 3000X).

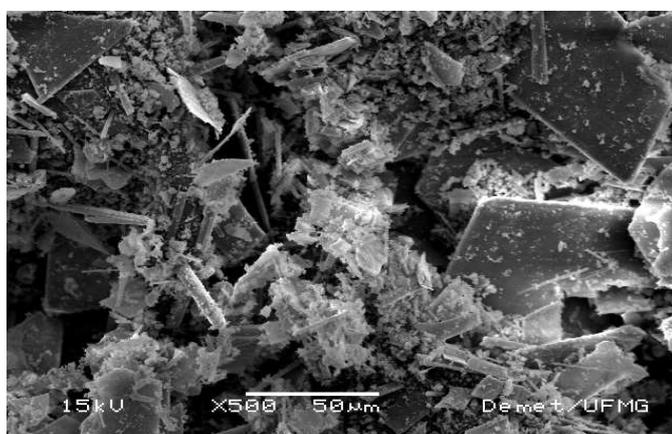


Figura 6.16 – Imagem de MEV da amostra 4B11E (aumento de 500X).

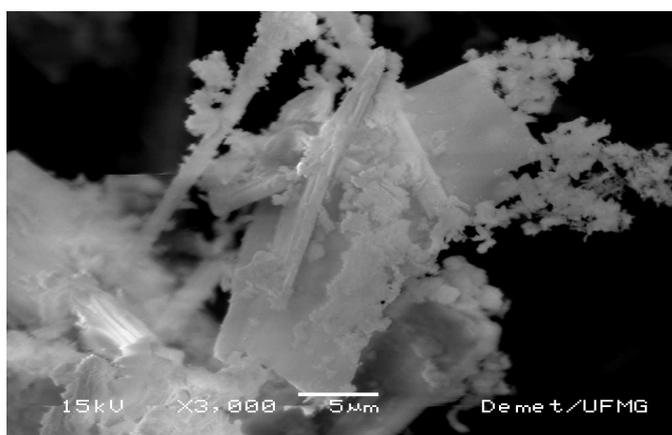


Figura 6.17 – Detalhamento das partículas na amostra 4B11E (aumento de 3000X).

Uma comparação entre as micrografias das amostras 4A11E e 4B11E mostrou que o aumento no teor de EDTA favoreceu a coagulação das partículas de PCC entre si e não entre elas e o GCC. A coagulação das partículas de PCC entre si não é desejável, pois é necessário que elas recubram as partículas de GCC. A coagulação, como ocorreu, indica que o recobrimento das partículas de GCC não foi satisfatório.

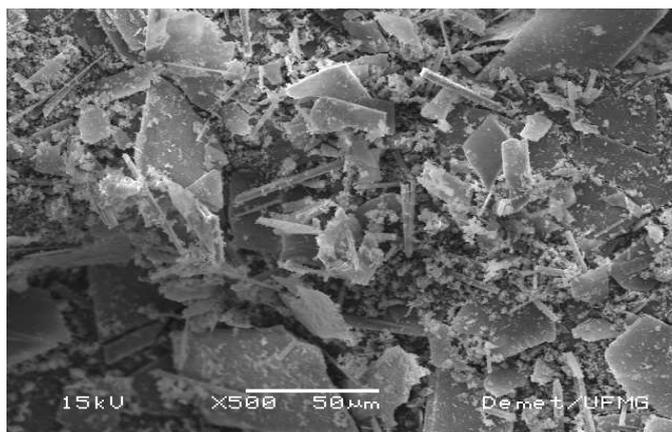


Figura 6.18 – Imagem de MEV da amostra 4B10E (aumento de 500X).

A influência do pH na formação do PCC foi notada quando se analisaram as micrografias das amostras 4B11E e 4B10E. Uma menor ocorrência de aragonita foi observada. Com isso, percebeu-se que a formação do PCC ocorreu preferencialmente na superfície dessa fase. Uma menor quantidade de aragonita favoreceu a coagulação do PCC nos valores de pH observados. Observou-se, ainda, a existência de diversas partículas com a forma de placas, talvez provenientes da clivagem do GCC durante os processos de moagem.

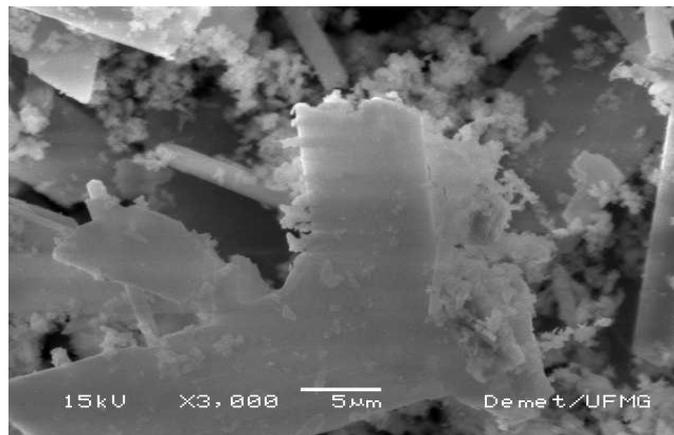


Figura 6.19 – Detalhamento das partículas na amostra 4B10E (aumento de 3000X).

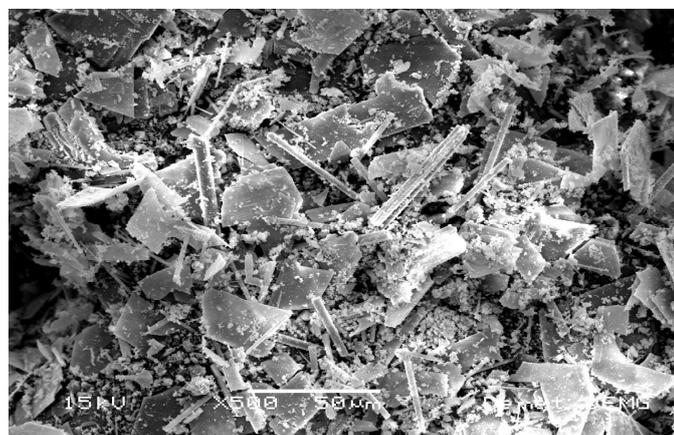


Figura 6.20 – Imagem de MEV da amostra 4B9E (aumento de 500X).

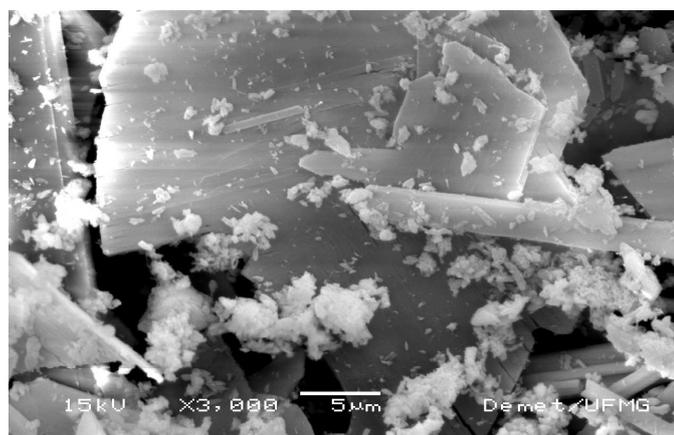


Figura 6.21 – Detalhamento das partículas na amostra 4B9E (aumento de 3000X).

Uma alteração mais significativa no pH, como se observa analisando as amostras 4B10E e 4B9E, mostrou uma diminuição no tamanho dos agregados de PCC. Observou-se, novamente, a presença de partículas com formato de placas como um resultado provável dos processos de moagem aos quais o GCC foi submetido.



Figura 6.22 – Imagem de MEV da amostra 4A9E (aumento de 500X).

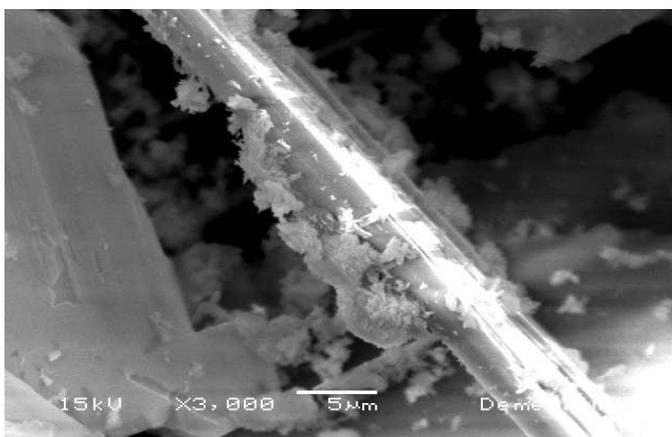


Figura 6.23 – Detalhamento das partículas na amostra 4A9E (aumento de 3000X).

A influência do teor de EDTA pode ser novamente observada na comparação das amostras 4B9E e 4A9E, em que se percebeu uma diminuição no tamanho dos agregados de PCC quando se diminuiu o teor de EDTA. Uma redução no tamanho dos agregados significa que existe mais PCC disponível para se precipitar na superfície do GCC, que é o objetivo principal deste trabalho. Entretanto, não se avaliou a quantidade de agregados formados, impossibilitando, assim, uma avaliação conclusiva a respeito da influência da diminuição do teor de EDTA.

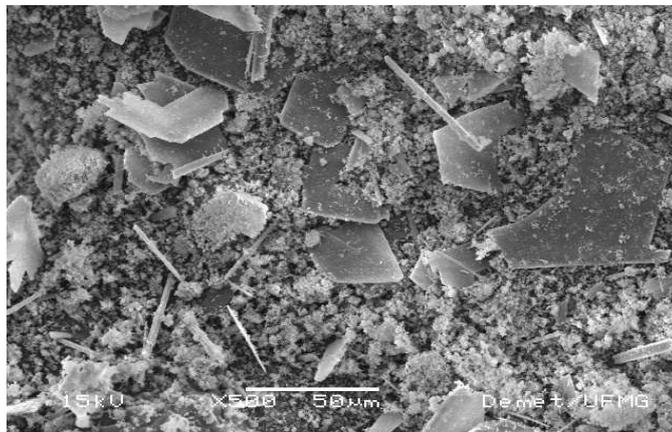


Figura 6.24 – Imagem de MEV da amostra 4A8E (aumento de 500X).

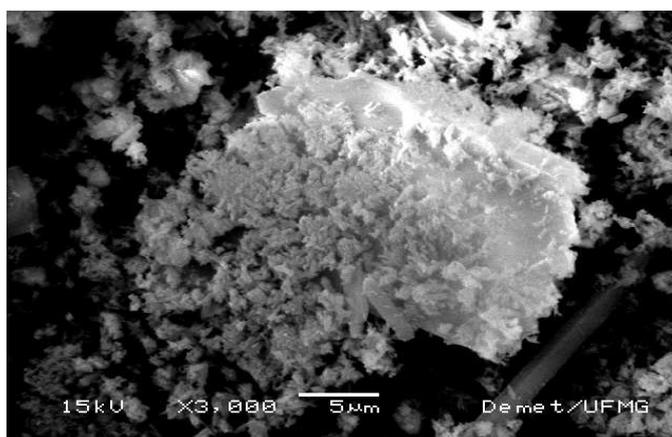


Figura 6.25 – Detalhamento das partículas na amostra 4A8E (aumento de 3000X).

Pode-se, novamente, relacionar a formação de aragonita com o pH na comparação das amostras 4A9E e 4A8E, em que essa fase ocorre em menor quantidade. Nos valores de pH analisados, foi possível observar que a coagulação do PCC ocorreu na superfície das partículas de GCC, devido à menor quantidade de aragonita, como se havia objetivado. Nessas duas amostras foi possível observar a presença de placas.

6.2.4 Área Superficial Específica

A área superficial específica das amostras foi determinada e os valores obtidos estão mostrados na Tabela VI.3.

Tabela VI.3: Resultados de análise de área superficial específica (método BET) das amostras de PCC.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)
Carbital 90®	12,1
Albacar 5970®	6,3
4A9E	20,2
4B9E	19,4
4A11E	19,8
4B11E	19,4
4B10E	20,2
4A11C	19,1
4A11D	31,3
4A8E	23,8

Com base nos valores encontrados, percebeu-se que o valor da área superficial específica das amostras obtidas foi maior do que o das amostras de referência (entre 6,3 e 12,1m²/g). Entretanto, os valores obtidos estiveram dentro dos valores aceitos pelas indústrias de papéis e de plásticos, que admitem valores de área superficial específica entre 7 e 40m²/g.

6.2.5 Distribuição Granulométrica

A análise de distribuição granulométrica das amostras foi realizada e os resultados encontrados para as amostras de PCC são mostrados na Tabela VI.4.

Tabela VI.4: Resultados de análise de distribuição granulométrica do PCC.

Amostra	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Carbital 90®	1,39	14,35
Albacar 5970®	2,99	5,25
4A11E	3,39	18,61
4A11C	7,12	24,42
4B9E	2,66	13,28
4A11D	5,90	18,95
4A8E	4,86	19,47
4A9E	2,88	11,74
4B10E	2,81	13,14
4B11E	3,23	17,86

De acordo com os resultados encontrados, foi possível notar que os valores para d_{50} das amostras estiveram acima do encontrado para as amostras de referência, e acima também dos especificados pelas indústrias de papel e de plásticos. Tal fato se deveu, provavelmente, a dois fatores principais: o primeiro é o fato das partículas de GCC apresentarem granulometria acima do esperado ($d_{50} = 2,80\mu\text{m}$); o segundo se deve ao fato das partículas de GCC terem sido recobertas pelas de PCC e, posteriormente, se coagularem, elevando ainda mais este valor. Analisando-se o valor de d_{90} encontrado, percebeu-se que estavam próximos aos obtidos para as amostras de referência, sendo $14,35\mu\text{m}$ e $5,25\mu\text{m}$ para o Carbital 90® e para o Albacar 5970®, respectivamente. Concluiu-se que a distribuição granulométrica das partículas obtidas não satisfaz por completo as exigências das empresas, mas também não se distanciaram significativamente das amostras de referência. As amostras que apresentaram menores tamanhos foram também as que apresentaram maiores valores de área superficial específica evidenciando que a superfície das partículas não se alterou significativamente, como pode-se observar pelas imagens de MEV.

6.2.6 Brilho

As análises de brilho foram realizadas e os resultados obtidos encontram-se na Tabela VI.5.

Tabela VI.5: Resultados de análise de brilho.

Amostra	Valor (%)
Carbital 90®	95,0
Albacar 5970®	95,0
4A11E	80,0
4A11C	81,0
4B9E	82,0
4A11D	81,0
4A8E	84,5
4A9E	81,5
4B10E	82,5
4B11E	82,0

O valor médio encontrado para o brilho das amostras foi de 81,81%, inferior ao encontrado para as referências, apesar de não se distanciar significativamente deles. Este valor médio de 81,81%, talvez, se deva à presença do GCC, que tem uma coloração bege-acinzentada e influenciou significativamente o brilho das partículas. Entretanto, existe a possibilidade do GCC não ser a única causa da diminuição do brilho. A presença do EDTA e da aragonita também pode influenciar significativamente os valores de brilho das amostras de PCC obtidas. Esse problema poderia ser reduzido, possivelmente, utilizando-se uma maior relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial. Deve-se atentar, também, para a presença dos contaminantes que, apesar de se apresentarem em pequena quantidade, podem exercer alguma influência no que diz respeito ao brilho.

6.2.7 Densidade

Com o objetivo de se determinar um valor aproximado da densidade das amostras de PCC obtido, preparou-se uma mistura com 1,0g de PCC proveniente de cada uma das oito amostras secas (4A11E, 4A11C, 4B9E, 4A11D, 4A8E, 4A9E, 4B10E, 4B11E) homogeneizou-se essa mistura e realizou-se a análise de densidade, por picnômetro a gás, utilizando gás He. Tal análise forneceu um resultado de $2,626\text{g/cm}^3$. Comparando-se esse valor com o obtido para o GCC ($2,730\text{g/cm}^3$), notou-se uma redução no valor da densidade de cerca de 4%. Tal fenômeno se deveu,

provavelmente, à coagulação das partículas de PCC, que criaram uma região de vazio no interior do agregado, diminuindo o valor da densidade.

Cargas com densidade levemente menor que o comum podem ter utilização estratégica pelas indústrias de papel e de plásticos, criando a possibilidade de produção de materiais com densidade menor que a atual.

7. CONCLUSÕES

A produção de PCC na superfície de GCC, em diferentes valores de pH, temperatura e teor de coagulante (EDTA) é tecnicamente viável. A alvura do material foi favorecida por uma maior relação CaO/CaCO_3 , devido ao tom bege-acinzentado do calcário. Não foi possível relacionar com exatidão a taxa de conversão de CaO em PCC a nenhuma das variáveis, devido à formação de aragonita em algumas das amostras. Observou-se que o aumento da temperatura favoreceu discretamente a conversão de CaO em PCC.

Um aumento na temperatura favoreceu a formação de aragonita, que parece ser um substrato preferencial para a deposição de PCC.

O aumento do teor de EDTA favoreceu a coagulação das partículas de PCC entre si e não em outros substratos (GCC ou aragonita), além de aumentar o tamanho dos agregados de PCC, prejudicando a obtenção dos resultados perseguidos pelos objetivos deste trabalho.

Uma redução no valor do pH levou a comportamentos distintos do PCC. Em valores de pH entre 10 e 11 o PCC tendeu a se coagular, o que não é desejado. Em valores de pH entre 8 e 9, o PCC se depositou na superfície do GCC, que é o objetivo principal deste trabalho.

Notou-se, também, que tanto a diminuição do teor de EDTA quanto do valor do pH induziram a uma diminuição do tamanho dos agregados de PCC formados. Tal diminuição do tamanho dos agregados não significa, necessariamente, que houve maior deposição de PCC na superfície do GCC, pois não foi possível avaliar a quantidade de agregados formados.

Observou-se também uma diminuição na densidade do material obtido, que pode ser considerada uma característica estratégica para as indústrias de papel e de plásticos. Tal variação se deveu à existência de vazios no interior dos agregados. A distribuição granulométrica das partículas obtidas não seguiu as necessidades das indústrias, embora não esteja distante por completo dos resultados obtidos para as referências.

Com relação à área superficial específica, observou-se que os valores encontrados para as partículas estão dentro do aceitável tanto pelas indústrias de papel quanto de plásticos.

As análises de brilho obtiveram valores considerados satisfatórios, em torno de 81%, porém inferiores ao valor utilizado pelas indústrias de papel. A redução no brilho se deveu, principalmente, à coloração do GCC utilizado como substrato para a deposição do PCC.

As amostras de PCC obtidas atendem às necessidades das indústrias de papel no que diz respeito à área superficial específica e morfologia, mas não atendem a essas necessidades quanto à distribuição granulométrica e brilho, embora não estejam distantes por completo dos resultados obtidos para as amostras de referência. Os valores dos parâmetros das amostras de PCC obtidas nesse trabalho atendem às necessidades das indústrias de plástico.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo mais detalhado a respeito da influência das variáveis estudadas: relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial, teor de EDTA, pH do meio e temperatura da solução aquosa do experimento.

Um trabalho de pesquisa que certamente poderia gerar resultados satisfatórios envolveria a utilização de uma maior relação $[Ca]/[CO_3]_T$ inicial, posto que esta relação pareceu ser uma das variáveis mais importantes neste trabalho.

Seria interessante, também, realizar estudos utilizando-se uma menor concentração de EDTA na polpa de síntese do PCC. Os resultados experimentais obtidos foram mais próximos dos resultados esperados pelos objetivos do trabalho quando se trabalhou com valores de pH entre 8 e 9.

Estudar a cinética de formação do PCC na presença de EDTA e H_2SO_4 poderia gerar resultados interessantes envolvendo o tempo de síntese e influenciando a taxa de conversão do CaO em PCC.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2001, Departamento Nacional de Produção Mineral. p. 348-9. Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br>>. Acesso em: 22 jan. 2004.
- CECHOVA, M., ALINCE, B., VAN DE VEM, T. G. M. Stability of ground and precipitated CaCO₃ suspensions in the presence of polyethylene oxide and Kraft lignin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 141, n. 1, p. 153-160, out. 1998.
- CHONG, T. H., SHEIKHOLESLAMI, R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 18, p. 5391-5400, set. 2001.
- DALAS, E., KLEPETSANIS, P. G., KOUTSOUKOS, P. G. Calcium Carbonate Deposition on Cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 224, n. 1, p.56-62, abr. 2000.
- GUIMARÃES, J. E. P. *A indústria da cal no Brasil: panorama do setor no início da década de 80*. 2^a Ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1990. 43 p.
- GUIMARÃES, J. E. P. *Utilidades da cal no meio rural*. 2^a Ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1996. 51 p.
- HOLYSZ, L., CHIBOWSKI, M., CHIBOWSKI, E. Time-dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, n. 1-3, p. 231-240, ago. 2002.
- JADA, A., VERRAES, A. Preparation and microelectrophoresis characterisation of calcium carbonate particles in the presence of anionic polyelectrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 219, n. 1-3, p. 7-15, jun. 2003.

LAUFMANN, M. Fillers for Paper; A Global View. In: PTS-Seminar, I, 1998, München.
Disponível em: <<http://www.omya.com>>. Acesso em: 17 set. 2003.

OLSSON, L. F. Induction Time of Precipitation of Calcium Carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, v. 65/66, p. 349-352, nov. 1995.

OMYA A. G., 2003. Apresenta relatórios técnicos a respeito de cargas minerais, suas propriedades e aplicações diversas. Disponível em: <<http://www.omya.com>>. Acesso em: 17 set. 2003.

OPTICAL PROPERTIES, 2004. Descreve diversas técnicas ópticas para determinação de brilho, opacidade e rugosidade, entre outras. Disponível em: <http://www4.ncsu.edu/~ojrojas/PPT8a_Optical.PDF>. Acesso em: 29 jan. 2004.

ROSKILL METALS AND MINERAL REPORTS, 2001. Apresenta relatórios detalhados de produção e comercialização de diversos tipos de metais e minerais, em escala mundial. Disponível em: <<http://www.roskill.com>>. Acesso em: 18 jul. 2003.

SHREVE, R. N., BRINK JR., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*; Indústrias de Polpa e Papel. 4^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977. p. 496-509.

SÖHNEL, O., MULLIN, J. W. Precipitation of Calcium Carbonate. *Journal of Crystal Growth*, v. 60, n. 2, p. 239-250, dez. 1982.

VEIGA, M. M., PASCHOAL, J. O. A. *Panorama do setor de materiais e suas relações com a mineração: Uma contribuição para a implementação de linhas de P & D*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 1991. 126 p.

VUCAK, M., PERIC, J., KRSTULOVIC, R. Precipitation of calcium carbonate in a calcium nitrate and monoethanolamine solution. *Powder Technology*, v. 91, n. 1, p. 69-74, abr. 1997.

- WEN, Y., XIANG, L., JIN, Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. *Materials Letters*, v. 57, n. 16-17, p. 2565-2571, mai. 2003.
- WESTIN, K., RASMUSON, A. Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA. *Desalination*, v. 159, n.2, p. 107-118, out. 2003.
- XIANG, L., XIANG, Y., WANG, Z. G., JIN, Y. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. *Powder Technology*, v. 126, n. 2, p. 129-133, jul. 2002.
- YABASHI INDUSTRIES CO., LTD, Gifu-JP, Yoshio Ota, Norifumi Goto, Iwao Motoyama. *Process of producing plate-shaped calcium carbonate particles*. C. I. C09C 001/02. US n. 4,857,291. 10 mar. 1988; 15 ago. 1989. Disponível em: <www.uspto.gov>. Acesso em: 28 out. 2003.