



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ANA BEATRIZ DA SILVA VIEIRA

**AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE PROCESSOS UTILIZADOS PARA O
BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE CAULIM**

João Pessoa – PB

Outubro/2018

ANA BEATRIZ DA SILVA VIEIRA

**AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE PROCESSOS UTILIZADOS PARA O
BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE CAULIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

João Pessoa – PB

Outubro/2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V658a Vieira, Ana Beatriz da Silva.

AValiação DO RENDIMENTO DE PROCESSOS UTILIZADOS PARA O
BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE CAULIM / Ana
Beatriz da Silva Vieira. - João Pessoa, 2018.
65 f.

Orientação: Heber Sivini Ferreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Beneficiamento. 2. Caulim. 3. Centrífuga. 4.
Ultrassom. I. Ferreira, Heber Sivini. II. Título.

UFPB/BC

Ana Beatriz da Silva Vieira

**AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE PROCESSOS
UTILIZADOS PARA O BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO
INDUSTRIAL DE CAULIM**

Data de defesa: 30 de outubro de 2018.

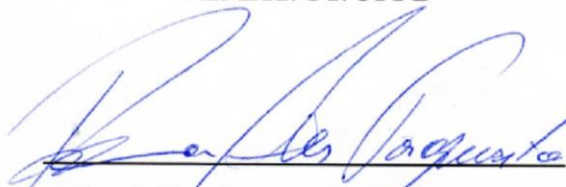
Período: 2018.1

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



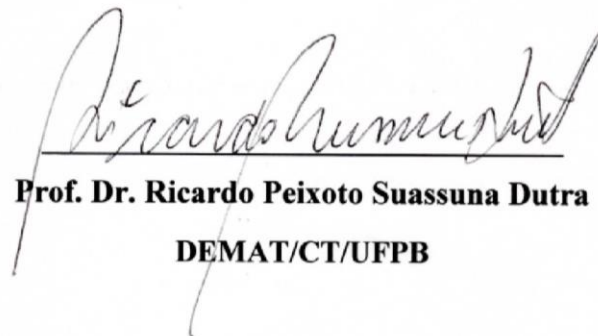
Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

DEMAT/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele eu não poderia ter chegado até aqui;

Aos meus pais, Antonio da Costa Vieira Filho e Marina da Silva, por todo esforço, paciência e amor dedicados à mim durante todos os momentos da minha vida; e à minha família, em geral, por todo apoio que sempre me deram;

Ao meu orientador, professor Dr. Heber Sivini Ferreira, por toda disponibilidade e paciência ao me orientar na elaboração deste trabalho;

À todos os professores que compõem o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em especial aos professores Dr. Ramon Alves Torquato e Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, pela participação na avaliação desse trabalho;

À todos os meus amigos, que estiveram comigo nos melhores e piores momentos da graduação, principalmente a Ítalo Rodolfo, Wênnya Ramalho, Nelson Xavier e João Paulo que, mesmo distante, foi presente em todos os momentos.

RESUMO

O caulim é uma argila aplicada nos mais diversos setores, desde a indústria civil até a indústria de fabricação de papéis, logo, sua extração é amplamente explorada no meio ambiente, provocando o acúmulo e descarte inadequado dos resíduos gerados tanto durante a sua extração quanto durante o seu processamento na indústria. Dessa forma, diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos no que tange o reaproveitamento do caulim, o que é possível via diversas rotas de beneficiamento, no entanto, poucos trabalhos visam diretamente a extração do caulim ainda presente no resíduo. Com isso, o presente trabalho visa obter a máxima extração do caulim ainda presente em um resíduo industrial provindo de uma cidade do interior da Paraíba chamada Juazeirinho. Os métodos utilizados foram extração via centrífuga e via ultrassom, seguidos da caracterização mineralógica das amostras, separadas em parte concentrada e parte do rejeito, via difração de raios X e análise termogravimétrica (TGA), realizando-se cálculos para determinação do rendimento dos processos e uma análise estatística (teste – t) dos resultados obtidos. Os resultados mostraram que o beneficiamento via centrífuga foi capaz de extrair uma maior quantidade de caulim do resíduo (83,3%), apresentando também uma maior influência da velocidade e tempo de rotação no resultado final obtido, enquanto que o beneficiamento via ultrassom resultou em valores aproximados de extração (entre 67 e 73 %) e um valor superior para o teste – t, indicando que a alteração da temperatura e tempo de permanência no equipamento pouco interferiram no resultado final da extração do caulim.

Palavras-chave: Beneficiamento; caulim; centrífuga; ultrassom.

ABSTRACT

Kaolin is a clay applied in the most diverse sectors, from the civil industry to the papermaking industry, therefore, its extraction is widely exploited in the environment, causing the inadequate accumulation and disposal of the residues generated both during extraction and during processing in the industry. Thus, several works have been developed regarding the reuse of kaolin, which is possible through several processing routes, however, no work is aimed at the extraction of kaolin still present in the residue. With this, the present work aims to obtain the maximum extraction of kaolin still present in an industrial waste coming from a city in the interior of Paraíba called Juazeirinho. The methods used were centrifugal and ultrasonic extraction, followed by the mineralogical characterization of the samples, separated in part concentrate and part of the tailings, via Diffraction and X - rays and Thermogravimetric Analysis (TGA), calculations were carried out to determine the yield of the processes and a statistical analysis (t - test) of the results obtained. The results showed that the centrifugal processing was able to extract a greater amount of kaolin from the residue (~ 83%), also showing a greater influence of the parameters on the final result obtained, whereas the ultrasonic processing resulted in approximate values of extraction and a higher value for the t - test, indicating that the alteration of the parameters studied in this process does not interfere in the final result of kaolin extraction.

Keywords: Beneficiation; kaolin; centrifuge; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do beneficiamento do caulim via úmida	24
Figura 2: Difratoograma de raios – X da amostra antes do beneficiamento	40
Figura 3: Análise termogravimétrica da amostra antes do beneficiamento	41
Figura 4: Difratoograma a) da parte concentrada das amostras centrifugadas à mesma rotação e com tempos diferentes, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	42
Figura 5: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras centrifugadas à mesma rotação e com tempos diferentes, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	43
Figura 6: Difratoograma a) da parte concentrada das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	44
Figura 7: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, b) pico referente à caulinita e c) pico referente ao quartzo	45
Figura 8: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras centrifugadas à mesma rotação, por tempos diferentes	46
Figura 9: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelos mesmos tempos	48
Figura 10: Difratoograma a) da parte concentrada das amostras beneficiadas via ultrassom à temperatura ambiente por tempos diferentes b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	50
Figura 11: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom à temperatura ambiente por tempos diferentes b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	51
Figura 12: Difratoograma a) da parte concentrada das amostras beneficiadas via ultrassom à temperaturas diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	52

Figura 13: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom à temperaturas diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo	53
Figura 14: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras via ultrassom com mesma temperatura por tempos diferentes	54
Figura 15: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras beneficiadas via ultrassom pelo mesmo tempo e com temperaturas diferentes	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Codificação das amostras beneficiadas via centrífuga	36
Tabela 2: Codificação das amostras beneficiadas via ultrassom	37
Tabela 3: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas à mesma rotação e por tempos diferentes	47
Tabela 4: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo	48
Tabela 5: Rendimento dos processos realizados na centrífuga	49
Tabela 6: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom com mesma temperatura por tempos diferentes.....	55
Tabela 7: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras via ultrassom pelo mesmo tempo e com temperaturas diferentes	56
Tabela 8: Rendimento dos processos realizados no ultrassom	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1. Argilas	16
3.2. Propriedades e características	17
3.3. Caulim	19
3.4. Mineração e beneficiamento do caulim	22
3.5. Técnicas de reaproveitamento do resíduo do caulim	28
3.6. Técnicas de concentração de minérios por densidade	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1. Materiais	32
4.2. Métodos	33
4.2.1. Caracterizações	33
4.2.1.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX)	33
4.2.1.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA)	34
4.2.1.3. Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)	34
4.2.2. Preparo das dispersões	35
4.2.3. Beneficiamento via centrífuga	36
4.2.4. Beneficiamento via ultrassom	36
4.2.5. Cálculos para determinação do rendimento	37
4.2.6. Análise estatística (Teste - t)	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Caracterização mineralógica da amostra inicial	40
5.1.2. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) da amostra inicial	40
5.1.3. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) da amostra inicial	41
5.2. Caracterização mineralógica das amostras beneficiadas via centrífuga	42

5.2.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) das amostras beneficiadas via centrífuga	42
5.2.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) das amostras beneficiadas via centrífuga	46
5.3. Caracterização mineralógica das amostras beneficiadas via ultrassom	49
5.3.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) das amostras beneficiadas via ultrassom	49
5.3.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) das amostras beneficiadas via ultrassom	54
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

Diariamente a exploração de recursos naturais vem sendo mais e mais disseminada. Esse processo de degradação, além de deteriorar a natureza, gera resíduos que muitas vezes não são reaproveitados e se acumulam no meio ambiente.

Além dos resíduos produzidos no ato da exploração ambiental, ainda existem os resíduos industriais, que muitas vezes são descartados em ambientes inadequados e se tornam uma grande fonte de poluição, contribuindo, da mesma forma, para a degradação do meio ambiente. Para minimizar esse problema existem alternativas como a reciclagem e reutilização de resíduos minerais, pesquisas também são desenvolvidas na intenção de aumentar o aproveitamento de todo material (material de interesse e resíduo) que é extraído (MENEZES et. al., 2002).

A utilização desses resíduos da extração e beneficiamento mineral em formulações cerâmicas vem ganhando espaço como uma alternativa para economia de recursos naturais e diversificação de matérias-primas. A indústria de cerâmica tradicional, bem como a de construção civil, é a que mais se destaca na reutilização desses resíduos devido ao seu elevado volume de produção (TULYAGANOV et. al., 2002).

A reciclagem e reutilização desses resíduos é encarada não apenas do ponto de vista ambiental, mas também do ponto de vista econômico, tornando necessário a otimização dos processos utilizados. Tudo isso torna necessária a incorporação de um maior valor agregado nos produtos obtidos via reaproveitamento para que os mesmos ganhem importância e evidência, incentivando assim a absorção do resíduo no meio produtivo, favorecendo a cultura da reaproveitamento (CAMPOS et. al., 2007).

A indústria de mineração e beneficiamento do caulim gera milhares de toneladas de resíduos por ano devido a sua versatilidade de aplicação nas mais variadas áreas, de borracha a papel, gerando um grande passivo ambiental. O seu beneficiamento gera dois tipos de resíduos: beneficiamento do caulim primário, que gera um resíduo grosso, proveniente da separação do quartzo do minério, que corresponde a 70% do total de resíduo produzido. A segunda etapa do beneficiamento remete a purificação do caulim, ou seja, é a remoção do resíduo fino. Todo esse material que é retirado nas etapas de beneficiamento, geralmente, não é de interesse das indústrias que exploram as minas, sendo descartados a céu aberto, representando um risco à saúde dos moradores próximos as minas e ao meio ambiente (CAMPOS et. al., 2007).

Esse beneficiamento se subdivide em três etapas principais: fragmentação, classificação e concentração. Esta última avalia as características que permitiriam separar as

espécies existentes em uma amostra de caulim, como as características magnéticas e elétricas do material, mas também as diferenças entre densidade e tamanho de partículas existentes entre os minerais, para isso, as partículas não podem estar agregadas umas às outras, ou seja, já devem ter passado pelas etapas de fragmentação e classificação (SOUZA, 2013).

Nos anos 2000 alguns trabalhos já estavam sendo realizados com resíduos de caulim da indústria de papel e indicavam um grande potencial de aproveitamento, uma vez que possuíam cerca de 70% de caulim em detrimento de 30% de celulose (INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2000). Em 2012, um trabalho estudou resíduos caulínicos da Amazônia, indicando a presença de 92% de caulinita no mesmo (BARATA E ANGÉLICA, 2012). Todo esse caulim ainda remanescente nos resíduos pode ser extraído via diversas formas de beneficiamento.

Tendo isso em mente e fazendo uso dos conceitos acerca da concentração gravimétrica o presente estudo buscou avaliar dois diferentes equipamentos para promover a separação via diferença de densidade das partículas, estudando também a combinação ideal de parâmetros para a máxima extração de caulim do resíduo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo extrair, via centrífuga e ultrassom, a máxima quantidade de caulim contida no resíduo industrial do mesmo, de forma a maximizar o rendimento do minério bruto de caulim.

2.2. Objetivos específicos

- I. Extrair caulim a partir de um resíduo industrial;
- II. Avaliar a influência dos métodos utilizados para a extração máxima de caulim;
- III. Avaliar a melhor combinação das variáveis de cada método para a máxima extração de caulim.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Argilas

Todas as argilas são constituídas essencialmente de partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais denominados argilominerais, podendo ser compostas de um ou vários tipos dessas partículas. Além dos silicatos hidratados de alumínio e ferro, os argilominerais ainda podem conter teores de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, e podem estar presentes junto de outros materiais nas argilas, como: “matéria orgânica”, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, além de minerais não cristalinos, ou seja, amorfos (GRIM, 1968; MENEZES et. al, 2009).

Com relação a granulometria, a fração argila de um material é aquela que possui partículas com diâmetros inferiores a $2\mu\text{m}$, porém, esse limite de diâmetro pode variar de acordo com o ramo da ciência em questão (por exemplo, geologia e estudos de solos). Embora não haja uma divisão universalmente aceita sobre a granulometria dos argilominerais nos sedimentos argilosos, um grande número de estudos mostra uma tendência geral de eles se concentrarem em frações inferiores a $2\mu\text{m}$ ou então de partículas de granulometrias maiores se desagregarem em partículas menores, quando a argila é dispersa em água. Esses estudos também mostraram uma ausência de não - argilominerais em frações inferiores a $2\mu\text{m}$ tornando esse valor um limite para separar argilominerais de não-argilominerais, classificando a argila tanto qualitativamente como, em certos casos, quantitativamente (SOUZA SANTOS, 1975; PEDRASSANI, 2008).

Em resumo, pode-se dizer que as principais propriedades físico-químicas das argilas derivam de três fatores, são eles: reduzido tamanho de partícula (inferior a $2\mu\text{m}$), morfologia dos cristais (lâminas/folhas) e substituições isomórficas. São essas propriedades físico-químicas que regem a aplicação industrial das argilas. Esses materiais apresentam uma elevada área superficial e ligações químicas não saturadas, que é o motivo pela qual apresentam plasticidade quando em contato com água, sendo capazes de inchar e aumentar de volume (GRIM, 1968).

3.2. Propriedades e características

A capacidade de troca de cátions (CTC) é outra característica importante apresentada pelas argilas. A CTC significa que íons presentes em soluções aquosas que entram em contato com argilas podem entrar e sair com certa facilidade de suas lâminas, uma vez que suas ligações são fracas, ou seja, não há penetração dos íons na estrutura do mineral, eles apenas se prendem a superfície das partículas de argila. Essa troca catiônica também pode acontecer em meios não aquosos. Essa propriedade tem grande influência na plasticidade das argilas uma vez que, dependendo do cátion trocado (por exemplo: cálcio ou sódio), as propriedades plásticas serão diferentes (BRANCO, 2008).

As argilas também apresentam uma enorme capacidade de absorção, sendo alguns tipos capazes de absorver água em uma proporção de mais de 100% do seu próprio peso.

A hidratação e o inchamento são propriedades importantes e observadas, principalmente, em argilas do grupo da montmorilonita, e querem dizer que a água é capaz de se acumular entre as suas camadas, fazendo com que as folhas se separem e, conseqüentemente, seu volume aumente (HIRSH, 1972).

Como já foi mencionado, a plasticidade é outra característica fundamental das argilas. Essa plasticidade se deve ao fato de, ao se infiltrar entre as folhas da estrutura da argila, a água funciona como um lubrificante, o que permite que as folhas deslizem umas sobre as outras. Um exemplo prático e cotidiano dessa propriedade é o fato de os carros deslizarem sobre a lama em dias de chuva.

A tixotropia é a propriedade que as argilas apresentam de, na forma de pó, quando em suspensão em muita água, se tornarem um gel. Essas argilas são ditas tixotrópicas e, ao ser agitada, a suspensão se converte em um líquido, porém, quando deixada em repouso, retomam a consistência de um gel (PEDRASSANI, 2008).

Os minerais argilosos estão entre os minerais mais economicamente importantes, tanto pelo volume produzido como pelo valor da produção do mesmo. Cerca de 90% da produção desse minerais é utilizada na fabricação de agregado e outros materiais do setor da construção civil, são as conhecidas como argilas comum, cerâmicas ou vermelhas (devido à coloração que adquirida depois da queima da argila); os outros 10% se aplicam nos mais diversos setores, desde tintas e papel até produtos químicos e farmacêuticos, passando pela indústria petroleira e pela agricultura, e são conhecidas como argilas especiais. Essas argilas

especiais, apesar de só corresponderem a 10% do volume produzido, compreendem 70% do valor gerado (BRANCO, 2008).

Existem ainda as argilas especiais, que são aplicadas aos mais variados usos, as quais pode-se citar a bentonita, utilizada para fabricação de moldes de fundição, lama de sondagem, barreiras de impermeabilização, clarificação de óleos, cervejas e cidras, herbicidas, entre outras aplicações; e a paligorskita e sepiolita, que são argilas raras, sendo a paligorskita utilizada pelos Maias na produção de um pigmento azul e a sepiolita utilizada para a produção de cachimbos (atualmente são utilizadas para a purificação de açúcar e petróleo, filtragem, floculação, pesticidas, fertilizantes, entre outras aplicações).

Elas ainda podem ser classificadas comercialmente a partir da sua ocorrência e uso, como por exemplo: as ball - clays (argilas sedimentares fluviais, caulínicas e plásticas, de granulometria e com coloração escura antes da queima e clara após a mesma), china - clay (argila branca composta por caulinita, mica e quartzo, formada pela alteração de feldspatos em granitos e pegmatitos graníticos), fire - clay (argila pouco plástica, refratária, de origem sedimentar ou residual), argilas refratárias (ricas em alumina e resistentes a temperaturas superiores as 'fire - clay'), filler - clay (argilas claras, geralmente compostas de caulinita e utilizadas como carga ou enchimento), terras filler (argilas provenientes de aluviões com predominância de montmorolonita e atapulgita/paligorskita/sepiolita), taguá (é a matéria - prima da cerâmica vermelha, composta por folhelhos vermelhos, amarelos ou cinza com boa plasticidade) e terracota (argilas muito plásticas, marrom - avermelhadas, ricas em óxido de ferro e composta por minerais dos grupos da montmorolonita e ilita) (MANDARINO et. al., 2008; HIRSH, 1972).

Além dos tipos de argila já citados, pode-se citar o caulim, que é uma argila residual ou sedimentar branca, usado há muito tempo para a fabricação de porcelana e papel, além de ser utilizado para a fabricação de isolantes térmicos e elétricos, produtos químicos, catalisadores, fibras de vidro, cosméticos e como carga. Sendo composto basicamente por minerais do grupo da caulinita, o caulim é subdividido em dois grupos (MANDARINO et. al., 2008):

- Caulim fino: também conhecido como terra de porcelana, é composto principalmente de caulinita (podendo haver quartzo);
- Caulim fino para cerâmica branca: obtido da purificação do caulim comum.

3.3. Caulim

O termo caulim é utilizado para denominar tanto uma rocha que contém a caulinita com seu principal constituinte quanto para denominar o produto resultante do seu beneficiamento. Grim (1958) define o caulim como uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro e de coloração branca ou quase branca.

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado com célula unitária expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ e sua composição química teórica corresponde a 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; na prática podem ser observadas variações em sua composição. No mesmo depósito de caulim, além da caulinita, podem ocorrer outros minerais como haloisita – $4 \text{H}_2\text{O}$, haloisita - $2 \text{H}_2\text{O}$ e metahaloisita, que nada mais são do que variações polimórficas da caulinita, com sistemas diferentes de cristalização, diquita e nacrita também podem ser encontradas. Todos esses outros minerais apresentam composições químicas muito semelhantes a da caulinita, porém possuem diferenças estruturais muito importantes.

Quando a haloisita se encontra associada a caulinita sua identificação só pode ser feita através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão (MET), uma vez que a caulinita apresenta partículas hexagonais enquanto a haloisita apresenta hábito tubular (SOUZA SANTOS, 1975).

Por apresentar uma camada adicional de moléculas de água a haloisita desidrata-se facilmente. Quando exposto a uma temperatura de 100°C a camada adicional de molécula de água é perdida e o mineral volta a forma normal haloisita/caulinita (BRISTOW, 1987a). A presença de haloisita pode ser benéfica em algumas aplicações do caulim, ou maléfica em outras por ser prejudicial a sua viscosidade.

Minerais como quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e halosita, quando presentes no caulim, podem prejudicar sua qualidade alterando propriedades importantes como alvura, brancura, viscosidade e abrasividade (LUZ et. al., 2008).

O caulim é um mineral extremamente versátil visto que possui as mais diversas características tecnológicas, as quais pode-se destacar: é considerado quimicamente inerte na faixa de pH que varia de 3 a 9; devido a sua coloração (branca ou quase branca, como já mencionado) possui elevada alvura; é macio e, conseqüentemente, pouco abrasivo; quando usado como pigmento tem o poder de cobertura e, quando usado para aplicações de carga, atua

como um bom reforçador; é de fácil dispersão; é um bom isolante, possuindo baixa condutividade térmica e elétrica; é compatível com quase todos os adesivos (proteína, caseína), o que se deve a sua dispersão e inércia química; e é um produto de preço competitivo quando comparado a outros materiais alternativos.

Essas características tornam o caulim um mineral adequado a um elevado número de aplicações industriais, logo, uma matéria-prima amplamente utilizada. Subdividindo-se essas aplicações tem-se sete categorias, de acordo com a função primária do caulim, tem-se o caulim usado:

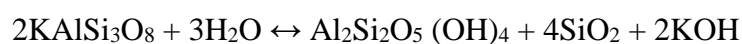
- para a formação de filmes;
- como carga ou matéria-prima;
- na indústria cerâmica e na construção civil;
- para extensão e reforço de polímeros;
- para suporte de catalisadores de fibra de vidro;
- como veículo, absorvente e diluente;
- como agente polidor.

O caulim ainda pode ser classificado como caulim primário e caulim secundário, sendo a caulim primário subdividido por Bristow (1987b) em intemperizados, hidrotermais e solfataras.

Os caulins primários surgem das rochas *in situ*, em resultado principalmente, da circulação de fluidos quentes originários da crosta terrestre, da ação de emanações vulcânicas ácidas ou da hidratação de silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis.

Os caulins primários do tipo intemperizado são mais comuns em regiões de clima tropical (que tem por característica ser quente e úmido), onde as condições físico-químicas são adequadas para a modificação dos feldspatos dentre outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas. O processo de caulinização da rocha acontece pela hidratação de um silicato anidro de alumínio, sucedida da remoção de álcalis, conforme a reação abaixo:

Feldspato Potássico + Água \leftrightarrow Caulinita + Sílica + Hidróxido de Potássio



Exemplos de depósito de caulim primário do tipo intemperizado estão localizados na Ucrânia, Espanha e, no Brasil, em Mogi das Cruzes (SP) e Equador (RN).

Os caulins primários do tipo hidrotermal se formam pela modificação da rocha pela circulação de fluidos quentes, derivados do interior da crosta (ou água juvenil), para isso é preciso que a rocha apresente características de porosidade e permeabilidade adequadas. Os granitos são considerados as “rochas-mãe” mais comuns nos depósitos desses tipos de caulins. Os principais depósitos estão localizados na Inglaterra, Nova Zelândia e China (MURRAY E KELLER, 1993).

Os caulins primários do tipo solfatara se formam a partir da alteração de rochas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, compostas de vapores de água ricos em enxofre. Os depósitos desse tipo de caulim são encontrados nas proximidades de Roma e Itália e, devido a presença do enxofre, é comum a formação de caulinita em grande quantidade na sua forma natural. Em rochas vulcânicas o quartzo ocorre em granulometria mais fina quando comparado a granulometria da caulinita, tornando difícil a sua remoção por uma simples classificação granulométrica, ou seja, o produto se torna rico em quartzo e, portanto, abrasivo. O caulim solfatara pode ser usado na fabricação do cimento branco, que é uma aplicação onde elevados índices de sílica e sulfato não alteram as propriedades do produto final.

Os caulins secundários são compostos pelo acúmulo de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou detálicos. As diferenças na origem geológica do caulim resultam em diferenças importantes na sua composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1975). É comum que caulins secundários apresentem teores mais baixos de quartzo e mica, no entanto apresentam uma maior contaminação por óxidos de ferro e titânio, que são os responsáveis pelas alterações na coloração branca do caulim (BRISTOW, 1987a). Os caulim secundários apresentam uma granulometria mais fina dos argilominerais que o compõem e seus depósitos são mais comuns nos Estados Unidos, na Alemanha, na Espanha e no norte do Brasil, em Rio Jari (AP) e Rio Capim (PA).

Bristow, 1987a, também subdivide os caulins secundários em três tipos: sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

O caulim secundário sedimentar apresenta o elevado teor de caulinita (que atingem valores superiores a 60%) e, após realizado o adequado beneficiamento, gera um produto adequado a indústria do papel.

O caulim secundário do tipo areia caulínica apresenta um teor de menos de 20% de caulinita em sua composição e, em geral, a areia gerada em seu processo de beneficiamento é reutilizada na indústria de construção civil.

Os caulins secundários classificados como argilas plásticas (também conhecidos como ball clays) são compostos principalmente de caulinita, com adições de illita e material

carbonoso, e são usados principalmente na indústria cerâmica. As argilas refratárias têm uma composição similar às plásticas, porém ocorrem associadas à gipsita e à haloisita.

Quanto maior a quantidade de alumina em uma argila refratária, mais elevada é a sua refratariedade e, quanto maior a quantidade de impurezas do tipo ferro e óxido de cálcio, mais baixa é a sua refratariedade.

Os caulins secundários do tipo argilas silicosas (flint clays) são compostos de caulinita, conjuntamente com ferro e outros componentes escorificantes. Eles também costumam ser bastante refratárias, podendo suportar condições mais desfavoráveis do que as argilas comuns de base refratária.

3.4. Mineração e beneficiamento do caulim

A maioria das minas de caulim existentes utiliza o método de extração por lavra a céu aberto. Os custos de produção e as condições de mecânica de rocha desfavoráveis, na grande maioria das minas de caulim, tornam o método de extração por lavra subterrânea inviável por razões econômicas (MURRAY, 1986 e PRASAD et. al., 1991).

Segundo Trawinski, 1980 e Prasad et al., 1991, nas minas de caulim de Devon e Cornwall, na Inglaterra, é utilizado o método de lavra a céu aberto, com desmonte hidráulico, onde já ocorre uma pré-concentração, que minimizará o manuseio excessivo de material estéril. Feito isso, o caulim resultante do desmonte, na forma de suspensão, será coletado em uma cava por gravidade e então será bombeado para a usina de beneficiamento. Já na Geórgia, nos EUA, os caulins são desmontados com escavadeiras, seguindo de uma desagregação em agitadores móveis (denominados blungers) de grande capacidade e, por fim, na forma de suspensão, são bombeados para uma unidade de pré-beneficiamento na própria mina, onde o caulim será desareado em classificadores de arraste ou ciclones.

No estado do Amapá, na mina Morro do Felipe, pertencente à empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM), também é utilizado o método de lavra a céu aberto. Nesse caso, é feito o desmonte e transporte do caulim até a unidade de pré-beneficiamento, que se localiza na própria mina, com o auxílio de trator de esteira e motor (LUZ E CHAVES, 2000). Para ser encaminhado à unidade de beneficiamento o caulim precisa apresentar um teor abaixo de 10% de areia (resíduos com tamanho superior a 44 μm) e alvura superior a 78° GE (MONTE ET AL., 2001). Em Mogi das Cruzes-SP, na mineração Horii, a mineração do caulim é feita por

desmonte hidráulico (como nas minas da Inglaterra), sendo a polpa resultante bombeada (por uma bomba de cascalho) para lavadores rotativos, onde é feito o desareamento por sedimentação. O rejeito, como é considerado 85% da alimentação, é composto principalmente por quartzo e é utilizado como agregado na construção civil (LUZ E COSTA, 1994).

A maioria dos caulins extraídos dos pegmatitos da região do Seridó, nos Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, utiliza o método de lavra subterrânea, embora seja conduzido de forma rudimentar.

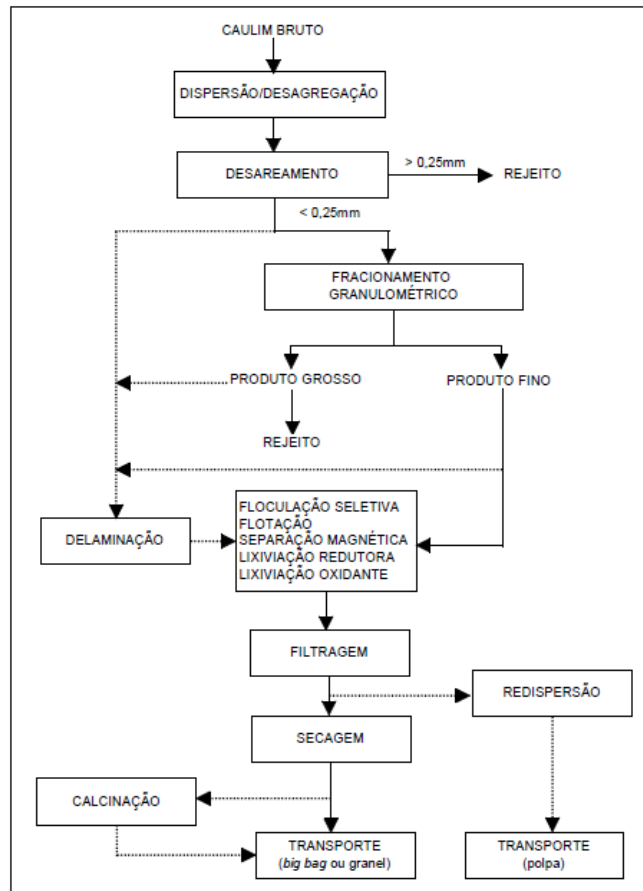
Na Paraíba a ocorrência do caulim ocorre na Microrregião do Seridó Paraibano Oriental (municípios de Juazeirinho) e Ocidental. Na serra do Junco do Seridó, por exemplo, o minério possui características próprias, relacionadas a sua formação, podendo se apresentar com outros corpos minerais além da caulinita, como quartzo e mica. Em Juazeirinho, embora exista a ocorrência e extração de minerais como xelita, berilo e mica, não há uma atividade expressiva de extração do caulim, o que reduz o distrito industrial a desenvolver a atividade de beneficiamento desse mineral, que é obtido de lavras a céu aberto localizadas em Junco do Seridó (SILVA, 2013).

Normalmente, os caulins são encontrados na natureza associados a diversas impurezas e, conseqüentemente, não atendem às especificações de mercado, sendo assim necessário submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, de forma a adequá-lo ao uso industrial (YOON E SHI, 1986; PRASAD et. al., 1991). O processo de beneficiamento empregado variará de acordo com o uso a que se destinará o caulim, podendo variar entre beneficiamento via seca e via úmida.

O processo de beneficiamento a seco é mais simples uma vez que é realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas, além de um baixo teor de quartzo. Nesse tipo de beneficiamento, o caulim bruto é inicialmente fragmentado (britador) abaixo de 2,54 cm (1") e em seguida é conduzido para secagem em secadores rotativos. Após seco, ele é pulverizado em moinhos de rolos, para ser classificado, por tamanho, através de um processo denominado flotação com ar (air flotation), no qual as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente, separando-as assim das maiores. No entanto, dificilmente se encontram caulins na natureza com esses pré-requisitos, predominando, assim, o beneficiamento via úmido.

O beneficiamento a úmido (Figura 1) compreende diversas etapas: dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (LUZ et. al., 1995b; MONTE et. al., 2001).

Figura 1: Representação esquemática do beneficiamento do caulim via úmida.



Fonte: LUZ et. al., 2008.

Na dispersão, o caulim bruto se torna polpa em agitadores móveis (blungers), através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliacrilatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). A concentração de sólidos a ser utilizada depende das operações posteriores, podendo variar de 20 a 50%. Quanto mais baixa for a concentração de sólidos, menor será a quantidade de dispersantes requerida; no entanto, maior será o tempo de secagem, reduzindo assim a produção. Em seguida, a polpa de caulim é levada para a etapa de desareamento, para que seja feita a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm (60 malhas). Para que seja feita essa remoção, são utilizados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio que, em sua maioria, apresentam granulometria superior a 0,25 mm e/ou densidade maior que a do caulim.

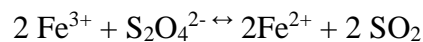
As indústrias consumidoras exigem que o caulim fornecido apresente uma distribuição granulométrica uniforme, por isso é comum realizar a etapa de separação por tamanho das partículas utilizando o princípio de sedimentação, seja ela utilizando a ação da

gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas) (LUZ et. al., 2008).

Com relação a melhora da alvura do caulim, que é considerada como uma das características principais em muitos dos seus usos, é utilizada a separação magnética para remoção de impurezas como anatásio, rutilo, hematita, mica e pirita. Os equipamentos utilizados podem gerar campos magnéticos de até 50KGauss. Se, após a separação magnética, ainda houverem partículas de impureza presentes no caulim (fração não magnética) é aplicado o processo de floculação seletiva (LUZ e MIDDEA, 2004a e 2004b) e/ou alveijamento químico (lixiviação oxidante ou redutora).

Quando se deseja remover alguma matéria orgânica remanescente, que tenha permanecido no caulim após a separação magnética, é utilizada a lixiviação oxidante. Ela utiliza reagentes químicos como peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato de potássio e/ou hipoclorito de sódio, esses reagentes são capazes de destruir ligações duplas presentes nas moléculas de impurezas orgânicas, ou seja, produz compostos químicos com massa molecular reduzida, frequentemente ácido carboxílicos, que são solúveis em água (CARVALHO, 1996).

A lixiviação redutora busca facilitar a remoção do ferro por uma operação de filtragem. Para que essa remoção seja feita da melhor forma, a polpa de caulim tem seu pH reduzido para 3 – 4,5, o que aumenta a faixa de estabilidade do ferro (II), esse controle do pH é feito pela adição de ácido sulfúrico ou clorídrico e sulfato de alumínio. O sulfato de alumínio deve ser utilizado com o objetivo de flocular a polpa, sendo também utilizado como regulador do pH, uma vez que contribuirá para a redução do seu valor. O agente redutor mais utilizado no processo de beneficiamento do caulim é o ditionito de sódio (CARVALHO, 1996). Sua reação com o ferro de valência +3 é representada abaixo:



Durante o alveijamento químico as impurezas são solubilizadas e, para que elas sejam removidas, a polpa de caulim é bombeada para filtros do tipo prensa ou tambor, onde grande parte da água presente no caulim é retirada e, conseqüentemente, o ferro é reduzido e a matéria orgânica é eliminada. Deve-se ressaltar que essa etapa deve ser realizada mesmo que o caulim seja fornecido na forma de polpa ao consumidor uma vez que, caso não seja realizada, ao se aumentar o pH do caulim, o ferro reduzido se oxidará e se precipitará na forma de hidróxido férrico, o que irá alterar de forma prejudicial a alvura do caulim.

Ao ser fornecido para a indústria na forma de polpa deve ser adicionado ao caulim biocidas, para que se atrase o crescimento de bactérias durante o transporte, mantendo-se assim a qualidade do produto (FINCH, 2002).

Ao se realizar a filtragem, a umidade do caulim reduz para valores entre 30 – 55%, a depender do equipamento e do processo de secagem utilizado. Se a secagem for realizada em secadores rotativos ou de esteiras é normal a utilização de filtro do tipo prensa, gerando “tortas” de caulim com 30 – 40% de umidade. Se o processo de secagem for feito por secadores do tipo spray dryer, a filtragem é realizada em filtros do tipo tambor, nesse caso as “tortas” possuem um teor de 35% de umidade, elas são redispersas fazendo-se uso de reagentes químicos necessários para a dispersão e para o ajuste do pH da polpa. Então a polpa é encaminhada para o spray dryer, onde é atomizada (ou seja, é “transformada” em pequenas partículas) dentro da câmara de secagem, onde passa um fluxo de ar quente (300°C), o que reduz a umidade do caulim para 3 – 6% (LUZ et. al., 2008).

Existem ainda os conhecidos processos especiais que podem ser aplicados no processo de beneficiamento do caulim, são eles: delaminação, flotação, calcinação e estruturação.

A delaminação é realizada pelo deslocamento de partículas lamelares da caulinita, que estão presentes na forma de micro sanduíches (booklets). Essa delaminação ocorre pelo atrito entre esses micro sanduíches e esferas de um material de dureza mais elevada, para isso é utilizado um moinho onde a agitação é promovida entre os agregados do caulim (os booklets) com esfera de quartzo ou zircônia de granulometria adequada (que varia entre 1,19 e 0,59 mm) (CARVALHO, 1996). A delaminação é adequada para transformar os agregados de caulim em várias placa separadas, de espessura pequena e grande diâmetro, com um alto fator de forma, melhorando a capacidade como reforçador e de cobertura, o que o torna ideal para revestimentos de papéis de baixa gramatura.

Pela delaminação também é possível melhorar a alvura do caulim, uma vez que impurezas que antes estavam guardadas no interior das placas passam a ficar expostas aos agentes químicos branqueadores que são aplicados ao mineral. Porém, o caulim delaminado perde em propriedades reológicas, fazendo-se necessário que se misture um caulim de granulometria mais fina (para que se aumente a quantidade de partículas com granulometria inferior a 2 μ m), de forma a melhorar as características reológicas e melhorar a qualidade do revestimento usado na produção de do papel.

A flotação é utilizada quando o caulim apresenta elevados teores de minerais como quartzo ou anatásio/rutilo e com granulometria muito fina. O quartzo provocará um aumento na abrasividade do caulim e, conseqüentemente, reduzirá o tempo de vida útil do equipamento utilizado para revestir o papel.

A presença de anatásio/rutilo (também conhecidos como dióxido de titânio) também se mostra muito prejudicial à alvura do caulim, uma vez que cátions de ferro são capazes de substituir o titânio na estrutura do óxido de titânio, o que tornará sua cor amarronzada. Essas partículas de anatásio/rutilo apresentam uma granulometria inferior a $2\mu\text{m}$ e aparecem em poucas quantidades, o que torna difícil sua remoção por flotação direta, logo, é comum a utilização de flotação carreadora com partículas mais grossas de calcita como mineral auxiliar.

A calcinação busca obter produtos com características diferenciadas a partir de um tratamento térmico aplicado ao caulim, com temperaturas que variam de 650 a 1050°C e, dependendo da temperatura do tratamento, podem ser obtidos dois tipos de produtos: caulim parcialmente calcinado e caulim completamente calcinado.

Para temperaturas de calcinação em torno de $650-700^\circ\text{C}$ (caulim parcialmente calcinado), quase todos os grupos de hidroxilas estruturais e água na forma de vapor são removido, o que deixa o caulim com uma maior resistência e opacidade (CARVALHO, 1996). Depois da calcinação, a densidade do caulim reduz de $2,64$ para $2,50$ e, por outro lado, é observado um aumento da porosidade, da alvura, da opacidade e da absorção de óleo (CIULLO, 2004). A elevada viscosidade do produto gerado limitará o seu uso em 30% do total da tinta de revestimento do papel e, quando adicionado ao papel, aumentará sua alvura e opacidade. Observa-se também uma melhor absorção da tinta, o que resultará em uma melhor impressão final do papel.

O caulim completamente calcinado é obtido quando a calcinação ocorre em temperaturas em torno de $1000-1050^\circ\text{C}$. Nessa faixa de temperatura, a caulinita transforma-se em uma mistura de muita, cristobalita e sílica-alumina. Essa transformação faz com que amente-se o índice de refração (de $1,56$ para $1,62$), a opacidade, a dureza (de Mohs 2 para Mohs 6 a 8) e, especialmente, a alvura, que pode chegar a valores entre $93 - 96^\circ$ GE, porém, a abrasividade também tende a se elevar. Os caulins calcinados são aplicados como extensores de dióxido de titânio, para tintas de revestimento do papel, e como carga na formulação de tintas e plásticos (CARVALHO, 1996).

Os caulins estruturados são obtidos pela reação do caulim com álcalis, por exemplo, silicatos alcalinos, em condições de elevadas temperaturas e pressões. O produto resultante é formado, principalmente, por placas de caulim com a superfície de um produto amorfo. A reação e subsequente aglomeração tendem a levar à formação de produtos com elevados índices de porosidade, absorção de óleo, alvura e opacidade, embora elevados, todos esses índices são controlados. Para melhora das propriedades óticas do caulim estrutural, partículas de óxidos

como sílica e dióxido de titânio podem ser adicionadas de forma eletrostática a sua superfície (CIULLO, 2004).

Em resumo, o objetivo de um beneficiamento realizado de forma adequada é que todos os minerais de interesse econômico sejam identificados e aproveitados, de forma que a perda financeira seja a mínima possível e a quantidade de rejeito promova o mínimo impacto ambiental referente a atividade.

O ideal de uma atividade mineral é que toda a produção obtida na lavra seja aproveitada, porém, o beneficiamento do produto mineral gera rejeitos que não são reaproveitados, o que é considerado perda ambiental e financeira por não gerar recursos para a exploração mineral.

3.5. Técnicas de reaproveitamento do resíduo do caulim

Uma das técnicas mais utilizadas na recuperação do caulim é a classificação com hidrociclone. Para que esse procedimento seja realizado, inicialmente enche-se o tanque do equipamento com água e, com a bomba ligada, a circulação de água se inicia em circuito fechado. O fluxo da polpa de caulim que alimentará o hidrociclone deve apresentar porcentagens de sólidos, vazão de alimentação (L/h) e distribuição granulométrica de acordo com os valores programados previamente na máquina, o que é função do engenheiro encarregado dessa fase do tratamento do resíduo de caulim (SAMPAIO et. al., 2007).

O fluxo da polpa que é descarregado no tanque de alimentação procede de um circuito de moagem. O operador conduzirá essa alimentação do hidrociclone por meio de abertura e fechamento de registros simultaneamente, de forma a direcionar o fluxo da bomba ao hidrociclone. Esse processo é lento e gradativo e, ao ser finalizada, o operador deve certificar-se se o valor da pressão medida é igual ao valor da pressão que foi programada anteriormente para o ensaio. Dessa forma, os fluxos de overflow e underflow são redirecionados de forma imediata e não retornam ao tanque de alimentação. Assim, inicia-se a operação na modo de circuito aberto e contínuo mas, para que isso ocorra, o fluxo de polpa que é descarregado no tanque de alimentação também deve ser contínuo (SAMPAIO et. al., 2007).

Ao atingir a capacidade máxima e o estado de equilíbrio do circuito, o operador realiza uma etapa denominada de “etapa de amostragem” e, por meio dessa amostragem, ele deve confirmar se parâmetros como pressão de alimentação, taxa de polpa (L/h) e porcentagem de sólidos no overflow e underflow estão compatíveis com os valores programados no equipamento pelo engenheiro responsável pela investigação (SAMPAIO et. al., 2007).

O procedimento de amostragem é feito a partir da coleta de incrementos, de forma sucessiva, em intervalos de tempo previamente determinados. Quando a amostragem é finalizada, forma-se a amostra final, que será levada para análises química, granulométrica, balanços de massa e metalúrgico, determinação de porcentagem de sólidos, densidade de polpa, entre outros (SAMPAIO et. al., 2007).

O resíduo do caulim é composto basicamente por caulinita, misturada a certos teores de fases inertes como quartzo, ferro e titânio, apresentando uma distribuição granulométrica muito fina (diâmetro médio de, aproximadamente, 0,5 μm). Essa característica torna o resíduo uma fonte alternativa para obtenção de pozolanas, caracterizando-se como uma matéria-prima de excelente qualidade para fabricação de metacaulinita de alta reatividade, reduzindo o impacto provocado por seu acúmulo na natureza (BARATA, 1998).

Dentre diversas áreas em que o resíduo de caulim pode ser utilizado pode-se citar o ramo da construção civil. Um dos primeiros trabalhos que utilizaram esse resíduo para obtenção de atividade pozolânica foi realizado por Pera e Amrouz (1998), eles calcinaram o resíduo a temperaturas entre 700 – 750°C, por um período de 2 a 5 horas, obtendo um metacaulim com valores superiores de consumo de Ca(OH)_2 comparado aos metacaulins disponíveis comercialmente.

Existem também estudos no qual o resíduo de caulim foi reaproveitado como filler para uso em misturas asfálticas. Nesse caso, o resíduo apresenta uma interação razoável com o cimento asfáltico, melhorando sua estabilidade sem torná-lo tão rígido quanto com a adição de cal (NETO et.al., 2004).

Por fim, o resíduo de caulim também pode ser utilizado na produção de argamassas. Um trabalho apresentado por Queiroz et. al. (2005) comparou o desempenho de uma argamassa produzida com o resíduo oriundo do beneficiamento do caulim utilizado na indústria de papel com argamassas tradicionais. Foi constatado que a argamassa com resíduo, ainda no estado fresco, requereu uma maior quantidade de água e reteve uma quantidade de água semelhante às outras; no estado endurecido, apresentou uma resistência à compressão menor e uma absorção de água maior.

3.6. Técnicas de concentração de minérios por densidade

Como já foi exposto, os minerais apresentam-se na natureza associados aos mais diversos elementos que não serão úteis no processo final de fabricação, sendo isso um dos

fatores que contribuem para que os mesmos apresentem granulometrias diferentes e faz necessário o uso de processos de beneficiamento para adequá-los as especificações necessárias. Segundo as Normas Reguladoras de Mineração (NRM) é função do beneficiamento preparar a granulometria, concentração ou pureza do mineral em questão, por meios físicos ou químicos, de forma que não se altere sua formulação química.

O beneficiamento de minérios pode ser dividido em três etapas:

- Fragmentação: adota-se condições para que o mineral seja preparado pra sua utilização;
- Classificação: certifica-se que o minério apresente a correta separação de tamanho;
- Concentração: são avaliadas características que permitiriam separar o minério por espécie.

A etapa de concentração visa separar os minérios de interesse dos que não são e, para que isso ocorra, é necessário que esses minerais não estejam agregados uns aos outros.

A depender da propriedade diferenciadora que se é utilizada, os métodos de concentração podem ser classificados como: gravimétricos (também conhecido por gravítico ou densitário), magnéticos, elétricos e secundários.

A concentração do tipo gravimétrica se baseia na separação dos minerais pela diferença de densidade, tamanho e forma existentes entre eles, ela utiliza-se da gravidade, forças centrífugas ou conjuntas, por meio fluido (seja água ou ar). Jigues, mesas vibratórias, espirais, cones e “sluices”, são equipamentos utilizados nesse tipo de concentração. Os principais mecanismos atuantes nesse tipo de concentração são: aceleração diferencial, sedimentação retardada, velocidade diferencial em escoamento laminar, consolidação intersticial e ação de forças cisalhantes (SOUZA, 2013).

A concentração gravimétrica é um dos processos mais tradicionais utilizados para a determinação da concentração de minérios, sendo utilizada desde os primórdios da mineração até os dias atuais e, antes do desenvolvimento do método de flotação, era um processo único, porém a flotação, mesmo sendo um método mais eficiente de concentração por densidade, oferece a desvantagem do risco ambiental, o que faz com que a concentração gravimétrica seja utilizada até os dias atuais. Geralmente a concentração gravimétrica é utilizada para tratar partículas mais grossas enquanto a flotação é utilizada para tratar partículas mais finas, como areias quartzosas de elevada pureza, cloretos, fosfatos, entre outros.

Em geral, a concentração gravimétrica apresenta um custo menor de instalação do que a flotação (tomando-se por base a tonelada de material alimentado), requerendo uma menor energia instalada. Esse método não utiliza reagentes, o que também o torna mais barato. Com exceção da disposição das lamas, que é comum na flotação, o impacto ambiental de uma usina de concentração gravimétrica é bem menor do que o de uma flotação, uma vez que esta faz uso de compostos orgânicos e gera produtos de reação (BURT, 1984).

Nos Estados Unidos, além de ser utilizada amplamente na concentração do carvão, a concentração gravimétrica é aplicada a concentração do minério de ferro, entre outras separações, nas quais a flotação não tem efeito. Dentre outros minerais pode-se citar: barita, cassiterita, columbita, zirconita, scheelita, ouro, rutilo, diamante, entre outros.

O método de jigagem (concentração gravimétrica que utiliza jigues) é um dos mais complexos, visto que a separação dos minérios é feita pela diferença de densidades em um leito dilatado por uma corrente pulsante de água (LINS, 2004). Esse é o método utilizado na Mina de Conceição, Água limpa e Brucutu (minas de propriedade da Vale), que se localiza em Itabira – MG, para a concentração de itabiritos com granulometria entre 6,3 e 1 mm (SCHOBENHAUS e COELHO, 1986).

A centrifugação pode ser entendida como uma operação de separação mecânica que permite acelerar o fenômeno de decantação, por meio da imposição do movimento de rotação em uma suspensão líquido-argilosa. Na centrífuga, equipamento no qual é realizada a centrifugação, a força centrífuga faz com que as partículas se afastem radialmente do eixo de rotação. Esse método rem por base a separação de partículas por diferença de tamanho, massa específica ou de ambos (CREMASCO, 2014), classificando-se assim como um método de concentração de minerais por diferença de densidade.

Além da centrifugação, existe também o beneficiamento via ultrassom. O ultrassom é um equipamento que se baseia na frequência de ondas mecânicas mais elevadas do que a frequência máxima perceptível pelo ouvido humano para se obter efeitos químicos e mecânicos no meio no qual é aplicado. As ondas do ultrassom se propagam em meios líquidos, sólidos e gasosos e, para que essa transmissão ocorra, é necessário que o meio empregado possua propriedades elásticas. (MASON E LORIMER, 1989; LUQUE-GARCÍA E CASTRO, 2003)

As frequências do ultrassom podem ser divididas em intervalos. Altas frequências (100 kHz – 1 MHz) e baixas potências ($< 1 \text{ Wcm}^{-2}$), que é uma faixa aplicada em análises não-destrutivas para avaliação da qualidade. Ao contrário, o intervalo de baixas frequências (16-

100 kHz) e altas intensidades ($10\text{-}1000\text{ Wcm}^{-2}$) é aplicado para alterar propriedades químicas e físicas da matéria (SORIA E VILLAMEL, 2010).

Esses métodos, centrifugação e ultrassom, geralmente, são precedidos de agitação mecânica, que consiste em induzir o líquido a um movimento de forma determinada (geralmente circulatória), com o intuito de desagregar as partículas. Essa etapa é denominada de etapa de dispersão, que transforma o caulim bruto em uma polpa, por meio da adição de água. A concentração de sólidos nessa dispersão pode variar de 20 a 50% e, quando menor essa concentração, menor a quantidade de dispersante químico necessário e maior o tempo de secagem (SILVA, 2007).

Zhijin et. al., 2016, utilizou desses meios, agitação mecânica, centrifugação e ultrassom, para a purificação da argila bentonita.

Esta fundamentação teórica abordou os seguintes assuntos: as principais características microestruturais, as principais propriedades (capacidade de troca de cátions, tixotropia, entre outros) e os principais tipos e classificações das argilas; definição, composição e características, aplicabilidade e tipos de caulins, mineração e beneficiamento em diferentes localidades, bem como seus tipos e etapas, utilizados no processamento do caulim; etapas gerais das técnicas de reaproveitamento do resíduo de caulim e sua aplicabilidade; técnicas de concentração de minérios por densidade, suas etapas e diferentes métodos para este tipo de concentração.

Visto isso, o presente trabalho estudou o beneficiamento do resíduo de caulim via centrífuga e via ultrassom, buscando avaliar quantitativa e qualitativamente o rendimento dos dois métodos utilizados.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

O material utilizado para a realização desse trabalho foi um resíduo fino de caulim fornecido pela empresa MP Caulim, localizada na cidade de Juazeirinho – PB.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterizações

Todas as amostras processadas foram caracterizadas via difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

4.2.1.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX)

A Difração de Raios – X é uma técnica que consiste na radiação de raios – X em uma amostra e na detecção dos fótons que compõe o feixe difratado. Dentre as várias técnicas existentes, a difração de raios – X é a mais amplamente utilizada para determinar as fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, uma vez que na maior parte dos sólidos os átomos se organizam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios – X (ALBERS et. al., 2002).

A lei que rege a difração de raios – X é chamada de Lei de Bragg. Esta lei estabelece a relação entre o ângulo da difração e a distância entre os planos cristalinos que a originaram (que são específicos para cada fase cristalina) (ALBERS et. al., 2002). A lei de Bragg é representada pela seguinte Equação 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Eq. 1)}$$

Onde: n = múltiplo inteiro do comprimento de onda;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina;

θ = ângulo de incidência dos raios – X (medido entre o feixe incidente e o plano cristalino).

A difratometria de raios – X das amostras foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo D5000, sob radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro monocromador, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com variação angular de 5° a 60°, no modo contínuo com passo de 0,02° e velocidade do passo de 1s.

Os gráficos obtidos a partir dessa análise foram plotados e analisados através do software Origin e do software X'Pert, respectivamente.

4.2.1.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) tem por objetivo monitorar a variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura e/ou tempo, de forma a avaliar a estabilidade térmica da mesma (MEDEIROS, 2015).

As amostras foram caracterizadas em um analisador termogravimétrico da marca SHIMADZU, modelo DTG 60H, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto e faixa de temperatura de 25 a 1000°C.

Os resultados obtidos foram plotados e analisados através do software Origin. Através desses resultados pôde-se realizar uma análise quantitativa dos processos a que as amostras foram submetidas.

Todas as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2.1.3. Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)

Para a determinação da capacidade de troca de cátions do resíduo de caulim foi realizado o seguinte procedimento: em um béquer foi pesada uma amostra de 5g de resíduo e adicionado ao mesmo 300 mL de água destilada. Essa solução foi colocada sob agitação e à mesma foi adicionada, gota a gota, a solução de Na_2CO_3 de concentração 1N até o pH atingir o valor de, aproximadamente, 9. Após isso a agitação foi mantida por cinco minutos para homogeneização.

Passados os cinco minutos, foi adicionado à solução de HCl de concentração 1N, gota a gota, até o pH atingir o valor de, aproximadamente, 3,5. Nesse valor de pH supõe-se que todo azul de metileno esteja na forma monomolecular e apresente melhores resultados.

Essa solução foi titulada com azul de metileno contido em uma bureta da seguinte forma: a solução de azul de metileno, do fabricante nuclear, de concentração 0,01 N (3,7 g/L), foi adicionada, inicialmente, de 1 em 1 mL, sendo que após cada adição de azul de metileno a suspensão foi agitada continuamente por dois minutos, então, com um bastão de vidro, uma gota foi pingada em um papel filtro. Esse procedimento foi repetido até que uma leve coloração azul apareceu ao redor do círculo formado pelas partículas de caulim. Ao aparecer o anel azulado, a suspensão foi agitada por mais dois minutos e uma nova gota foi pingada no papel

filtro Whatman n°50, com a persistência do mesmo foi determinado o ponto de viragem do resíduo de caulim (CHEN et. al., 1974).

A CTC foi calculada utilizando-se a seguinte Equação 2:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{\text{massa da amostra seca (g)}} = \text{meq. de azul de metileno/100g de caulim (Eq. 1)}$$

Onde: CTC = Capacidade de troca de cátions da amostra;

V = Volume (mL);

C = Concentração do azul de metileno (0,01N);

4.2.2. Preparo das dispersões

Foram preparadas suspensões de resíduo de caulim em água destilada contendo 16% de teor de sólidos (o que equivale a 80g de resíduo de caulim em 500 mL de água destilada), à essas suspensões foram adicionados 0,1mL de solução de hexametáfosfato de sódio, preparado com o sal hexametáfosfato de sódio, do fornecedor Nuclear, utilizado como dispersante, a uma concentração de 250 g/L. A quantidade de hexametáfosfato de sódio foi definida pela capacidade de troca de cátions (CTC) do material, definida previamente pelo método de adsorção do azul de metileno (CHEN et. al., 1974).

As soluções foram agitadas mecanicamente utilizando-se um agitador da marca Marconi, modelo MA 147, sob rotações entre 15000 e 18000 RPM por 20 minutos e deixadas em repouso por 24h. Após as 24h, as soluções foram novamente agitadas por 5 minutos, com a mesma rotação, e passaram por um processo de centrifugação, utilizando-se a centrífuga da marca SP LABOR, e pelo processo no ultrassom da marca ECO – SONICS.

Dessa forma foram preparadas doze dispersões: seis delas beneficiadas via centrífuga e seis beneficiadas via ultrassom. Em ambos os casos, a parte da amostra identificada como concentrado se refere ao líquido sobrenadante, onde se encontra uma concentração maior de caulim, e a parte identificada como rejeito se refere ao precipitado que se deposita no fundo dos recipientes da centrífuga ou ultrassom após a finalização do procedimento.

4.2.3. Beneficiamento via centrífuga

A centrifugação é um método utilizado para acelerar o processo de sedimentação (denominação que se dá ao ato de deixar uma suspensão grosseira de sólido misturado em líquido em repouso e esperar que, por meio da ação da gravidade, o sólido mais denso repouse no fundo do béquer) por meio da força centrífuga.

Seis das doze dispersões preparadas foram beneficiadas via centrífuga, sendo três delas centrifugadas a uma rotação constante (tempos variáveis) e outras três a um tempo constante (rotações variáveis). O modo como as amostras foram centrifugadas, bem como a codificação que receberam encontram-se representados na Tabela 1.

Tabela 1: Codificação das amostras beneficiadas via centrífuga.

Preparo	Codificação do concentrado	Codificação do rejeito
300 RPM por 1 minuto	CC3001	CR3001
300 RPM por 2 minutos	CC3002	CR3002
300 RPM por 3 minutos	CC3003	CR3003
350 RPM por 1 minuto	CC3501	CR3501
370 RPM por 1 minuto	CC3701	CR3701
390 RPM por 1 minuto	CC3901	CR3901

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Onde o primeiro código, por exemplo, representa: amostra (C) centrifugada, (C) concentrada, a 300 RPM e por um (1) minuto.

4.2.4. Beneficiamento via ultrassom

O ultrassom é definido como ondas mecânicas de frequência mais elevadas do que a máxima frequência perceptível pelo ouvido humano, ou seja, frequências que variam de 20.0000 Hz até vários gigahertz. Ele pode produzir efeitos químicos e mecânicos no meio no qual é aplicado. Os efeitos mecânicos ocorrem se a movimentação da fonte de ultrassom (corpo de vibração) se comunica com as moléculas do meio, de forma que cada molécula transmite o

movimento para as moléculas adjacentes antes de retornar para a posição inicial (LUQUE-GARCÍA E CASTRO, 2003).

As outras seis das doze dispersões preparadas foram beneficiadas via ultrassom, sendo três delas beneficiadas à temperatura ambiente (tempos variáveis) e outras três a um tempo constante (com temperaturas variáveis). O modo como as amostras foram beneficiadas via ultrassom, bem como a codificação que receberam encontram-se representados na Tabela 2.

Tabela 2: Codificação das amostras beneficiadas via ultrassom.

Preparo	Codificação do concentrado	Codificação do rejeito
T_{ambiente} por 5 minutos	UCTA5	URTA5
T_{ambiente} por 3 minutos	UCTA3	URTA3
T_{ambiente} por 1 minutos	UCTA1	URTA1
30 °C por 1 minuto	UC301	UR301
40 °C por 1 minuto	UC401	UR401
50 °C por 1 minuto	UC501	UR501

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Onde o primeiro código, por exemplo, representa: amostra beneficiada via (U) ultrassom, (C) concentrada, a temperatura ambiente (TA) e por um (5) minutos.

Ambas as partes das amostras, beneficiadas via centrífuga e via ultrassom, foram secas em uma estufa da marca Solab, com circulação forçada de ar, a uma temperatura de 110°C por 24 horas. Após a completa secagem, as amostras foram maceradas com o auxílio de um almofariz e um pistilo e, no caso da parte referente ao rejeito, peneiradas em peneira #200.

Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2.5. Cálculos para a determinação do rendimento

Segundo Grim, 1963, o valor teórico das hidroxilas presentes na caulinita equivale a 13,96% da sua massa molecular. Com base nisso, as perdas de massa verificadas através da

análise termogravimétrica foram calculadas e comparadas com esse dado da literatura, a fim de se verificar o teor de caulinita presente em cada amostra, pela seguinte Equação 3:

$$TC = \frac{PDA \times 100}{PDT} \text{ (Eq. 3)}$$

Onde: TC = teor de caulinita da amostra

PDA = perda de massa da amostra

PDT = perda de massa teórica (13, 95%)

Esse cálculo foi feito para cada parte (concentrado e rejeito) de cada amostra beneficiada via centrífuga e via ultrassom, inclusive para uma amostra do material inicial, sem passar por nenhum dos dois processos de beneficiamento.

Cada amostra, após ser retirada da estufa, foi pesada. Em posse do resultado do teor de caulinita da amostra inicial, pôde-se calcular a massa de caulinita em cada amostra através da seguinte Equação 4:

$$MC = \frac{MA \times TC}{100} \text{ (Eq. 4)}$$

Onde: TC = teor de caulinita da amostra

MA = massa da amostra pós estufa

MC = massa de caulinita na amostra

Com esses resultados, inclusive para o material inicial, é possível calcular o teor de caulinita extraído da amostra inicial por cada processo pela Equação 5:

$$EC = \frac{MC \times 100}{MMI} \text{ (Eq. 5)}$$

Onde: EC = extração de caulinita por processo (%)

MC = massa de caulinita na amostra (g)

MMI = massa do material inicial utilizado para dispersão (80 g)

Realizando a normatização, tem-se o rendimento de cada processo pela equação 6:

$$R = \frac{EC \times 100}{PDMI} \text{ (Eq. 6)}$$

Onde: R = rendimento do processo (%)

EC = extração de caulinita por processo (%)

PDMI = perda de massa da amostra inicial (%)

Esses cálculos foram realizados para todas as amostras, obtendo-se assim um rendimento referente a cada processamento aplicado.

4.2.6. Análise estatística (Teste - t)

O teste t-Student (também conhecido por teste - T) é um teste de hipótese que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando a estatística de teste (t) segue uma distribuição t - Student. Essa premissa é normalmente usada quando a estatística de teste segue uma distribuição normal, mas a variância da população (σ^2) é desconhecida, nesse caso, é usada a variância amostral (S^2) e, como esse ajuste, a estatística de teste passa a seguir uma distribuição t - Student (BOLFARINE et. al., 2000).

O teste t pode ser aplicado para uma amostra, duas amostras independentes e duas amostras relacionadas. O caso em questão no presente trabalho é o primeiro, onde tem-se a seguinte Equação 7:

$$\text{Teste t} = \frac{X - \mu}{S_x} \text{ (Eq.7)}$$

Onde: $X = \frac{\sum x_i}{n}$ = média da amostra

μ = média da população

$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$ = erro padrão

O grau de liberdade do Teste t é definido pela seguinte Equação 8:

$$\text{gl} = \text{graus de liberdade} = n - 1 \text{ (Eq. 8)}$$

Onde: n = número de amostras

Dessa forma, para este trabalho, admite-se grau de liberdade cinco, uma vez que o Teste t foi realizado para o beneficiamento via centrífuga e via ultrassom separadamente e, em cada um desses processos, foram obtidas seis amostras referentes a parte concentrada. Para este grau de liberdade, e com 95% de confiança (condição para a qual o teste foi realizado) o valor do Teste - T tabelado deve ser de, no mínimo, 2,571.

Visto isso, utilizando-se o software origin, foi realizada a análise de variância dos resultados obtidos através dos cálculos de rendimento, com o intuito de verificar a similaridade dos valores de rendimento obtidos.

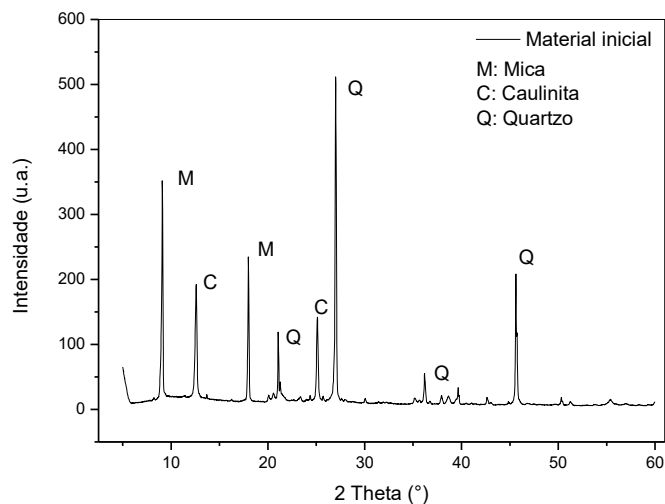
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização mineralógica da amostra inicial

5.1.2. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) da amostra inicial

A difração de raios – X do material inicial é mostrada na Figura 2.

Figura 2: Difratoograma de raios X do resíduo do caulim antes do beneficiamento.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

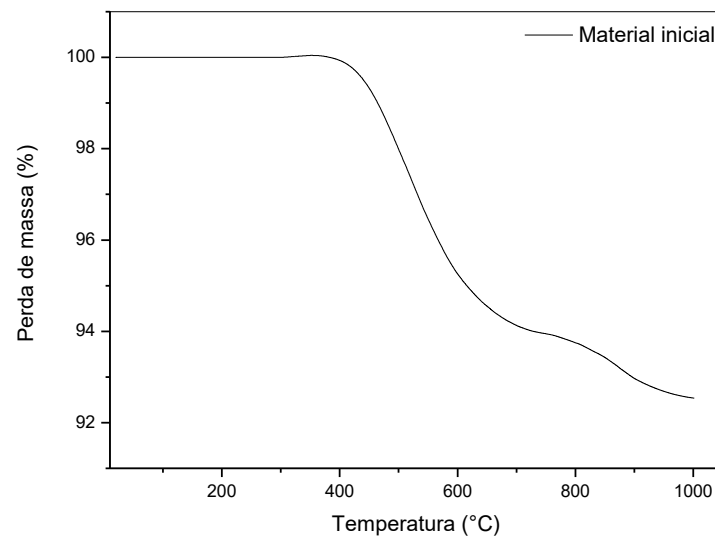
Analisando os resultados da Figura 2, verifica-se que o resíduo apresentou as seguintes fases mineralógicas principais: mica nas posições 2Θ de 9° e $17,88^\circ$ ($9,85 \text{ \AA}$ e $4,57 \text{ \AA}$), caulinita nas posições 2Θ de $12,68^\circ$ e $25,21^\circ$ ($7,10 \text{ \AA}$, $3,54 \text{ \AA}$, $2,46 \text{ \AA}$, $2,28 \text{ \AA}$, $2,54 \text{ \AA}$, $2,10 \text{ \AA}$, $1,80 \text{ \AA}$ e $1,66 \text{ \AA}$) e quartzo nas posições 2Θ de $21,08^\circ$, $26,9^\circ$, $36,37^\circ$ e $45,84^\circ$ ($3,55 \text{ \AA}$, $3,32 \text{ \AA}$ e $2,50 \text{ \AA}$). Essa análise é semelhante a análise do resíduo utilizado no trabalho realizado por Anjos e Neves (2011).

Pode-se observar que os picos mais intensos se referem ao quartzo, o que significa que há uma quantidade maior desse material em detrimento da caulinita, que é o mineral de interesse.

5.1.3. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) da amostra inicial

A quantificação da caulinita na amostra inicial pode ser realizada pela análise termogravimétrica (TGA), como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Análise termogravimétrica da amostra antes do beneficiamento.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

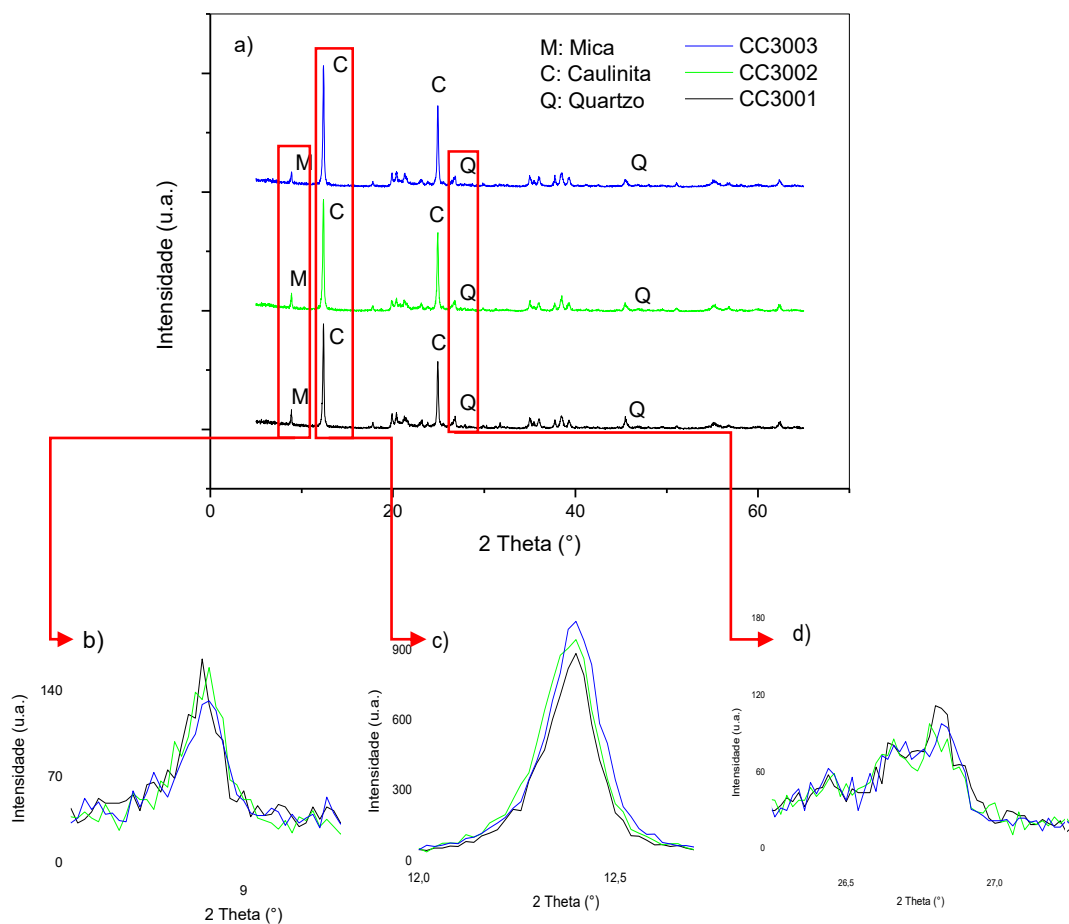
O resíduo de caulim apresentou uma perda de massa equivalente a 4,96% da sua massa inicial. Essa perda de massa se refere as hidroxilas presentes na caulinita ($(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2).2(\text{H}_2\text{O})$) e se dá na faixa de 350°C a 750°C. Além desse evento principal de perda de massa, observa-se outra banda de perda em torno dos 800°C, relacionada a decomposição da mica (MACKENZIE, 1957), resultados similares foram encontrados por Menezes et. al., 2007. A perda de massa da amostra inicial foi de 4,96%, valor muito inferior ao valor teórico da caulinita, 13,96% (GRIM, 1963), logo, pode-se admitir a baixa concentração deste mineral na amostra em detrimento da presença de outros minerais, sendo essa concentração de aproximadamente 35,56% de caulinita.

5.2. Caracterização mineralógica das amostras beneficiadas via centrífuga

5.2.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) das amostras beneficiadas via centrífuga

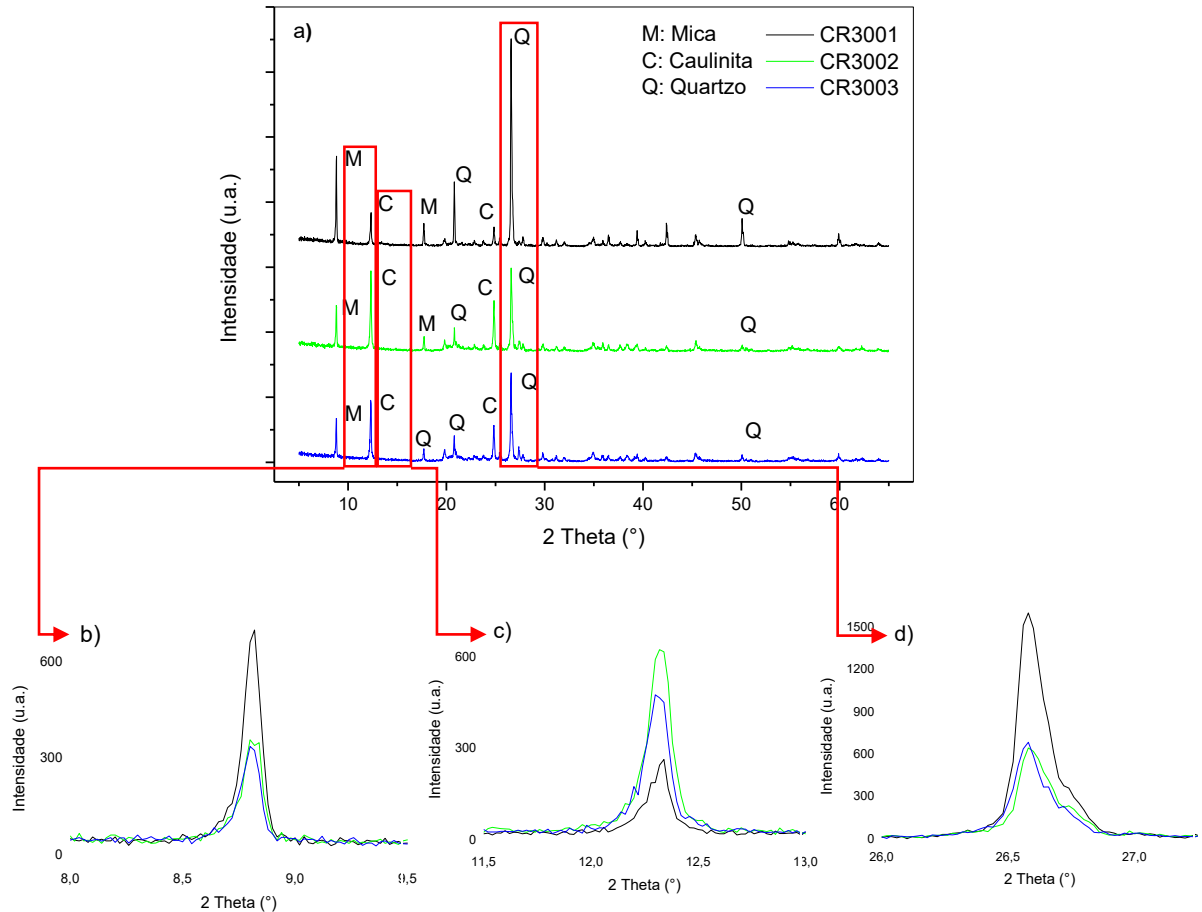
Nas Figuras 4 e 5, apresentam-se os difratogramas da parte concentrada e do rejeito, respectivamente, das amostras beneficiadas via centrífuga, com rotação constante e tempo variável.

Figura 4: Difratograma a) da parte concentrada das amostras centrifugadas à mesma rotação e com tempos diferentes, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 5: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras centrifugadas à mesma rotação e com tempos diferentes, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

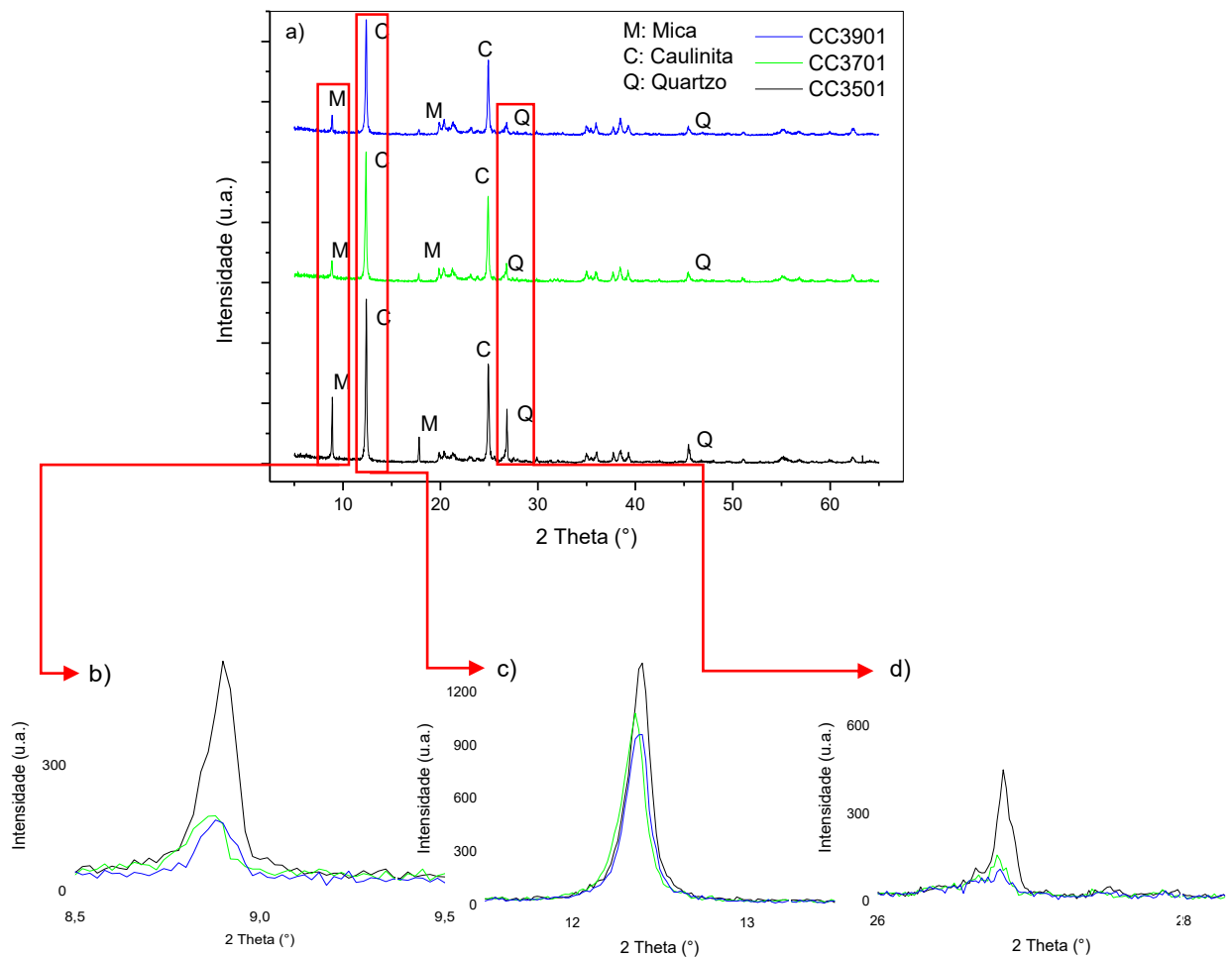
Analisando Figura 4 da parte concentrada das amostras foram centrifugadas à mesma rotação, porém com tempos diferentes, observa-se uma proximidade com relação a intensidade dos picos dos minerais presentes na mesma, o que permite a observação de que os tempos diferentes de rotação pouco afetaram concentração de caulinita em determinada amostra (resultado que será comprovado mais adiante pela análise termogravimétrica).

No entanto, ao se observar o difratograma da Figura 5 da parte do rejeito das mesmas amostras, verifica-se que houve uma intensidade maior dos picos referentes à mica e ao quartzo, na amostra CR3001, ou seja, que foi processada por um tempo e velocidade menores. Esse resultado sugere que, uma velocidade de rotação de 300 RPM é suficiente para

que as partículas se desagreguem, permitindo que as partículas de maior densidade sedimentem e as de menor densidade permaneçam dispersas no fluido sobrenadante.

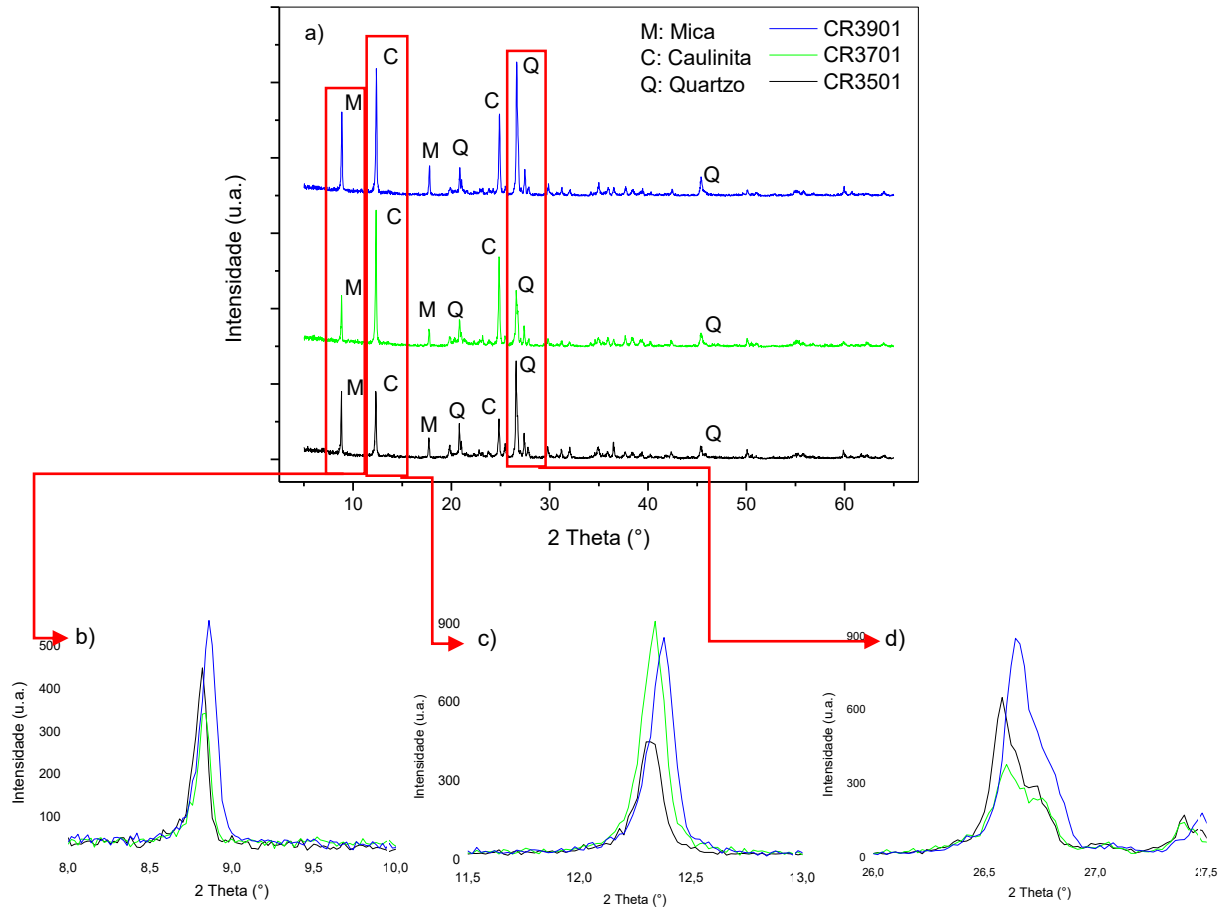
Nas Figuras 6 e 7, apresentam-se os difratogramas da parte concentrada e da parte do rejeito, respectivamente, das amostras centrifugadas com rotações diferentes e mantendo-se fixo o tempo.

Figura 6: Difratograma a) da parte concentrada das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 7: Difratograma a) da parte do rejeito das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, b) pico referente à caulinita e c) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Como observado na Figura 6, as amostras processadas com rotações diferentes e pelo mesmo tempo, a parte concentrada da amostra CC3501 foi a que apresentou picos mais intensos tanto para a caulinita, quanto para a mica e o quartzo, mostrando que o aumento da velocidade de rotação não proporciona uma concentração eficaz apenas da caulinita, o que é confirmado nos gráficos referentes a parte do rejeito das amostras (Figura 7), onde verifica-se uma intensidade inferior no pico referente à caulinita na mesma amostra, o que indica que houve uma concentração maior desse mineral na parte concentrada desta amostra do que nas demais.

Em contrapartida, a amostra CC3901 (Figura 6) apresentou um pico referente à caulinita de intensidade inferior (quando comparado ao pico da amostra CC3501) e bem próxima ao mesmo pico na amostra CC3701, o que é confirmado nos difratogramas da parte do

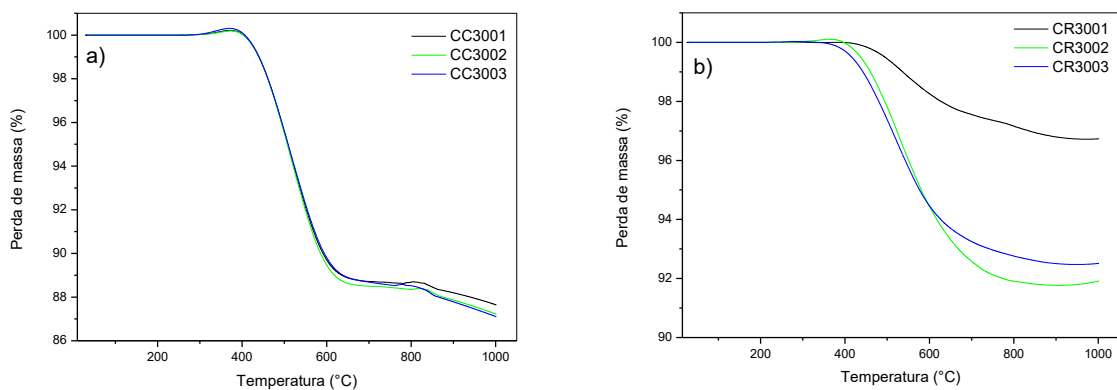
rejeito, onde os picos referentes à caulinita estão mais evidenciados nas amostras CR3701 e CR3901, indicando uma quantidade maior desse mineral sedimentou juntamente com o rejeito.

Esse resultado sugere que velocidades muito intensas, mesmo à tempos reduzidos, não promovem uma separação eficaz, uma vez que a parte menos densa da amostra, que buscase manter em suspensão, sedimenta juntamente com a parte mais densa, referente ao resíduo composto principalmente por quartzo e mica.

5.2.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) das amostras beneficiadas via centrífuga

Na Figura 8, apresenta-se a análise termogravimétrica da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas com mesma rotação por tempos diferentes.

Figura 8: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras centrifugadas à mesma rotação, por tempos diferentes.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Observa-se que as curvas apresentam a mesma característica de perda de massa da amostra inicial, com a desidroxilação da caulinita e decomposição da mica em torno da mesma faixa de temperatura. A quantidade de perda de massa apresentou diferenciação de acordo com o processo utilizado, como pode-se observar nas duas imagens (Figura 8 a) e b)) permitindo a realização dos cálculos do teor de caulinita presente nas partes concentrada e de rejeito de cada, amostra, como pode-se observar na Tabela 3.

Tabela 3: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas à mesma rotação e por tempos diferentes.

Amostra	Perda de massa (%)	Teor de caulim (%)
CC3001	11,62	83,30
CC3002	11,38	81,57
CC3003	11,32	81,17
CR3001	2,65	19,02
CR3002	8,14	58,35
CR3003	6,81	48,85

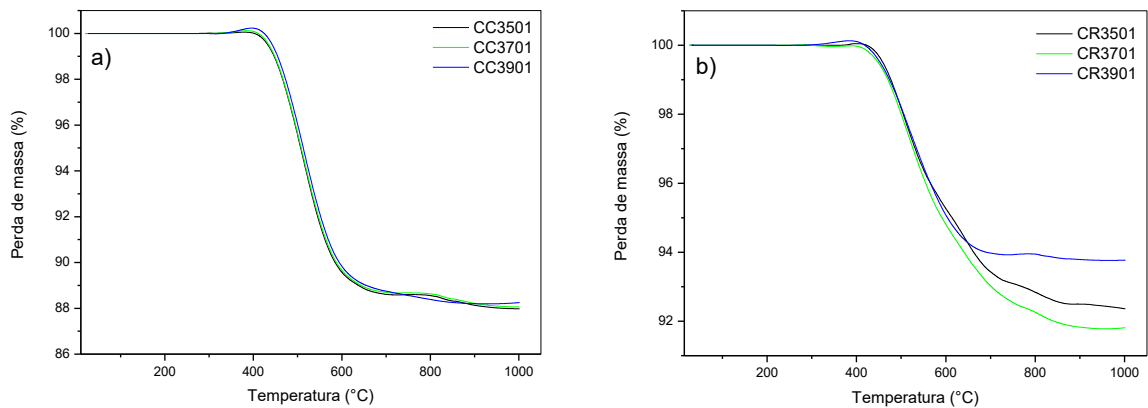
Fonte: Elaboração própria, 2018.

A perda de massa mais elevada e próxima do valor teórico mencionado indica que houve uma maior concentração da caulinita nessa parte da amostra, como pôde ser comprovado através do cálculo da pureza das mesmas, resultando no teor de caulinita presente em cada uma delas. Da mesma forma que o valor da perda de massa mais próximo do valor teórico da caulinita indica uma maior concentração desse mineral, o inverso implica em uma menor concentração do mesmo. Isso pode ser comprovado através dos dados expostos na tabela correspondentes a parte concentrada da amostra, que mostram uma perda de massa e, conseqüentemente, teor de caulinita bem inferior a parte concentrada da amostra.

Com relação às amostras centrifugadas sob mesma rotação e por tempos diferentes, os valores obtidos pela análise termogravimétrica confirmam e quantificam os resultados já observados na difração de raios X, onde foi observado que a amostra CR3001 apresentou picos mais intensos relativos ao quartzo em detrimento dos picos relativos à caulinita.

Na Figura 9, apresenta-se a análise termogravimétrica da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas com rotações diferentes pelo mesmo tempo.

Figura 9: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelos mesmos tempos.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Conforme explicitado nos gráficos anteriores o mesmo comportamento é observado, sendo a parte concentrada das amostras a que apresenta um valor de perda de massa bem superior à parte correspondente aos rejeitos. Esses valores, bem como o teor de caulinita presente nas amostras, encontram-se representados na Tabela 4.

Tabela 4: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras centrifugadas à rotações diferentes pelo mesmo tempo.

Amostra	Perda de massa (%)	Teor de caulim (%)
CC3501	11,40	81,75
CC3701	11,21	80,35
CC3901	11,25	80,63
CR3501	7,13	51,11
CR3701	7,02	50,36
CR3901	6,00	42,99

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Esses resultados também confirmam e quantificam os resultados obtidos na difração de raios – X, onde a amostra CC3501 foi a que apresentou picos mais intensos para a caulinita e a mesma possui uma maior concentração deste mineral, como evidenciado na tabela. A amostra CR3901 apresentou picos mais intensos tanto para o quartzo quanto para os demais minerais; esta mesma amostra foi a que apresentou uma menor perda de massa, indicando um menor teor de caulinita presente na mesma, como pode ser observado na tabela apresentada acima, indicando que houve uma sedimentação de caulinita juntamente com os minerais mais densos, o que se deve a uma velocidade excessiva de rotação da centrífuga.

Calculou-se o rendimento de cada um desses processos, onde obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5 abaixo

Tabela 5: Rendimento dos processos realizados na centrífuga.

Amostra	Rendimento (%)
CC3001	69,82
CC3002	58,38
CC3003	46,69
CC3501	67,63
CC3701	55,73
CC3901	56,41

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Esse rendimento foi calculado com base nos valores do teor de caulinita presentes na parte concentrada de cada uma das amostras centrifugadas. O maior rendimento foi o apresentado pela amostra CC3001, sendo a mesma a que proporcionou uma maior concentração de caulinita dentre todas as mencionadas e apresentou um rejeito (CR3001) com menor concentração do mesmo mineral, evidenciando uma separação eficaz.

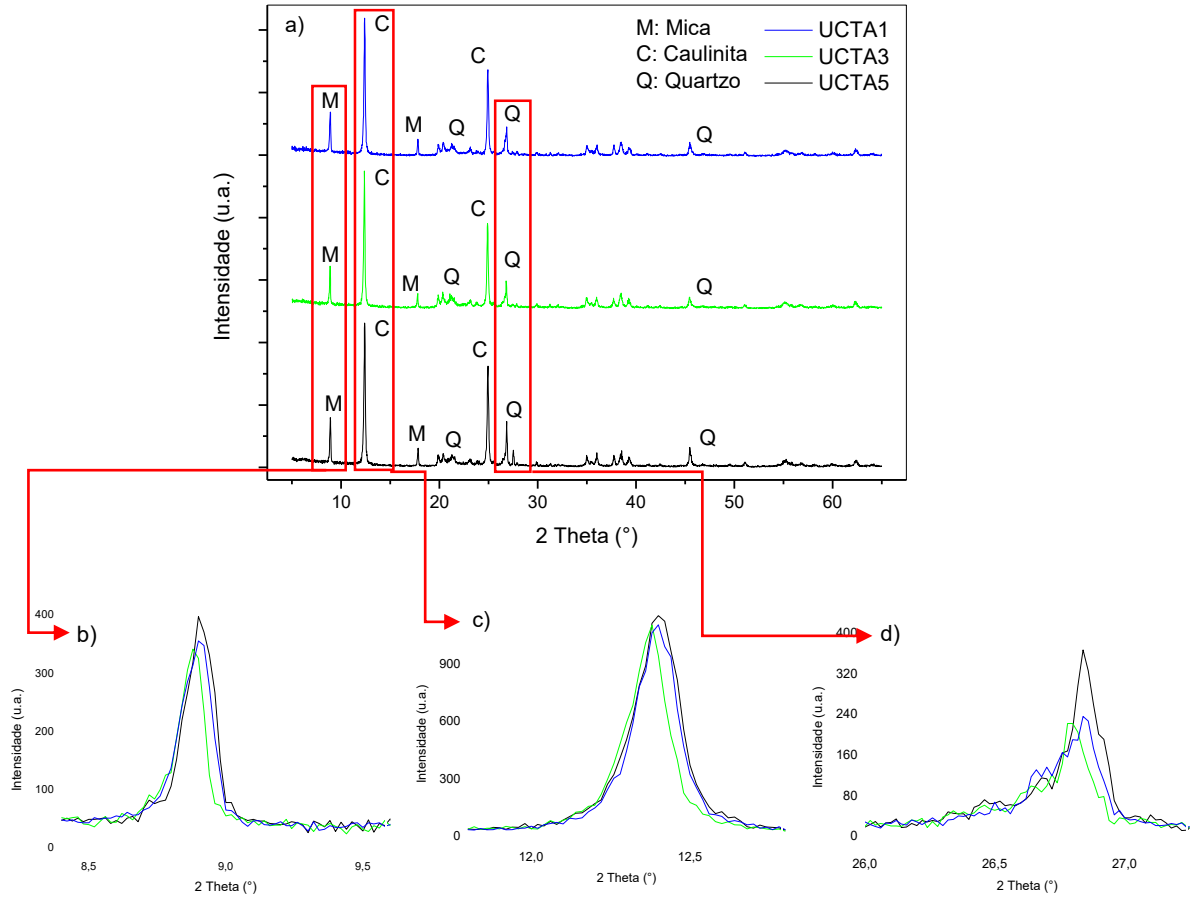
Analisando-se estatisticamente os resultados encontrados pelo teste t, encontrou-se, para o rendimento das amostras centrifugadas, uma média de 59,11% \pm 8,49 de rendimento e um valor do teste t de 17,0447, o que indica que, embora diferentes numericamente, os resultados são estatisticamente similares independente do parâmetro utilizado.

5.3. Caracterização das amostras beneficiadas via ultrassom

5.3.1. Caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) das amostras beneficiadas via ultrassom

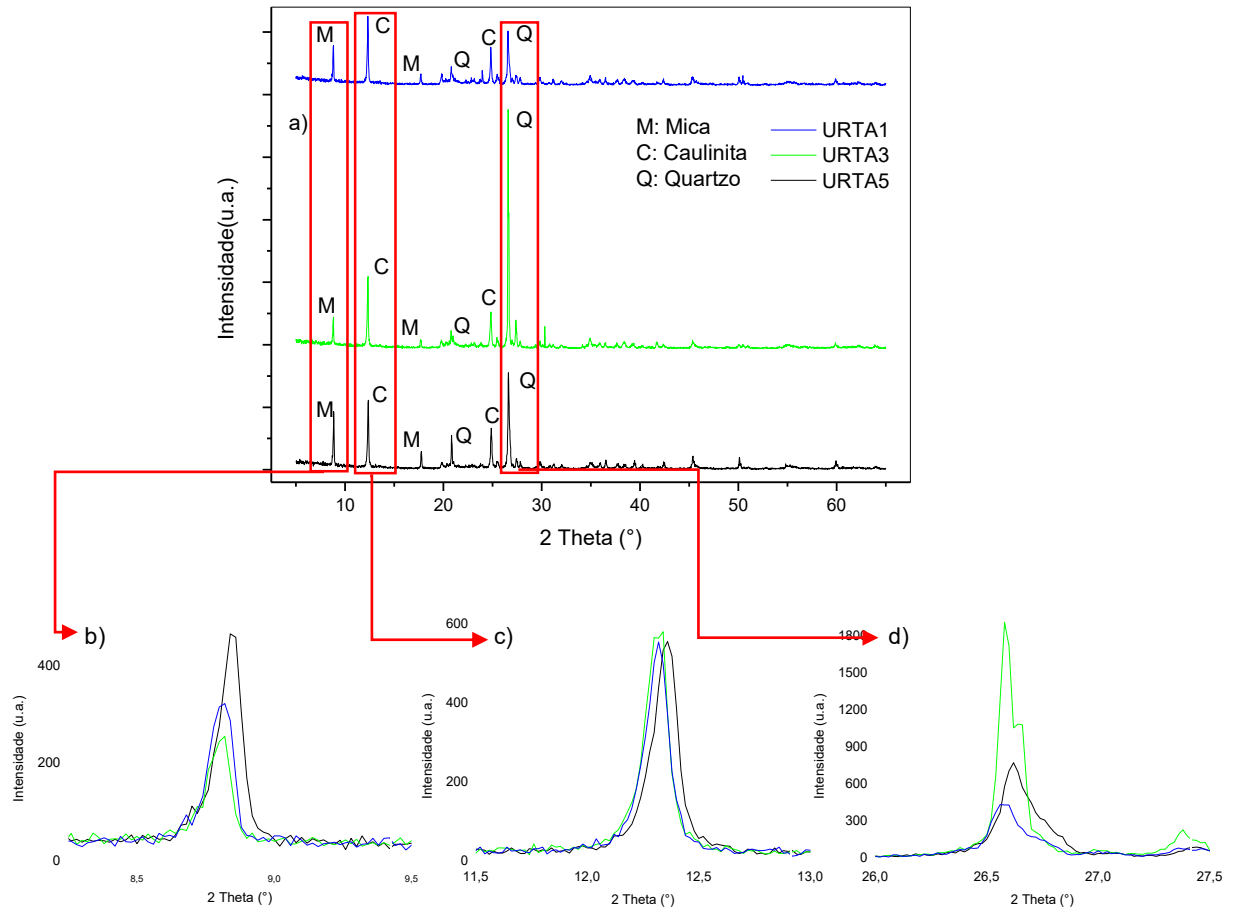
Nas Figuras 10 e 11, apresentam-se os difratogramas da parte concentrada e do rejeito, respectivamente, das amostras beneficiadas via ultrassom, com temperatura ambiente e tempos variáveis.

Figura 10: Difratoograma a) da parte concentrada das amostras beneficiadas via ultrassom à temperatura ambiente por tempos diferentes b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 11: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom à temperatura ambiente por tempos diferentes b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

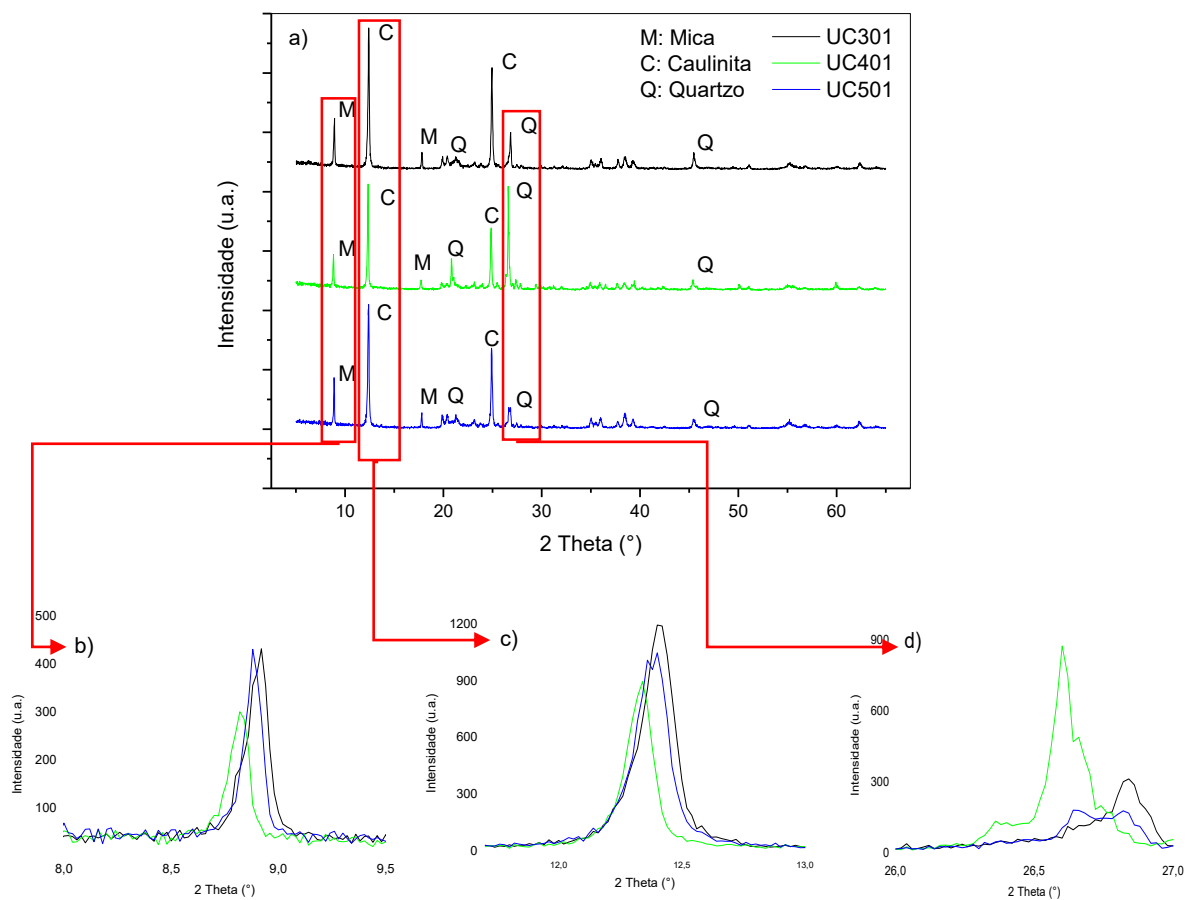
Observa-se que, a parte concentrada (Figura 10) da amostra beneficiada por cinco minutos apresentou um pico mais intenso para o quartzo. Os outros dois picos evidenciados apresentam intensidades próximas uns aos outros, embora a intensidade maior também predomine na amostra UCTA5. No entanto, os difratogramas da parte do rejeito das amostras, apresentado na Figura 11, mostra que houve uma intensidade maior no pico referente ao quartzo para a amostra URTA3; esse resultado evidencia que, embora as intensidades desse mesmo pico na parte concentrada das amostras UCTA1 e UCTA3 tenham sido próximas, esse mineral sedimentou mais na amostra beneficiada por três minutos, apresentando uma incidência maior no rejeito da mesma. A amostra URTA1 foi a que apresentou picos menos intensos para o quartzo, o que evidencia que este tempo de vibração não é suficiente para que haja uma precipitação satisfatória desse mineral.

Com relação a concentração da caulinita, observa-se que todas as amostras apresentaram picos de intensidade muito próximos para esse mineral, indicando que o tempo de beneficiamento não é um fator que exerça grande influência para uma máxima concentração da caulinita.

Esses resultados mostram que o tempo de vibração intermediário (três minutos) apresentou um resultado mais satisfatório quanto a precipitação do quartzo na parte do rejeito, enquanto que o tempo superior (cinco minutos) e o inferior (um minuto) foram excessivo e insuficiente, respectivamente, para uma separação eficaz entre partículas mais e menos densas (quartzo e caulinita, respectivamente).

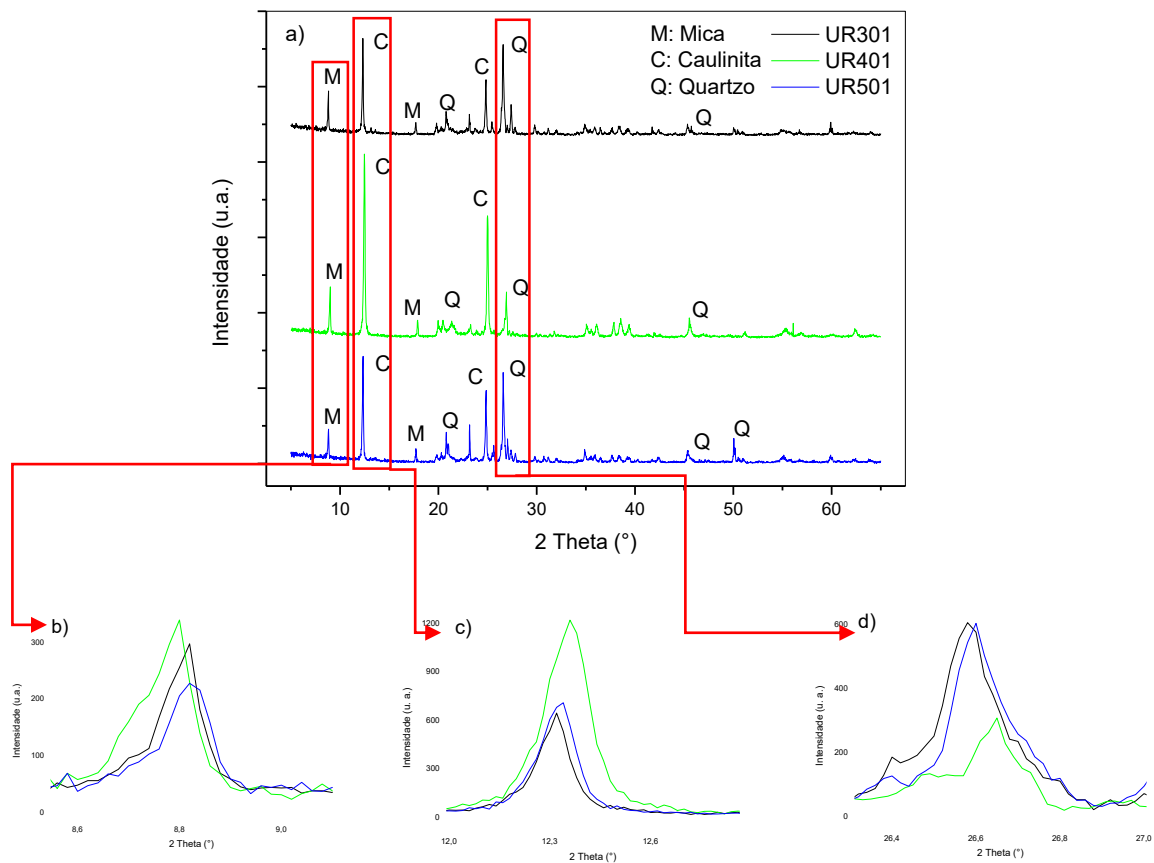
Nas Figuras 12 e 13 apresentam-se os difratogramas das amostras beneficiadas via ultrassom pelo mesmo tempo, no entanto, com temperaturas diferentes.

Figura 12: Difratograma a) da parte concentrada das amostras beneficiadas via ultrassom à temperaturas diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 13: Difratoograma a) da parte do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom à temperaturas diferentes pelo mesmo tempo, b) pico referente à mica, c) pico referente à caulinita e d) pico referente ao quartzo.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Com relação aos gráficos da parte concentrada das amostras (Figura 12), observa-se um pico mais intenso de caulinita na amostra UC301 e o menos intenso de quartzo para a mesma amostra, indicando que houve uma concentração maior de caulinita em detrimento do quartzo. A amostra que apresentou picos menos intensos referentes à caulinita e, conseqüentemente, mais intensos relativos ao quartzo foi a beneficiada a 40°C (UC401); enquanto que a amostra beneficiada a 50°C (UC501) apresentou valores próximos no que se diz respeito ao pico referente à mica e inferiores, embora também próximos, nos picos referente à caulinita e ao quartzo quando comparada a UC401. Este resultado indica que o aumento excessivo da temperatura não favorece a concentração de caulinita.

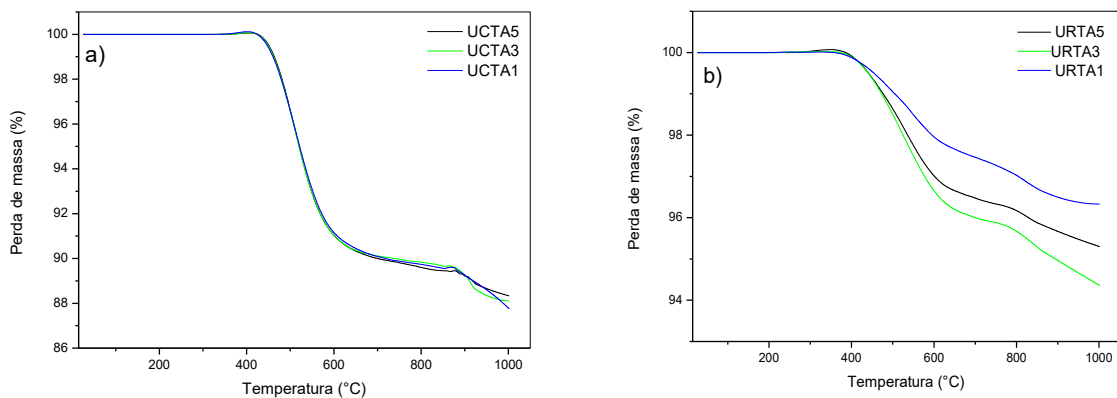
Quanto a parte do rejeito (Figura 13) a amostra UR301 foi a que apresentou picos menos intensos referentes à caulinita, juntamente com a amostra UR501, apresentando,

consequentemente, picos de intensidades superiores para o quartzo, o que indica que essa duas condições proporcionaram uma precipitação maior desse mineral em detrimento da caulinita. A amostra UR401 apresentou picos mais intensos para a mica e caulinita e picos menos intensos para o quartzo, o que significa que não houve uma separação eficiente desses minerais, visto que parte do caulim (que será quantificada via TGA) precipitou juntamente com o rejeito da amostra.

5.3.2. Caracterização mineralógica por análise termogravimétrica (TGA) das amostras beneficiadas via ultrassom

Na Figura 14, apresenta-se a análise termogravimétrica da parte concentrada e do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom com mesma temperatura por tempos diferentes.

Figura 14: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras via ultrassom com mesma temperatura por tempos diferentes.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Analisando quantitativamente as amostras tem-se os valores apresentados na Tabela

6.

Tabela 6: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom com mesma temperatura por tempos diferentes.

Amostra	Perda de massa (%)	Teor de caulim (%)
UCTA5	10,11	72,51
UCTA3	9,55	68,45
UCTA1	9,43	67,61
URTA5	3,36	24,11
URTA3	3,95	28,30
URTA1	2,22	15,89

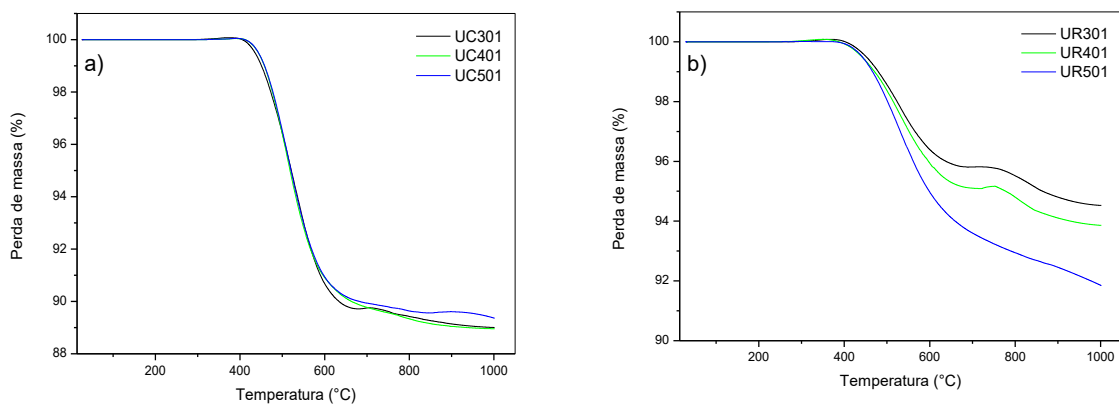
Fonte: Elaboração própria, 2018.

Observa-se que os valores de perda de massa, que se dão próximos as mesmas faixas de temperatura discutidas anteriormente, são próximos para a parte concentrada das amostras beneficiadas por um e três minutos (UCTA1 e UCTA3), resultado esse que comprova o que havia sido observado na difração de raios – X, onde essas amostras apresentaram picos de intensidades bem próximas relativos à caulinita, no entanto, a parte do rejeito, mostra um valor de perda de massa para a amostra URTA1, indicando que a mesma possui uma quantidade maior de quartzo do que a demais em detrimento da quantidade de caulinita.

Quanto ao teor de caulinita na parte concentrada das amostras beneficiadas por cinco minutos (UCTA5), observa-se um teor maior desse mineral nessa amostra, o que confirma e quantifica o pico mais intenso referente à caulinita presente no difratograma da mesma.

Na Figura 15, apresenta-se a análise termogravimétrica da parte concentrada e do rejeito das amostras beneficiadas via ultrassom pelo mesmo tempo e com temperaturas diferentes.

Figura 15: Análise termogravimétrica, a) da parte concentrada e b) da parte do rejeito, das amostras beneficiadas via ultrassom pelo mesmo tempo e com temperaturas diferentes.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Analisando quantitativamente as amostras, tem-se os valores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Relação da perda de massa e quantidade de caulim da parte concentrada e do rejeito das amostras via ultrassom pelo mesmo tempo e com temperaturas diferentes.

Amostra	Perda de massa (%)	Teor de caulim (%)
UC301	10,25	73,49
UC401	10,01	71,78
UC501	10,28	73,71
UR301	4,27	30,61
UR401	4,89	35,06
UR501	5,96	42,72

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Como já havia sido mostrado via difração de raios X, com picos mais intensos e próximos referentes à caulinita, as amostras beneficiadas a 30 e 50°C apresentaram os maiores valores de teor de caulinita na parte concentrada, no entanto, a amostra beneficiada a 50°C também apresentou uma quantidade elevada desse mineral junto ao precipitado da amostra, o que significa que a separação poderia ser mais eficiente e que o aumento da temperatura influenciou negativamente o resultado obtido.

A amostra beneficiada a 40°C apresentou picos mais intensos para a mica e caulinita na análise de DRX da parte referente ao rejeito. A partir da TG pode-se verificar que a perda de massa correspondente a desidroxilação da caulinita desta amostra apresentou um valor intermediário, se comparada as demais amostras. Como o pico referente ao quartzo apresentou uma intensidade maior para a amostra UR401, sua perda de massa inferior a apresentada pela amostra UR501, confirma a maior incidência desse mineral na primeira em detrimento da segunda.

Calculou-se o rendimento de cada um desses processos, onde obteve-se os resultados apresentados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Rendimento dos processos realizados no ultrassom.

Amostra	Rendimento (%)
UCTA5	67,67
UCTA3	65,40
UCTA1	65,50
UC301	70,70
UC401	65,75
UC501	65,60

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Esse rendimento foi calculado com base nos valores do teor de caulinita presentes na parte concentrada de cada uma das amostras beneficiadas via ultrassom. O maior rendimento foi o apresentado pela amostra UCTA1, embora essa amostra não tenha apresentado o maior teor de caulinita presente na sua parte concentrada, foi essa amostra que apresentou uma perda de massa muito inferior as demais em sua parte referente ao resíduo, indicando uma menor concentração de caulinita no mesmo, ou seja, maior concentração de quartzo.

Analisando-se estatisticamente os resultados encontrados pelo teste-t, encontrou-se, para o rendimento das amostras beneficiadas via ultrassom uma média de $66,77\% \pm 2,10$ de rendimento e um valor do teste t de 77,6991, o que indica que, embora diferentes numericamente, os resultados obtidos por essa via de beneficiamento também são estatisticamente similares independente do parâmetro utilizado.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que os parâmetros analisados no beneficiamento via centrífuga, velocidade e tempo de rotação, influenciam diretamente nas características encontradas no material final. Uma velocidade muito elevada, promove uma sedimentação da parte menos densa, a qual se busca que se mantenha em suspensão juntamente como o líquido, e o mesmo resultado pode ser obtido se a centrifugação for realizada a velocidades mais baixas mas por um tempo elevado, logo, faz necessário um estudo prévio da combinação de parâmetros ideal para o resultado que se busca obter.

Com relação ao beneficiamento via ultrassom, observa-se que o parâmetro temperatura influi menos no resultado da concentração do que o parâmetro tempo de processamento, porém, a temperaturas mais elevadas, observa-se uma redução no rendimento do processo. Com relação ao tempo de processamento, verificou-se que tempos muito baixos não promovem uma separação efetiva uma vez que o tempo não é suficiente para a desagregação das partículas e, como foi observado para a centrifugação, tempos elevados excessivamente podem promover uma sedimentação do material de interesse, que se almeja que se mantenha em suspensão na parte líquida da amostra.

Em geral, as amostras beneficiadas via ultrassom apresentaram uma média de rendimento superior à média dos rendimentos obtidos via centrífuga, com um valor do teste-t também superior, o que indica que os valores obtidos por esse processamento são mais similares e, as variações nesse método, não influenciam diretamente no resultado final. Enquanto que na centrífuga, o valor do teste-t é inferior, o que indica que a variação nos parâmetros interfere mais diretamente no resultado final mas, ainda assim, os resultados são significativamente estatísticos.

6. CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado pôde-se concluir que:

Foi possível a extração do caulim do resíduo utilizado tanto para o beneficiamento via centrífuga quanto para o beneficiamento via ultrassom.

Todos os métodos e combinações de parâmetros utilizados promoveram uma concentração de caulinita em teores superiores a concentração desse mineral no resíduo em seu estado inicial.

O máximo teor de caulinita concentrado, ou seja, a máxima extração de caulim foi obtida pelo processamento via centrífuga, na velocidade e tempo de rotação mais baixos.

Com relação ao processamento via ultrassom, o máximo teor de caulinita concentrado foi o processado a maior temperatura e por menor tempo, mas o valor ainda foi inferior ao mencionado obtido via centrífuga.

Através da análise conjunta dos dados conclui-se que foi possível maximizar a extração do caulim.

7. REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.

ANJOS, C. M.; NEVES, G. A.. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2 (2011) 91-96.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S.. Caracterização dos resíduos cauliniíficos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica* 58 (2012), 36 – 42.

BARATA, M.S. Concreto de alto desempenho no Pará: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 1998.

BOLFARINE, Heleno; SANDOVAL, Mônica Carneiro. *Introdução à Inferência Estatística*. São Paulo: SBM, 2000.

BRANCO, Pércio de Moraes. *Dicionário de Mineralogia e Gemologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.

BRISTOW, C. M. (1987a). Kaolin paper underpins current demand. *Industrial Minerals*, July, p. 62-67.

BURT, R. O.. *Gravity concentration technology*. Amsterdam, Elsevier, 1984. 605 p. (Developments in Mineral Processing, v.5).

BRISTOW, C. M. (1987b). World Kaolins: genesis, exploitation and application. *Industrial Minerals*, July, p. 45-87.

L. F. A. Campos, R. R. Menezes, D. Lisboa, L. N. L. Santana, G. A. Neves, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **53**, 328 (2007)

CARVALHO, E. A. (1996). Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93p.

CASTRO, W. A. M. Incorporação de resíduos de caulim em argamassas para uso no construção civil. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

CHEN, T. J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. *CERÂMICA*, XX – Nº 79 – Julho a Setembro de 1974.

CIULLO, P. A. (2004). Kaolin clay: functional optical additives. In: <www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/01846,105008,00.html>

CREMASCO, M. A.. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidos mecânicos – 2. Ed. – São Paulo: Blucher, 2014.

FINCH, E. (2002). Transforming kaolin ore into high-performance products. *Industrial Minerals*, March, p. 64-67.

GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, (Geological Science Series), p. 29.

Grim, R.E. (1963). *Cerâmica* 9. 35.

GRIM, R. E.; *Clay Mineralogy*, 2 ed. New York, McGraw Hill, 1968.

HIRSCH, Helmut. Mineralogia aplicada. São Paulo: Polígono/USP, 1972. 291p. il.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. Resíduos da indústria do papel podem ser reaproveitados na construção civil. In.: IPEF NOTÍCIAS: AMBIENTE, maio/junho 2000. n. 150. p. 5.

LIMA, M.S. et. al.. Utilização de resíduo de caulim para uso em blocos de concreto sem função estrutural. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, pp. 1-12, 2006.

Lins, F. A. F. (2004). Concentração Gravítica. Tratamento de Minérios, Centro de Tecnologia Mineral CETEM, 4ª edição revisada, capítulo 6, P.239-268, Rio de Janeiro.

LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L. De; Ultrasound: a powerful too for leaching. Trends in Analytical Chemistry, Elsevier Vol. 22, No. 1, 2003.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. (2008). Capítulo 12: Argila – Caulim. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2ª Edição.

LUZ, A. B. e CHAVES, A. P. (2000). Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel, 72p., Série Rochas e Minerais Industriais no 1, CETEM/MCT.

LUZ, A. B. e COSTA, L. S. N. (1994). Relatório de viagem às minerações de caulim Horii e English China Clay, RV 0018/94, CETEM.

LUZ, A. B. e MIDDEA, A. (2004a). Purificação de kaolin por floculação seletiva. In: Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, 15-18 de junho.

LUZ, A. B. e MIDDEA, A. (2004b). Purification of kaolin by selective flocculation. In: 5th UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral

Processing-Particle Size Enlargement in Mineral Processing, Hamilton Ontario, Canada, August, p. 22-25.

LUZ, A. B. ; COSTA, L. N. S. e CHAVES, A. P. (1995b). Aspectos de alguns redutores usados no alvejamento de caulins. In: XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 1995, vol. 1, p. 163-179.

MACKENZIE, R. C.; The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society (Clay Minerals Group). Londres, 1957.

MANDARINO, Joseph A. & BACK, Malcolm E. Fleicher's Glossary of Mineral Species. 10 ed. Tucson (EUA): Mineralogical Record, 2008. 345p.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. An Introduction to Sonochemistry. Endeavour, New series, Volume 13, No. 3. 1989.

MEDEIROS, F. K. - Obtenção de zeólitas sintéticas a partir de cinza volante ativada alcalinamente, tratada organicamente para uso como agente de adsorção de óleo e viscosificante. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2015.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb. **6**, 2 (2002) 303.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. de; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. In: Cerâmica 53 (2007) 192 – 199.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físicamineralógica. Cerâmica 55:163-169 (2009).

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

MURRAY, H. H. (1986). Clays. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5a ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, vol. A7, p. 109-136.

MURRAY, H.H. e KELLER (1993) W. Kaolins, kaolins, and kaolins. In Kaolin Genesis and Utilization, H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, Editors, The Clay Minerals Society: Boulder, p. 1-24.

NETO P. N. de S.; RODRIGUES J. K. G.; SILVA JÚNIOR F. ALVES DA; GUIMARÃES L. C. Utilização do resíduo com origem no processamento do caulim como filler em misturas asfálticas. In 35a Reunião Anual de Pavimentação, 2004, Rio de Janeiro. Anais... 2004, CD-ROM.

PEDRASSANI, Jaime (2008). Biografia das argilas. Inédito. Snt, 2008.

PERA, J.; AMROUZ A. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. Advanced Cement Based Materials, v. 7, 1998.

PRASAD, M. S.; REID, K. J. e MURRAY, H. H. (1991). Kaolin: processing, properties and application. Applied Clay Science, Amsterdam, vol. 6, Elsevier, p. 87-119.

QUEIROZ, V. DO S. O. de ; PIMENTEL, S. R. DE O.; MARTINS, M. L.; SOUZA, P. S. L. Avaliação comparativa do desempenho da argamassa de cimento e areia com resíduo da indústria de beneficiamento do caulim. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 2005, Florianópolis. Anais. 2005, CD-ROM.

REZENDE, M. L. S. et. al.. Utilização de resíduo de caulim em blocos de vedação. Rem: Ver. Esc. Minas. vol. 61 no. 3. Ouro Preto, julho/setembro 2008.

SAMPAIO, J. A.; OLIVEIRA, G. P.; SILVA, A. O.. Ensaio de classificação em hidrociclone. IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 139-154.

SAKAI, R.; TOFFOLI, S. M.; VIEIRA-COELHO, A. C.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.. Estudos reológicos de dispersões contendo matérias-primas cerâmicas. Parte 13. SILVA, F. A. N. G.. Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

Sistema Hórti-água. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP.

Schobbenhaus C. & Coelho C.E.S. (Eds.), 1986. Principais Depósitos Minerais Brasileiros - Ferro e Metais da Indústria do Aço. DNPM, Vol. 2, 501 p.

SILVA, B. I. C.. O beneficiamento do caulim no distrito Barra de Juazeirinho – PB: Análise de uma atividade econômica com reflexos ambientais. 2013. 354 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geografia) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, 2013.

SORIA, A. C.; VILLAMIEL, M. Effect of Ultrasound on the Technological Properties and Bioactivity of Food: a review. Trends in Food Sci. & technol. 21 (2010) 323-331.

SOUZA, I. Concentração mineral. Curso Técnico em Mineração. 2013. Notas de aula. Escola Estadual De Educação Profissional – EEEP.

SOUZA SANTOS, P., Tecnologia das Argilas. 1ª Ed., vol. 1, São Paulo: Ed. da USP/Edgard BlucherLtda, 1975.

SOUZA SANTOS, P. (1975). Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. 1ª ed. vol.1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 340 p.

TRAWINSKI, H. e EISENLOHR, V (1980). Beneficiamento de Caulim, 1a parte, Cerâmica, vol. 26, no.122, Fevereiro, p. 25-33.

YOON, R e SHI, J. (1986). Processing of kaolin clay. Advance in Mineral Processing, Proceedings of the Arbiter Symposium, ed. AIME, New York.

ZHIJIN, G.; LIBING, L.; GUOCHENG, L.; XIAOYU, W.. A simple method for physical purification of bentonite. Elsevier. Applied Clay Science (2016), 294 – 300.