



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA
TANTALITA PARA PRODUTOS CERÂMICOS

por

SOFIA FERNANDES LEMOS DE SOUZA

João Pessoa – Paraíba
Dezembro – 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

APROVEITAMENTO RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA
TANTALITA PARA PRODUTOS CERÂMICOS

Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal da Paraíba, como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Doutor.

Sofia Fernandes Lemos de Souza

ORIENTADOR: Prof Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
COORIENTADOR: Prof^a Dr. Lizandra Fernanda Araújo Campos

João Pessoa – Paraíba
Dezembro – 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S729a Souza, Sofia Fernandes Lemos de.

Aproveitamento de resíduos do beneficiamento do caulim e da tantalita para produtos cerâmicos / Sofia Fernandes Lemos de Souza. - João Pessoa, 2019.
119 f. : il.

Orientação: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra.

Coorientação: Lizabetha Fernanda Araújo Campos.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

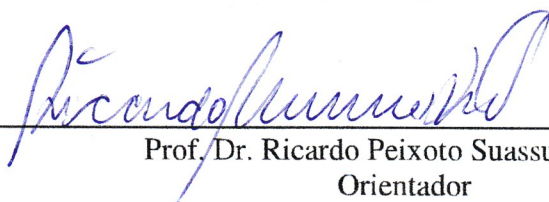
1. Cerâmica. 2. Reciclagem. 3. Resíduo de caulim. 4. Resíduo de tantalita. I. Dutra, Ricardo Peixoto Suassuna. II. Campos, Lizabetha Fernanda Araújo. III. Título.

UFPB/BC

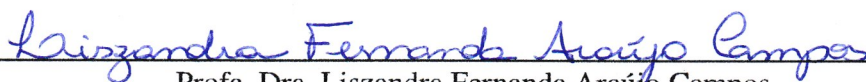
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA
TANTALITA PARA PRODUTOS CERÂMICOS

SOFIA FERNANDES LEMOS DE SOUZA

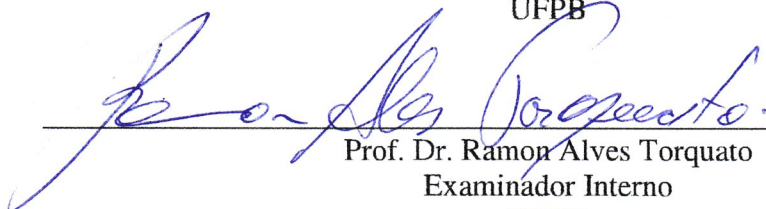
Tese defendida e aprovada em 04 de dezembro de 2019 e examinada pela banca constituída
dos membros:



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Orientador
UFPB

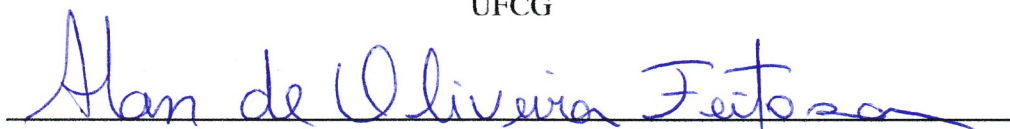


Profa. Dra. Lizzandra Fernanda Araújo Campos
Co-orientadora
UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
Examinador Interno
UFPB

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador externo
UFCG



Prof. Dr. Alan de Oliveira Feitosa
Examinador externo
UNIPÊ

João Pessoa – PB
Dezembro – 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tornar tudo possível em minha vida.

Ao meu companheiro Beto, por me apoiar em todas as decisões e seguir firme ao meu lado, me dando suporte e me ajudando sempre no que pôde e da melhor maneira possível.

A Miguel, que trouxe um estímulo todo especial ao final desta jornada.

Aos meus colegas da Divisão de Obras da UFPB que concordaram com meu afastamento para realização deste doutorado.

Ao professor Ricardo Peixoto Suassuna Dutra pela orientação, pela paciência, pela infinita disponibilidade e por sempre atentar a minha jornada pessoal para além do desenvolvimento deste trabalho.

À professora Lizabeth Fernanda Araújo Campos pela coorientação, por compartilhar seus conhecimentos de forma tão transparente e pela atenção que dedicou a mim e ao meu trabalho.

Aos meus colegas “Scientists” que tornaram essa jornada mais leve e menos solitária.

A todo o pessoal que me deu suporte para o desenvolvimento deste trabalho – os técnicos André, Joelma, Isaque, Meyson, Larissa, Breno e meu amigo Richard.

Aos professores da banca, que aceitaram o convite de participar da avaliação do meu trabalho, pelas contribuições deixadas, por toda a atenção que dedicaram e pelo esforço de participarem de minha defesa final mesmo num período do ano com tantas demandas.

A todos os professores que de alguma forma participaram de meu percurso, que lecionaram as disciplinas, que me atenderam de forma tão solícita sempre que os procurei.

RESUMO

A indústria mineral ocupa lugar de destaque na economia brasileira e a produção nacional desse setor é uma das maiores do mundo, sendo um segmento importante para o país. Entretanto, grandes volumes de resíduos são gerados pelas atividades de mineração que são descartados próximos a áreas de beneficiamento mineral. Assim, o objetivo deste trabalho foi o aproveitamento de resíduos gerados no beneficiamento do caulim e da tantalita para produtos cerâmicos. Tratou-se da obtenção de produtos compostos exclusivamente por estes materiais residuais, sem a utilização de nenhuma outra matéria-prima como material de partida. O resíduo da segunda etapa do beneficiamento do caulim (resíduo grosso) e o resíduo da tantalita foram submetidos a peneiramento em peneiras com diferentes aberturas e o resíduo da primeira etapa do beneficiamento do caulim (resíduo fino) foi hidrociclonado. Esses beneficiamentos aplicados geraram frações com diferentes características químicas e granulométricas em relação aos resíduos sem nenhum processamento, mostrando a influência dos processos empregados e permitindo a seleção de porções de maior interesse para realização de formulações cerâmicas. Para avaliação de propriedades físicas e mecânicas – absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear de queima (RLq), perda de massa ao fogo (PF) e tensão de ruptura à flexão (TRF) –, foram confeccionados corpos de prova por prensagem uniaxial a partir das formulações e realizados processos de sinterização em fornos industriais de produção de cerâmica vermelha, de porcelanato e de louça sanitária. As formulações cerâmicas foram planejadas utilizando metodologia de delineamento de misturas que permitiu a obtenção de modelos matemáticos correlacionando o comportamento das propriedades físicas e mecânicas às proporções dos componentes nas formulações, nas diferentes condições de queima utilizadas. Propriedades obtidas apresentaram valores médios variando entre 3,29 e 8,88 % para PF, de 3,74 a 18,64 % para AA, entre 7,10 e 32,41 % para PA, de 1,30 a 13,87 MPa para TRF e entre -1,33 e 2,36 % para RLq, dentre as diversas formulações experimentais e queimas realizadas. Misturas com maiores percentuais da porção do resíduo do beneficiamento da tantalita apresentaram menores PF, AA e PA, maior estabilidade dimensional, porém menores TRF. Formulações ricas na porção do resíduo fino do beneficiamento do caulim alcançaram os maiores valores de TRF, porém altos valores de PF, AA, PA e RLq, com base nos resultados obtidos. Já a presença de maiores quantidades da porção do resíduo grosso do beneficiamento do caulim nas formulações resultou em altos valores de PF, AA e PA, baixos de TRF e estabilidade dimensional intermediária em relação aos comportamentos dos outros dois resíduos. Os resultados mostraram que é possível a composição de peças cerâmicas a partir da mistura destas porções de resíduos, podendo trazer benefícios econômicos e ambientais para mineradores e ceramistas. As formulações atingiram resultados de AA, compatíveis com os requeridos para confecção de blocos para alvenaria de vedação, telhas e revestimento cerâmico, a depender da composição e queima empregadas. As peças obtidas demonstram potencial para utilização como revestimento decorativo de paredes internas, considerando as propriedades alcançadas e a estética interessante apresentada pelos produtos.

Palavras-chave: Cerâmica. Reciclagem. Resíduo de caulim. Resíduo de tantalita.

ABSTRACT

The mineral industry occupies a prominent place in the Brazilian economy and the national production of this sector is one of the largest in the world, being an important segment for the country. However, large volumes of waste are generated by mining activities that are disposed near mineral processing areas. Thus, the objective of this work was the utilization of residues generated in kaolin and tantalite beneficiation process for ceramic products. It referred to the production of products composed exclusively from these waste materials, without the use of any other raw material as a starting material. The residue from the second stage of kaolin processing (coarse kaolin waste) and the tantalite processing waste were sieved in sieves with different openings and the residue from the first stage of kaolin processing (fine kaolin waste) was hydrocycloned. These applied treatments generated fractions with different chemical and particle size characteristics in relation to the residues without any processing, showing the influence of the employed processes and allowing the selection of portions of greater interest for ceramic formulations. To evaluate physical and mechanical properties – water absorption (WA), apparent porosity (AP), linear firing shrinkage (L_{FS}), mass loss to fire (LOI) and flexural rupture stress (FRS) – specimens were made by uniaxial pressing from the formulations and sintering processes were performed in industrial furnaces of red ceramic, porcelain tile and sanitary ware producing. The ceramic formulations were designed using mixture experiments methodology that allowed obtaining mathematical models correlating the behavior of physical and mechanical properties to the proportions of the components in the formulations, under the different firing conditions used. Properties obtained presented average values ranging from 3.29 to 8.88 % for LOI, from 3.74 to 18.64 % for WA, between 7.10 and 32.41 % for AP, from 1.30 to 13.87 MPa for FRS and between -1.33 and 2.36 % for L_{FS} , among the various experimental formulations and burns performed. Mixtures with higher percentages of the tantalite beneficiation waste portion showed lower LOI, WA and AP, higher dimensional stability, but lower FRS. Formulations with larger amounts of the fine kaolin beneficiation waste portion achieved the highest FRS values, but high LOI, WA, AP and L_{FS} values, based on the obtained results. The presence of larger amounts of the coarse kaolin beneficiation waste portion in the formulations resulted in high LOI, WA and AP values, low FRS values and intermediate dimensional stability in relation to the behavior of the other two wastes. The results showed that it is possible to obtain ceramic pieces from the mixture of these wastes portions, being able to promote economic and environmental benefits for mining and ceramic industries. The formulations achieved WA results compatible with those required for bricks, tiles and ceramic tiles, depending on composition and firing employed. The obtained pieces show potential for use as decorative wall tiles for interior walls, considering the achieved properties and the interesting aesthetics presented by the products.

Keywords: Ceramic. Recycling. Kaolin waste. Tantalite waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um hidrociclone convencional.....	35
Figura 2 – Representação simplificada dos fluxos num hidrociclone.....	37
Figura 3 – Representação esquemática simplificada do processo de beneficiamento empregado pela empresa na qual foram coletados os resíduos de caulim.....	38
Figura 4 – Esquema ilustrativo dos materiais estudados.....	39
Figura 5 – Esquema ilustrativo dos métodos adotados na primeira etapa do trabalho.....	43
Figura 6 – Esquema ilustrativo da metodologia adotada na segunda etapa do trabalho.....	43
Figura 7 – Sistema de operação da hidrociclonagem.....	45
Figura 8 – Esquema ilustrativo da região experimental e dos pontos do planejamento simplex centroide, acrescido de pontos interiores, para três componentes e dos pontos de formulação utilizados para validação dos modelos (V1, V2, V3).....	49
Figura 9 – Resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por peneiramento.....	55
Figura 10 – Percentual de massa retido, retido acumulado e passante em cada uma das peneiras da série utilizada no peneiramento do resíduo grosso de caulim (RC1).....	55
Figura 11 – Resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidas por peneiramento.....	56
Figura 12 – Percentual de massa retido, retido acumulado e passante em cada uma das peneiras da série utilizada no peneiramento do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT).....	56
Figura 13 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).....	60
Figura 14 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).....	60
Figura 15 – Difratoograma do resíduo grosso de caulim (RC1) e de suas frações.....	63
Figura 16 – Difratoograma do resíduo fino de caulim (RC2) e de suas frações.....	64
Figura 17 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo da tantalita (RT) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).....	66
Figura 18 – Teores de Na_2O no resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).....	67

Figura 19 – Difratoograma do resíduo de tantalita (RT) e de suas frações.....	68
Figura 20 – Fração do resíduo da tantalita passante da peneira nº 120 (RT-0,13) a) antes da queima b) após a queima a 1200 °C.....	70
Figura 21 – Curvas granulométricas dos componentes das misturas (RC1-M, RC2-M, RT-M).....	71
Figura 22 – Granulometria das formulações do planejamento experimental a) curvas granulométricas; b) curvas de distribuição do tamanho de partículas.....	72
Figura 23 – Gráficos de a) análise térmica diferencial e b) análise termogravimétrica das formulações do planejamento experimental.....	76
Figura 24 – Curvas dos valores médios obtidos de a) perda ao fogo, b) absorção de água, c) porosidade aparente, d) tensão de ruptura à flexão e e) retração linear de queima para as formulações do planejamento experimental nas queimas vermelha, porcelanato e louça.....	82
Figura 25 – Superfícies de respostas para PF (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo linear para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.....	87
Figura 26 – Superfícies de respostas para AA (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.....	88
Figura 27 – Superfícies de respostas para PA (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.....	89
Figura 28 – Superfícies de respostas para RLq (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.....	90
Figura 29 – Superfícies de respostas para TRF (MPa) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para a queima a) vermelha e modelo quadrático para as queimas b) porcelanato e c) louça.....	91
Figura 30 – Difratoograma das formulações 1, 2 e 3 após as queimas vermelha e louça.....	93
Figura 31 – Difratoograma das formulações 1, 2 e 3 após as queimas vermelha e louça – destaque para o pico característico de quartzo.....	94
Figura 32 – Regiões de formulação que atingiram percentuais de absorção de água que se enquadram nos valores requeridos para blocos cerâmicos de vedação, nas queimas a) vermelha, b) porcelanato, c) louça.....	98
Figura 33 – Regiões de formulação que atingiram percentuais de absorção de água que se enquadram nos valores requeridos para revestimentos cerâmicos, nas queimas a) vermelha, b) porcelanato, c) louça.....	98

Figura 34 – Vista dos corpos de prova das formulações do planejamento experimental (formulação 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), após as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X (FRX) de caulins de empresas da Paraíba.....	23
Tabela 2 – Composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X (FRX) de resíduo de caulim oriundos da Província Pegmatítica da Borborema.....	24
Tabela 3 – Resíduos e seus percentuais de adições investigados em trabalhos que estudaram composições da cerâmica tradicional com utilização de resíduos.....	30
Tabela 4 – Peneiras utilizadas para obtenção de frações do resíduo de caulim grosso (RC1) e do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT).....	39
Tabela 5 – Amostras referentes ao resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por peneiramento.....	41
Tabela 6 – Amostras referentes ao resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidas pela hidrociclonagem e por peneiramento prévio.....	41
Tabela 7 – Amostras referentes ao resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidas por peneiramento.....	42
Tabela 8 – Composições do planejamento em rede simplex centroide acrescido de pontos interiores, com imposição de limites máximos e mínimos.....	49
Tabela 9 – Composições dos pontos escolhidos para validação dos modelos.....	50
Tabela 10 – Composições químicas do resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).....	59
Tabela 11 – Composições químicas do resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).....	59
Tabela 12 – Composições químicas do resíduo da tantalita (RT) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).....	65
Tabela 13 – Diâmetros a 10%, 50% e 90% de volume de material passante acumulado e diâmetro médio obtidos pela análise granulométrica das amostras dos componentes das misturas (RC1-M, RC2-M, RT-M).....	74
Tabela 14 – Diâmetros a 10%, 50% e 90% de volume de material passante acumulado e diâmetro médio obtidos pela análise granulométrica das formulações do planejamento experimental.....	74
Tabela 15 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de cerâmica vermelha.....	78
Tabela 16 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de porcelanato.....	79

Tabela 17 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de louça.....80

Tabela 18 – Modelos matemáticos correlacionando os valores das propriedades físicas com as proporções das frações RC1-M, RC2-M e RT-M, nas queimas vermelha, porcelanato e louça.....84

Tabela 19 – Parâmetros estatísticos para os modelos matemáticos das propriedades após as queimas vermelha, porcelanato e louça.....85

Tabela 20 – Valores previstos e observados para cada uma das propriedades físicas investigadas – nas queimas vermelha, porcelanato e louça – em cada uma das composições de validação estudadas (V1, V2, V3).86

SUMÁRIO

1 Introdução	12
2 Revisão de literatura	15
2.1 Indústria mineral e resíduos sólidos.....	15
2.2 Indústria cerâmica e suas matérias-primas	17
2.3 Resíduos como matéria-prima cerâmica.....	19
2.3.1 Caulim e resíduo de seu beneficiamento.....	20
2.3.2 Tantalita e resíduo de seu beneficiamento	26
2.3.3 Percentuais de resíduos em composições cerâmicas e processamento de materiais de partida	29
3 Materiais e métodos.....	38
3.1 Materiais	38
3.2 Métodos	42
3.2.1 Beneficiamento dos materiais	44
3.2.1.1 Peneiramento dos materiais.....	44
3.2.1.2 Processo de separação por hidrociclonação.....	44
3.2.2 Ensaios de caracterização	46
3.2.3 Seleção das frações e formulações (planejamento experimental).....	47
3.2.4 Processo de conformação, secagem e sinterização	50
3.2.5 Propriedades físicas	51
3.2.6 Tratamento e apresentação dos dados obtidos	53
4 Resultados e discussão	55
4.1 Beneficiamento das matérias-primas	55
4.2 Composição química por fluorescência de raios X (FRX) e análise de fases por difração de raios X (DRX) dos resíduos e frações obtidas pelo beneficiamento das matérias-primas.....	59
4.3 Frações selecionadas para formulações	69
4.4 Formulações do planejamento experimental	71
4.4.1 Análise granulométrica das formulações e dos componentes das misturas.....	71
4.4.2 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial das formulações.....	75
4.4.3 Propriedades físicas das formulações	77
4.5 Modelos de regressão.....	83
4.6 Superfícies de respostas e caracterizações pós queima	87
4.7 Análise de possíveis aplicações cerâmicas	97
5 Conclusões	101
REFERÊNCIAS	103

1 Introdução

O modelo econômico linear, baseado na extração de matéria-prima, transformação, uso e descarte de resíduos, trouxe um crescimento econômico sem precedentes para a humanidade, mas está chegando ao seu limite, tendo em vista o elevado consumo de recursos naturais e resíduos gerados. Neste cenário, o uso adequado de matérias-primas e a adoção de processos produtivos circulares, nos quais os resíduos são insumos para produção de novos produtos, são tendências mundiais.

Dentre as vantagens do reaproveitamento de resíduos em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, tem-se a diminuição do consumo de recursos naturais, redução de interferências ambientais pela disposição inadequada dos resíduos, evitar impacto na paisagem pela deposição de material residual e, além disso, poder proporcionar a abertura de novos mercados e agregar valor comercial aos mesmos.

A indústria cerâmica, em virtude das características físico-químicas de suas matérias-primas e particularidades de seu processamento, tem sido uma das grandes opções para a utilização de resíduos (MENEZES et al., 2002) e, nesse contexto, os resíduos de mineração ocupam lugar de destaque, tendo em vista que usualmente são compostos por fases mineralógicas presentes em matérias-primas cerâmicas (ALVES et al., 2016; ANDRADE, F. et al., 2009; LIRA, B. et al., 2016; LOTFY et al., 2015; MENEZES et al., 2009; SILVA, J. et al., 2014; SOUSA et al., 2007; VARELA et al., 2009) e também pela indústria mineral ser atualmente uma das maiores geradoras de resíduos do mundo (KINNUNEN et al., 2018), necessitando da atenção da comunidade científica.

O setor mineral no Brasil é de expressiva importância nacional. O país detém um dos maiores patrimônios minerais do mundo e se apresenta como um dos principais produtores de substâncias minerais mundiais (IBRAM, 2016). Dentre os minerais metálicos e não metálicos presentes no território nacional, reservas de tântalo e de caulim estão entre as principais do país, com representatividade no cenário internacional e com elevada produção, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial de tântalo (DNPM, 2018) e ocupando a 6ª posição na produção mundial estimada de caulim, no ano de 2017 (USGS, 2018). Entretanto, elevada produção implica em grandes montantes de resíduos gerados.

Em 2010, aferiu-se em 390,17 g/t o teor médio de óxido de tântalo a partir dos dados de produção bruta do minério (DNPM, 2010) e, no que se refere ao caulim, estima-se que 80 a 90 % do material extraído e beneficiado do caulim primário resulte em resíduo, por consequência do alto teor de materiais acessórios no mineral (MENEZES et al., 2009),

evidenciando o enorme volume de resíduos gerados em suas produções, se fazendo relevante o estudo e aplicação destes materiais residuais.

A tantalita, mineral mais difundido de tântalo (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), é usualmente encontrada em pegmatitos (AGUDO et al., 1973), que, além de minerais metálicos e minerais-gemas, hospedam minerais industriais (feldspato, caulim, mica e quartzo) (BEZERRA; NESI, 2008). Assim, retirado o concentrado metálico de interesse, o resíduo tem potencial para ser aproveitado como matéria-prima em outros processos. Entretanto, trabalhos envolvendo a tantalita se aplicam em aumentar o concentrado do metal do material extraído, da tantalita (KABANGU; CROUSE, 2012; NETE et al., 2017), não tratando do material remanescente ou residual, e, no cenário nacional, muitos mineradores não têm conhecimento efetivo das potencialidades das rochas pegmatíticas (ARAÚJO, B. 2016), gerando resíduos ricos em bens minerais com substancial valor agregado, ao invés de subprodutos (CIMINELLI, 2003).

Em se tratando dos resíduos de caulim – resíduo grosso, gerado no desareamento do material extraído, no início do beneficiamento, e o resíduo fino de caulim, gerado em menor quantidade, resultante de etapas posteriores do beneficiamento – muitos trabalhos já foram desenvolvidos, principalmente utilizando o resíduo fino, inclusive envolvendo elevados percentuais de incorporação em massas cerâmicas (ANDRADE, F. et al., 2009), apesar da maioria estudar adições em menores percentuais (MENEZES et al., 2007a), sendo ainda válido analisar sua aplicação em elevados percentuais. Em menor quantidade, estudos também já empregaram o resíduo grosso de caulim, porém em menores percentuais e usualmente aplicados a obtenção de produtos que envolvem cimento em sua composição, como em concretos (AZEREDO; DINIZ, 2013), blocos solo-cal (ANJOS; NEVES, 2011), argamassas (MENEZES et al., 2009; OUYANG et al., 2011), na produção do próprio cimento (LEANDRO et al., 2017), portanto podendo ainda ser estudada a sua aplicação na cerâmica tradicional e, se possível, utilizando maiores percentuais de adição.

Ademais, ainda buscando diferentes manejos destes resíduos a fim de fomentar sua utilização – já que, apesar dos trabalhos realizados utilizando os resíduos de caulim apontarem para a viabilidade de sua utilização, ainda é comum observar o acúmulo destes materiais próximo a áreas de beneficiamento mineral –, investigar distintas formas de preparação destes resíduos pode, de alguma maneira, contribuir para sua aplicação.

Assim, diante do que foi exposto, o objetivo deste trabalho é o aproveitamento dos resíduos gerados no beneficiamento do caulim e da tantalita para produção de corpos

cerâmicos, compostos exclusivamente por porções destes materiais residuais obtidas por processamentos aplicados.

2 Revisão de literatura

2.1 Indústria mineral e resíduos sólidos

O Brasil é detentor de território com extensão continental e de notável diversidade geológica propícia à existência de jazidas de vários minerais (IBRAM, 2015). A indústria mineral brasileira, formada pelos segmentos empresariais de exploração, de mineração e de transformação mineral, é um importante setor básico que tem dotado o Brasil de matérias-primas suficientes para sustentar internamente o crescimento econômico, bem como gerar grandes divisas via exportação dos excedentes produzidos. A produção mineral do Brasil é uma das maiores do mundo e a mineração é um pilar importante da economia do país (IBRAM, 2014).

Na Paraíba, a mineração é também uma atividade de destaque na sua economia. O estado possui uma geologia diversificada, abrigando em seu território jazidas e ocorrências minerais de variados tipos: bentonita (argila montmorilonítica), minerais de titânio (rutilo e ilmenita), zirconita, calcário (para cimento e calcários calcíticos), granito, agregados minerais (areia, brita), argilas (para cerâmica vermelha e para cerâmica branca), vermiculita, scheelita (W), água mineral, rochas ornamentais (granito), minerais de pegmatitos (quartzo, feldspato, mica, caulim, gemas, columbita-tantalita (Nb-Ta), cassiterita (Sn)) (PARAÍBA, 2014).

Na atividade de mineração, grandes volumes e massas de materiais são extraídos e movimentados e muitos resíduos sólidos são gerados. No Brasil, a Lei 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes, entende como resíduo sólido todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A referida lei objetiva a proteção da saúde, da segurança pública e da qualidade ambiental e institui que, primeiramente, deve-se evitar a geração dos resíduos ou, quando isto não for possível, reduzir sua geração. Para os resíduos gerados, se propõe a reutilização, reciclagem e tratamento. Por fim, para resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final

ambientalmente adequada, esta lei admite sua disposição final, que se trata da distribuição ordenada destes em local específico, não sendo permitido o lançamento in natura a céu aberto, excetuados os resíduos de mineração – definidos como resíduos gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios (BRASIL, 2010).

Assim, observar a deposição de resíduos de mineração é comum em paisagens próximas a locais de beneficiamento mineral (XU, W. et al., 2018) em todo o mundo, inclusive no Brasil. São milhares de toneladas de resíduos “estocados”. Além disso, nos últimos anos, em função do aumento da demanda por estes insumos, houve um grande crescimento das atividades desta indústria, havendo, inclusive, viabilidade à lavra e ao beneficiamento de minérios com teores sucessivamente mais baixos, o que resultou em geração igualmente crescente de resíduos e, com isto, o gerenciamento dos mesmos constituem tema cada vez mais importante (IBRAM, 2016).

A quantidade de resíduos gerada pela atividade depende do processo utilizado para extração do minério, da concentração da substância mineral estocada na rocha matriz e da localização da jazida em relação à superfície. Na atividade de mineração, existem dois tipos principais de resíduos sólidos: os materiais escavados, gerados pelas atividades de extração (ou lavra) no decapeamento da mina; e os resíduos resultantes dos processos de beneficiamento a que são submetidas às substâncias minerais – processos que têm a finalidade de padronizar o tamanho dos fragmentos e remover minerais associados para aumentar a qualidade, pureza ou teor do produto final (SILVA, A. et al., 2012).

A quantificação do volume de resíduos sólidos gerados pela atividade de mineração é difícil devido à complexidade e à diversidade das operações e das tecnologias utilizadas nos processos de extração e beneficiamento das substâncias minerais. Além disso, as informações estão dispersas entre várias agências governamentais, tanto no âmbito federal quanto nos estados (SILVA, A. et al., 2012). No Brasil, a maioria dos dados relativos à geração, ao tratamento e à destinação dos resíduos industriais é escassa, a exceção de alguns casos, e, em vários estados brasileiros, os inventários sobre os resíduos não são recentes ou são até mesmo inexistentes. Além disso, constata-se diferentes metodologias adotadas pelos estados no desenvolvimento de seus inventários, impossibilitando a consolidação de elaboração de um inventário nacional (PAIXÃO, 2012).

A Paraíba está entre os estados brasileiros que elaborou inventário de seus resíduos. Segundo o inventário, em 2002, a maioria das indústrias da Paraíba não possuía planos de gerenciamento de resíduos e dispunham seus resíduos sólidos sem nenhum controle ambiental, tendo como destino final, os lixões, os corpos d’água e os terrenos baldios das

idades. Do universo de indústrias visitadas, que incluiu as principais atividades industriais desenvolvidas na Paraíba (indústria sucroalcooleira, cerâmica, têxteis, bebidas, alimentícia, extrativismo e beneficiamento mineral, couros, calçadista, de papel), observou-se que a atividade de extração de minério foi a que apresentou maior passivo ambiental (PARAÍBA, 2004). Em levantamento mais recente sobre a atividade de mineração no estado, ainda é constatada carência de prática de gestão ambiental, o que por sua vez dificulta a coleta de dados específicos relativos à geração dos resíduos (PARAÍBA, 2014).

A indústria mineral é atualmente uma das maiores geradoras de resíduos do mundo (KINNUNEN et al., 2018) e, portanto, a utilização dos resíduos de mineração é importante tanto do ponto de vista sócio-ambiental, quanto econômico, uma vez que eliminaria os custos com o armazenamento destes resíduos, evitaria a deposição e acúmulo de material no meio ambiente, evitaria a degradação da paisagem, poderia agregar valor a este material bem como reduzir a extração de matérias-primas do meio ambiente, caso estes resíduos fossem aproveitados como matéria-prima em outros processos.

Devido às suas características, os resíduos da mineração, são bastante utilizados em estudos que analisam o seu emprego na produção de produtos cerâmicos. Trabalhos desenvolvidos utilizando estes resíduos mostraram que composições cerâmicas podem incorporar conteúdos de resíduos sem comprometimento de propriedades requeridas para o produto final, ou até mesmo, aprimorando propriedades, evidenciando que a utilização destes materiais em massas cerâmicas é uma alternativa viável. Estes resíduos muitas vezes são compostos por fases mineralógicas tais como quartzo, mica, feldspato, argilominerais (ALVES et al., 2016; ANDRADE, F. et al., 2009; LIRA, B. et al., 2016; LOTFY et al., 2015; MENEZES et al., 2009; SILVA, J. et al., 2014; SOUSA et al., 2007; VARELA et al., 2009), presentes em matérias-primas cerâmicas, o que destaca o seu potencial para uso como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica.

2.2 Indústria cerâmica e suas matérias-primas

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo o que induz a dividi-lo em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização, tais como: em cerâmica vermelha (materiais com coloração avermelhada, tais como tijolos, blocos, telhas); materiais de revestimento (utilizados para revestimento de paredes, pisos, bancadas, piscinas de ambientes internos e externos; com designações como azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc); cerâmica branca (materiais de corpo

branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, tais como as louças sanitárias, porcelanas); materiais refratários (produtos que suportam elevadas temperaturas); vidro, cimento e cal (três importantes segmentos cerâmicos que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica); cerâmica avançada (materiais de qualidade excepcionalmente elevada utilizados nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear, etc); entre outras classificações (ABCERAM, 2018).

As cerâmicas tradicionais ou silicáticas de base argilosa, confeccionadas basicamente a partir de substâncias minerais naturais (CABRAL JUNIOR et al., 2019) – tais como as cerâmicas vermelhas, brancas e de revestimento (MOTTA et al., 2001) – utilizam massas de natureza heterogênea, com um vasto espectro de composições (MENEZES et al., 2002). Por composição cerâmica entende-se uma mistura, em peso ou volume, de várias matérias-primas que satisfaçam as exigências, características e propriedades do produto final. Tradicionalmente se diz que a composição da massa cerâmica é tri-axial, formada por argilas, quartzo e feldspato (ANDRADE, M. et al., 2005) – basicamente composta por componentes plásticos e não-plásticos (estruturantes e fundentes).

Os componentes plásticos têm como principal função dar plasticidade à massa (mobilidade, trabalhabilidade), coesão, auxiliando na conformação das peças, além de proporcionar resistência mecânica antes da etapa de queima, dando solidez à massa verde. Durante a queima, sofrem transformações conferindo resistência mecânica à peça. Argilominerais, principais constituintes das argilas, proporcionam estas propriedades nas cerâmicas. Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter em certos tipos outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, potássio e outros. Existem diversos argilominerais, dentre eles, a caulinita, a ilita e as montmorillonita (SANTOS, P., 1989). Pode-se dizer que em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas (MELLO et al., 2011).

Os denominados componentes estruturantes conferem estabilidade dimensional à cerâmica, desempenham papel relevante nas etapas de secagem e queima diminuindo a retração; constituem o “esqueleto” cerâmico, controlando deformações. Diminuem a plasticidade da mistura e também auxiliam no processo de secagem pois aumentam a permeabilidade da peça a verde. A sílica (SiO_2), cuja forma cristalina mais comum é o quartzo, é uma matéria-prima fundamental empregada para desempenhar estas funções nas cerâmicas. O quartzo está presente na maior parte das pastas empregadas nesta indústria, seja introduzido com as argilas naturais ou como matéria-prima separada. Outras formas

polimórficas da sílica, como cristobalita e tridimita, apresentam propriedades diferentes e, atualmente, são pouco utilizadas em cerâmica (BARBA et al., 1997).

Os componentes fundentes diminuem a temperatura de queima, têm características de fusibilidade, promovendo a formação de fase vítrea durante a queima, diminuindo a porosidade no corpo cerâmico bem como participam na formação de novas fases, essencialmente silicatadas, conferindo resistência mecânica ao produto (FERRAZ et al., 2012). São materiais com elevado teor de álcalis e, no Brasil, o feldspato e o filito são os fundentes mais tradicionais. O filito cerâmico é uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura de caulinita, mica muscovita finamente dividida ou sericita e quartzo em proporções variáveis, com um teor de óxido de potássio geralmente da ordem de 3 a 5 %. Os feldspatos são alumino-silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos (de potássio – ortoclásio, KAlSi_3O_8 –; de sódio – albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ –; de cálcio – anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ –; de lítio e ocasionalmente de bário e de cério). Para indústria cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássico e o sódico, por terem temperatura de fusão relativamente baixa (ABCERAM, 2018). Outros feldspatos são pouco utilizados devido às impurezas que apresentam e/ou sua escassez. Comercialmente se designa como feldspato potássico aquele que contém cerca de 10 % (em peso) ou mais de K_2O , como sódico aquele que contém cerca de 5 % ou mais de Na_2O , e como feldspato sódico-potássico aquele em que a soma K_2O e Na_2O é maior que cerca de 7 % (BARBA et al., 1997).

2.3 Resíduos como matéria-prima cerâmica

Com base nas funções desempenhadas pelas matérias-primas fundamentais da indústria cerâmica, potenciais resíduos são estudados para aplicação neste segmento e diversos pesquisadores têm-se dedicado a este tema, desenvolvendo trabalhos com a incorporação de resíduos em massas cerâmicas, obtendo resultados relevantes. As características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e particularidades do processamento cerâmico fazem desta indústria uma das grandes opções para a utilização de resíduos (MENEZES et al., 2002). Além disso, esta indústria possui elevado volume de produção o que possibilita o consumo de grandes quantidades de resíduos.

2.3.1 Caulim e resíduo de seu beneficiamento

Caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita quanto o produto resultante do beneficiamento da mesma. No mundo, as reservas de caulim são abundantes, de ampla distribuição geográfica, e o Brasil é o segundo país com maior quantidade de reservas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que detém mais de 50 % das reservas mundiais (MÁRTIRES, 2009). De acordo com o Sumário Mineral 2016, produzido pelo Departamento Nacional de Produção Mineral, em 2015, a reserva lavrável deste minério no país foi levantada num total de 5282 milhões de toneladas (DNPM, 2018).

O caulim, essencialmente constituído de caulinita, é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca. São silicatos de alumínio hidratados contendo outros metais como impureza. São geralmente classificados em dois tipos, de acordo com a sua origem: primário (resultantes da alteração de rochas cristalinas, como o granito, encontrados no local onde foram formados) e secundário (de natureza sedimentar, formados pela erosão de depósitos primários). À medida que os materiais erodidos são lavados, ocorre separação por gravidade e tamanho de partícula. As partículas de caulim mais finas e leves são levadas e eventualmente depositadas em estuários e lagoas onde os depósitos secundários podem ser formados. Nos depósitos primários, o caulim geralmente representa 15 a 30 % do minério total, enquanto que nos depósitos secundários este percentual pode ser de até 95 %. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilominerais. Os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas têm contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original. Outro efeito que também merece registro é a granulometria: depósitos primários geralmente apresentam granulometria mais grosseira (PRASAD et al., 1991).

No Brasil existem diversas reservas de caulim. Os depósitos de caulim nos estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar e, nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná (LUZ et al., 2008a).

O caulim é um mineral com grande gama de aplicações em virtude de suas características tecnológicas. É um mineral industrial de características especiais porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH; tem cor branca ou quase branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em

aplicações de cobertura e carga; possui baixas condutividades térmica e elétrica (SILVA, S. 2001).

Dentre as aplicações do caulim, tem-se o seu uso nas indústrias de papel, cerâmica, refratários, borracha, plásticos, tintas, pesticidas, ração animal, cimentos, fertilizantes e fármacos. A rigidez nas especificações dos caulins depende do uso a que se destinam, por exemplo, para aplicação na indústria de papel, requerem-se especificações rígidas quanto à granulometria, alvura, viscosidade; já para aplicações cerâmicas, são requeridas plasticidade, alvura, resistência mecânica à deformação (MURRAY, 1979).

No Brasil o caulim tem diferentes utilizações. O caulim exportado pelo país é utilizado em diversos setores industriais, principalmente na indústria de papel, como elemento de alvura e fixação de impressão, utilizado para revestimento “*coating*” e para carga “*filler*” (DNPM, 2016). Já no mercado interno, o caulim tem utilização nas indústrias de cimento, cerâmicas brancas e de papel, proveniente majoritariamente dos estados do Pará e Amapá. O caulim produzido para outras atividades, também vem dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e outros (DNPM, 2018).

No cenário internacional, segundo a U.S. Geological Survey, o Brasil ocupou a sexta posição em quantidade de produção mundial estimada de caulim no ano de 2017, com uma produção total de caulim beneficiado estimada em 2,1 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China, República Tcheca, Alemanha e Índia (USGS, 2018). Como consequência dessa elevada produção, tem-se a geração de grandes quantidades de resíduos. A extração e o beneficiamento do caulim primário, em decorrência do alto teor de materiais acessórios no mineral, produzem um percentual de resíduos correspondente a 80 a 90 % do volume total explorado (cada tonelada de caulim produzido gera até 9 toneladas de resíduo), representando, assim, um grande impacto ambiental (MENEZES et al., 2009; LOTFY et al., 2015).

O conteúdo de caulim no material extraído e beneficiado é o fator determinante da quantidade de resíduos gerados, entretanto, a especificação requerida para o produto final e a eficiência do processo de beneficiamento empregado também devem ser consideradas. Usualmente, os beneficiamentos empregados não aproveitam todo o caulim presente no material extraído, sendo este em parte direcionado para os resíduos (BARANI; KALANTARI, 2018). Leite et al. (2007), realizando estudos sobre mineração do caulim nos municípios de Equador (RN) e Junco do Seridó (PB), na região da Província Pegmatítica da Borborema, constataram, na época do desenvolvimento da pesquisa, perda em torno de 50 % de caulim devido a deficiências no processo de beneficiamento, o que contribui para maior

geração de resíduos. Em estudo mais recente, Leite et al. (2014), analisando aglomerados de processamento mineral em pequena escala nestas mesmas regiões, ainda constaram baixa recuperação de caulim das plantas em operação. Apontaram que estas pequenas empresas atuavam com trabalhadores contratados localmente, onde não há oferta de boas oportunidades de formação técnica, e operavam sem estruturas de gerenciamento e sem controle de processamento, resultando em grande desperdício de caulim nos resíduos, com potencial até de serem reprocessados.

O beneficiamento do caulim tem o objetivo de remoção de impurezas que influenciam em sua cor e alvura, tais como, matéria orgânica, ferro, titânio, mica, feldspato, etc; e a obtenção de um produto com granulometria fina, com a remoção de partículas grosseiras, principalmente quartzo, minimizando a abrasividade do caulim (LUZ; DAMASCENO, 1993). O beneficiamento do caulim bruto permite por um lado enriquecê-lo em caulinita e, por outro, obter o tamanho de partícula desejado. Tendo em vista aplicações industriais, concentrações de 80 a 95 % de caulinita no caulim, se torna necessário (GOMES, C., 1988).

Os caulins, particularmente os primários, ocorrem associados a várias impurezas, não atendendo, no seu estado natural, às especificações de mercado. Dessa forma, o seu aproveitamento exige um beneficiamento, via seca ou via úmida. O beneficiamento a seco é muito simples e é utilizado para caulins que, de certa forma, já possuem qualidade de alvura, distribuição granulométrica e baixo teor de quartzo. Como a maioria dos caulins no estado bruto não possui esses pré-requisitos, o seu beneficiamento é feito via úmida (LUZ; DAMASCENO, 1993). Usualmente, os tamanhos das partículas não são reduzidos durante o processo de beneficiamento; a distribuição granulométrica requerida é obtida mediante classificação via úmida (BARBA et al., 1997).

O caulim beneficiado possui elevados teores de caulinita e, portanto, sua composição será muito semelhante à desta. Para caulim com granulometria inferior a 2 μm , as composições químicas do caulim e da caulinita são praticamente coincidentes (BARBA et al., 1997). A caulinita é um argilomineral pertencente aos filossilicatos, de composição química teórica de 39,5 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O (LUZ et al., 2008a).

O processo de beneficiamento do caulim gera resíduos à base de sílica (quartzo), mica e caulinita em grandes quantidades com diferentes frações granulométricas, dependendo da fase do processo de beneficiamento (GOMES, K. et al., 2007). As características dos resíduos gerados são influenciadas pela qualidade do material processado, pelas especificações requeridas para o produto final e pela eficiência do beneficiamento empregado.

São gerados basicamente dois tipos de resíduos:

- ✓ *Resíduo “grosso”*, com tamanho de partículas $> 200 \mu\text{m}$ (MENEZES et al., 2007a), constituído predominantemente por quartzo e pequenos teores de mica e caulinita (MENEZES et al., 2009), gerado na primeira etapa do beneficiamento do caulim, logo após a extração – oriundo do desareamento (separação do minério da areia grossa) (ANJOS; NEVES, 2011). No caso dos caulins primários, este representa o maior percentual do volume dos resíduos gerados (MENEZES et al., 2007b).
- ✓ *Resíduo “fino”* originado na segunda fase do beneficiamento, a qual compreende processos que objetivam separar a fração fina do minério, purificando o caulim e gerando um resíduo na forma de lama (MENEZES et al., 2009). É constituído por quartzo e mica finamente divididos e elevadas frações de caulinita (SEVERO et al., 2013). Trata-se de uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita (FLORES; NEVES, 1997). No caso dos caulins secundários, este representa o maior percentual dos resíduos gerados (BARATA; MOLIN, 2002).

Nas Tabela 1 e 2 são apresentadas composições químicas de caulins e resíduos de caulins, respectivamente. Trata-se de resultados obtidos através de caracterização por fluorescência de raios X (FRX) de caulins provenientes de distintas empresas localizadas na Paraíba (Tabela 1) e de resíduos oriundos do beneficiamento de caulins provenientes da região da Província Pegmatítica da Borborema, que se localiza no Sertão do Nordeste do Brasil, entre os estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte (Tabela 2).

Tabela 1 – Composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X (FRX) de caulins de empresas da Paraíba.

Teor de óxidos				Fonte
Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	
38,50	45,18	0,40	0,11	ARAÚJO, I. et al., 2012
38,00	49,56	0,40	0,38	
38,80	47,03	0,64	0,14	
38,50	47,60	0,40	0,21	
38,00	47,41	0,40	0,50	OLIVEIRA; BARBOSA, 2006
39,30	45,70	0,40	0,28	

Tabela 2 – Composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X (FRX) de resíduo de caulim oriundos da Província Pegmatítica da Borborema.

Teor de óxidos				Fonte
Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	
33,57	52,68	0,93	5,72	MENEZES et al., 2007a
31,20	62,30	0,70	5,10	SOUSA et al., 2007
15,12	70,19	0,64	6,10	MENEZES et al., 2009
32,65	51,25	0,91	5,56	
39,89	52,25	0,53	2,99	MENDONÇA et al., 2011; MENDONÇA et al., 2012
26,29	66,25	0,85	6,38	ANJOS; NEVES, 2011
36,00	52,00		4,80	ALVES et al., 2016

Diante das composições apresentadas na Tabela 1, observa-se que a média dos valores encontrados por Araújo, I. et al. (2012) para as amostras de caulim foi de 38,45 % para Al₂O₃ e 47,34 % para SiO₂ e, por Oliveira e Barbosa (2006), foi de 38,65 % e 46,56 % para os referido óxidos, mostrando que a composição química do caulim beneficiado se aproxima da composição teórica da caulinita (39,5 % de Al₂O₃ e 46,54 % de SiO₂).

No que se refere aos resíduos gerados no beneficiamento do caulim (Tabela 2), observa-se que muitas vezes suas composições químicas se assemelham à composição do próprio caulim (Tabela 1). Trata-se de resíduo composto essencialmente por caulinita, é o próprio caulim, porém em granulometria inadequada para produção de papel, mas com potencial para ser empregado como matéria-prima em vários processos e para diferentes aplicações (MAIA et al., 2007). É válido destacar que análise realizada por Menezes et al. (2009) resultaram em percentuais de Al₂O₃ (15,12 %) e SiO₂ (70,09 %) (Tabela 2) destoantes entre os demais. Isto se deve por se tratar do resíduo grosso de caulim, constituído basicamente por quartzo, e não do resíduo fino, que é o usualmente estudado nos trabalhos.

Assim, quando se tem interesse nas propriedades do caulim, o resíduo mais importante é o resíduo fino, uma vez que este é constituído basicamente por caulinita, diferentemente do resíduo grosso, composto essencialmente por quartzo. Entretanto, além do resíduo fino, estudar o resíduo grosso a fim de viabilizar a sua utilização é de extrema importância, dada a sua elevada quantidade gerada e relativa carência de investigações sobre sua aplicação.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com a utilização dos resíduos provenientes da indústria de beneficiamento do caulim em diferentes aplicações, tais como em substituição a cal em argamassas (ROCHA et al., 2008); em concretos como adições (BARATA; MOLIN, 2002); em substituição à areia em argamassas e concretos (XU, W. et al., 2018); em substituição ao cimento em argamassas (MENEZES et al., 2009; OUYANG et al., 2011) e em

concretos (LOTIFY et al., 2015); na produção do próprio cimento (LEANDRO et al., 2017); na produção de geopolímeros (EL-NAGGAR et al., 2019; LONGHI et al., 2016; PRASANPHAN et al., 2019); na síntese de zeólitas (MAIA et al., 2019; SILVA, L. et al., 2018); na fabricação de tinta ecológica (AZEVEDO; VITAL, 2018); na composição de produtos cerâmicos em geral (cerâmica vermelha, cerâmica branca, pisos, revestimento), entre outros.

Andrade, F. et al. (2009), avaliando a potencialidade do uso deste resíduo na produção de piso cerâmico, observaram que à medida que se aumentou a quantidade de resíduo na massa em detrimento de uma argila plástica, houve diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica. Depreenderam que a diminuição da absorção de água com o aumento do teor de resíduo na formulação foi devido à maior quantidade de óxidos fundentes na composição do resíduo do que na argila plástica utilizada. O aumento da resistência mecânica com o aumento da quantidade de resíduo na massa foi atribuído à maior conversão de caulinita em mulita neste material e que, combinada ao fator diminuição de porosidade aparente, aumentou a resistência dos corpos de prova.

De maneira contrária, a maior parte dos trabalhos estudados que investigaram incorporação de resíduo de caulim na massa de produtos cerâmicos observaram efeitos adversos – elevação da absorção de água e diminuição da resistência, com o aumento do percentual de resíduo de caulim na formulação (MENEZES et al., 2007b; NOBRE; ACHAR, 2010) – efeitos que podem estar associados à dificuldade de empacotamento de formulações contendo estes resíduos, devido à presença no resíduo de elevada quantidade de aglomerados e de grandes partículas de quartzo, o que dificulta o comportamento de densificação durante a queima favorecendo a produção de corpos porosos (MENEZES et al., 2008a), podendo aumentar a absorção de água e diminuir a resistência mecânica. Porém, em determinadas temperaturas de queima e teores de resíduo, estes trabalhos constataram ser possível atingir propriedades requeridas para produtos cerâmicos, concluindo pela viabilidade da utilização do resíduo de caulim.

Objetivando a aplicação do resíduo do caulim em cerâmica branca, Nobre e Achar (2010) realizaram formulações utilizando argila e resíduo de caulim, com percentuais de 54, 65 e 70 % de resíduo de caulim, queimadas nas temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C. Os resultados mostraram que, a 1300 °C, as formulações com a menor quantidade de resíduo (54 %), atingiram propriedades requeridas para revestimento na classificação de semi-poroso.

A fim de utilizar o resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos, Menezes et al. (2007b) formularam corpos de prova de argila com 0, 5, 10,

15, 20, 25, 30, 40 e 50 % de adição de resíduo de caulim, queimados nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, conformados por prensagem e por extrusão. Depreenderam que, utilizando a prensagem, incorporações de resíduo de até 20 % podem ser utilizadas em cerâmica vermelha (considerando módulo de ruptura mínimo de 5,0 MPa) e que composições com teores de até 50 % de resíduo podem ser utilizadas na confecção de blocos maciços (considerando módulo de ruptura mínimo de 1,5 MPa). Resultados ainda melhores foram encontrados utilizando a extrusão, podendo utilizar composições com até 50 % de resíduo em cerâmica vermelha: após queima a 800 °C as formulações com teores de resíduo acima de 25 % não devem ser utilizadas para confecção de telhas, entretanto, após queima a 900 °C ou 1000 °C todas as formulações atingiram resistência para serem utilizadas para produção de blocos maciços e furados e telhas (considerando módulo de ruptura mínimo de 2,0, 5,5 e 6,5 MPa, respectivamente).

Andrade, F. et al. (2009), investigando o uso do resíduo para produção de piso cerâmico, realizaram formulações de argila plástica com 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 % de resíduo de caulim submetidos a temperaturas de queima de 1220, 1230 e 1250 °C. Verificaram que alguns valores sugeridos pela NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimentos - Especificação e Métodos de Ensaio – (ABNT, 1997b) foram atingidos nas várias formulações propostas no trabalho. Desta maneira, destacaram que o resíduo de caulim pode ser visto como matéria-prima promissora da indústria de pisos cerâmicos.

Assim, depreende-se que é possível a incorporação do resíduo de caulim em composições cerâmicas ou até mesmo o seu uso como matéria-prima alternativa neste seguimento, com viabilidade demonstrada em diversos trabalhos. Diante da alta produção de caulim e do elevado volume de resíduos gerados em seu beneficiamento, estes ainda sendo muitas vezes estocados no pátio das empresas sem utilização, estudos reafirmando a sua aplicabilidade e apresentando seu emprego em diferentes condições de processamento e composições de massas ainda se fazem importantes, tendo em vista os benefícios ambientais, sociais e até econômicos advindos do aproveitamento de resíduos e as demandas atuais de desenvolvimento sustentável.

2.3.2 Tantalita e resíduo de seu beneficiamento

A tantalita $[(Fe, Mn)Ta_2O_6]$ é uma das principais fontes de tântalo e ocorre geralmente junto ao nióbio nas jazidas – associação columbita-tantalita $[(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6]$, solução-sólida onde ocorre a substituição entre Nb e Ta, e entre Fe e Mn (LIRA, B. et al., 2016).

Quando a predominância é de nióbio, tem-se a columbita, e, por outro lado, quando a predominância é de tântalo, tem-se a tantalita (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

A columbita-tantalita é o mineral mais difundido de nióbio e tântalo (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Estes são metais de grande importância que possuem propriedades físicas e químicas similares entre si e possuem vasta gama de aplicações. O consumo brasileiro de tântalo é, principalmente, de produtos industrializados, que são importados de países que detêm tecnologia de ponta. É um metal indispensável na era digital, utilizado em componentes para indústria eletrônica e concentrados para a produção de ligas e óxidos. É muito empregado na fabricação de capacitores, e, em combinação com carbono, é utilizado principalmente em ferramentas de corte, superligas na indústria aeronáutica para a fabricação de turbinas espaciais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e a altas temperaturas (PONTES, 2018). Da mesma forma, o consumo interno de nióbio também é variado sendo aplicado em aços, destinados à construção civil, à indústria mecânica, aeroespacial, naval, automobilística, dentre outras, e, em ligas com ferro, é utilizado, principalmente, nas indústrias automobilística, aeroespacial e petrolífera (PEREIRA JÚNIOR, 2015).

O Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio e é o maior produtor mundial da substância, representando mais de 90 % do total mundial (PEREIRA JÚNIOR, 2018). No que se refere ao tântalo, o Brasil e a Austrália são os países com as maiores reservas de tântalo do mundo, com 33 % e 66 % respectivamente, e, em 2015, o Brasil foi o segundo maior produtor da substância, com 20 % da produção mundial, atrás apenas de Ruanda com 45 % (PONTES, 2018).

A série columbita-tantalita é usualmente encontrada em pegmatitos (AGUDO et al., 1973), rochas ígneas com granulometria extremamente grosseira (DILL, 2015). Os principais depósitos pegmatíticos do Brasil encontram-se na província da Borborema, na região Nordeste, e na província oeste do estado de Minas Gerais (LUZ et al., 2008b). No país, os pegmatitos hospedam importantes concentrações econômicas de minerais metálicos (tantalita-columbita, minerais de lítio, de berílio e cassiterita), além de minerais industriais (feldspato, caulim, mica e quartzo) e de outros minerais-gemas, como por exemplo, as elbaítas, lazulita, euclásio e quartzo róseo (BEZERRA; NESI, 2008).

Os pegmatitos produtores de tantalita-columbita estão encaixados preferencialmente em xistos. Isto ocorre na Província Pegmatítica Borborema-Seridó, na região de Lajes Pintadas – São Tomé, no campo pegmatítico da região de Tenente Ananias, no estado do Rio Grande do Norte, e na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, principalmente na região de Itambé, no estado da Bahia (BEZERRA; NESI, 2008).

O estado da Paraíba, à semelhança dos demais estados nordestinos, tem uma geologia favorável para a mineração, com destaque para os minerais originados da porção paraibana da região da Borborema, uma das mais importantes províncias geológicas do Nordeste e tradicional centro de produção mineira. No estado, no que concerne aos minerais metálicos, registra-se, entre eles, as contribuições à produção mineral a lavra de columbita-tantalita (SANTOS, E. et al., 2002).

O beneficiamento de minérios de tantalita tem o objetivo de remover minerais associados, impurezas e eventuais elementos radioativos para níveis aceitáveis, de forma a concentrar o minério de tantalita (GEBREYOHANNES et al., 2017). Após a extração, os minérios são processados para aumentar seus conteúdos de nióbio e tântalo. Concentração inicial é normalmente realizada na área da mina, ou no seu entorno e envolve britagem do minério seguida de separação do nióbio e do tântalo do material residual, usando uma combinação de métodos físicos e químicos (SHAW et al., 2011). Os processos de beneficiamento mais conhecidos para a concentração de minério de tantalita são as separações por gravidade e magnética. A escolha do processo de beneficiamento e seu sucesso normalmente dependem das propriedades físico-químicas do minério, de suas razões de Mn/Fe e Ta/Nb, da sua resposta aos campos magnéticos, da presença de materiais radioativos, da natureza do minério e particularmente do teor de Ta_2O_5 no minério em relação aos seus minerais e impurezas associados (GEBREYOHANNES et al., 2017).

O processo de concentração usualmente ocorre no beneficiamento destes minerais pois a concentração relativa destes compostos nos corpos pegmatíticos é baixa. Silva, J. et al. (2014) realizaram estudo de caracterização mineralógica de minério de tântalo e nióbio de Porto Grande, no Amapá e conseguiram percentuais importantes de óxidos de tântalo (20,78 %) e nióbio (4,07 %), porém, somente após submeter o material extraído a uma sequência de bateia, tratando-se do concentrado de bateia. Já a amostra “in natura”, ou seja, sem ter sido submetida a nenhum processo para concentração do minério, apresentou percentuais bem reduzidos de Ta_2O_5 (0,03 %), NbO (0,01 %), e elevados teores de SiO_2 (72,38 %) e de Al_2O_3 (24,48 %); seguidos de outros em menores quantidades de K_2O (1,65 %), Fe_2O_3 (0,8 %), TiO_2 (0,35 %).

Os corpos de pegmatíticos são complexos em sua composição e continuidade; a distribuição dos minerais econômicos neles é muito errática e, como resultado, uma grande quantidade de rocha deve ser extraída para uma recuperação relativamente pequena do mineral (AMUDA et al., 2007). Estudos realizados por Lira, B. et al. (2016) verificaram que, nos depósitos da Província da Borborema analisados, os pegmatitos eram compostos por

percentuais de aproximadamente 10 %, 35 %, 50 % e 2 % dos minerais industriais mica, quartzo, feldspato e caulim respectivamente, e que somente o percentual restante era composto por minerais metálicos.

Os resíduos dos minerais metálicos gerados na etapa de concentração gravimétrica são compostos basicamente de mica, feldspato e quartzo (LIRA, B. et al., 2016), minerais industriais importantes. Assim, extraídos os metais de interesse, o material remanescente deve ser estudado e aplicado. Entretanto, apesar de diversos estudos de composição de pegmatitos já realizados, a utilização destes conhecimentos na prática ainda carece de efetiva aplicação. A condução das atividades de mineração no semiárido continua sob condições ineficientes de execução, tanto do ponto de vista produtivo quanto econômico. Os mineradores não têm conhecimento efetivo das potencialidades das rochas pegmatíticas e de todos os diversos elementos importantes para a indústria e para a sociedade contidos nestas rochas (ARAÚJO, B. 2016). São raros os casos em que a exploração dos pegmatitos gera diversos subprodutos. Usualmente a exploração de determinada substância não considera outros minerais associados. O resultado dessa visão pouco sistêmica em relação ao corpo mineral é a geração de enormes volumes de resíduos, ricos em bens minerais com substancial valor agregado (CIMINELLI, 2003).

2.3.3 Percentuais de resíduos em composições cerâmicas e beneficiamento de materiais de partida

Na indústria cerâmica tradicional, é possível a incorporação de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes, em razão das características de seu processamento e da natureza heterogênea e variada das composições das massas utilizadas (MENEZES et al., 2002). Na Tabela 3 são apresentados resíduos e seus percentuais de adições investigados em trabalhos que estudaram composições da cerâmica tradicional com utilização de resíduos.

Tabela 3 – Resíduos e seus percentuais de adições investigados em trabalhos que estudaram composições da cerâmica tradicional com utilização de resíduos.

Resíduos	Percentuais investigados (% em peso)	Fonte
Cinza do bagaço da cana-de-açúcar	1,25; 2,5	SCHETTINO; HOLANDA, 2015
Lodo de sistema de tratamento de águas residuais de matadouros de aves de capoeira	2 e 4	FERREIRA et al., 2018
Rejeitos de concentração de minério de ferro	5	SILVA, F. et al., 2014
Resíduos oleosos	1; 3; 5	MONTEIRO, S. et al., 2007
Resíduos da fabricação de ligas de ferromanganes e de pó de pedra-sabão	5; 10	COTA et al., 2018
Lodo de estação de tratamento de água	3; 5; 10	MONTEIRO, S. et al., 2008
Lamas de boro	2; 5; 10	ZANELLI et al., 2019
Resíduo de escória de fluxo de soldagem	5; 10	VIANA et al., 2010
Cinzas volantes de carvão e resíduos de acabamento de metais	10	LITTLE et al., 2008
Resíduos de indústria papelreira	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10	MARTÍNEZ, C. et al., 2012
Resíduos de pedra-sabão com óleo diesel adsorvido	5; 15	SOUZA, H et al., 2016
Resíduo de polimento de porcelanato	5; 10; 15	RAMBALDI et al., 2007
Resíduos de grãos de café / lodo e bagaço de indústria cervejeira / água residual de moinho de azeitona / lodo de águas residuais urbanas	3 / 5 e 2,5 / 6,5 / 15	ELICHE-QUESADA et al., 2011
Resíduos de <i>fire clay</i> de louças sanitárias	5; 10; 15	TARHAN et al., 2016
Resíduo da produção de agente fluxante	5; 10; 20	VIGNERON et al., 2019
Resíduos de carepa de aço	5; 10; 15; 20 / 15; 20	BANTSIS et al., 2011
Pó de rocha ornamental	5; 10; 15; 20	MOREIRA et al., 2008
Lodo de aço fino	5; 10; 20	VIEIRA, C. et al., 2006
Resíduos de petróleo	5; 10; 15; 20	MONTEIRO, S. et al., 2006
Resíduos de petróleo	5; 10; 15; 20	SOUZA, G; HOLANDA, 2004
Cinza de resíduo sólido urbano (queima de matéria orgânica e plástico do tipo polietileno)	5; 10; 20	COUTINHO; VIEIRA, 2016
Resíduos de calcita	10; 20	SOKOLÁŘ et al 2012
Resíduos do processamento hidrometalúrgico de calamina	20	TAHA et al., 2016

Continua

Continuação

Resíduos	Percentuais investigados (% em peso)	Fonte
Lodo de estação de tratamento de água	10; 15; 20	TEIXEIRA et al, 2011
Resíduos de quartzo	10; 15; 20; 25	MEDEIROS, P. et al, 2019
Cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos municipais	5; 10; 15; 20; 25	DENG et al, 2018
Resíduo de rocha ornamental	10; 20; 30	AMARAL et al., 2019
Resíduo de granito muscovita	20; 25; 30	HOJAMBERDIEV et al., 2011
Resíduo de centrifugação de fundição de lã mineral	10; 20; 30	KIZINIEVIC et al., 2014
Escória de alto forno	6;11; 33	OZTURK; GULTEKIN, 2015
Lodo de esgoto	5; 10; 15; 20; 25; 30; 35	AMIN et al., 2018
Resíduo de carbonato de cálcio de indústria de pedra	15; 20; 25; 30; 35	MONTERO et al., 2009a
Rejeitos de minério de ferro	até 40	MENDES et al., 2019
Resíduo de vidro LCD	5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40	KIM ET et al., 2016
Lodo de tratamento de água	5; 10; 20; 30; 40	KIZINIEVIČ et al., 2013
Resíduos sólidos de lamas vermelhas do processo Bayer	40	XU, X. et al., 2019
Resíduos de aço	10; 20; 30; 40; 50	QUARANTA et al., 2015
Resíduos de transistor de película fina LCD (TFT-LCD)	0,10,20,30,40,50	LIN, 2007
Lodo de estação de tratamento de esgoto	5; 10; 15; 20; 25; 50	SILVA, C. et al., 2015
Rejeito de minério de ferro	30, 40, 50%	DAS et al., 2000
Resíduos de rochas	10; 20; 30; 40; 50	VIJAYARAGAVAN et al., 2018
Lama de ilmenita	3; 5; 7; 10; 30; 50	CONTRERAS et al., 2014
Fritas cerâmicas	10; 20; 30; 40; 50	NIRMALA; VIRUTHAGIRI, 2015
Sedimentos de rio / wollastonita derivada de resíduos	5; 10; 15; 20 / 10; 20; 30 máximo de 50% (20+30)	HOSSAIN et al., 2019
Resíduos de serragem de granito	20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60	MENEZES et al., 2005
Escória de forno elétrico a arco	30; 40; 50; 60	TEO et al., 2019
Rejeitos de hematita	50; 55; 60; 65	CHEN et al., 2013
Lama vermelha do processo Bayer	65,8; 67,2; 68,6; 70	WANG, W. et al., 2018
Lodo de tratamento de água potável	20; 30; 40; 70	CREMADES et al., 2018
Cinzas volantes / resíduos de vidro	30; 60; 70; 80 / 50	WANG, H. et al., 2018

Continua

Conclusão

Resíduos	Percentuais investigados (% em peso)	Fonte
Rejeitos de espodumênio	41; 50; 80; 90	LEMOUGNA et al., 2019
Lodo de anodização rico em Al / lodo da filtração/clarificação de água potável / lodo gerado nos processos de serragem de mármore / areia de fundição	Apenas resíduos	RAUPP-PEREIRA et al., 2006 RAUPP-PEREIRA et al., 2007
Rejeitos de rochas (de pedra ornamental de granito e de pedreira de caulim)	Apenas resíduos	SOLTAN et al., 2016
Ganga e rejeitos de mineração de feldspato	Apenas resíduos	ZHU et al., 2017
Resíduos de esteatita	Até 100	TORRES et al., 2015
Resíduos do beneficiamento de caulim e serragem de granito	Até 100	MENEZES et al., 2008b

Os resíduos apresentados foram empregados almejando diferentes efeitos nos produtos a serem obtidos – foram utilizados como matérias-primas que desempenham diferentes funções nas composições cerâmicas, tais como em substituição ao quartzo (CHEN et al., 2013; HOSSAIN et al., 2019), ao feldspato (HOSSAIN et al., 2019; KIM et al., 2016; MEDEIROS, P. et al., 2019) ou sendo apenas adicionadas a uma massa base, sem estar substituindo nenhuma matéria-prima em específico (AMARAL et al., 2019; AMIN et al., 2018; SILVA, F. et al., 2014; CONTRERAS et al., 2014; CREMADES et al., 2018).

No que se refere aos dados apresentados na Tabela 3, observa-se a diversidade dos resíduos empregados e os variados percentuais investigados, desde adições em pequenos percentuais até formulações com 100 % de resíduo, sendo que a maior parte dos estudos envolveram percentuais de até 50 % de adição de resíduos.

As pesquisas envolvendo resíduos como matérias-primas alternativas para a indústria cerâmica mostram a capacidade de absorção destes materiais por essa indústria, obtendo resultados que indicam que, em determinados percentuais e condições de processamento, materiais residuais podem ser utilizados sem comprometer as propriedades do produto cerâmico ou, até mesmo, as aprimorando, e por isso o destaque deste segmento no aproveitamento de resíduos. Além disso, é uma indústria com elevado volume de produção, podendo assim abarcar grande volume de materiais residuais.

Almejando favorecer o aproveitamento de materiais residuais, o ideal seria sua aplicação sem nenhum processamento, entretanto, isso não ocorre. Operações são usualmente aplicadas ao material com o objetivo de adequar suas características ao que seja requerido, de

acordo com sua aplicação, visando uniformizar o sistema e garantir as propriedades do produto final. Em se tratando da aplicação de resíduos na cerâmica tradicional, operações que envolvem controle, seleção e/ou adequação da granulometria são observadas.

O efeito da granulometria do material em processos é de grande importância. Em cerâmica, o tamanho e forma das partículas e a distribuição granulométrica das matérias-primas têm impacto no arranjo das partículas e na densidade de empacotamento, no tamanho e forma dos poros intersticiais, na resistência do corpo cerâmico de ser permeado por um fluido, no fluxo de massa e no comportamento de deformação, na secagem, na microestrutura desenvolvida durante a queima. Têm implicação no processamento como um todo (conformação, secagem, sinterização) e nas características e propriedades do produto final. A microestrutura do produto cerâmico final é bastante dependente da gama de tamanhos de partícula e impurezas no sistema de processamento (REED, 1995). Assim, a separação de partículas por tamanho é uma operação bastante comum em processamento cerâmico, além de ser útil para eliminar impurezas.

A repercussão imediata do peneiramento é na granulometria do material, entretanto, também pode influir na concentração relativa das espécies minerais presentes, podendo interferir nas propriedades apresentadas pelo produto composto pelo material submetido ao peneiramento, não só por efeitos advindos da granulometria do material, mas também pela concentração relativa de minerais presentes.

Angulo (2005) aplicou o peneiramento para obtenção de frações de diferentes faixas granulométricas a partir de agregados de resíduos da construção e demolição reciclados e notou variações em percentuais de perda ao fogo e em intensidades de picos mineralógicos observados nos difratogramas obtidos pela caracterização por difração de raios X das frações. Através de caracterização por fluorescência de raios X, averiguou diferenças nos teores de óxidos presentes em cada uma das porções estudadas, e que estas diferenças foram significativas na fração com dimensões menores que 0,15 mm em relação às demais amostras. Diferença nos teores de óxidos em frações de diferentes tamanhos também foi observada por Sadigh e Mehrabani (2018) quando do peneiramento a úmido de amostra de caulim.

A implicação da seleção granulométrica muitas vezes vai além de apenas separação por tamanho. Em solos, por exemplo, as faixas granulométricas determinam as classes de argila (dimensões menores que 0,002 mm), silte (dimensões entre 0,002 mm e 0,06 mm) e areia (dimensões entre 0,06 mm e 2,0 mm), cada qual com características e propriedades distintas entre si: as argilas apresentam coesão e plasticidade, silte trata-se de solo com baixa ou nenhuma plasticidade e a areia é não coesiva e não plástica (ABNT, 1995). A mineralogia

das diferentes frações granulométricas explica a diferença de comportamento: Melo et al. (2002) estudando a mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, Espírito Santo, constataram que a areia apresentou mineralogia uniforme, composta quase que exclusivamente por quartzo, com pequena presença de mica, anatósio, agregados de caulinita e ferro; verificaram que a fração silte também era constituída predominantemente por quartzo, porém averiguaram a presença de caulinita, na forma de agregados estáveis e hematita; e, por fim, obtiveram que a caulinita era o principal mineral da fração argila.

Assim, depreende-se que o peneiramento resulta na seleção por tamanho, mas o efeito da granulometria pode ir além de apenas dimensão de partículas, uma vez que pode influir nos minerais presentes no material peneirado, eliminar impurezas, influenciando o comportamento da matéria-prima e características do produto final.

Deste modo, o peneiramento é uma ferramenta importante de beneficiamento e amplamente utilizada. É comumente utilizado para remoção de partículas finas ou extremamente grossas ou para separação em diferentes faixas de tamanho. A limitação deste processo está na separação de partículas muito finas. A separação de partículas por peneiramento não é efetiva para materiais excepcionalmente finos compostos de diferentes misturas minerais. A separação entre dois ou mais produtos minerais de tamanho similar é possível com base na velocidade com que os grãos caem através de um meio fluido. Este método de separação e concentração por diferença nas taxas de sedimentação devido a tamanho, forma e densidade variáveis da partícula em um meio fluido é conhecido como classificação (HALDAR, 2018). Habitualmente, para populações de partículas com granulometria muito fina, em que o peneiramento não funciona de forma eficiente, a classificação úmida é aplicada (CARRISSO; CORREIA, 2004). Dentre os classificadores, tem-se o hidrociclone.

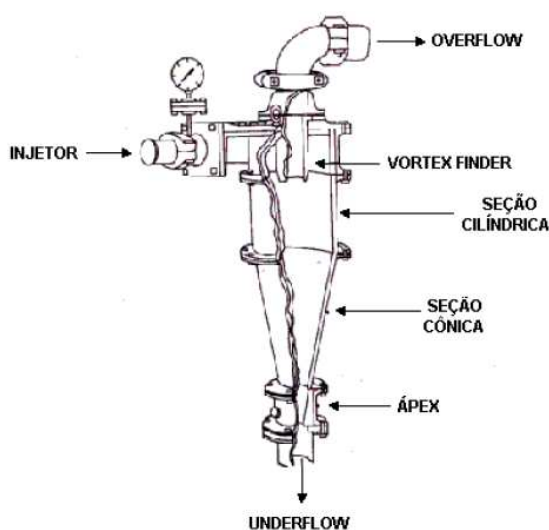
Os hidrociclones são pequenos em relação a outros separadores, economizando espaço e dando tempos de residência baixos, o que lhes dá velocidade de operação. Trata-se de um equipamento versátil, de capacidade elevada e sem partes móveis. Além disso, são simples, de baixo custo de aquisição, instalação e operação, e exigem poucas formas de manutenção e estruturas de suporte (SVAROVSKY, 2001).

Na operação dos hidrociclones, ou seja, na hidrociclonação, ocorre uma classificação de partículas: o material a ser processado é alimentado e resulta em dois produtos, o *underflow* – que contém a maior parte das partículas grossas que foram alimentadas e é descarregado pela abertura inferior do equipamento – e o *overflow* – que engloba a maioria

das partículas finas e é expelido pela abertura superior do equipamento (SAMPAIO et al., 2007).

Na Figura 1 é apresentado um hidrociclone convencional, o qual consiste de uma câmara cilíndrico-cônica (uma parte cilíndrica seguida de uma parte cônica), uma entrada e duas saídas – uma abertura no vértice da parte cônica, chamada de *apex*, e um tubo coaxial na parte superior da câmara cilíndrica, denominada de *vortex finder* (CARRISSO; CORREIA, 2004).

Figura 1 – Representação esquemática de um hidrociclone convencional.



Fonte: CARRISSO; CORREIA, 2004.

Apesar de serem equipamentos mecanicamente simples, a análise do conjunto de todas as suas variáveis e do processo de hidrociclonagem não é trivial. As interações em um hidrociclone são extremamente complexas (ZHANG et al., 2017) e a descrição e previsão da separação sólido-líquido neste tipo de equipamento são ainda complicadas do ponto de vista matemático (VIEIRA, L., 2006). Ainda não há um modelo que descreva o processo com precisão suficiente para evitar qualquer necessidade de trabalho de teste. Há sempre uma necessidade, seja qual for a extensão, de estudos em escala piloto (SAMPAIO et al., 2007).

Diversas variáveis são importantes para o desempenho e capacidade do hidrociclone (YOUNG et al., 1994), são elas variáveis dimensionais (tais como diâmetro do hidrociclone, diâmetro de entrada da alimentação, diâmetro do *apex*, diâmetro do *vortex finder*), variáveis operacionais (tais como pressão de operação) e variáveis de fluxo de alimentação (tais como viscosidade, concentração da polpa, distribuição de tamanho de partícula do material alimentado), entre outros fatores, e, portanto, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos a fim

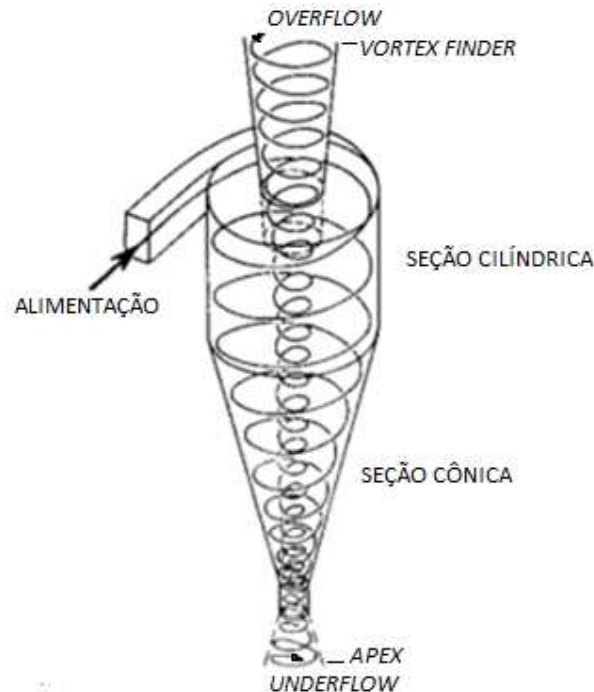
de investigar essas influências na tentativa de aumentar a eficiência do processo (ABDOLLAHZADEH et al., 2015; CARRISSO; CORREIA, 2004; CHU et al., 2002; KAWATRA et al., 1996; KUANG et al., 2012; MARTÍNEZ, L. et al., 2008; NEESSE et al., 2015; POSSA; LIMA, 2000; QIAN et al., 2007; SAMPAIO et al., 2007; SVAROVSKY, 2001; TANG et al., 2017; TIAN et al., 2018; VIEIRA, L., 2006; VIEIRA, L.; BARROZO, 2014; WANG, B.; YU, 2006; WANG, L. et al., 2009; XIANG; LEE, 2005; YU et al., 2017).

Cada hidrociclone tem sua dimensão limite de separação, ou melhor, um diâmetro de separação, chamado de diâmetro de corte, como se fosse a abertura de uma peneira. Muitas vezes este diâmetro de corte é considerado uma medida do desempenho do classificador (ALDRICH, 2015). Usualmente, considera-se que quanto menor o diâmetro de corte, maior a eficiência do hidrociclone, uma vez que serão recuperadas, no *overflow*, partículas de menor diâmetro. Entretanto, é conclusivo que este corte não é tão exato quanto no caso do peneiramento – que acontece sob um determinado tamanho bem definido pela abertura da peneira –; na hidrociclonagem, o que ocorre é uma partição granulométrica na qual a maioria das partículas com diâmetros maiores que o diâmetro de corte (mais grossas) são descarregadas no *underflow* e a maioria das partículas com diâmetros menores que o de corte seguem para o *overflow* (SAMPALIO et al., 2007). A eficiência de separação de um hidrociclone tem um caráter probabilístico (SVAROVSKY, 2001). Partículas com dimensões iguais às do diâmetro de corte têm a mesma possibilidade de serem descarregadas pelo *underflow* ou pelo *overflow*.

O princípio básico de separação empregado nos hidrociclones é a sedimentação centrífuga. A alimentação é injetada sob pressão no aparelho tangencialmente à seção cilíndrica, através de um duto situado na parte superior da câmara cilíndrica e, como resultado de sua entrada tangencial, é criado no seu interior um redemoinho. Este movimento rotacional submete o material a uma aceleração centrífuga que faz com que as partículas de maior diâmetro e/ou mais densas sejam arremessadas às paredes e descarregadas na abertura inferior, o *apex*, constituindo o *underflow*. Já as partículas de diâmetros menores, menos densas e grande parte da fase líquida são deslocadas para região central do hidrociclone, onde ocorre inversão no sentido do escoamento devido à mudança da seção cilíndrica para a cônica e estrangulamento no *apex* do cone, fazendo com que a maior parte do fluxo seja descarregada no orifício oposto, o *vortex finder*, na parte superior do aparelho, constituindo o *overflow* (CARRISSO; CORREIA, 2004). O fluxo em um hidrociclone é muitas vezes descrito como uma combinação de um fluxo espiral descendente exterior e um fluxo

ascendente interior helicoidal (SAMPAIO et al., 2007), conforme pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 – Representação simplificada dos fluxos num hidrociclone.



Fonte: Adaptado SVAROVSKY, 1994.

Esta separação envolvendo o tamanho e densidade das partículas permite a obtenção de porções com características granulométricas e mineralógicas distintas através da hidrociclonagem. Durão et al. (2000) aplicaram processamentos a matérias-primas para componentes de pastas cerâmicas e obtiveram teores dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 bastante diferenciados entre as porções *overflow* e *underflow* oriundas da hidrociclonagem da argila estudada. Gama et al. (2017) utilizaram processos de hidrociclonagem no tratamento de argilas esmectíticas e os resultados das operações conduziram a um aumento do concentrado da fração argila, redução do diâmetro médio equivalente das partículas e redução dos minerais acessórios, mostrando a influência da hidrociclonagem sobre os materiais classificados. Assim, o uso do hidrociclone pode favorecer o alcance de materiais de partida concentrando características de maior interesse, seja aplicando a hidrociclonagem a matérias-primas usuais ou a materiais residuais.

3 Materiais e métodos

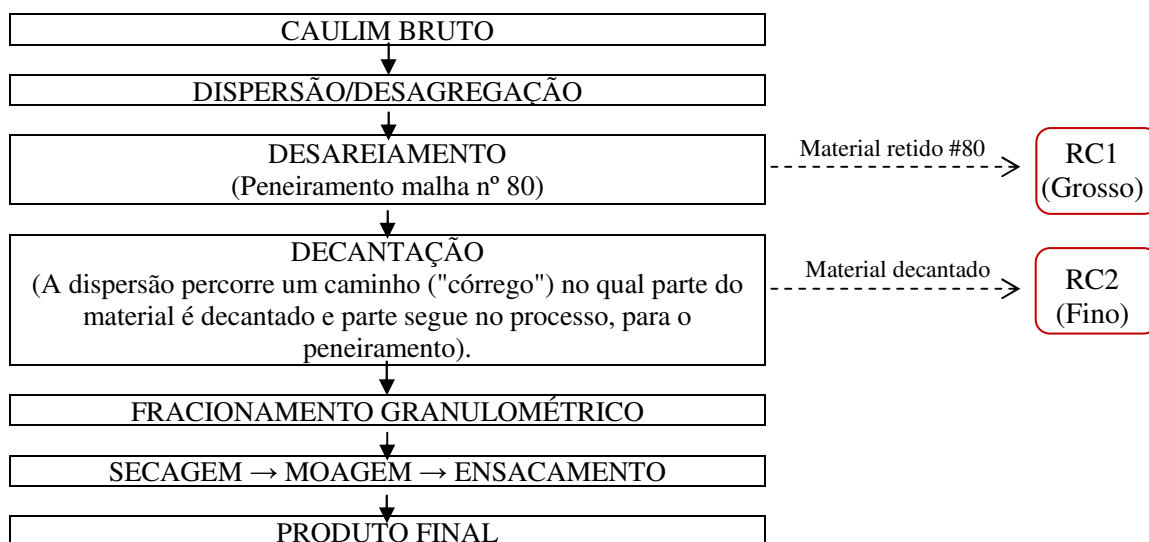
3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados três materiais, a saber:

- Resíduo Grosso de Caulim: proveniente da primeira etapa do beneficiamento do caulim, chamada de desareamento, conhecido como resíduo grosso e denominado neste trabalho de RC1. Trata-se do material retido na peneira nº 80 (0,18 mm) (Figura 3);
- Resíduo Fino de Caulim: segundo resíduo gerado no beneficiamento do caulim, conhecido como resíduo fino e denominado neste trabalho de RC2. Trata-se do material passante na peneira nº 80 que decantou no “córrego de decantação” (Figura 3);
- Resíduo do beneficiamento da tantalita: resíduo bruto oriundo do beneficiamento da tantalita, denominado neste trabalho de RT.

Os resíduos do beneficiamento de caulim utilizados neste trabalho foram provenientes de empresa de beneficiamento de caulim localizada em Assunção na Zona Rural do estado da Paraíba, cujas etapas de beneficiamento e geração de resíduos são esquematizadas simplificada na Figura 3. Foi realizada visita à empresa para coleta das amostras em Agosto de 2017.

Figura 3 – Representação esquemática simplificada do processo de beneficiamento empregado pela empresa na qual foram coletados os resíduos de caulim.

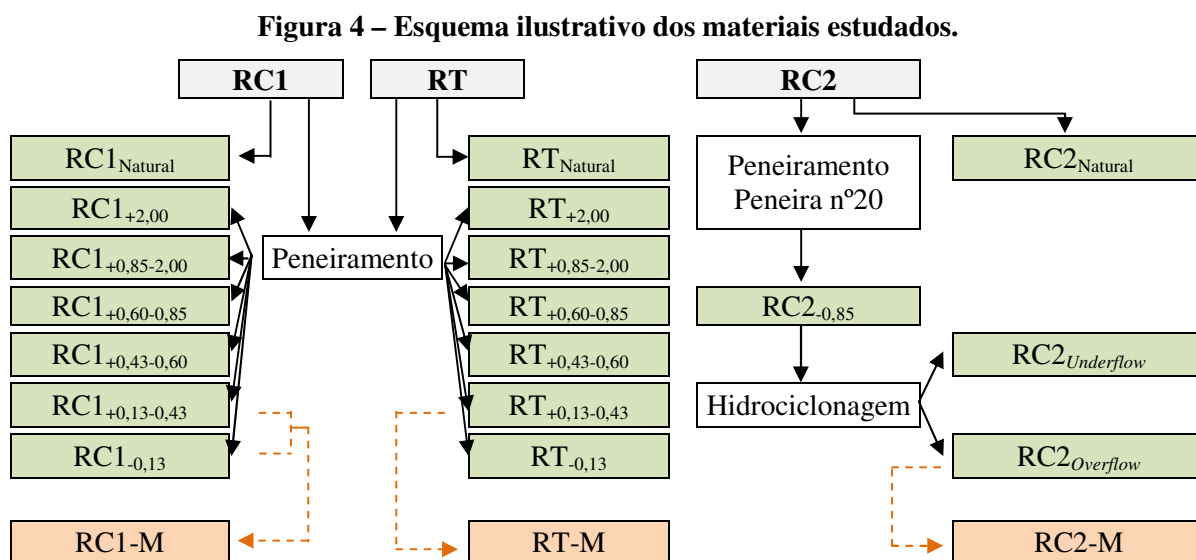


Fonte: Próprio autor, 2018.

O resíduo do beneficiamento da tantalita utilizado neste trabalho foi proveniente de empresa mineradora localizada em Juazeirinho – PB.

Foram analisadas amostras desses resíduos e de suas frações, obtidas por beneficiamentos aplicados, conforme descrito a seguir e detalhado posteriormente.

A Figura 4 apresenta esquema ilustrativo dos materiais utilizados e suas frações.



Fonte: Próprio autor, 2018.

O resíduo grosso de caulim (RC1) e o resíduo da tantalita (RT) foram peneirados numa sequência de peneiras (nºs 10, 20, 30, 40 e 120 da ABNT – Tabela 4) e então foi acrescentado em suas denominações o intervalo granulométrico da fração de material que ficou retida, como será discriminado a seguir. Para a fração passante na última peneira da sequência foi acrescentada a descrição “-0,13”, referindo-se ao material que ficou retido no fundo, após passar pela sequência de peneiras.

Tabela 4 – Peneiras utilizadas para obtenção de frações do resíduo de caulim grosso (RC1) e do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT).

PENEIRAS		
ABNT/ASTM	TYLER/MESH	ABERTURA
10	9	2,00 mm
20	20	0,85 mm
30	28	0,60 mm
40	35	0,43 mm
120	115	0,13 mm

Fonte: Próprio autor, 2018.

É válido comentar que, apesar do caulim grosso utilizado neste trabalho referir-se ao material retido na malha nº 80 (Figura 3), o seu processamento neste trabalho também envolveu a peneira nº 120, já que foi percebida a presença de finos no resíduo e trabalhos realizados indicaram a presença de caulim nos resíduos de seu beneficiamento devido à ineficiência das plantas de processamento (LEITE et al., 2007; LEITE et al., 2014).

O resíduo fino de caulim (RC2) foi peneirado na peneira de malha 20 e dada a denominação de fração “RC2_{-0,85}” ao material passante nesta malha 20. Apesar deste resíduo ser gerado após a etapa de desareamento, ou seja, após a passagem na peneira nº 80 (material passante), portanto não devendo apresentar granulometria superior a da abertura desta peneira, a passagem na peneira nº 20 previamente à hidrociclonagem foi realizada por questão de segurança devido às pequenas dimensões do hidrociclone utilizado. Este material foi então submetido à hidrociclonagem, que separou o material alimentado em duas porções: fração grossa (*underflow*) e fração fina (*overflow*).

As amostras dos resíduos “in natura”, ou seja, conforme foram coletados, receberam a denominação de “Natural”. No total, somaram-se 18 amostras estudadas:

- 7 amostras do RC1 (RC1_{Natural}, RC1_{+2,00}, RC1_{+0,85-2,00}, RC1_{+0,60-0,85}, RC1_{+0,43-0,60}, RC1_{+0,13-0,43}, RC1_{-0,13});
- 4 amostras do RC2 (RC2_{Natural}, RC2_{-0,85}, RC2_{Underflow}, RC2_{Overflow});
- 7 amostras do RT (RT_{Natural}, RT_{+2,00}, RT_{+0,85-2,00}, RT_{+0,60-0,85}, RT_{+0,43-0,60}, RT_{+0,13-0,43}, RT_{-0,13}).

Após caracterização e análise das frações resultantes dos beneficiamentos aplicados às matérias-primas, foram selecionadas porções de maior interesse de cada um dos resíduos para realização de formulações cerâmicas que foram então denominadas de RC1-M, RC2-M e RT-M, referindo-se, respectivamente, à porção do RC1 (resíduo grosso de caulim), do RC2 (resíduo fino de caulim) e do RT (resíduo da tantalita) que foram selecionadas para realização das misturas. Os critérios de seleção serão abordados em item posterior.

De forma detalhada, as denominações adotadas neste trabalho para os resíduos RC1 e suas frações, RC2 e suas frações e para o RT e suas frações são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 – Amostras referentes ao resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por peneiramento.

RC1 <i>Resíduo de caulim proveniente da 1ª etapa de seu beneficiamento (resíduo grosso de caulim)</i>	
RC1 _{Natural}	Resíduo grosso de caulim natural, bruto, conforme coletado.
RC1 _{+2,00}	Fração do resíduo grosso de caulim retida na malha 10 da ABNT. Partículas com dimensões superiores a 2,00 mm.
RC1 _{+0,85-2,00}	Fração do resíduo grosso de caulim retida na malha 20 da ABNT (e passante na malha 10 da ABNT). Partículas maiores que 0,85 mm e menores que 2,00 mm.
RC1 _{+0,60-0,85}	Fração do resíduo grosso de caulim retida na malha 30 da ABNT (e passante na malha 20 da ABNT). Partículas maiores que 0,60 mm e menores que 0,85 mm.
RC1 _{+0,43-0,60}	Fração do resíduo grosso de caulim retida na malha 40 da ABNT (e passante na malha 30 da ABNT). Partículas maiores que 0,43 mm e menores que 0,60 mm.
RC1 _{+0,13-0,43}	Fração do resíduo grosso de caulim retida na malha 120 da ABNT (e passante na malha 40 da ABNT). Partículas maiores que 0,13 mm e menores que 0,43 mm.
RC1 _{-0,13}	Fração do resíduo grosso de caulim passante malha 120 da ABNT (partículas menores que 0,13 mm), retida no fundo da sequência de peneiras.
RC1-M	Porção do resíduo grosso de caulim selecionada para realização das misturas experimentais, que foi a composta pelo material passante na peneira nº 40 da ABNT, assim, constituída pelas frações RC1 _{+0,13-0,43} e RC1 _{-0,13} .

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 6 – Amostras referentes ao resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidas pela hidrociclonagem e por peneiramento prévio.

RC2 <i>Segundo resíduo de caulim gerado no seu processo de beneficiamento (resíduo fino de caulim)</i>	
RC2 _{Natural}	Resíduo fino de caulim natural, bruto, conforme coletado.
RC2 _{-0,85}	Fração do resíduo fino de caulim passante da malha 20 da ABNT (partículas menores que 0,85 mm), a qual foi utilizada na dispersão submetida à hidrociclonagem. Partículas menores que 0,85 mm.
RC2 _{Underflow}	Fração grossa resultante da hidrociclonagem do RC2 _{-0,85} , descarregada pelo orifício inferior, o <i>apex</i> , corrente <i>underflow</i> .
RC2 _{Overflow}	Fração fina resultante da hidrociclonagem do RC2 _{-0,85} , ejetada pelo orifício superior, o <i>vortex finder</i> , corrente <i>overflow</i> .
RC2-M	Porção do resíduo fino de caulim selecionada para realização das misturas experimentais, que foi a fração RC2 _{Overflow} .

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 7 – Amostras referentes ao resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidas por peneiramento.

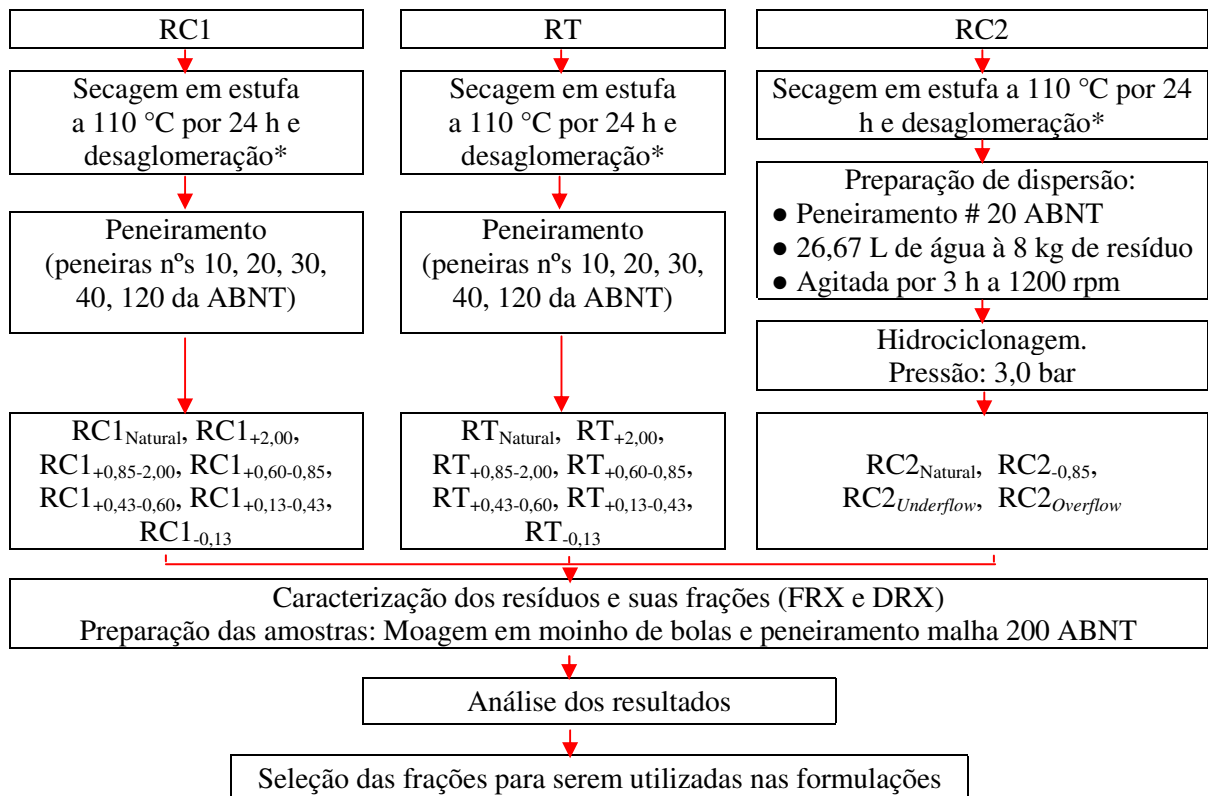
<u>RT</u> <i>Resíduo do beneficiamento da tantalita.</i>	
RT _{Natural}	Resíduo do beneficiamento da tantalita natural, bruto, conforme coletado.
RT _{+2,00}	Resíduo de tantalita retido na malha 10 da ABNT. Partículas com dimensões superiores a 2,00 mm.
RT _{+0,85-2,00}	Resíduo de tantalita retido na malha 20 da ABNT (e passante na malha 10 da ABNT). Partículas maiores que 0,85 mm e menores que 2,00 mm.
RT _{+0,60-0,85}	Resíduo de tantalita retido na malha 30 da ABNT (e passante na malha 20 da ABNT). Partículas maiores que 0,60 mm e menores que 0,85 mm.
RT _{+0,43-0,60}	Resíduo de tantalita retido na malha 40 da ABNT (e passante na malha 30 da ABNT). Partículas maiores que 0,43 mm e menores que 0,60 mm.
RT _{+0,13-0,43}	Resíduo de tantalita retido na malha 120 da ABNT (e passante na malha 40 da ABNT). Partículas maiores que 0,13 mm e menores que 0,43 mm.
RT _{-0,13}	Resíduo de tantalita passante malha 120 da ABNT (partículas menores que 0,13 mm), retido no fundo da sequência de peneiras.
RT-M	Porção do resíduo do beneficiamento da tantalita selecionada para realização das misturas experimentais, que foi a fração RT _{+0,13-0,43} .

Fonte: Próprio autor, 2019.

3.2 Métodos

De forma simplificada, o desenvolvimento deste trabalho dividiu-se em duas etapas. Esquemas ilustrativos dos métodos utilizados na primeira etapa do trabalho e a metodologia adotada na segunda etapa, são apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. A primeira etapa envolveu o beneficiamento dos resíduos coletados, caracterização das frações obtidas, concluindo com a seleção das frações de maior interesse para serem utilizadas nas formulações para composição de produto cerâmico. A segunda etapa compreendeu a realização de formulações cerâmicas conforme planejamento experimental, confecção de corpos de prova, queimas, determinação de propriedades tecnológicas, tratamento e análise dos resultados.

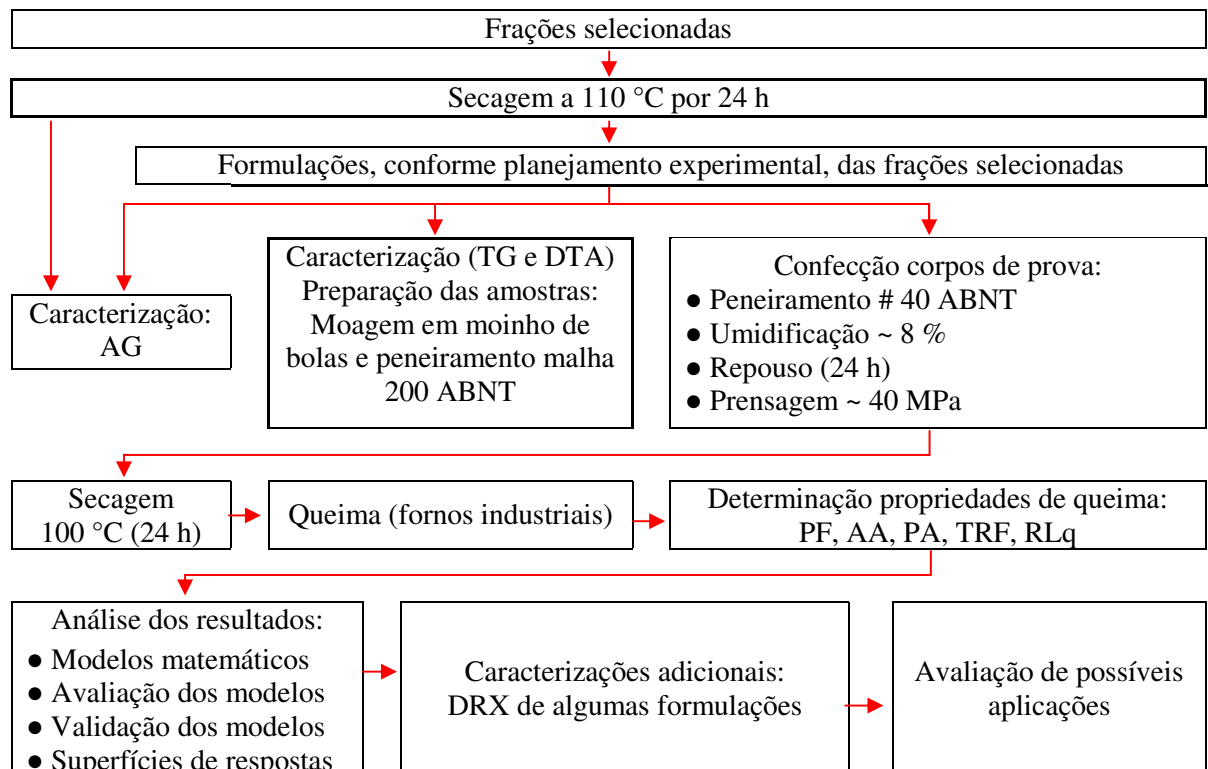
Figura 5 – Esquema ilustrativo dos métodos adotados na primeira etapa do trabalho.



*Torrões foram desfeitos manualmente.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 6 – Esquema ilustrativo da metodologia adotada na segunda etapa do trabalho.



Fonte: Próprio autor, 2019.

3.2.1 Beneficiamento dos materiais

O resíduo grosso de caulim (RC1) e o resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) foram submetidos a peneiramento numa sequência de peneiras. O resíduo fino de caulim (RC2) foi submetido à hidrociclonagem.

3.2.1.1 Peneiramento dos materiais

Como já mencionado, o RC1 e o RT foram peneirados numa sequência de peneiras, composta pelas peneiras nº 10 (2,00 mm), 20 (0,85 mm), 30 (0,60 mm), 40 (0,43 mm) e 120 (0,13 mm) da ABNT, resultando em 6 frações de cada resíduo – fração retida na peneira nº 10 (2,00 mm), 20 (0,85 mm), 30 (0,60 mm), 40 (0,43 mm), 120 (0,13 mm) e porção do fundo da sequência de peneiras ($< 0,13$ mm). Com a amostra do resíduo natural, conforme foi coletado, o resultado foram 7 parcelas a serem estudadas para o RC1 e para o RT. Antes do peneiramento, os materiais permaneceram em estufa a 110 °C por um período de 24 h para sua secagem.

3.2.1.2 Processo de separação por hidrociclonagem

O resíduo fino de caulim (RC2) foi submetido ao processo de hidrociclonagem.

Preparação da dispersão para hidrociclonagem

O material coletado foi secado em estufa a 110 °C por 24 h, desaglomerado e, devido às limitações dimensionais do hidrociclone, foi passado na peneira nº 20 da ABNT (0,85 mm). A polpa de alimentação da hidrociclonagem foi obtida a partir da mistura de 8 kg do material passante da peneira nº 20 (RC2_{0,85}), com 26,67 L de água (concentração de 30 % de sólidos), sendo agitada por 3 h a 1200 rpm em dispersor de 5 kW. Após a dispersão, a polpa foi direcionada para o processo de hidrociclonagem para promoção da classificação do material, resultando no RC2_{Underflow} e RC2_{Overflow}.

Hidrociclone e processo de hidrociclonagem

O hidrociclone utilizado foi o modelo RWK 42L da Netzsch AKW. Trata-se de um hidrociclone pequeno, com diâmetro interno de 20 mm e externo de 35 mm. Para a operação do hidrociclone, utilizou-se diâmetro de *vortex* e de *apex* de 5 mm e 4 mm, respectivamente. A polpa, com 30 % de concentração de sólidos, foi alimentada utilizando pressão de cerca de 3,0 bar. As operações de hidrociclonagem foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB e o sistema utilizado é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema de operação da hidrociclonagem.



Fonte: Próprio autor, 2018.

O sistema utilizado é composto pelos seguintes itens (Figura 7):

- 1 – Reservatório utilizado para comportar a dispersão de alimentação;
- 2 – Bomba centrífuga de 1 cv de potência cuja função é bombear a polpa contida no reservatório 1 para o hidrociclone;
- 3 – Manômetro para verificação da pressão de bombeio – encontra-se na linha de alimentação;

- 4 – Hidrociclone;
- 5, 6 – Respectivamente, reservatório para comportar o *overflow* e o *underflow*;
- R1 e R2 são registros através dos quais se controla a circulação da dispersão entre os reservatórios e a bomba.

Para a hidrociclonagem, o refluxo da dispersão é induzido com o acionamento da bomba mantendo-se o registro R2 fechado e o R1 aberto. Em seguida, a pressão de operação é ajustada abrindo-se completamente o registro R2 e, logo após, fechando gradualmente o registro R1 até obtenção da pressão estabelecida para realização do processo de hidrociclonagem, verificada através do manômetro instalado na linha de alimentação. O final do processo acontece quando ocorre a diminuição abrupta da pressão.

3.2.2 Ensaaios de caracterização

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

- Fluorescência de raios X (FRX);
- Difração de raios X (DRX);
- Análise térmica – termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA);
- Análise granulométrica (AG).

Para caracterização química, foi utilizada a fluorescência de raios X a fim de obter os componentes presentes nas amostras e suas concentrações. As análises químicas por fluorescência de raios X foram realizadas em modo qualitativo-quantitativo no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), UFPB, em espectrômetro modelo XRF-1800 da Shimadzu, no qual os raios X são gerados por meio de tubo com alvo de Rh.

Para caracterização mineralógica, foi utilizada a difração de raios X com a finalidade de determinar as fases majoritárias presentes nas amostras. As análises mineralógicas por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural, UFPB, em difratômetro de raios X D2 Phaser da Bruker. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (30 KV/10 mA); varredura de 3° a 55° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 0,5 s.

A análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TG) foram utilizadas para investigação do comportamento térmico das amostras – faixas de temperatura em que ocorre perda de massa ou transformações endotérmicas e exotérmicas. As análises

térmicas foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), UFPB, em equipamento TA 60H da Shimadzu. A varredura foi de 25 °C até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético. O registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

A análise granulométrica por difração a laser, processo de medida óptica através de difração de laser, foi utilizada para determinar as curvas granulométricas das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB com a utilização de um granulômetro da marca CILAS, modelo 1090, em modo seco.

Todos os resíduos e suas frações, que totalizaram 18 amostras no total, foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Com base nesses resultados, foram selecionadas frações para proceder com formulações e confecção de corpos de prova. As demais caracterizações (análise térmica e análise granulométrica) foram realizadas nessas misturas de frações que foram executadas e conformadas. As frações selecionadas para realização das formulações também foram submetidas à análise granulométrica. Por fim, foi realizada análise de DRX de algumas formulações pós queima, a fim de auxiliar na análise dos resultados obtidos.

Para os ensaios de caracterização, as amostras foram colocadas para secar em estufa a 110 °C por 24 h. Em seguida, foram moídas em moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT-241, para então serem passadas pela peneira nº 200 da ABNT (75 µm). O material passante na peneira foi então acondicionado e submetido aos ensaios de caracterização, exceto análise granulométrica, que utilizou o material com sua granulometria inalterada.

3.2.3 Seleção das frações e formulações (planejamento experimental)

Após análise das caracterizações por DRX e FRX, foram selecionadas frações de maior interesse para continuação das investigações. Os critérios para seleção das amostras de maior interesse foram:

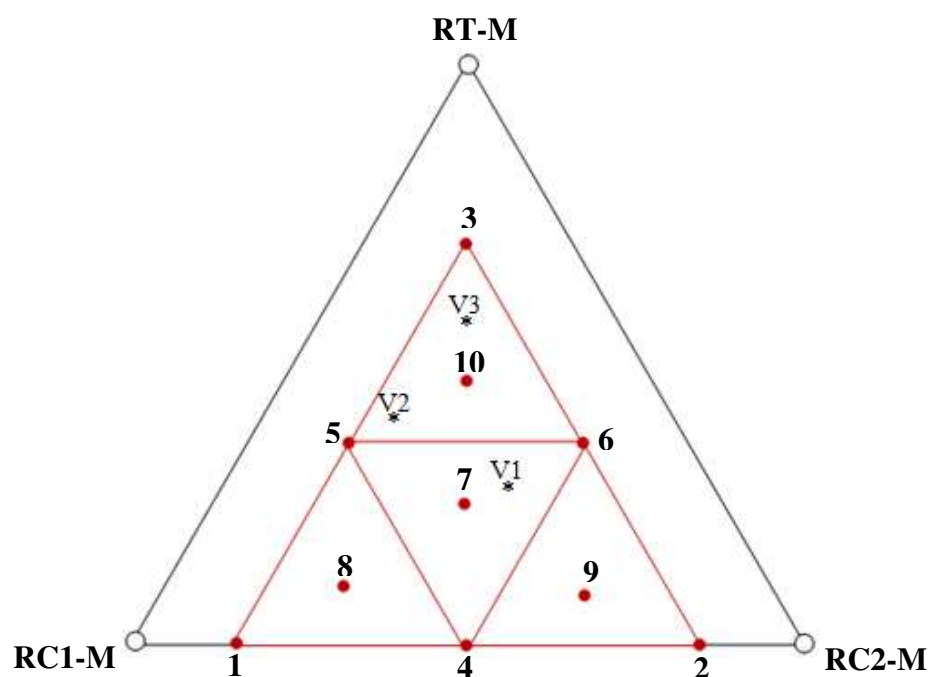
- Composição química e mineralógica da fração;
- Granulometria;
- Percentual da porção em relação à amostra do resíduo natural.

Considerando uma composição triaxial de massa cerâmica, composta por parcela plástica, fundentes e matérias-primas com função estruturante, foram buscadas, para desempenho destas funções, as frações com percentual importante de argilominerías, feldspatos e quartzo, respectivamente. Tendo satisfeito este critério, foram almejadas porções com tamanho de partículas menores que 0,43 mm (passantes da peneira nº 40 da ABNT ou 35 mesh) uma vez que, para conformação dos corpos de prova, as matérias-primas seriam peneiradas na referida peneira, então, a escolha de fração com granulometria inferior a esta, evitaria a necessidade de moagem do material. Por fim, observados os critérios anteriores, pretendeu-se utilizar fração que representasse parcela importante do material natural, na tentativa de aproveitamento significativo do resíduo coletado.

Com base nas frações selecionadas, foram realizadas misturas/formulações com a finalidade de combinar suas propriedades para a produção de produto cerâmico com resistência mecânica, baixa absorção de água e com estabilidade dimensional. Para estudo, o planejamento experimental adotado foi o simplex centroide acrescido de pontos interiores. Em decorrência da falta de plasticidade do componente RT-M, foi necessária imposição de um limite máximo no percentual deste componente nas formulações, o que gerou quantidades mínimas dos outros componentes (RC1-M e RC2-M) para satisfazer a condição experimental na qual a soma dos percentuais dos componentes em cada ponto da região de experimentos tem de ser igual a 100 %. A região estudada e os pontos do planejamento são ilustrados na Figura 8 e as formulações executadas são apresentadas na Tabela 8. Além dos pontos de formulação do planejamento experimental, na Figura 8, também são ilustrados os pontos denominados de V1, V2 e V3, que se referem a formulações que foram utilizadas para validação dos modelos ajustados.

Em se tratando de misturas de 3 componentes, a região a ser estudada é um triângulo. Os pontos de composição foram os vértices deste triângulo (3 pontos); as medianas das arestas (3 pontos); o centroide da figura total (1 ponto), acrescido de mais 3 pontos interiores que foram os centroides dos triângulos formados pela ligação entre pontos médios de arestas, conforme pode ser visualizado na Figura 8 apresentada. Assim, foi um total de 10 pontos, ou 10 composições/formulações estudadas.

Figura 8 – Esquema ilustrativo da região experimental e dos pontos do planejamento simplex centroide, acrescido de pontos interiores, para três componentes e dos pontos de formulação utilizados para validação dos modelos (V1, V2, V3).



Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 8 – Composições do planejamento em rede simplex centroide acrescido de pontos interiores, com imposição de limites máximos e mínimos.

Formulação	Proporções dos resíduos (%)		
	RC1-M	RC2-M	RT-M
1	83,33	16,67	0,00
2	16,67	83,33	0,00
3	16,67	16,67	66,67
4	50,00	50,00	0,00
5	50,00	16,67	33,33
6	16,67	50,00	33,33
7	38,89	38,89	22,22
8	61,11	27,78	11,11
9	27,78	61,11	11,11
10	27,78	27,78	44,44

Fonte: Próprio autor, 2019.

Além dos pontos oriundos do planejamento experimental, foram escolhidos 3 pontos adicionais de formulação no interior da área experimental (os denominados de V1, V2, V3)

(Figura 8) para serem utilizados na validação dos modelos obtidos, a fim de permitir a comparação entre os valores de propriedades calculadas pelos modelos e as respostas de fato obtidas experimentalmente. As composições dos pontos de validação são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Composições dos pontos escolhidos para validação dos modelos.

Formulação	Proporções dos resíduos (%)		
	RC1-M	RC2-M	RT-M
V1	30,00	45,00	25,00
V2	40,00	20,00	40,00
V3	22,00	22,00	56,00

Fonte: Próprio autor, 2019.

O planejamento experimental proposto foi aplicado para os três ciclos de queima estudados neste trabalho, denominados de queima vermelha, queima porcelanato e queima louça (que serão descritos em item posterior). Para cada ciclo de queima foram confeccionados 9 corpos de prova para cada ponto de formulação do planejamento experimental e para cada uma das formulações utilizadas para validação dos modelos.

3.2.4 Processo de conformação, secagem e sinterização

Para confecção dos corpos de prova, as porções selecionadas foram peneiradas em peneira nº 40 da ABNT (0,43 mm). Os copos de prova foram conformados por prensagem uniaxial com pressão de aproximadamente 40 MPa, colocando-se 13 g de material em molde metálico prismático com seção interna de 6 cm de comprimento por 2 cm de largura. Antes da prensagem, as amostras foram colocadas para secar em estufa a 110 °C por 24 h e em seguida foi realizada a correção da umidade adicionando um teor de água de 8 %, com o intuito de promover plasticidade necessária para confecção e manuseio dos corpos de prova. Nas formulações 3, 5 e 10 do planejamento experimental e nas formulações de validação (V1, V2, V3), além do teor de 8 % de umidade, foi adicionado 5 % de solução de carboximetilcelulose (CMC), a fim de promover plasticidade e permitir o manuseio dos corpos de prova, já que estas formulações abarcavam elevados percentuais de porções não plásticas (RT-M e RC1-M), não permitindo a conformação apenas com acréscimo de água. Após a adição e

homogeneização, as amostras permaneceram acondicionadas em recipiente fechado por um período de 24 h, para então serem conformadas.

Após a conformação, para secagem, os corpos de prova foram dispostos em estufa a 110 °C por um período de 24 h. Após a secagem, os corpos de prova foram submetidos a processos de sinterização para estudo das propriedades de queima. Foram investigados três ciclos de queima, denominados queima vermelha, queima porcelanato e queima louça.

- **QUEIMA VERMELHA:** Queima realizada em indústria de cerâmica vermelha (bloco). Ciclo total de cerca de 20 h, sendo aproximadamente 10 h de aquecimento, 1 h no patamar de temperatura máxima (850-900°C), atravessando posteriormente uma zona de resfriamento rápido com a injeção de ar frio até cerca de 650 °C, seguido de resfriamento lento até a saída do forno. Forno industrial tipo túnel a lenha.
- **QUEIMA PORCELANATO:** Queima realizada em indústria de revestimento cerâmico (porcelanato esmaltado). Temperatura máxima de queima de cerca de 1205 °C (média entre as temperaturas medidas na parte inferior – 1198 °C – e superior – 1212 °C – do forno). Queima rápida com ciclo total de 45 minutos, sendo aproximadamente 19 minutos de aquecimento, cerca de 7 minutos de permanência no patamar de temperatura máxima, seguido de resfriamento. Forno industrial a rolos a gás natural.
- **QUEIMA LOUÇA:** Queima realizada em indústria de louça sanitária cerâmica (cubas, bacias sanitárias). Temperatura máxima de queima de 1205 °C. Ciclo total de 10,5 h, sendo aproximadamente 5,5 h até atingir a temperatura máxima, permanecendo na região de temperatura máxima por cerca de 1 h, seguido de resfriamento rápido até cerca de 600 °C e posterior resfriamento lento até a saída do forno. Forno tipo túnel a gás natural.

3.2.5 Propriedades físicas

Para determinação das propriedades físicas, os corpos de prova confeccionados foram submetidos à secagem seguida de queima. Posteriormente, foram determinadas as seguintes propriedades de queima: absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear de queima (RLq), perda ao fogo (PF) e tensão de ruptura à flexão em 3 pontos (TRF) – com base em equações apresentadas por Santos, P. (1989):

- *Absorção de Água* (AA): valor, em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo de prova, calculada pela Equação 1;

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_q}{P_q} \times 100 \quad \text{Eq. 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Sendo:} \\ AA: \text{ Absorção de Água (\%);} \\ P_u: \text{ Peso do corpo de prova úmido (g);} \\ P_q: \text{ Peso seco após queima (g).} \end{array} \right.$$

- *Porosidade Aparente* (PA): relação percentual entre o volume de poros abertos e o volume total aparente do corpo de prova, determinada pela Equação 2;

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_q}{P_u - P_i} \times 100 \quad \text{Eq. 2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Sendo:} \\ PA: \text{ Porosidade Aparente (\%);} \\ P_u: \text{ Peso do corpo de prova úmido (g);} \\ P_q: \text{ Peso seco após queima (g);} \\ P_i: \text{ Peso imerso em água (g).} \end{array} \right.$$

- *Retração Linear de Queima* (RLq): variação, em porcentagem, medida entre a dimensão linear do corpo de prova seco (após estufa) e a do corpo após queima (sinterizado), calculada pela Equação 3;

$$RLq (\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad \text{Eq. 3} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Sendo:} \\ RLq: \text{ Retração Linear de Queima (\%);} \\ L_s: \text{ Comprimento seco (cm);} \\ L_q: \text{ Comprimento queimado (cm).} \end{array} \right.$$

- *Perda ao Fogo* (PF): perda percentual de massa ocasionada pela queima do corpo de prova seco, determinada pela Equação 4;

$$PF (\%) = \frac{P_s - P_q}{P_s} \times 100 \quad \text{Eq. 4} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Sendo:} \\ PF: \text{ Perda ao fogo (\%);} \\ P_s: \text{ Peso seco (g);} \\ P_q: \text{ Peso seco após queima (g).} \end{array} \right.$$

- *Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos (TRF)*: refere-se à resistência do material à flexão. O ensaio foi realizado utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos (AG X 10KN da Shimadzu), com distância de 40 mm e velocidade de prensagem de (0,5 mm/min). O cálculo da TRF foi realizado através da Equação 5.

$$TRF \text{ (MPa)} = \frac{3PL}{2bh^2}$$

Eq. 5

Sendo:

TRF: Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)*P*: Carga atingida no momento da ruptura (N)*L*: distância entre os apoios do corpo de prova (mm);*b*: Largura do corpo de prova (mm);*h*: altura do corpo de prova (mm).

As medidas secas (*Ps*, *Ls*) referem-se às aferições feitas nos corpos de prova após secagem em estufa a 110 °C por 24 h. Em seguida da conformação, os corpos de prova foram colocados na estufa para secagem e, após o citado período de permanência, os corpos esfriaram naturalmente e as medições e pesagem foram realizadas.

As medidas secas após queima (*Pq*, *Lq*) foram realizadas nos corpos de prova após a etapa de queima. Após a sinterização, foram realizadas novas medições dos corpos de prova e nova pesagem, para obtenção de dados após a queima.

Para obtenção do peso úmido (*Pu*) os corpos de prova foram submersos em água por um período de 24 h e em seguida foram pesados com intuito de se obter o valor referente a seu peso úmido.

A obtenção do peso imerso (*Pi*) na água dos corpos de prova foi baseada no Princípio de Arquimedes.

3.2.6 Tratamento e apresentação dos dados obtidos

Foi estudada a correlação dos resultados (respostas, variáveis dependentes) que foram obtidos no estudo das propriedades de queima (*PF*, *AA*, *PA*, *RLq*, *TRF*), respectivamente, com a proporção dos componentes presentes nas formulações (variáveis independentes), através da proposição de modelos. Posteriormente, os modelos da influência das variáveis nas propriedades estudadas do produto final foram ajustados aos resultados experimentais – estimando-se os parâmetros desconhecidos ou coeficientes dos modelos (equações de regressão) pelo método dos mínimos quadrados. Em seguida, foi feita análise estatística de

suas eficiências, ao nível de 95 % de confiança e avaliação desses modelos ajustados através da comparação entre suas respostas previstas e as obtidas por formulações adicionais que foram realizadas a fim de proporcionar a validação desses modelos obtidos. Posteriormente, foram elaboradas superfícies de respostas para melhor visualização da influência de cada fração e das misturas dos componentes sobre as propriedades investigadas. Os estudos foram realizados com auxílio do software Statistica 7.0.

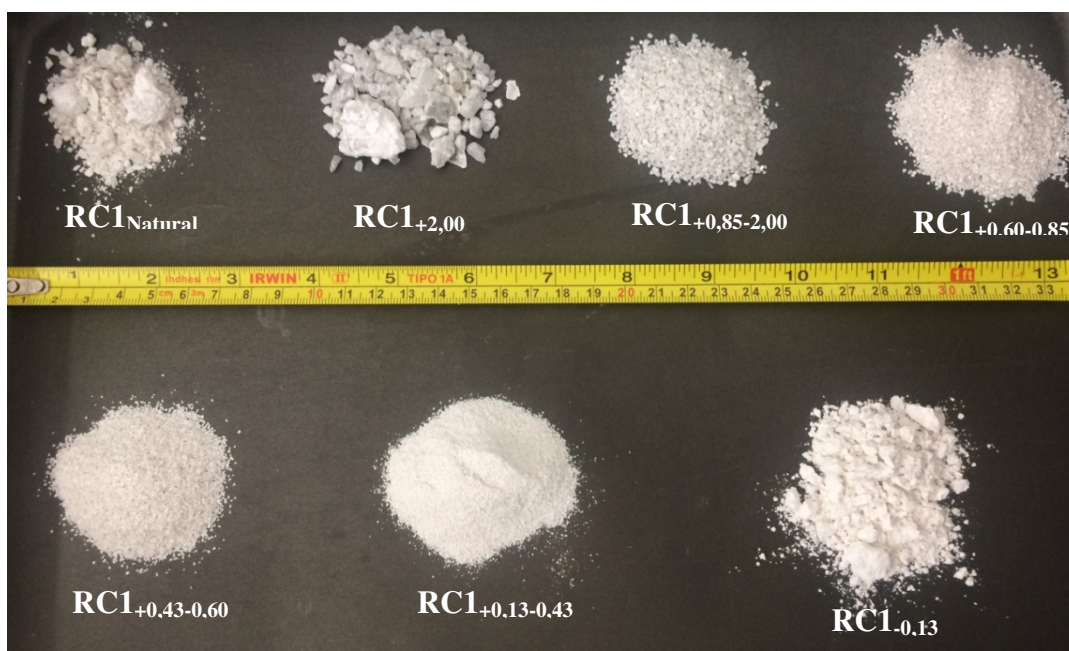
Após os resultados, foram avaliadas possíveis aplicações para as quais os produtos obtidos podem ser empregados, de acordo com seu enquadramento em especificações exigidas por normas pertinentes.

4 Resultados e discussão

4.1 Beneficiamento das matérias-primas

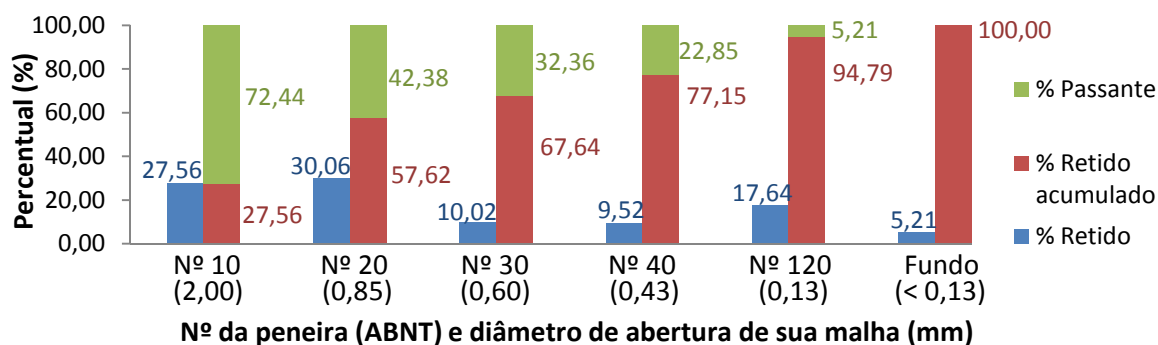
Na Figura 9 são apresentadas imagens macroscópicas das frações obtidas pelo peneiramento do resíduo grosso de caulim (RC1), e na Figura 10 é mostrado gráfico dos percentuais de massa retidos, retidos acumulados e passantes deste resíduo em cada uma das peneiras da série utilizada. Em seguida, nas Figuras 11 e 12, o mesmo é mostrado para o resíduo do beneficiamento da tantalita (RT), quando realizado seu peneiramento.

Figura 9 – Resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por peneiramento.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 10 – Percentual de massa retido, retido acumulado e passante em cada uma das peneiras da série utilizada no peneiramento do resíduo grosso de caulim (RC1).



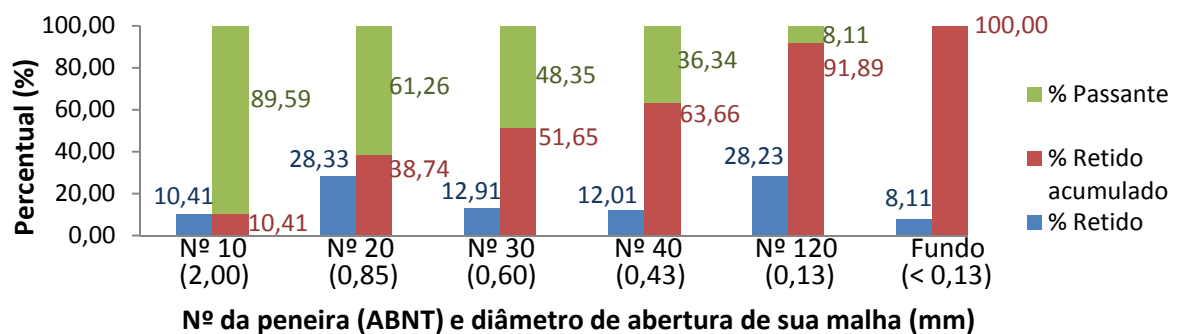
Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 11 – Resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidas por peneiramento.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 12 – Percentual de massa retido, retido acumulado e passante em cada uma das peneiras da série utilizada no peneiramento do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Para o resíduo grosso de caulim (RC1), as peneiras com maiores porcentagens de material retido foram as n°s 10 (2,00 mm), 20 (0,85 mm) e 120 (0,13 mm), com percentuais retidos de 27,56 %, 30,06 % e 17,64 %, respectivamente. As demais peneiras (n°s 30 e 40) tiveram percentual retido de cerca de 10 %. A maior concentração de material retido acumulado se deu nas duas primeiras peneiras (n°s 10 e 20) da sequência utilizada, com um total de mais de 50 % de material retido acumulado, composta por partículas de tamanhos

maiores que 0,85 mm, mostrando se tratar de um resíduo com granulometria mais grossa. Em percentual menor, houve outra concentração de partículas, esta correspondendo a 17,64 % do material total, composta por dimensões de partículas variando entre 0,13 mm e 0,43 mm, retidos na peneira nº 120.

É importante mencionar que, de fato, foi constatado que o resíduo grosso do beneficiamento do caulim, mesmo referindo-se ao material retido na peneira nº 80, quando do beneficiamento do caulim na fábrica, ainda detém material com granulometria inferior à abertura desta peneira agregado a ele, que deveria ter seguido no processo (passado através da malha da peneira utilizada nesta etapa do beneficiamento) mas que restou no material residual.

Segundo a NBR NM-ISO 2395, o final do processo de peneiramento é o momento a partir do qual um posterior peneiramento não provoca a passagem de uma quantidade suficiente de material (ABNT, 1997c). A eficiência deste processo pode ser descrita como a relação entre a quantidade de partículas menores que a abertura da tela de peneiramento e que passam por ela e a quantidade total destas partículas presente na alimentação da peneira. Quanto maior a passagem de partículas menores que a abertura da peneira, não restando assim no material alimentado, maior a eficiência do peneiramento. De maneira geral, eficiências de 100 % não são atingíveis, em particular nos peneiramentos industriais. Eficiência de 90 a 95 % é considerada o máximo para telas de arame normais (GUPTA; YAN, 2016). O desempenho do peneiramento depende de diversos fatores, tais como do tamanho da partícula, forma, orientação, taxa de alimentação, ângulo de descarga, porcentagem de área aberta, tipos de vibração, teor de umidade e material de alimentação (HALDAR, 2018). Além dessas variáveis, como mencionado, trabalhos que avaliaram plantas de beneficiamento de caulim em regiões da Paraíba e do Rio Grande do Norte constataram falta de controle e ineficiência dos processamentos (LEITE et al., 2007; LEITE et al., 2014), contribuindo para presença de finos no material grosseiro residual.

Para o resíduo do beneficiamento da tantalita (RT), as peneiras com maiores porcentagens de material retido foram as nºs 20 (0,85 mm) e 120 (0,13 mm). Essas regiões de concentração de material compreenderam 28,33 % do material total, com partículas de dimensões variando entre 0,85 mm e 2,00 mm (retido na peneira nº 20), e 28,23 % do material total, com partículas de dimensões variando entre 0,13 mm e 0,43 mm (retido na peneira nº 120), juntas representando mais de 50 % do material global. As demais peneiras (nºs 10, 30 e 40) tiveram percentuais retidos menores, variando de cerca de 10 a 13 %.

O resíduo fino de caulim (RC2) não foi submetido ao beneficiamento por peneiramento em sequência de peneiras. Este foi submetido ao processo de separação por hidrociclonagem. Entretanto, a dispersão utilizada para a operação de hidrociclonagem foi composta pela parcela deste resíduo passante na peneira nº 20 (0,85 mm), a denominada fração RC2-_{0,85}. Neste peneiramento, o percentual retido na referida malha foi de 6,33 %. Assim, mais de 90 % do material apresentou granulometria inferior a 0,85 mm.

É válido destacar que, mesmo que o resíduo fino do beneficiamento do caulim seja resultante de etapa do processamento posterior ao desareamento (material passante da peneira de malha 80), o peneiramento na peneira nº 20 ainda apresentou material retido. Isto pode ter sido resultante de mistura com partes mais grosseiras de resíduo quando de seu manejo até o local de estocagem ou devido ao próprio armazenamento, que se dá a céu aberto. Além disso, eventuais defeitos na malha da peneira utilizada na etapa de desareamento podem ter possibilitado a passagem de material mais grosseiro para etapas posteriores do processamento, restando agregada ao resíduo fino.

Do material hidrociclonado a partir do resíduo fino de caulim passante na peneira nº 20 (RC2-_{0,85}), 61,63 % foi direcionado para o *overflow* e o restante, 38,37 % em peso, restou no *underflow*. Considerando que o processo de hidrociclonagem tenha sido eficiente, ou seja, as partículas finas tenham seguido para o *vortex finder* constituindo o *overflow* e as grossas tenham saído pelo *apex* e composto o *underflow*, os percentuais encontrados mostram que se trata de um resíduo composto por partículas finas em maior quantidade.

Com base no relatado, constata-se que os resíduos estudados possuem diferentes granulometrias, sendo o RC1 o mais grosso dentre eles, com mais de 50 % do material retido na peneira nº 20, seguido pelo RT com 38,74 % de material retido acumulado nesta peneira e, o mais fino dentre eles, o RC2, com apenas 6,33 % de material retido na referida malha.

Como a própria denominação da literatura já sugeria, é evidente a diferença granulométrica entre o resíduo grosso (RC1) e o resíduo fino (RC2) de caulim, de modo que este resíduo deve abarcar maior quantidade de minerais de granulometria mais fina, tais como a caulinita, e aquele deve concentrar, em maior proporção, minerais de granulometria mais grossa, como o quartzo, conforme relatado na literatura e apurado em análises que serão apresentadas em tópicos seguintes dos resultados obtidos no presente trabalho.

4.2 Composição química por fluorescência de raios X (FRX) e análise de fases por difração de raios X (DRX) dos resíduos e frações obtidas pelo beneficiamento das matérias-primas

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas as composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X das diferentes frações dos resíduos grosso (RC1) e fino (RC2) de caulim, respectivamente.

Tabela 10 – Composições químicas do resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).

Amostra	Óxidos presentes (%)								PF* (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Outros	
RC1 _{Natural}	70,07	24,50	0,49	0,42	0,33	0,29	0,01	0,42	3,47
RC1 _{+2,00}	86,95	10,26	0,35	0,38	0,23	0,31	0,01	0,15	1,36
RC1 _{+0,85-2,00}	82,05	14,66	0,44	0,38	0,29	0,36	0,01	0,26	1,56
RC1 _{+0,60-0,85}	72,41	22,72	0,56	0,45	0,40	0,40	0,01	0,34	2,72
RC1 _{+0,43-0,60}	71,45	20,09	0,99	0,67	0,78	0,68	0,01	0,60	4,72
RC1 _{+0,13-0,43}	63,18	26,14	1,11	0,78	1,00	0,75	0,01	0,63	6,41
RC1 _{-0,13}	47,06	37,55	1,02	0,49	0,38	0,27	0,02	0,56	12,65

*Perda ao fogo a 1100 °C.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Tabela 11 – Composições químicas do resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).

Amostra	Óxidos presentes (%)								PF* (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Outros	
RC2 _{Natural}	57,47	29,88	1,85	0,85	0,99	0,94	0,02	0,78	7,23
RC2 _{-0,85}	54,02	33,50	1,62	0,65	0,84	0,78	0,02	0,84	7,72
RC2 _{Underflow}	55,67	31,48	2,07	0,61	1,18	1,12	0,02	0,73	7,13
RC2 _{Overflow}	50,98	34,67	1,61	0,66	0,68	0,69	0,04	0,89	9,78

*Perda ao fogo a 1100 °C.

Fonte: Próprio autor, 2018.

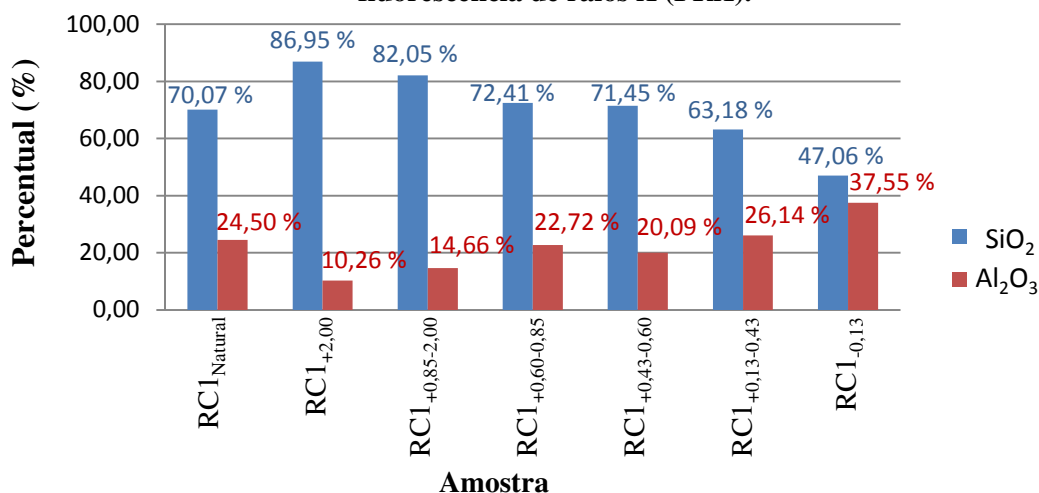
Notou-se que, com base nos resultados obtidos pela fluorescência de raios X, de maneira geral, o peneiramento do RC1 e a hidrocliclonagem do RC2 resultaram em frações contendo os mesmos óxidos das amostras de resíduo sem processamento (naturais), porém observa-se variação nos teores destes óxidos presentes dentre as amostras e suas frações.

Nos resultados de análise química verificou-se a presença de Al₂O₃ em quantidade importante, provavelmente derivado principalmente do argilomineral caulinita, e observou-se também SiO₂ em grande porcentagem, possivelmente devido a sílica livre proveniente do quartzo e a silicatos oriundos de micas e do argilomineral caulinita, uma vez que trabalhos realizados com estes resíduos indicaram a presença de caulinita, mica e quartzo nestes

materiais (ALVES et al., 2016; ANDRADE, F. et al., 2009; LOTFY et al., 2015; MENEZES et al., 2009; SOUSA et al., 2007; VARELA et al., 2009).

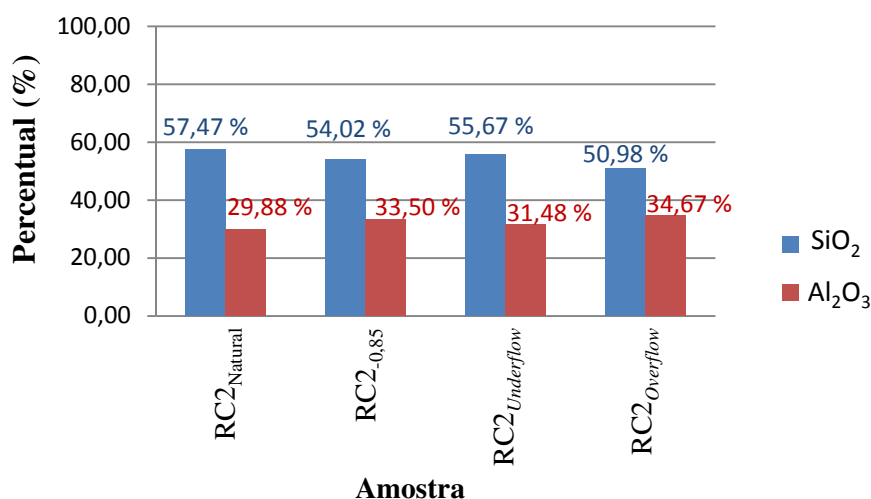
Os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 foram os principais constituintes de todas as frações de resíduo de caulim. Para melhor visualização das variações observadas destes óxidos, são apresentados gráficos de seus teores no RC1 e suas frações (Figura 13) e no RC2 e suas frações (Figura 14).

Figura 13 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 14 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Comparando os resíduos naturais (RC1_{Natural} e RC2_{Natural}), nota-se que o resíduo grosso de caulim (RC1), apresentou maior quantidade de SiO_2 e menor quantidade de Al_2O_3 quando

comparado com o resíduo fino de caulim (RC2), possivelmente devido a maior quantidade de partículas grossas de quartzo presente naquele resíduo e maior concentração de caulinita em RC2_{Natural}. Trabalhos que também analisaram os dois resíduos gerados pelo beneficiamento do caulim (MENEZES et al., 2009; ALMEIDA et al., 2018) – resíduo grosso e resíduo fino – também obtiveram este padrão de resultado. Entretanto, é válido destacar que estes estudos e outros, tais como o de Costa (2006), constataram valores de Al₂O₃ no resíduo grosso de cerca de 15 %, percentual bem inferior ao encontrado neste trabalho (cerca de 25 %). Isto evidencia que a composição química do resíduo gerado é variável e depende, dentre outros fatores, de como é feito o manejo do caulim durante as etapas de beneficiamento e, no caso do presente trabalho, a maior quantidade deste óxido presente no resíduo grosso indica uma maior perda de caulinita no processo, restando então uma maior quantidade desta no resíduo.

Aumento do percentual de SiO₂ e redução da quantidade de Al₂O₃ com o aumento do tamanho das partículas da amostra também foi observado entre as frações desses resíduos. Dentre as amostras de RC1 a maior quantidade de SiO₂ (86,95 %) e menor quantidade de Al₂O₃ (10,26 %) foram encontradas na fração mais grossa, a RC1_{+2,00}. De forma inversa, a menor quantidade de SiO₂ (47,06 %) e maior quantidade de Al₂O₃ (37,55 %) foi apresentada pela fração mais fina, a RC1_{-0,13}. No resíduo fino, a hidrociclonação do RC2_{-0,85} concentrou maior quantidade de SiO₂ e menor de Al₂O₃ no RC2_{Underflow} – que concentra as partículas mais grossas – e maior quantidade de Al₂O₃ e menor de SiO₂ no RC2_{Overflow} – que concentra as partículas mais finas. De fato, geralmente, o processamento do caulim baseado em tamanhos de partículas causa a concentração de quartzo nas frações mais grossas e caulinita nas mais finas (SADIGH; MEHRABANI, 2018), o que deve estar resultando na maior concentração de SiO₂ nas frações mais grossas (proveniente principalmente da sílica livre – quartzo) e de Al₂O₃ nas frações mais finas (oriundo principalmente da caulinita). Devido ao seu reduzido tamanho de partícula, a caulinita está concentrada nas frações mais finas e, portanto, ao aumentar o conteúdo de frações mais finas, se incrementará a porcentagem deste mineral (BARBA et al., 1997).

É importante destacar que o beneficiamento do resíduo altera as suas características e isso foi bastante evidente, principalmente nos dados das frações obtidas pelo peneiramento do resíduo grosso (RC1), cujas análises mostraram que da fração mais grossa (RC1_{+2,00}) para a fração mais fina (RC1_{-0,13}) a quantidade de SiO₂ teve uma redução de quase 50 % (passando de 86,95 % para 47,06 %) e o percentual de Al₂O₃ mais que triplicou (de 10,26 % passou para 37,55 %). A fração mais fina obtida através do peneiramento do RC1 apresentou menor quantidade de SiO₂ e maior quantidade de Al₂O₃ até mesmo se comparada ao resíduo fino de

caulim (RC2_{Natural}) e sua fração mais fina obtida através de sua hidrociclonagem (RC2_{Overflow}), podendo ser utilizada quando requerido o uso de material com quantidade maior de Al₂O₃ e menor de SiO₂. Os percentuais destes óxidos encontrados em RC1_{-0,13} se assemelham aos da composição química teórica da própria caulinita – 39,5 % de Al₂O₃, 46,54 % de SiO₂, inclusive, foi encontrada para esta fração elevado percentual de perda ao fogo, como também é observado na caulinita teórica (13,96 %) (PRASAD et al., 1991).

É válido notar que as variações nos teores de SiO₂ e Al₂O₃ dentre as amostras foi bem mais acentuada no RC1 do que no RC2. A hidrociclonagem divide o material alimentado em dois grandes grupos, um contendo a maior parte das partículas com dimensões acima do diâmetro de corte, o *underflow*, e o outro com a maioria das partículas com dimensões abaixo do diâmetro de corte, o *overflow*, diferentemente do peneiramento, que gerou seis frações, dividindo então o material em porções com faixas granulométricas mais restritas, o que pode ter resultado nas maiores variações nos teores destes óxidos. Variações discretas destes compostos dentre as frações obtidas por hidrociclonagem também foram observadas nos resultados obtidos por Barbosa Neto et al. (2016) que realizaram hidrociclonagem de resíduo fino de caulim e por Caetano et al. (2018) na hidrociclonagem de resíduo do beneficiamento do granito.

Além disso, observou-se nas amostras conteúdo de Fe₂O₃, em baixos percentuais no RC1 e suas frações, favorecendo queima clara ao material; e teores relativamente maiores deste óxido no RC2 e suas frações, mais ainda em pequenos percentuais (SANTOS, P., 1989). Os teores de Fe₂O₃ geralmente aumentaram com a diminuição do tamanho de partículas, resultado também observado por Sadigh e Mehrabani (2018) ao avaliar diferentes frações obtidas pelo peneiramento do caulim.

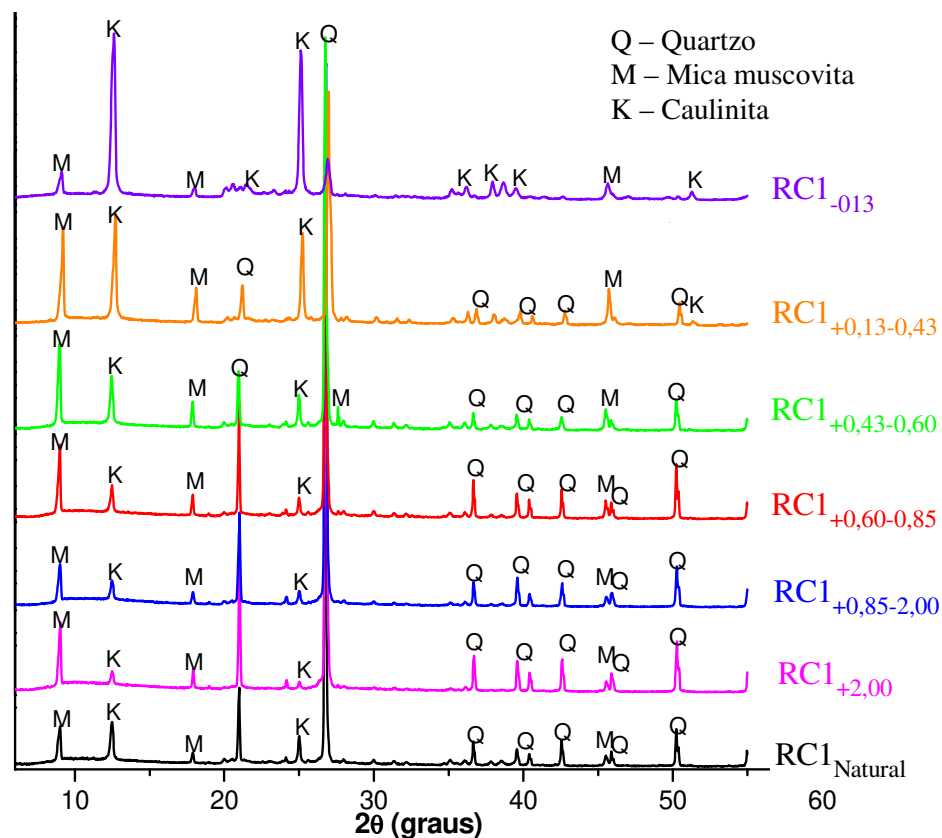
As análises também indicaram a presença de óxidos fundentes, formadores de fase líquida durante a queima, são eles os óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO) (RIELLA et al., 2002), em pequenas quantidades: com exceção do RC2_{Underflow}, que apresentou percentual de 1,18 % para MgO e 1,12 % para K₂O, todas as outras amostras apresentaram percentuais para os óxidos fundentes menores que 1 %, abaixo dos obtidos em outros trabalhos (ANDRADE, F. et al., 2009; CASTRO et al., 2015; MENDONÇA et al., 2011; MENEZES et al., 2007a.), podendo gerar refratariedade nos materiais estudados no presente trabalho em certas temperaturas.

A perda ao fogo dentre as frações foi maior quanto mais fino o material, devido à possível maior concentração de argilomineral nas amostras com partículas menores e redução da quantidade presente de partículas grossas de quartzo. Os argilominerais mostram grande

tendência a perder peso durante a queima e a eliminar gases ou vapores que se produzem em sua decomposição (BARBA et al., 1997). A menor perda ao fogo dentre as frações foi observada nas amostras mais grossas (RC1_{+2,00}, para as frações de RC1 e RC2_{Underflow}, para as frações de RC2) e a maior foi constatada nas amostras com tamanho de partículas menores (RC1_{-0,13}, para as frações de RC1 e RC2_{Overflow}, para as frações de RC2).

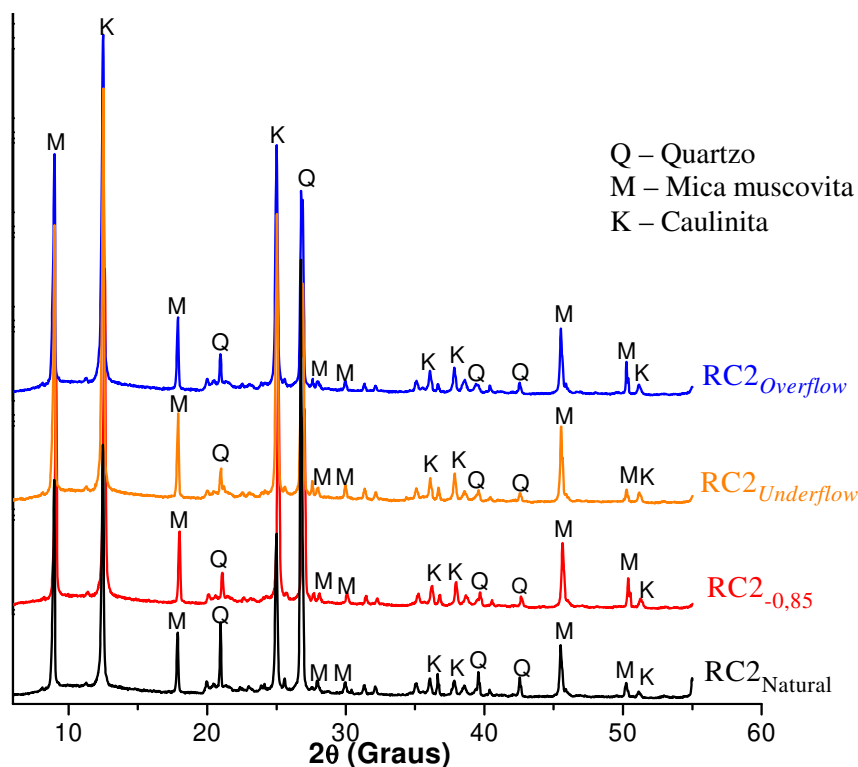
Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os resultados da análise de difração de raios X, respectivamente, do resíduo grosso de caulim (RC1) e suas frações e do resíduo fino de caulim (RC2) e suas frações.

Figura 15 – Difratoograma do resíduo grosso de caulim (RC1) e de suas frações.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 16 – Difratoograma do resíduo fino de caulim (RC2) e de suas frações.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Os materiais mostraram quartzo, mica muscovita e caulinita como principais fases constituintes, assim como também constatado em outros trabalhos que analisaram estes resíduos (ALVES et al., 2016; ANDRADE, F. et al., 2009; LOTFY et al., 2015; MENEZES et al., 2009; SOUSA et al., 2007; VARELA et al., 2009).

Assim, observa-se que, de fato, os altos teores de SiO_2 encontrados na fluorescência de raios X deve-se principalmente à sílica livre proveniente do quartzo e também aos silicatos da mica e do argilomineral caulinita. Já os teores de Al_2O_3 se devem principalmente à caulinita. A caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é um argilomineral que atua como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas e a mica muscovita, $\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{K}$, pode atuar como um fundente em temperaturas mais elevadas de sinterização (ANDRADE, F. et al., 2009), entretanto, por ser um mineral com textura lamelar, a mica muscovita, dependendo de sua granulometria, pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas (VIEIRA, C.; PINHEIRO, 2011). O quartzo, SiO_2 , é um componente fundamental para controle da dilatação dos corpos cerâmicos, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima, porém a quantidade desta matéria-prima na formulação deve ser controlada pois em excesso pode prejudicar a resistência mecânica das peças, além de interferir na plasticidade da massa e na absorção de água do produto final.

Sobre as intensidades dos picos encontrados nos difratogramas dos materiais, apesar de se tratar de uma análise qualitativa, é válido evidenciar que, diferentemente dos difratogramas obtidos para o RC2 e suas frações, que apresentaram gráficos com intensidade de picos sem variação muito notável, é possível observar nos gráficos apresentados pelo RC1 e suas frações que entre o RC1_{Natural} e o RC1_{+2,00}, que concentrou partículas grossas, houve aumento da intensidade dos picos de quartzo e diminuição dos picos de caulinita e, à medida que as partículas das frações foram diminuindo – RC1_{+2,00}, RC1_{+0,85-2,00}, RC1_{+0,60-0,85}, RC1_{+0,43-0,60}, RC1_{+0,13-0,43}, RC1_{-0,13}, respectivamente –, os picos de quartzo foram diminuindo, atingindo seus mínimos valores de intensidade em RC1_{-0,13} e os picos de caulinita foram aumentando, atingindo seus máximos nesta fração. As frações retidas em peneiras de maior abertura aumentaram a concentração de partículas grossas de quartzo e os picos referentes a esta fase foram mais intensos nestas frações com maiores dimensões de partículas.

No que se refere aos resultados de caracterização do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações, na Tabela 12 são apresentadas suas composições químicas obtidas através de fluorescência de raios X.

Tabela 12 – Composições químicas do resíduo da tantalita (RT) e suas frações obtidas por fluorescência de raios X (FRX).

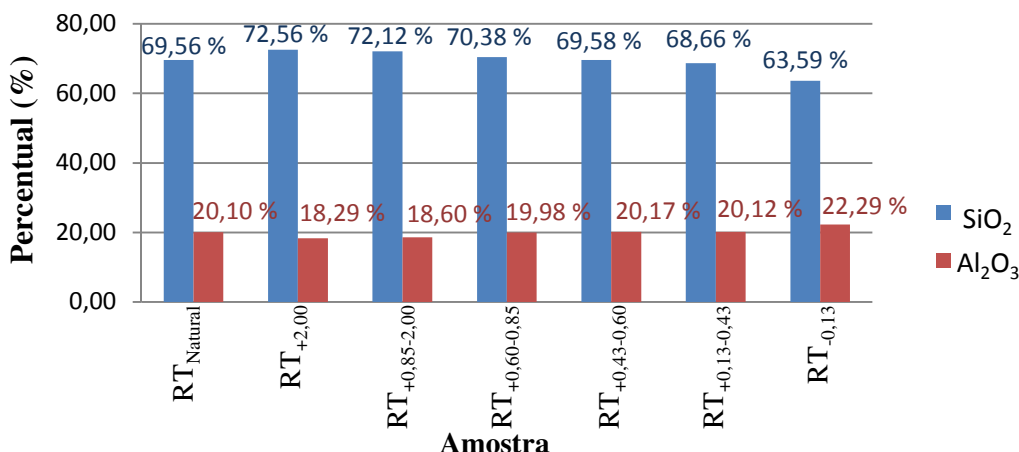
Amostra	Óxidos presentes (%)								PF* (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Outros	
RT _{Natural}	69,56	20,10	0,95	6,34	0,25	0,57	0,12	0,76	1,35
RT _{+2,00}	72,56	18,29	0,95	5,33	0,24	0,58	0,11	0,71	1,23
RT _{+0,85-2,00}	72,12	18,60	0,53	6,30	0,26	0,54	0,06	0,44	1,15
RT _{+0,60-0,85}	70,38	19,98	0,52	6,72	0,13	0,54	0,06	0,50	1,17
RT _{+0,43-0,60}	69,58	20,17	0,63	7,08	0,14	0,46	0,06	0,53	1,37
RT _{+0,13-0,43}	68,66	20,12	1,12	7,09	0,28	0,48	0,08	0,64	1,53
RT _{-0,13}	63,59	22,29	2,35	7,07	0,54	0,46	0,22	1,14	2,34

*Perda ao fogo a 1100 °C.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Assim como nos resíduos de caulim, os óxidos SiO₂ e Al₂O₃ foram os principais constituintes de todas as frações do resíduo de tantalita. Para melhor visualização das variações observadas, são apresentados gráficos dos teores destes óxidos no RT e suas frações na Figura 17.

Figura 17 – Teores de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo da tantalita (RT) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).



Fonte: Próprio autor, 2018.

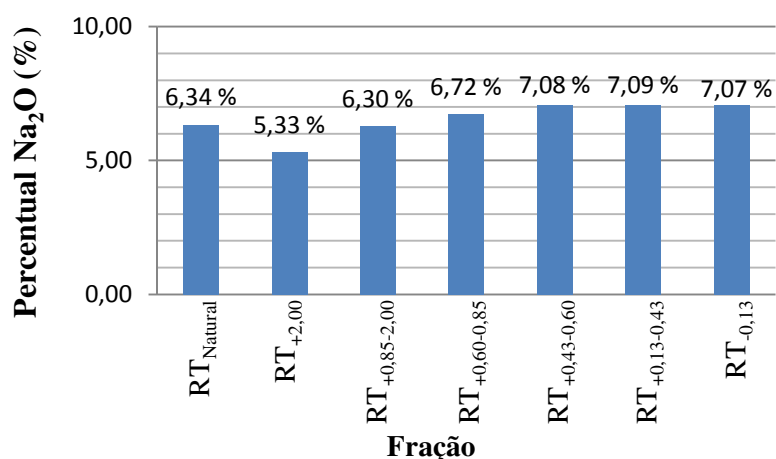
Em relação ao RT_{Natural}, a concentração de partículas mais grossas em RT_{+2,00} aumentou o percentual de SiO_2 e diminuiu a quantidade de Al_2O_3 , atingindo os valores de 72,56 % e 18,29 % para estes óxidos, respectivamente, sendo aquele o valor máximo de SiO_2 encontrado dentre as amostras de RT e este o valor mínimo de Al_2O_3 dentre as frações estudadas. Com a redução do tamanho das partículas das frações à medida em a abertura das peneiras foi diminuindo, o percentual de SiO_2 foi diminuindo atingindo seu mínimo (63,59 %) em RT_{-0,13} e a quantidade de Al_2O_3 foi aumentando alcançando seu máximo (22,29 %) nesta fração. Observou-se que a variação destes óxidos dentre as frações obtidas com o beneficiamento deste resíduo através do peneiramento não foi tão acentuada como a observada no resíduo de caulim grosso (RC1) submetido ao mesmo beneficiamento. Possivelmente, as fases mineralógicas responsáveis pelos teores destes óxidos no RT apresentem granulometria variada, não se concentrando mais em uma ou noutra peneira, não resultando então em concentração dos teores dos óxidos em frações com determinados tamanhos de partículas.

Foram obtidos baixos valores de perda ao fogo para o resíduo de tantalita e suas frações. Apesar de, para algumas frações, os valores obtidos terem sido bastante próximos, houve tendência a aumento da perda ao fogo com a diminuição do tamanho de partícula da amostra. De maneira geral, considerando que a perda ao fogo geralmente se deve à decomposição dos minerais argilosos e dos carbonatos e, em menor medida, à combustão de matéria orgânica (BARBA et al., 1997), os baixos valores encontrados de perda ao fogo indicam que o resíduo de tantalita estudado não contém, ou possui em baixas concentrações, minerais argilosos, carbonatos e matéria orgânica. Deste modo, tendo em vista que os valores

de Al_2O_3 presentes em matérias-primas cerâmicas normalmente está intimamente relacionado com a proporção de mineral argiloso e feldspato (BARBA et al., 1997), é possível que os percentuais encontrados para este óxido nas amostras estudadas sejam originados pela presença de feldspato.

Além desses óxidos, o resíduo de tantalita apresentou percentual importante de Na_2O provavelmente indicando a presença de feldspato sódico, o que favorece a formação de fase líquida durante a queima, podendo diminuir a porosidade da peça cerâmica e a temperatura de queima. Na Figura 18 é apresentado gráfico das variações observadas deste óxido dentre as frações de RT.

Figura 18 – Teores de Na_2O no resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações obtidos por fluorescência de raios X (FRX).



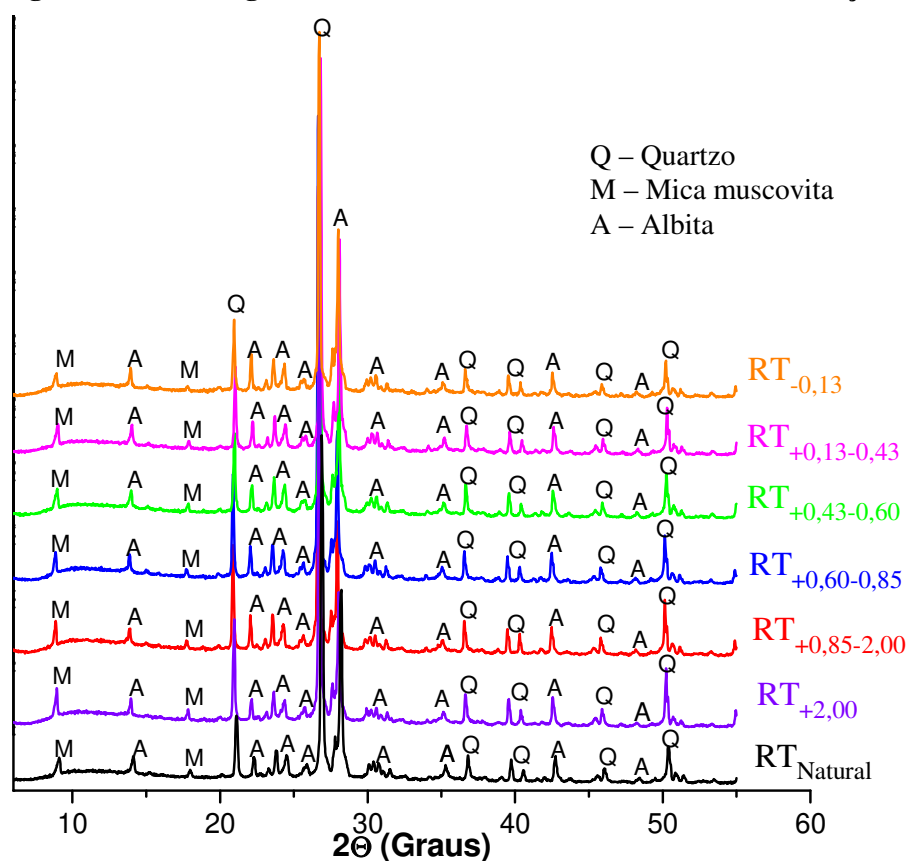
Fonte: Próprio autor, 2018.

A quantidade deste óxido foi menor na fração de granulometria mais grossa (RT_{+2,00}), para a qual foi obtida a quantidade de 5,33 % deste composto, e apresentou tendência de aumento com diminuição das partículas das frações, atingindo percentual de mais de 7,00 % nas frações mais finas.

Outros óxidos fundentes – K_2O , CaO , MgO – também foram encontrados nas amostras, em menores proporções. Além disso, conteúdo de Fe_2O_3 relativamente baixo também foi apresentado pelo RT e suas frações.

Na Figura 19 são apresentados os resultados da análise de difração de raios X do resíduo do beneficiamento da tantalita (RT) e suas frações.

Figura 19 – Difratograma do resíduo de tantalita (RT) e de suas frações.



Fonte: Próprio autor, 2018.

As análises mostraram que além do quartzo e da mica muscovita, que também estiveram presentes nos resíduos de caulim e suas frações, o resíduo do beneficiamento da tantalita e suas frações exibiram nas análises picos referentes a albita. Assim, de forma semelhante, observa-se que os altos teores de SiO_2 deve-se principalmente à sílica livre proveniente do quartzo e aos silicatos da mica, mas também devido à albita no caso do resíduo do beneficiamento da tantalita e suas frações. Nestes materiais, os teores de Al_2O_3 presentes se devem majoritariamente à albita. Esta também é responsável pelos teores relativamente elevados de Na_2O nas amostras. Sarbajna et al. (2000) observaram em seus estudos que os minerais columbita-tantalita eram em sua maior parte confinados em pegmatitos ricos neste óxido.

Outros trabalhos também observaram a ocorrência de tantalita em regiões albitizadas de pegmatitos (AMUDA et al., 2007; SINGH et al., 2017). Bezerra et al. (1994) fizeram estudos de caracterização e mercado dos minerais pegmatitos da província da Borborema e observaram que os depósitos de pegmatitos mais diferenciados e economicamente importantes para metais como nióbio e tântalo possuíam um processo de albitização crescente e bem desenvolvido. Ocorrência de columbita-tantalita associadas à albita também foi

constatada por Betiollo et al. (2016) que analisaram pegmatitos do estado de Minas Gerais. Aumento de concentração de tântalo em zonas enriquecidas em albita também foi descrito por López-Moro et al. (2017).

A albita, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, feldspato sódico, composto fundente durante a queima em temperaturas superiores a cerca de 1100 °C (BARBA et al., 1997), é um feldspato alcalino bastante utilizado na indústria cerâmica (LIRA, H.; NEVES, 2013).

4.3 Frações selecionadas para formulações

Com base na análise dos resultados obtidos pelas caracterizações por FRX e DRX, e considerando a massa cerâmica como uma mistura tri-axial formada por quartzo, argila e feldspato, foram selecionadas as seguintes frações para realização das formulações:

- $\text{RC1}_{+0,13-0,43}$ e $\text{RC1}_{-0,13}$ (juntas compuseram o RC1-M);
- $\text{RC2}_{\text{Overflow}}$ (doravante chamada de RC2-M);
- $\text{RT}_{+0,13-0,43}$ (então denominada de RT-M).

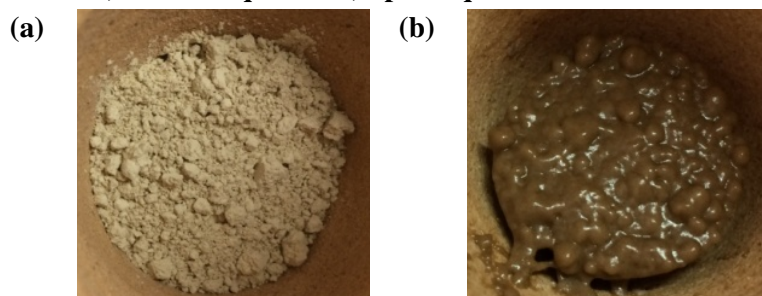
Os estudos iniciais apontavam para a utilização do resíduo grosso de caulim (RC1) como possível fonte de quartzo e do resíduo fino de caulim (RC2) como provedor do argilomineral caulinita, e os resultados estiveram de acordo com esta expectativa.

A fração $\text{RC1}_{+0,13-0,43}$ foi escolhida dentre as frações do resíduo grosso de caulim pois, além de fornecer quartzo e conter caulinita, ainda apresentou o maior percentual de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos dentre as amostras, que podem funcionar como fundentes nas composições. Além disso, a quantidade de massa retida nesta peneira nº 120 da ABNT foi relevante e a escolha desta fração ainda apresenta a vantagem de não demandar moagem do material, uma vez que já se trata de material passante da peneira nº 40 da ABNT, malha na qual as matérias-primas foram peneiradas para conformação das peças. A fração $\text{RC1}_{+0,13-0,43}$ representa o material passante da peneira nº 40 da ABNT e retido na peneira nº 120 da ABNT. Para evitar o peneiramento na peneira nº 120, e tendo em vista que a composição do $\text{RC1}_{-0,13}$ poderia até trazer benefícios pela quantidade de Al_2O_3 que esta contém (provavelmente concentrando mais caulinita), foi utilizada como amostra para as formulações a junção destas duas frações ($\text{RC1}_{+0,13-0,43}$ e $\text{RC1}_{-0,13}$), ou seja, foi utilizado o material passante da peneira nº 40 da ABNT.

Dentre as frações obtidas pela hidrociclonagem do RC2, a fração RC2_{Overflow} foi a escolhida pois apresenta os menores percentuais de SiO₂ e maiores de Al₂O₃, possivelmente indicando menor quantidade de quartzo e maior de caulinita, podendo esta fração então proporcionar plasticidade à massa cerâmica devido à presença desse argilomineral, resistência mecânica após o processo de conformação e também promover a resistência mecânica do produto final pela possibilidade de formação de fases de mulita em altas temperaturas de sinterização.

Por fim, a fração RT_{+0,13-0,43} foi selecionada dentre as porções obtidas pelo peneiramento do resíduo do beneficiamento da tantalita por concentrar importante percentual de Na₂O, devido à presença de quantidade de albita – feldspato sódico que pode atuar como fundente em massas cerâmicas. Ademais, a quantidade de material retido nesta peneira nº 120 foi relevante e, da mesma forma que a escolha do RC1_{+0,13-0,43}, a escolha desta fração entre as frações de RT dispensa a necessidade de moagem para conformação, que utilizará os materiais de partida peneirados na peneira nº 40 da ABNT. Entretanto, diferentemente do RC1, a fração RT_{-0,13} não foi utilizada, pois contém maior quantidade de óxido de ferro, agente que pode provocar coloração no material, efeito que foi considerado como de não interesse neste trabalho. De fato, quando da realização do teste de perda ao fogo das frações, essa fração apresentou intensa alteração de cor após a queima, conforme se verifica na Figura 20, indicando que o maior percentual de Fe₂O₃ nessa fração – que deve referir-se a alguma fase (em menor concentração) não identificada na análise de DRX – gerou a modificação de coloração na queima em alta temperatura.

Figura 20 – Fração do resíduo da tantalita passante da peneira nº 120 (RT_{-0,13})
a) antes da queima b) após a queima a 1200 °C.



Fonte: Próprio autor, 2019.

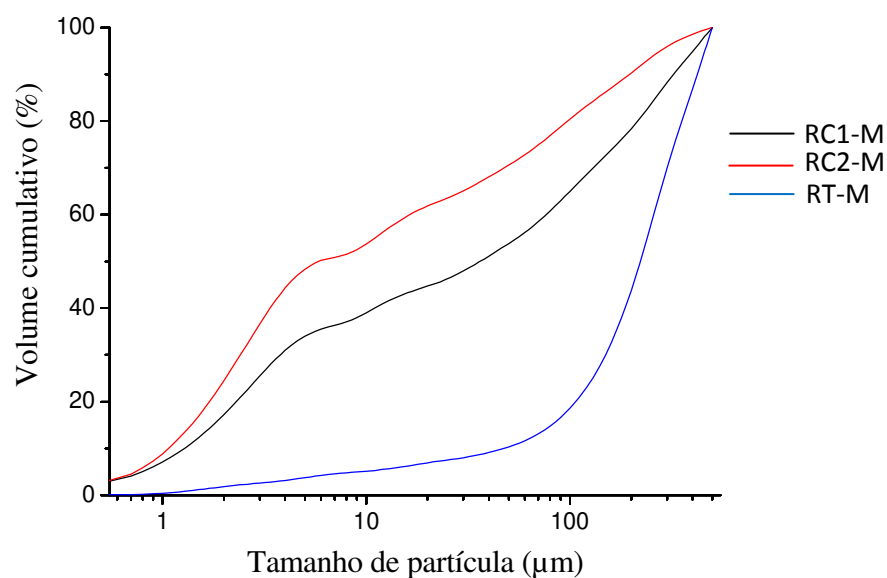
Assim, a combinação de todas essas frações selecionadas irá originar formulações compostas por quartzo, mica muscovita, albita e caulinita, fornecendo assim compostos estruturantes, fundentes e plásticos, requeridos pelas composições cerâmicas.

4.4 Formulações do planejamento experimental

4.4.1 Análise granulométrica das formulações e dos componentes das misturas

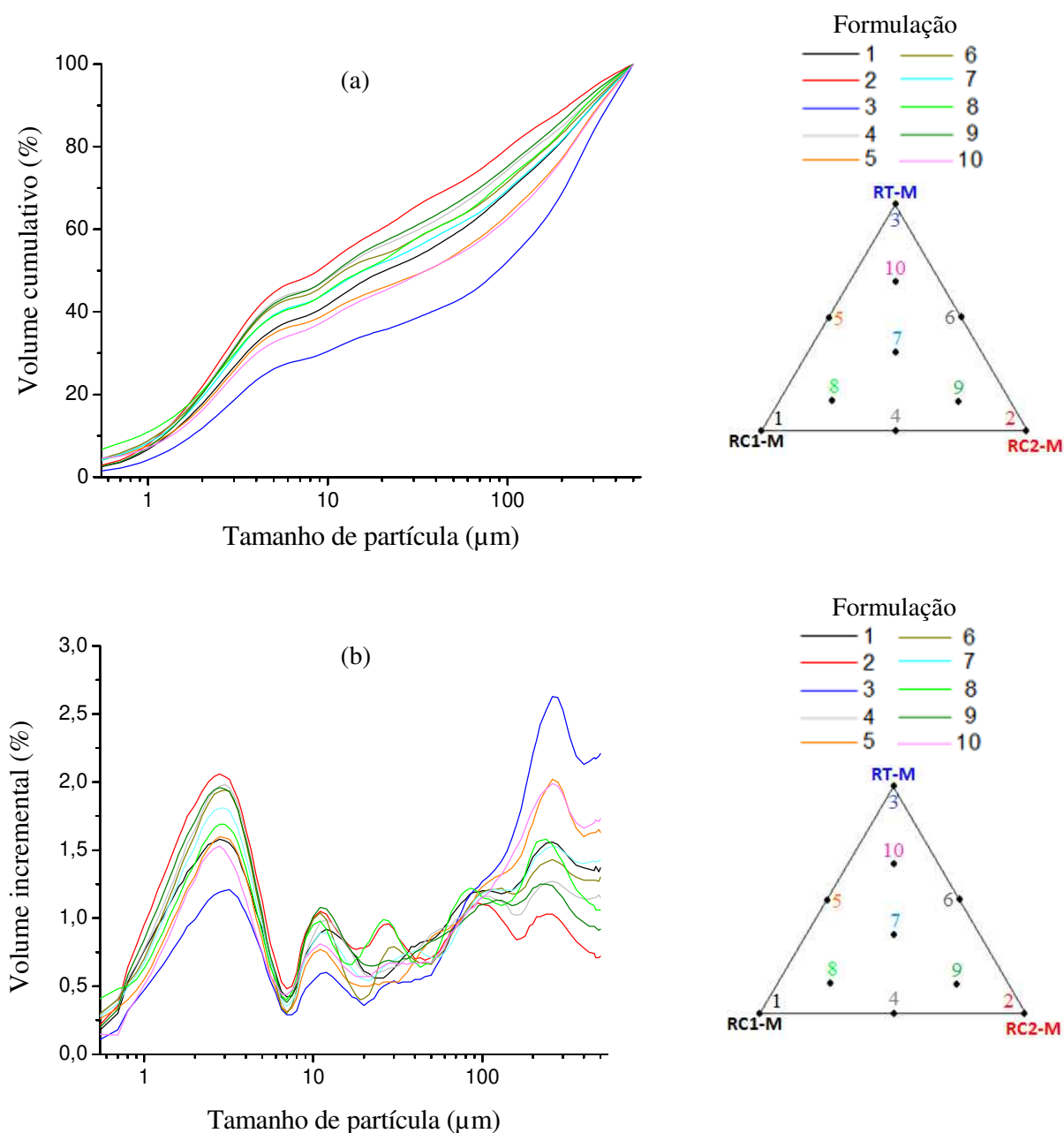
Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas, respectivamente, as curvas granulométricas dos componentes das misturas e das amostras formuladas de acordo com o planejamento experimental (Tabela 8). Além disso, na Figura 22 também são mostradas as curvas de distribuição do tamanho de partículas apresentadas pelas as formulações.

Figura 21 – Curvas granulométricas dos componentes das misturas (RC1-M, RC2-M, RT-M).



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 22 – Granulometria das formulações do planejamento experimental
a) curvas granulométricas; b) curvas de distribuição do tamanho de partículas.



Fonte: Próprio autor, 2019.

As análises dos beneficiamentos aplicados aos resíduos apontaram o RC1 como o resíduo com granulometria mais grossa, seguido pelo RT e, o mais fino, o RC2. Já as análises granulométricas das porções destes resíduos selecionadas para realização das misturas (RC1-M, RC2-M e RT-M), apresentadas na Figura 21, mostraram que o RT-M foi a de granulometria mais grosseira dentre os componentes utilizados nas misturas. O RC2-M

apresentou a granulometria mais fina e o RC1-M apresentou granulometria intermediária, quando comparado aos outros componentes das misturas.

Assim, observa-se na Figura 22 (a) que a formulação que apresentou partículas de maiores tamanhos foi a 3, que contém maior percentual de RT-M e a com granulometria mais fina foi a 2, que contém maior percentual de RC2-M. Este padrão foi observado nas demais formulações: quanto maior o percentual de RT-M maiores os tamanhos de partículas da formulação e quanto maior o percentual de RC2-M menos grosseira a granulometria da formulação. Assim, devido aos tamanhos de partículas, as formulações com maiores quantidades de RC2-M tendem a apresentar maior compacidade na conformação e as com maiores percentuais de RT-M, maior facilidade de secagem (VICENZI; BERGMANN, 2009). Na etapa de queima, as formulações com maiores percentuais de RT-M podem apresentar possível menor sinterabilidade quando comparadas às de menores tamanhos de partícula (que contêm maiores quantidades de RC2-M), nas quais a granulometria mais fina resulta numa maior superfície específica e melhor sinterabilidade, podendo resultar em maiores resistências mecânicas. Além disso, a presença de partículas de maiores dimensões pode ocasionar pontos de concentração de tensão, prejudicando a resistência mecânica (VIEIRA, C. et al., 2009).

De acordo com a Figura 22 (b), as formulações exibiram distribuição granulométrica polidispersa, apresentando concentração de partículas em diferentes faixas dimensionais. Ocorreram regiões de concentração de partículas principalmente por volta dos 3, 10 e 250 μm , mudando a intensidade de concentração de partículas nessas regiões, a depender da amostra. A formulação 2 (mais fina) teve a maior concentração de partículas na faixa por volta dos 3 μm (diâmetros entre cerca de 0,8 e 7 μm), enquanto que a formulação 3 (mais grossa) o maior número de partículas se deu na região por volta dos 250 μm (diâmetros entre cerca de 150 a 300 μm). Além disso, as frações 2, 4, 6, 7 e 8 ainda apresentaram outras regiões de ocorrências de concentração de partículas. A distribuição polidispersa, que apresenta partículas de diferentes tamanhos, proporciona melhor compacidade das peças na conformação pois favorece o arranjo entre as partículas – desde que a mistura do sistema seja dispersa, garantindo aleatoriedade na distribuição das partículas (não apresentando segregação) e haja balanço entre frações mais grossas e mais finas, para que haja finos suficiente para preencher os espaços vazios entre as partículas de maiores dimensões. Entretanto, diferentes tamanhos de partículas podem gerar sinterização heterogênea (SILVA, A.; ALVES JÚNIOR, 1998a; SILVA, A.; ALVES JÚNIOR, 1998b).

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os diâmetros médios e diâmetros a 10, 50 e 90 % de volume de material passante acumulado dos componentes das misturas e das formulações do planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 13 – Diâmetros a 10%, 50% e 90% de volume de material passante acumulado e diâmetro médio obtidos pela análise granulométrica das amostras dos componentes das misturas (RC1-M, RC2-M, RT-M).

Descrição	Análise granulométrica			
	Diâmetro (μm)			
	a 10 %*	a 50 %*	a 90 %*	Médio
RC1-M	1,28	36,28	322,50	103,19
RC2-M	1,07	5,87	196,17	56,29
RT-M	47,16	221,70	422,57	228,90

* Volume passante acumulado.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 14 – Diâmetros a 10%, 50% e 90% de volume de material passante acumulado e diâmetro médio obtidos pela análise granulométrica das formulações do planejamento experimental.

Formulação	Proporções dos resíduos (%)			Análise granulométrica			
	RC1-M	RC2-M	RT-M	Diâmetro (μm)			
				a 10 %*	a 50 %*	a 90 %*	Médio
1	83,33	16,67	0,00	1,28	20,71	299,57	91,42
2	16,67	83,33	0,00	1,14	8,86	218,43	61,30
3	16,67	16,67	66,66	1,75	88,38	363,85	136,77
4	50,00	50,00	0,00	1,11	11,60	269,43	76,73
5	50,00	16,67	33,33	1,27	35,32	323,01	105,41
6	16,67	50,00	33,33	1,11	12,33	286,07	83,54
7	38,89	38,89	22,22	1,17	15,90	300,75	89,49
8	61,11	27,78	11,11	0,90	15,68	271,17	81,12
9	27,78	61,11	11,11	1,21	11,22	249,66	72,29
10	27,78	27,78	44,44	1,34	35,27	328,29	107,86

* Volume passante acumulado.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Com base nos resultados dispostos na Tabela 13, nota-se acentuada diferença granulométrica apresentada pelos componentes – enquanto que 50 % das partículas no componente RC2-M apresentaram diâmetro menores que 5,87 μm , no RC1-M, este diâmetro foi de 36,28 μm (cerca de 6 vezes maior) e no RT-M foi de 221,70 μm (mais que 37 vezes maior). O diâmetro médio do RC2-M (56,29 μm) foi cerca de 2 vezes menor que o apresentado por RC1-M (103,19 μm) e aproximadamente 4 vezes menor que o constatado para o RT-M.

Para as formulações do planejamento experimental (Tabela 14), observa-se diâmetros médios variando de 61,30 a 136,77 μm , sendo o menor valor encontrado na formulação com maior percentual de RC2-M (formulação 2) e o maior valor na formulação com maior percentual de RT-M (formulação 3). Valor intermediário do diâmetro médio (91,42 μm) foi constatado na formulação com maior percentual de RC1-M (formulação 1).

A formulação de granulometria média mais grossa (formulação 3), apresentou 50 % das partículas com diâmetro superior a 88,38 μm e ainda 10 % com diâmetros maiores que 363,85 μm . Já na formulação com a granulometria média mais fina (formulação 2), 50 % das partículas apresentaram diâmetros menores que 8,86 μm e 90 % das partículas possuíam diâmetros menores que 218,43 μm . Na composição de granulometria média intermediária (formulação 1), 50 % da massa acumulada apresentou diâmetros maiores que 20,71 μm e 10 % apresentou diâmetros superiores a 299,57 μm .

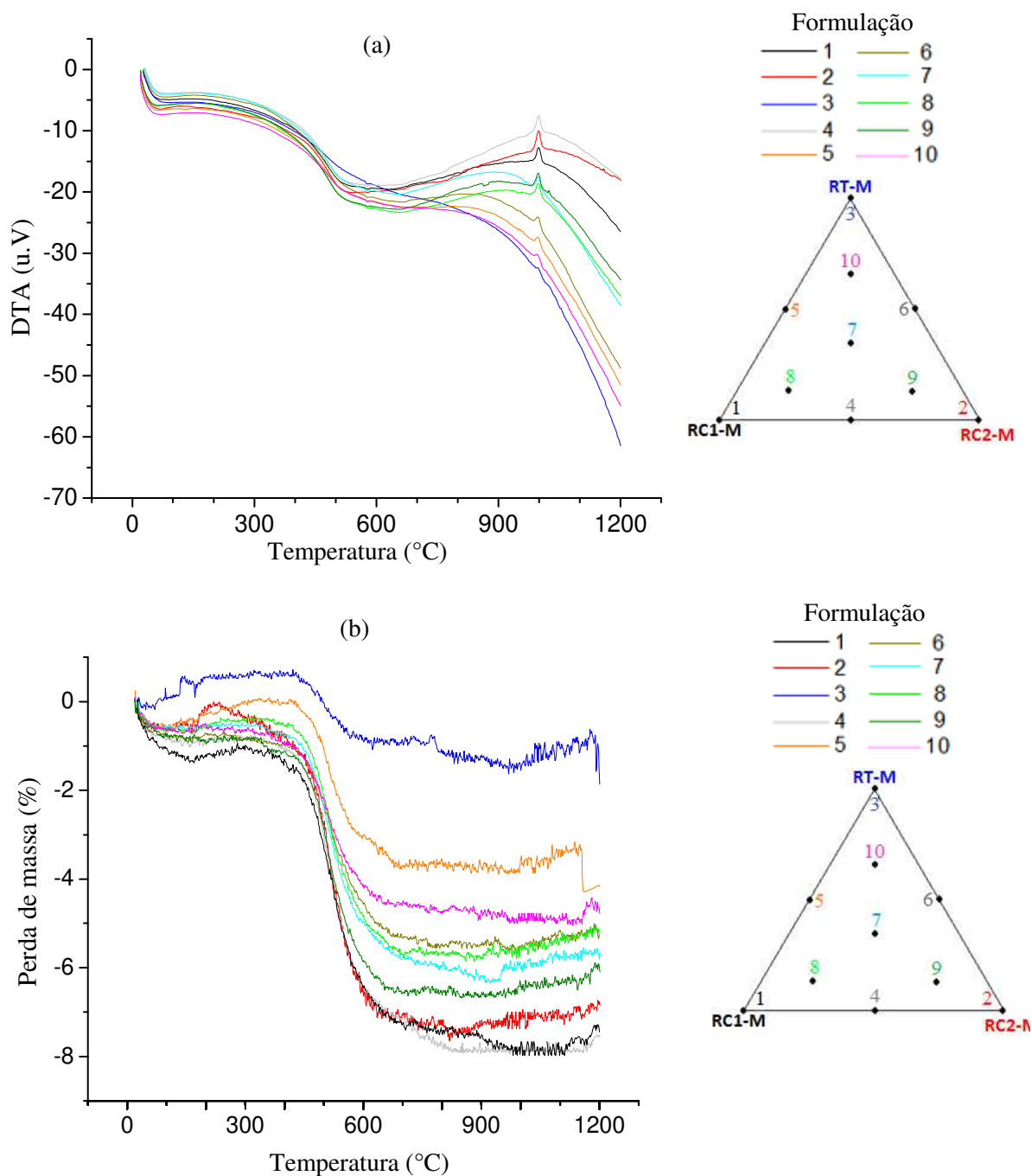
Como as formulações 1, 2 e 3 são os vértices do triângulo do planejamento experimental, com maiores percentuais de RC1-M, RC2-M e RT-M, respectivamente, as demais formulações apresentaram granulometria variando entre esses limites. Apresentaram partículas de maiores diâmetros quanto maior o percentual de RT-M (em áreas da região experimental mais próximas do vértice da formulação 3), partículas com menores diâmetros quanto maior o percentual de RC2-M (em áreas da região experimental mais próximas do vértice da formulação 2), e diâmetros intermediários nas regiões intermediárias entre esses vértices e também nas regiões próximas ao vértice da formulação 1.

4.4.2 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial das formulações

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) das formulações do planejamento experimental.

Observa-se um comportamento térmico semelhante entre as formulações com maiores percentuais das frações dos resíduos de caulim (RC1-M e RC2-M) e outro ligeiramente diferenciado entre as formulações com maiores percentuais da fração do resíduo da tantalita (RT-M) (formulações 3, 5, 6, 10).

Figura 23 – Gráficos de a) análise térmica diferencial e b) análise termogravimétrica das formulações do planejamento experimental.



Fonte: Próprio autor, 2019.

De maneira geral, todas as formulações apresentaram pequeno caimento das linhas de dos gráficos de análise termogravimétrica nas temperaturas iniciais, provavelmente devido à perda de umidade. Posteriormente são observados pico endotérmico de DTA por volta dos 550 °C (este correspondendo à perda de massa nos gráficos termogravimétricos, nesta região de temperatura) e pequeno pico exotérmico de DTA por volta dos 980 °C. É plausível que

este evento endotérmico com perda de massa seja relacionado à desidroxilação da caulinita – processo no qual a caulinita perde hidroxilas e se transforma em metacaulim. Já o evento exotérmico, possivelmente, também está relacionado a ocorrências térmicas da caulinita, neste caso, classicamente atribuído à formação de espinélio Si-AL e sílica amorfa e/ou nucleação de mulita primária (MEDEIROS, S. et al., 2016). Destaca-se que este pico exotérmico foi quase imperceptível nas curvas térmicas diferenciais das formulações com maiores percentuais de RT-M (formulações 3, 5, 6, 10), indicando que estas ocorrências desenvolvidas nesta região de temperatura praticamente não ocorreram, ou se deram de maneira muito discreta, nestas formulações.

Estes eventos envolvendo a caulinita foram identificados nas formulações pois todas possuem resíduos de caulim (RC1 e RC2) em suas composições e foram mais acentuados nas com maiores percentuais destes resíduos, principalmente o RC2. Constata-se pelas curvas termogravimétricas que as maiores perdas de massa ocorreram nas formulações com maiores quantidades destes resíduos – portanto, com maior presença do argilomineral caulinita – e estas apresentaram picos endotérmicos de DTA mais marcados nesta região de perda de massa. Já as formulações com maiores percentuais de RT-M apresentaram menores perdas de massa, sendo a menor delas constatada na formulação 3, que é a formulação com maior percentual de RT-M dentre as formulações do planejamento experimental. Esta foi a formulação que apresentou o comportamento térmico mais diferenciado dentre as demais, com os picos mais suaves e descendência maior da curva de análise térmica diferencial. As formulações com menor percentual de RC2-M e mais ricas em RT-M (formulações 3, 5 e 10) apresentaram um declínio mais acentuado da linha da curva térmica diferencial (deslocamento da linha no sentido endotérmico), podendo este efeito estar relacionado à formação de fase vítrea devido à presença da albita, presente no RT-M.

4.4.3 Propriedades físicas das formulações

Nas Tabelas 15, 16 e 17 são apresentados os resultados das propriedades de queima estudadas obtidos para as formulações do planejamento experimental após as queimas vermelha, porcelanato e louça, respectivamente. A fim de facilitar a discussão dos resultados, são apresentadas, nessas tabelas, as médias dos valores obtidos.

Tabela 15 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de cerâmica vermelha.

Formulação	Proporções resíduos (%)			Propriedades após queima VERMELHA				
	RC1-M	RC2-M	RT-M	PF (%)	AA (%)	PA (%)	TRF (MPa)	RLq (%)
1	83,33	16,67	0,00	7,27 (±0,19)	17,55 (±0,21)	31,09 (±0,28)	1,61 (±0,20)	-1,33 (±0,03)
2	16,67	83,33	0,00	8,13 (±0,10)	18,64 (±0,32)	32,41 (±0,38)	2,75 (±0,14)	-1,16 (±0,03)
3	16,67	16,67	66,66	3,29 (±0,17)	12,53 (±0,93)	23,56 (±1,41)	1,30 (±0,11)	-0,98 (±0,06)
4	50,00	50,00	0,00	7,64 (±0,10)	17,84 (±0,29)	31,50 (±0,33)	2,03 (±0,11)	-1,26 (±0,05)
5	50,00	16,67	33,33	5,21 (±0,08)	13,37 (±0,76)	25,27 (±1,09)	2,47 (±0,13)	-0,87 (±0,06)
6	16,67	50,00	33,33	5,69 (±0,10)	15,65 (±0,25)	28,75 (±0,30)	1,39 (±0,09)	-1,31 (±0,02)
7	38,89	38,89	22,22	6,23 (±0,15)	16,25 (±0,26)	29,51 (±0,34)	1,51 (±0,13)	-1,32 (±0,03)
8	61,11	27,78	11,11	6,80 (±0,22)	16,79 (±0,27)	30,26 (±0,25)	1,55 (±0,11)	-1,33 (±0,02)
9	27,78	61,11	11,11	7,18 (±0,11)	17,28 (±0,28)	30,79 (±0,38)	2,06 (±0,08)	-1,25 (±0,03)
10	27,78	27,78	44,44	4,76 (±0,13)	13,14 (±0,61)	24,91 (±0,88)	2,37 (±0,24)	-0,93 (±0,06)

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 16 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de porcelanato.

Formulação	Proporções resíduos (%)			Propriedades após queima PORCELANATO				
	RC1-M	RC2-M	RT-M	PF (%)	AA (%)	PA (%)	TRF (MPa)	RLq (%)
1	83,33	16,67	0,00	7,78 (±0,07)	14,61 (±0,16)	26,58 (±0,20)	6,04 (±0,49)	-0,24 (±0,03)
2	16,67	83,33	0,00	8,71 (±0,08)	14,32 (±0,20)	26,03 (±0,25)	10,35 (±0,92)	0,48 (±0,07)
3	16,67	16,67	66,66	3,84 (±0,07)	8,63 (±0,31)	16,22 (±0,46)	4,40 (±0,45)	-0,64 (±0,19)
4	50,00	50,00	0,00	8,30 (±0,12)	14,40 (±0,13)	26,21 (±0,20)	8,56 (±0,84)	0,13 (±0,07)
5	50,00	16,67	33,33	5,83 (±0,06)	8,03 (±0,24)	15,76 (±0,40)	6,22 (±0,75)	0,27 (±0,09)
6	16,67	50,00	33,33	6,29 (±0,10)	11,34 (±0,23)	21,34 (±0,17)	7,32 (±0,29)	-0,12 (±0,07)
7	38,89	38,89	22,22	6,79 (±0,11)	12,37 (±0,25)	23,12 (±0,33)	6,84 (±0,50)	-0,14 (±0,07)
8	61,11	27,78	11,11	7,33 (±0,12)	13,37 (±0,21)	24,71 (±0,29)	6,66 (±0,66)	-0,17 (±0,06)
9	27,78	61,11	11,11	7,79 (±0,10)	13,28 (±0,27)	24,53 (±0,36)	8,74 (±0,65)	0,21 (±0,05)
10	27,78	27,78	44,44	5,30 (±0,08)	7,65 (±0,28)	14,97 (±0,46)	6,37 (±0,46)	0,16 (±0,10)

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 17 – Propriedades físicas das formulações estabelecidas pelo planejamento experimental queimadas na indústria de louça.

Formulação	Proporções resíduos (%)			Propriedades após queima LOUÇA				
	RC1-M	RC2-M	RT-M	PF (%)	AA (%)	PA (%)	TRF (MPa)	RLq (%)
1	83,33	16,67	0,00	7,99 (±0,41)	11,10 (±0,15)	21,87 (±0,25)	7,95 (±0,54)	1,13 (±0,04)
2	16,67	83,33	0,00	8,88 (±0,08)	9,28 (±0,18)	18,87 (±0,32)	13,87 (±1,84)	2,36 (±0,11)
3	16,67	16,67	66,66	3,89 (±0,07)	3,74 (±0,23)	7,10 (±0,48)	7,00 (±0,40)	-0,42 (±0,14)
4	50,00	50,00	0,00	8,45 (±0,09)	10,28 (±0,16)	20,44 (±0,38)	10,66 (±1,01)	1,72 (±0,06)
5	50,00	16,67	33,33	5,83 (±0,10)	5,91 (±0,34)	11,59 (±0,59)	6,89 (±0,57)	0,31 (±0,10)
6	16,67	50,00	33,33	6,50 (±0,17)	6,83 (±0,22)	13,39 (±0,36)	9,20 (±0,58)	0,59 (±0,14)
7	38,89	38,89	22,22	6,94 (±0,11)	8,09 (±0,16)	15,98 (±0,27)	8,81 (±0,40)	0,63 (±0,08)
8	61,11	27,78	11,11	7,53 (±0,24)	9,61 (±0,14)	18,98 (±0,22)	8,00 (±0,62)	0,81 (±0,08)
9	27,78	61,11	11,11	7,95 (±0,12)	8,64 (±0,11)	17,38 (±0,20)	10,41 (±0,69)	1,35 (±0,12)
10	27,78	27,78	44,44	5,28 (±0,14)	5,14 (±0,23)	9,91 (±0,38)	7,36 (±0,51)	0,20 (±0,11)

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os resultados de perda ao fogo estiveram entre 3,29 e 8,88 %, variando de 3,29 a 8,13 % na queima vermelha, de 3,84 a 8,71 na queima porcelanato e de 3,29 a 8,88 % na queima louça. Verifica-se que os menores valores foram encontrados na queima vermelha e os maiores na queima louça, entretanto, as faixas de variação da perda ao fogo foram bastante próximas entre as queimas realizadas, o que mostra que eventos de perda de massa ocorreram em temperaturas inferiores a 850 - 900 °C (menor temperatura média máxima de queima dentre as queimas realizadas, a queima vermelha) já que o aumento da temperatura (para temperatura média máxima de 1205 °C nas queimas porcelanato e louça) praticamente não influenciou a perda de massa. De fato, como evidenciado pelas análises térmicas já previamente discutidas, as perdas de massa nas formulações ocorreram por volta dos 550 °C. Já as análises dos valores das demais propriedades, mostraram que houve notada variação dentre as queimas realizadas.

Os valores de absorção de água obtidos foram entre 3,74 e 18,64 %, variando de 12,53 a 18,64 % na queima vermelha, de 7,65 a 14,61 na queima porcelanato e de 3,74 a 11,10 % na queima louça. Assim, verifica-se que o aumento da temperatura média máxima de queima de 850 – 900 °C (queima vermelha) para 1205 °C (queimas porcelanato e louça) e aumento do ciclo de queima (de cerca de 45 minutos de ciclo total da queima porcelanato para aproximadamente 10,5 h de ciclo total da queima louça), provocaram a diminuição da absorção de água dos corpos de prova.

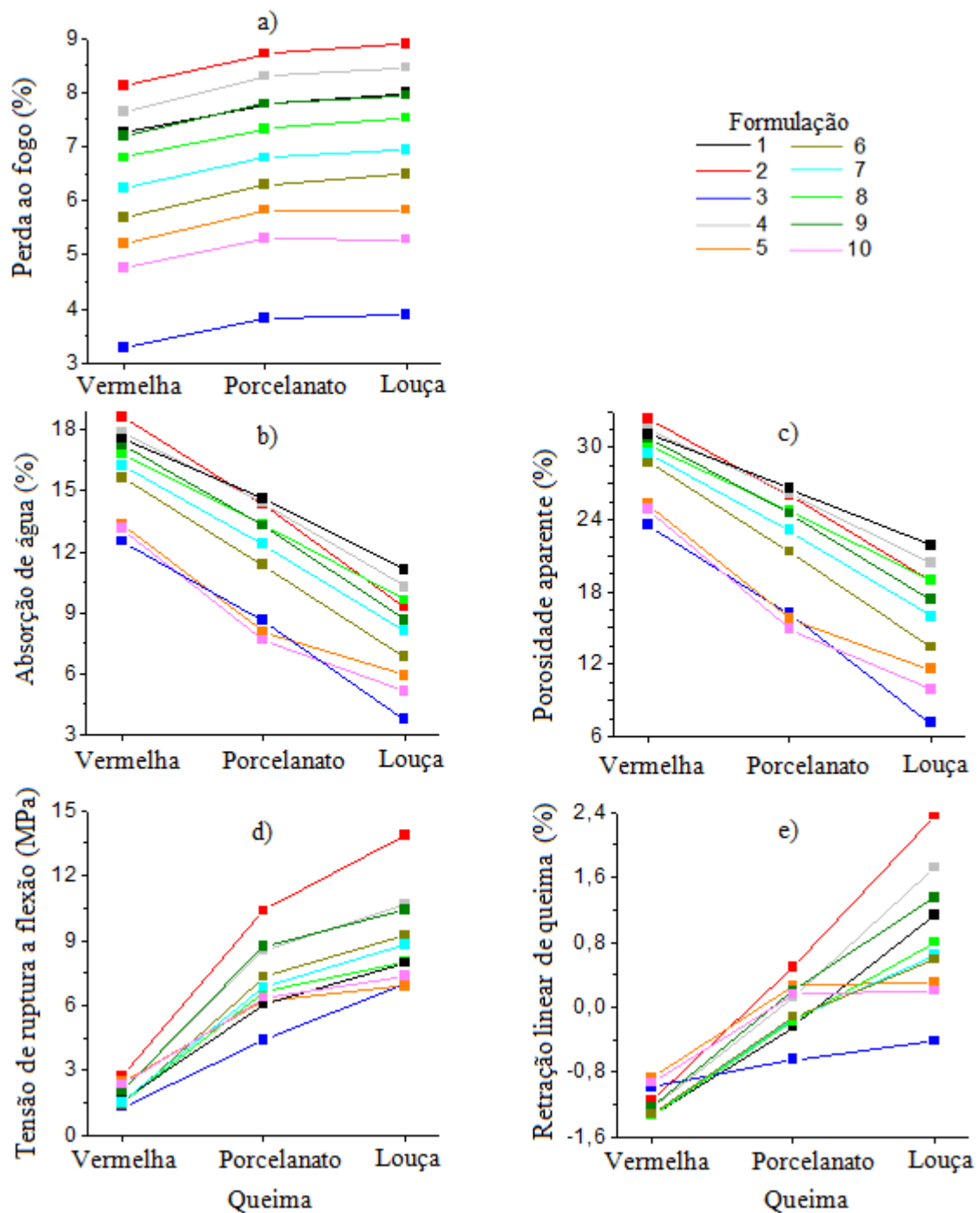
Acompanhando o comportamento de absorção de água, a porosidade aparente foi maior na queima vermelha (variando de 23,56 a 32,41 %), diminuindo na queima porcelanato (que variou de 14,97 a 26,58 %) atingindo faixa de valores menores na queima louça (variando de 7,10 a 21,87 %).

Inversamente ao que foi observado para AA e PA, os valores de tensão de ruptura à flexão aumentaram com o aumento da temperatura de queima e aumento do ciclo de queima, variando de 1,30 a 2,75 MPa na queima vermelha, de 4,40 a 10,35 MPa na queima porcelanato e de 6,89 a 13,87 MPa na queima louça. Os valores obtidos não foram muito elevados, porém, mudanças no processamento dos corpos de prova, como aumento da pressão de conformação/compactação, poderiam provocar melhoramento desta propriedade mecânica (SUVOROVA et al., 2017).

Por fim, as análises dos resultados obtidos para retração linear de queima mostraram que houve elevada variação desta propriedade dentre as diferentes temperaturas de queima e ainda dentre as formulações, numa determinada queima, apresentando comportamentos de expansão e de retração linear. Foram constatados valores de -1,33 a -0,87 % na queima vermelha, entre -0,63 e 0,48 % na queima porcelanato e de -0,42 a 2,36 % na queima louça. Verifica-se, assim, que houve aumento da retração linear (diminuição da expansão em alguns casos) com o aumento da temperatura e do ciclo de queima.

Para melhor visualização dos dados dispostos nas Tabelas 15, 16 e 17, apresentadas anteriormente, os valores médios das propriedades físicas das formulações, obtidos após a submissão aos ciclos de queima vermelha, porcelanato e louça, são exibidos graficamente na Figura 24. De maneira geral, a partir das curvas apresentadas na Figura 24, é prontamente observado, dentre as queimas realizadas, pouca variação de perda ao fogo (embora no sentido ascendente), aumento dos valores de TRF e RLq e diminuição de AA e de PA com o aumento da temperatura e ciclo de queima (da queima vermelha para queima porcelanato, para queima louça).

Figura 24 – Curvas dos valores médios obtidos de a) perda ao fogo, b) absorção de água, c) porosidade aparente, d) tensão de ruptura à flexão e e) retração linear de queima para as formulações do planejamento experimental nas queimas vermelha, porcelanato e louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

O aumento dos valores de TRF e RLq e diminuição de AA e PA são comportamentos usuais das propriedades no processamento cerâmico tradicional, constatado em pesquisas realizadas por diversos autores, frente ao aumento da temperatura de queima (AMARAL et al., 2019), diminuição da taxa de aquecimento (PINTO et al., 2005) e/ou aumento do patamar

de queima máxima (ALBUQUERQUE et al., 2007), por favorecerem a sinterização do corpo cerâmico com o desenvolvimento das transformações térmicas, tais como a formação de fases que proporcionam aumento da resistência e promoção da ação dos fundentes com formação de fase vítrea que diminuem o volume dos poros (HOSSAIN et al., 2019).

De acordo com a Figura 24, também é possível visualizar de maneira mais clara o comportamento das propriedades dentre as formulações do planejamento experimental. De maneira geral, as formulações com maiores percentuais de RT-M apresentaram menores PF, AA e PA, nas três queimas estudadas. De maneira inversa, as formulações com menores percentuais desta fração e maiores quantidades das frações do resíduo de caulim, principalmente do RC2-M, mostraram maiores PF, AA e PA nas três condições de queima investigadas. As demais propriedades físicas estudadas variaram dentre as formulações e queimas realizadas, algumas vezes dificultando observar nitidamente a influência de cada uma das frações da mistura no resultado. Assim, discussões mais detalhadas sobre a participação dos componentes das misturas nos resultados obtidos para as propriedades de queima serão realizadas com base nas superfícies de respostas em item posterior, que permitem a visualização da região experimental de forma mais clara, facilitando a interpretação da variação das propriedades em função de seus componentes.

4.5 Modelos de regressão

Os modelos ajustados para as propriedades físicas, obtidas após as queimas vermelha, porcelanato e louça, bem como seus coeficientes, são apresentados na Tabela 18. Para construção dos modelos foram utilizados os resultados em replicatas.

Tabela 18 – Modelos matemáticos correlacionando os valores das propriedades físicas com as proporções das frações RC1-M, RC2-M e RT-M, nas queimas vermelha, porcelanato e louça.

Q U E I M A	Var.	Modelo	Coeficientes dos modelos						
			RC1-M	RC2-M	RT-M	RC1-M. RC2-M	RC1-M. RT-M	RC2-M. RT-M	RC1-M. RC2-M. RT-M
V E R M E L H A	PF	Linear	7,05 (±0,09)	8,34 (±0,09)	1,07 (±0,11)	-	-	-	-
	AA	Cúbico E.	17,49 (±0,45)	18,71 (±0,43)	11,52 (±0,99)	-	-16,63 (±5,06)	-	18,60 (±16,41)
	PA	Cúbico E.	31,11 (±0,63)	32,50 (±0,61)	21,73 (±1,40)	-	-25,61 (±7,17)	-	49,22 (±23,24)
	TRF	Cúbico E.	1,08 (±0,24)	3,03 (±0,23)	-0,59 (±1,18)	-	15,92 (±4,94)	1,44 (±4,70)	-37,68 (±20,47)
	RLq	Cúbico E.	-1,45 (±0,08)	-1,10 (±0,07)	-1,26 (±0,35)	-	4,87 (±1,51)	0,31 (±1,47)	-12,92 (±6,40)
P O R C E L A N A T O	PF	Linear	7,58 (±0,06)	8,97 (±0,06)	1,62 (±0,08)	-	-	-	-
	AA	Cúbico E.	15,23 (±0,54)	14,05 (±0,54)	9,33 (±1,26)	-	-33,56 (±6,59)	-	27,94 (±20,96)
	PA	Cúbico E.	27,64 (±0,90)	25,59 (±0,91)	16,85 (±2,12)	-	-56,68 (±11,11)	-	64,65 (±35,31)
	TRF	Quadrático	4,98 (±0,49)	11,43 (±0,43)	1,37 (±1,09)	-	7,24 (±4,31)	-	-
	RLq	Cúbico E.	-0,53 (±0,12)	0,71 (±0,13)	-1,79 (±0,28)	-	7,08 (±1,53)	-	-7,35 (±4,82)
L O U Ç A	PF	Linear	7,74 (±0,12)	9,18 (±0,12)	1,54 (±0,15)	-	-	-	-
	AA	Cúbico E.	11,77 (±0,22)	8,77 (±0,22)	3,50 (±1,05)	-	-21,30 (±4,31)	-5,57 (±4,31)	45,83 (±18,63)
	PA	Cúbico E.	23,12 (±0,43)	17,94 (±0,43)	3,82 (±0,96)	-	-30,85 (±5,05)	-	40,20 (±16,34)
	TRF	Quadrático	6,34 (±0,63)	15,09 (±0,63)	8,15 (±1,86)	-	-5,64 (±5,49)	-11,93 (±5,49)	-
	RLq	Cúbico E.	0,79 (±0,10)	2,62 (±0,10)	-0,74 (±0,22)	-	-	-2,42 (±1,14)	-7,44 (±3,71)

Cúbico E (Cúbico Especial).

Fonte: Próprio autor, 2019.

Para todos os ciclos de queima, foram encontrados modelos lineares para PF, revelando que efeito devido à presença simultânea dos diferentes componentes da mistura não ocorre ou não interfere de maneira significativa nas perdas ao fogo obtidas. Equivale a dizer que a perda ao fogo da formulação é resultante da soma das perdas ao fogo de cada um dos

componentes da mistura, de forma isolada. O que não ocorreu nas demais propriedades estudadas, nas quais foi observada interações entre os componentes da mistura influenciando nos resultados encontrados.

O modelo que melhor se ajustou para AA, PA e RLq, em todos os ciclos de queima, foi o cúbico especial, mostrando, como já mencionado, que efeitos que envolvem a presença simultânea dos três componentes das misturas são relevantes. O modelo cúbico especial também foi encontrado para TRF (na queima vermelha); nas demais queimas (porcelanato e louça) foram encontrados modelos quadráticos para esta propriedade, mostrando que, nessas condições de queima, interações relativas à presença simultânea dos três componentes das misturas deixaram de ocorrer ou não influenciaram significativamente nas respostas obtidas.

As análises estatísticas dos modelos ajustados, exibidos anteriormente na Tabela 18, são apresentadas na Tabela 19. Os modelos foram analisados com os dados experimentais em replicatas.

Tabela 19 – Parâmetros estatísticos para os modelos matemáticos das propriedades após as queimas vermelha, porcelanato e louça.

Queima	Variáveis	Modelo	Teste F_{cal}	F_{tab}	Valor p	R^2	F_{cal}/F_{tab}
VERMELHA	PF	Linear	4545,4461	3,1153	0,0000	0,9906	1459,07
	AA	Cúbico E.	292,3990	2,5007	0,0000	0,9345	116,93
	PA	Cúbico E.	274,6657	2,5007	0,0000	0,9305	109,84
	TRF	Cúbico E.	29,3959	2,3473	0,0000	0,6562	12,52
	RLq	Cúbico E.	48,5880	2,3593	0,0000	0,7813	20,59
PORCELANATO	PF	Linear	10567,1063	3,1153	0,0000	0,9959	3392,00
	AA	Cúbico E.	316,4303	2,5007	0,0000	0,9392	126,54
	PA	Cúbico E.	318,5941	2,5020	0,0000	0,9402	127,34
	TRF	Quadrático	176,6950	2,7253	0,0000	0,8604	64,84
	RLq	Cúbico E.	71,3525	2,4993	0,0000	0,7747	28,55
LOUÇA	PF	Linear	2927,3885	3,1140	0,0000	0,9854	940,07
	AA	Cúbico E.	1084,7245	2,3420	0,0000	0,9853	463,16
	PA	Cúbico E.	1648,3845	2,4980	0,0000	0,9874	659,88
	TRF	Quadrático	135,5623	2,4967	0,0000	0,8645	54,30
	RLq	Cúbico E.	883,3433	2,4993	0,0000	0,9770	353,44

R^2 – coeficiente de múltipla determinação; F_{calc}/F_{tab} – Razão entre o valor de F calculado e o valor de F tabelado a 95% de confiança.

Cúbico E. (Cúbico Especial)

Fonte: Próprio autor, 2019.

Analisando os principais parâmetros estatísticos – teste F, valor p, coeficiente de múltipla determinação (R^2) – observa-se que os modelos encontrados se mostraram estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança, já que o F_{cal} foi maior que F_{tab} em todos os modelos e os valores p encontrados foram menores que 0,05 ($p \leq$ nível de significância). Além disso, os resultados de R^2 mostraram que os modelos ajustados não apresentaram variabilidades consideráveis (quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados), com ressalva ao encontrado para TRF na queima vermelha, na qual o valor de R^2 obtido para o modelo não foi muito satisfatório, porém a regressão satisfaz às avaliações quanto ao teste F e valor p. Ademais, além de serem estatisticamente significativas, as regressões obtidas podem ser consideradas úteis para realizar previsões, uma vez que satisfizeram amplamente a condição de o valor da razão F_{cal}/F_{tab} ser maior do que quatro ou cinco (BOX & WETZ, 1973 apud CAMPOS, 2007).

Na Tabela 20 são apresentados os valores observados experimentalmente e os valores previstos por cada modelo ajustado para as propriedades estudadas nas queimas vermelha, porcelanato e louça, nas composições escolhidas para validação (formulações que não fizeram parte do planejamento experimental).

Tabela 20 – Valores previstos e observados para cada uma das propriedades físicas investigadas – nas queimas vermelha, porcelanato e louça – em cada uma das composições de validação estudadas (V1, V2, V3).

Queima	Propriedade	Validações: Proporções (% RC1-M, % RC2-M, % RT-M)					
		V1: (30%, 45%, 25%)		V2: (40%, 20%, 40%)		V3: (22%, 22%, 56%)	
		Valor previsto	Valor observado	Valor previsto	Valor observado	Valor previsto	Valor observado
VERMELHA	PF	6,13	5,98	4,91	4,85	3,98	3,94
	AA	16,03	15,98	13,26	13,26	12,88	12,90
	PA	29,12	29,09	25,14	25,06	24,41	24,32
	TRF	1,62	1,48	2,26	2,24	1,69	1,66
	RLq	-1,28	-1,31	-0,91	-0,94	-0,98	-0,95
PORCELANATO	PF	6,72	6,60	5,47	5,37	4,55	4,41
	AA	11,95	12,14	8,07	8,03	8,29	8,29
	PA	22,34	22,81	15,80	15,66	15,92	15,78
	TRF	7,52	6,52	5,98	5,74	5,27	4,95
	RLq	-0,05	-0,09	0,13	0,11	-0,29	-0,35
LOUÇA	PF	6,84	6,84	5,55	5,55	4,59	4,65
	AA	7,67	7,66	5,47	5,29	4,41	4,20
	PA	15,13	15,14	10,69	10,31	8,48	7,98
	TRF	8,96	9,23	6,96	7,41	7,11	7,30
	RLq	0,65	0,51	0,16	0,15	-0,17	-0,20

Fonte: Próprio autor, 2019.

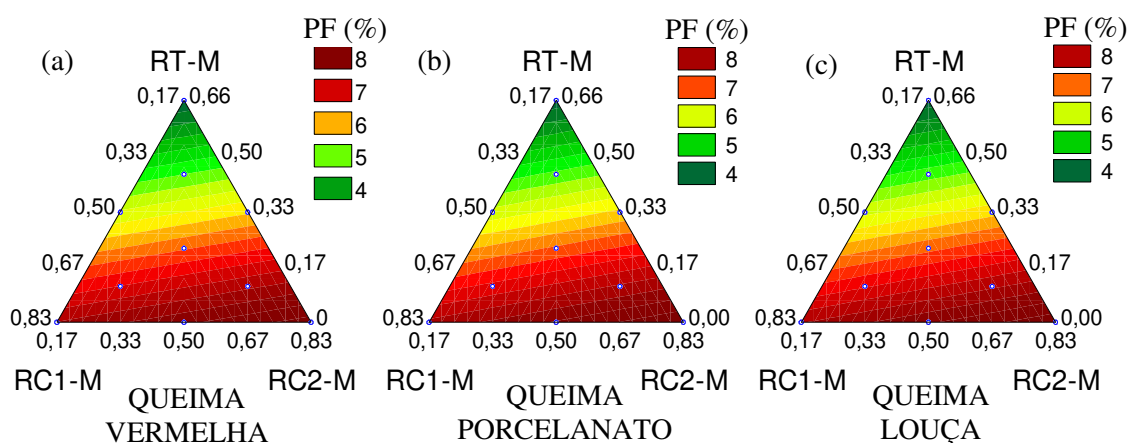
Além das análises estatísticas dos modelos ajustados terem demonstrado a significância das regressões obtidas e, pelos elevados valores da razão F_{cal}/F_{tab} obtidos, terem indicado que também eram passíveis de serem empregados para fins de previsão, os resultados observados para as formulações utilizadas para validação permitiram ainda mais uma demonstração da qualidade dos modelos – as medidas experimentais encontraram-se próximas das estimativas calculadas pelos modelos correspondentes, em função das proporções das frações dos resíduos. Quanto mais próximos esses valores, melhor a capacidade preditiva dos modelos.

4.6 Superfícies de respostas e caracterizações pós queima

As superfícies de respostas desenvolvidas a partir dos modelos matemáticos ajustados para cada uma das propriedades examinadas nas condições de estudo adotadas são apresentadas a seguir. Esta representação de respostas sobre superfície possibilita visualizar a influência de cada fração e das misturas sobre as propriedades em estudo. Primeiramente, serão descritos os padrões de variação das respostas observadas ao longo das superfícies de respostas, posteriormente (em item futuro), será feita a discussão dos comportamentos obtidos, de forma conjunta, comparando as diversas propriedades, condições de queima e componentes das misturas, com a contribuição de resultados de caracterizações realizadas pós queima.

Na Figura 25 são apresentadas as superfícies de respostas para perda ao fogo (PF) nas queimas vermelha, porcelanato e louça.

Figura 25 – Superfícies de respostas para PF (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo linear para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.



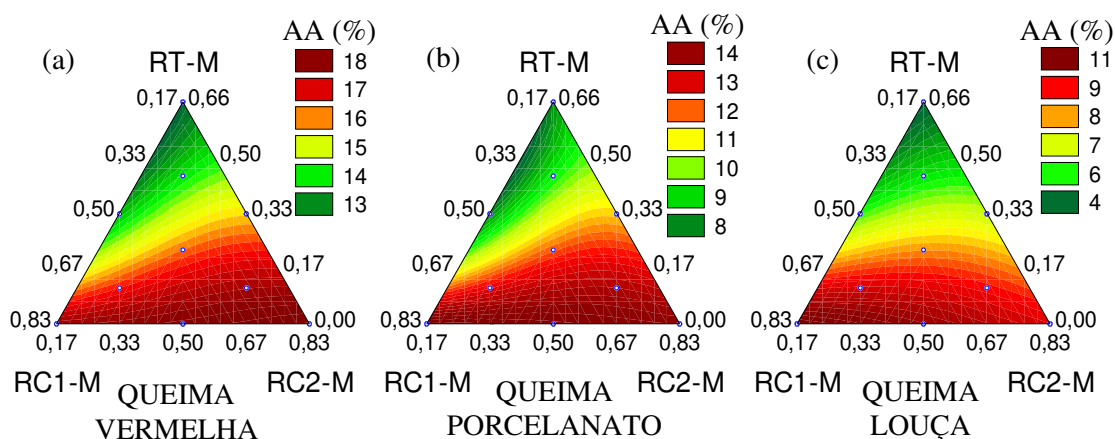
Fonte: Próprio autor, 2019.

Observa-se que os valores e o comportamento de perda ao fogo dentre as diferentes temperaturas foram semelhantes, o que mostra que, como já mencionado, a massa perdida devido ao fogo se refere a ocorrências que se deram em temperaturas inferiores a cerca de 850-900 °C (queima vermelha), uma vez que, se outras perdas de massa ocorressem em temperaturas superiores a esta, seriam observados diferentes resultados para as queimas realizadas em temperaturas superiores (queimas porcelanato e louça). Maiores valores de PF foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices das frações RC1-M e RC2-M e os menores ocorreram quando da aproximação ao vértice da fração RT-M.

De fato, como já discutido anteriormente, as ocorrências de maiores perdas de massa em composições com maiores percentuais das porções dos resíduos de caulim são derivadas de maior presença do argilomineral caulinita nessas frações, que sofre processo de desidroxilação por volta dos 550 °C.

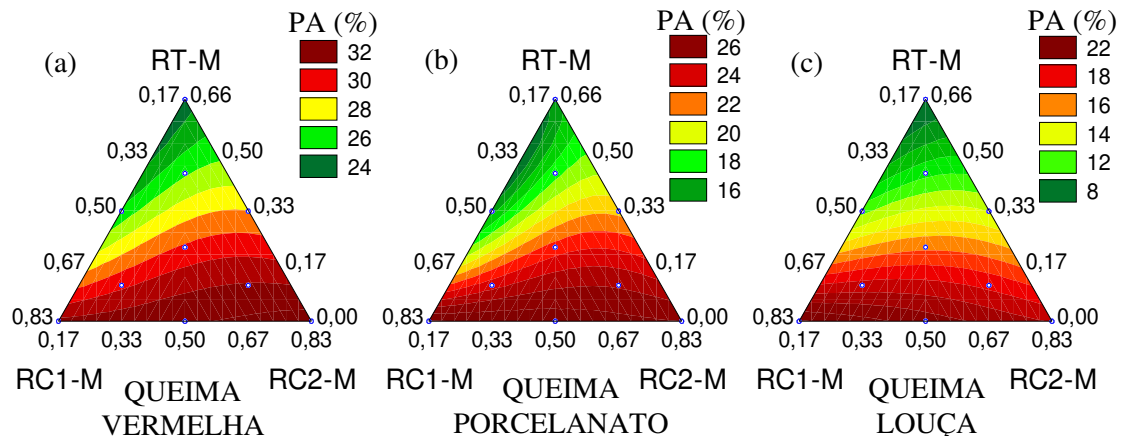
Nas Figuras 26 e 27 são exibidas as superfícies de respostas nas queimas vermelha, porcelanato e louça para absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), respectivamente. Observa-se relação entre o comportamento de perda ao fogo, AA e PA – maiores perdas ao fogo contribuem para aumento da porosidade e absorção de água do corpo cerâmico (COUTINHO; VIEIRA, 2016).

Figura 26 – Superfícies de respostas para AA (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 27 – Superfícies de respostas para PA (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.

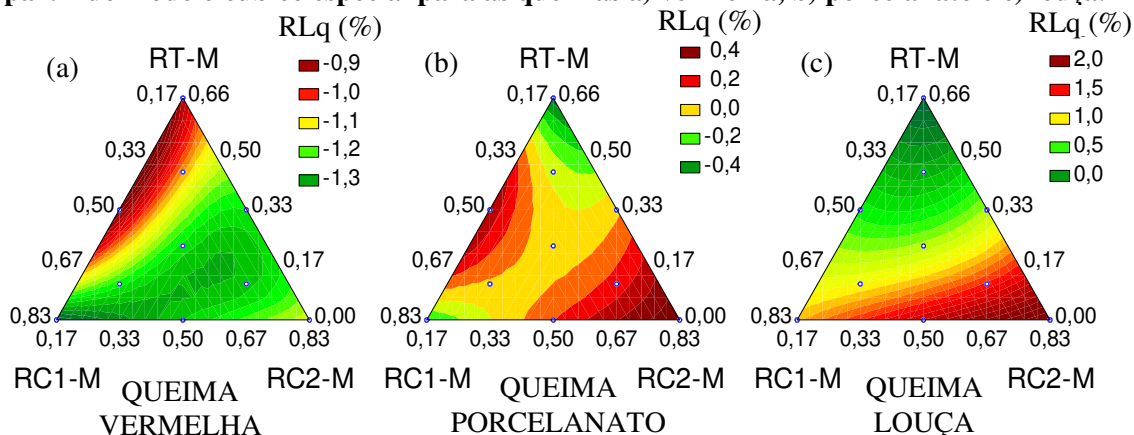


Fonte: Próprio autor, 2019.

Observa-se que as variações de AA ao longo das superfícies de respostas para determinada queima foi semelhante ao comportamento de PA na mesma temperatura de queima – quanto maior a AA, maior também a PA. O comportamento apresentado por estas propriedades entre as queimas vermelhas e porcelanato, ao longo das superfícies de respostas, foram bastante similares, sofrendo leve alteração quando da queima louça. Nas queimas vermelha e porcelanato, os menores valores foram observados quando da aproximação de parte da aresta RT-M - RC1-M (na porção mais próxima do vértice RT-M), crescendo no sentido da aresta RC1-M – RC2-M, principalmente na direção do vértice RC2-M. Na queima louça, os maiores valores observados continuaram sendo observados em regiões próximas à aresta RC1-M – RC2-M, porém principalmente em direção ao vértice RC1-M, e os menores valores passaram a ser observados predominantemente em direção ao vértice RT-M.

Na Figura 28, podem ser observadas as superfícies de respostas referentes à retração linear de queima (RLq) nas queimas vermelha, porcelanato e louça.

Figura 28 – Superfícies de respostas para RLq (%) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Na menor temperatura de queima (queima vermelha) não houve variação relevante dos valores encontrados ao longo da superfície de resposta. Todos os corpos de prova expandiram sendo a menor expansão linear registrada em região de formulações com maiores percentuais de RT-M em suas composições, resultado que provavelmente tenha sido devido à maior presença de quartzo em maiores dimensões nestas formulações, proporcionando maior estabilidade dimensional. As formulações próximas ao vértice RT-M apresentaram as menores variações dimensionais em todas as demais queimas realizadas. Já as formulações próximas ao vértice RC2-M passaram a retrair nas queimas em temperatura mais altas (porcelanato e louça), apresentando os maiores valores de retração dentre as formulações realizadas. Formulações próximas ao vértice RC1-M diminuíram a expansão na temperatura porcelanato e retraíram na queima louça.

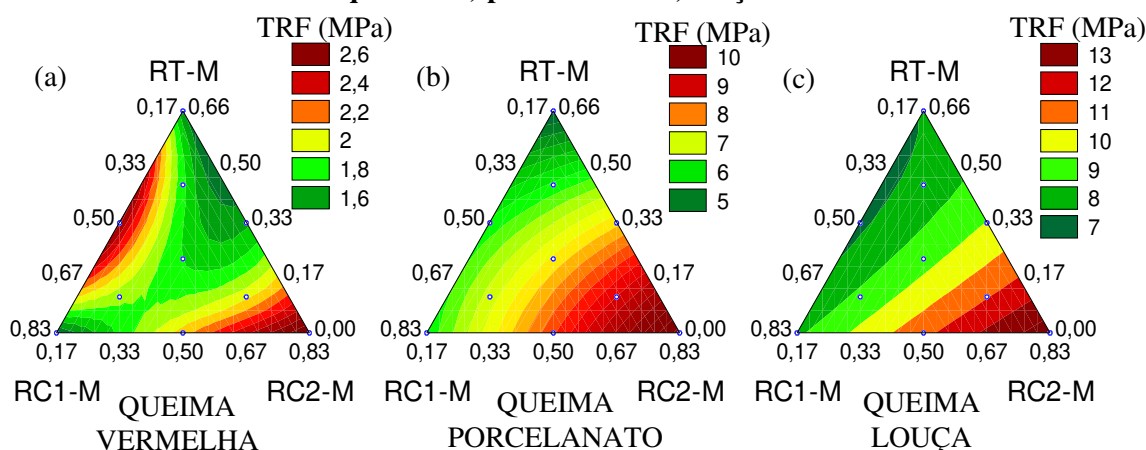
Comportamento de resíduo de caulim de expansão em temperaturas mais baixas e retração em temperaturas mais altas também foi observado por Monteiro, F. (2017) que realizou análise dilatométrica no resíduo de caulim a fim de apurar seu comportamento dimensional sob temperatura de até 1250 °C e constatou que o material inicia a curva dilatométrica com o processo de dilatação linear do corpo de prova até a temperatura de 485 °C, demonstrando posteriormente uma pequena retração linear a partir desta temperatura até 535 °C, retornando em seguida a sofrer dilatação – apontou que, nessa etapa, acontecem alterações ocasionadas pela organização das partículas, perda de água que se encontrava na microestrutura das partículas e mudanças de fases do quartzo (α em β). Por fim, observou que a dilatação térmica do material chega ao seu ponto crítico na temperatura de 856 °C, onde, em seguida, inicia-se uma acentuada retração linear.

Por fim, observa-se na temperatura porcelanato região de retração linear no centro da aresta RC1-M – RT-M nas regiões próximas à formulação 5 possivelmente devido à redução dos tamanhos de partículas (com o distanciamento do vértice RT-M), característica de retração do RC1-M (devido à caulinita), além da possível formação de fase líquida devido à albita do RT-M e pelos óxidos fundentes deste componente e do RC1-M. Esta região não apresentou destaque na temperatura louça, mas não porque houve mudança de comportamento, mas porque esta região manteve aproximadamente a mesma variação dimensional, enquanto que a retração nos vértices dos resíduos de caulim (principalmente próximo ao RC2-M) aumentou nesta temperatura, alterando a escala de variação dos valores ao longo da superfície de resposta. Os maiores valores desta propriedade exibidos pelas formulações próximas ao vértice RC2-M podem estar relacionados à maior finura de suas partículas e menor percentual de quartzo (VIEIRA, C. et al., 2003).

Pelos resultados, apura-se que a ação fundente da albita presente na porção RT-M possivelmente foi responsável pela redução da expansão das formulações com este componente em temperaturas mais altas, entretanto, sua ação não superou o efeito de expansão devido ao teor de quartzo, e assim, regiões próximas ao vértice RT-M não atingiram retração, exibindo expansão em todas as queimas realizadas. Estas formulações além da granulometria mais grosseira, também apresentaram os menores valores de perda ao fogo, que podem ter contribuído para maior estabilidade dimensional.

Por fim, na Figura 29, são mostradas as superfícies de respostas para tensão de ruptura à flexão (TRF) nas queimas vermelha, porcelanato e louça.

Figura 29 – Superfícies de respostas para TRF (MPa) para as diversas combinações, calculadas a partir do modelo cúbico especial para a queima a) vermelha e modelo quadrático para as queimas b) porcelanato e c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

É possível observar que região próxima ao vértice RC2-M apresentou os maiores valores de TRF, enquanto que regiões próximas aos vértices RC1-M e RT-M apresentaram valores mais baixos para essa propriedade, em todas as queimas estudadas. Este foi o comportamento para esta propriedade de maneira geral, porém, destaca-se que a superfície de resposta da queima vermelha exibiu outra região de concentração de altos valores de resistência, localizada na porção central da aresta RC1-M – RT-M, que pode ser devido às menores porosidades nesta região e redução do tamanho de partículas (devido ao afastamento do vértice RT-M).

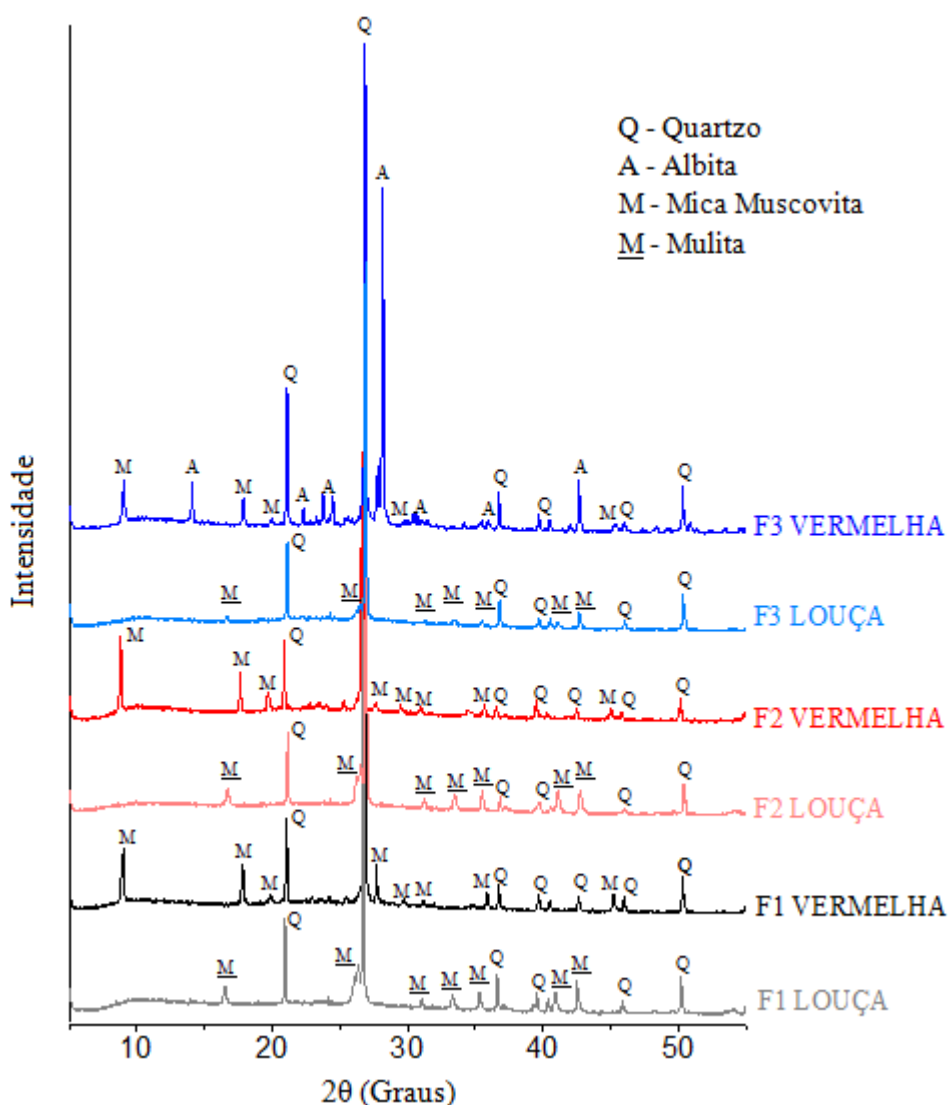
No que se refere aos maiores valores de resistência contatados em regiões próximas ao vértice RC2-M, pode-se inferir que, na queima em temperatura mais baixa (queima vermelha), este comportamento indica que possivelmente a granulometria da porção RC2-M, a mais fina entre todos os componentes das misturas, resultou em melhor sinterização, favorecendo o ganho de resistência. Já nas queimas em maiores temperaturas (porcelanato e louça), além da granulometria favorável, a provável maior presença do argilomineral caulinita na porção RC2-M pode ter resultado em maior quantidade de mulita formada, contribuindo para os maiores valores de resistência encontrados nas formulações com maiores percentuais deste componente. Já os valores reduzidos para esta propriedade observados próximo aos vértices RC1-M e RT-M podem ser decorrentes da granulometria mais grosseira destes componentes e de seus estimados maiores percentuais de quartzo que, quando em maiores dimensões, podem funcionar como pontos concentradores de tensão, podendo gerar defeitos, prejudicando a resistência mecânica (VIEIRA, C. et al., 2009). Além disso, a matriz formada nas formulações próximas a estes vértices, principalmente a fase vítrea provavelmente formada pelos percentuais de RT-M que apresenta albita em sua composição, pode ter sofrido influência da maior quantidade de quartzo nas formulações que pode ter originado trincas nesta fase devido à diferença de expansão térmica entre quartzo e fase vítrea (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004).

Warshaw e Seider (1967) estudaram a resistência de porcelanas triaxiais contendo alumina e sílica e constataram que a adição de sílica diminuiu a resistência de todas as misturas testadas e as adições de alumina, por outro lado, aumentaram os valores de resistência encontrados. Além do conteúdo de adição destes óxidos, estes autores também estudaram a influência de suas granulometrias e observaram, nas micrografias, que os corpos que continham grãos de quartzo de maiores dimensões apresentaram fraturas extensas (geralmente interconectadas entre grãos de quartzo) na matriz em torno dos grãos de quartzo

(fratura da matriz), bem como através dos próprios grãos e na interface da matriz de grãos (fraturas internas e periféricas).

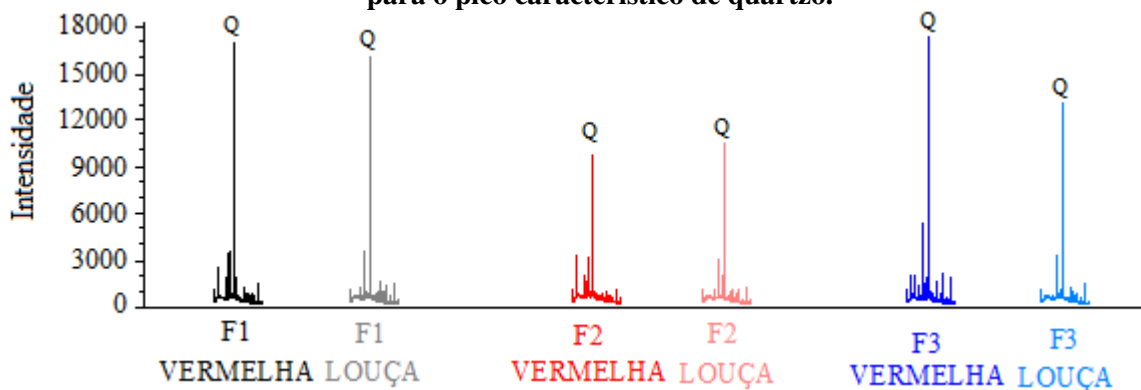
Na Figura 30 são mostrados os resultados da análise de difração de raios X após as queimas vermelha e louça para as formulações 1, 2 e 3, que representam, respectivamente, os vértices RC1-M, RC2-M e RT-M das superfícies de respostas. Na Figura 31 estes mesmos gráficos são apresentados em diferente perspectiva para melhor visualização comparativa das intensidades dos picos de quartzo encontrados, permitindo observar que as maiores intensidades ocorreram nas formulações 1 e 3 e menores na formulação 2.

Figura 30 – Difratograma das formulações 1, 2 e 3 após as queimas vermelha e louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 31 – Difratoograma das formulações 1, 2 e 3 após as queimas vermelha e louça – destaque para o pico característico de quartzo.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Com base na Figura 30, constata-se, após a queima vermelha, picos de mica muscovita e quartzo nas formulações 1 e 2, e, além destes, na formulação 3, são identificados picos referentes à albita. Todas as formulações contêm resíduos de caulim em algum percentual, responsável pelos conteúdos de quartzo e mica muscovita. Estes resíduos também apresentam caulinita, como já discutido em itens anteriores, porém, nesta temperatura de queima, esta provavelmente se apresenta como metacaulinita (amorfa) não resultando em picos nos difratogramas. Na formulação 3, que contém, além dos resíduos de caulim, a porção RT-M, tem-se a identificação de picos de albita devido a este componente, além deste também contribuir com quartzo e mica muscovita na formulação.

Com o aumento da temperatura de queima, após a queima louça, os picos identificados nos difratogramas de todas as formulações investigadas nesta caracterização (F1, F2 e F3) foram referentes ao quartzo e à mulita. Esta é produto de transformações térmicas da caulinita – nesta temperatura de queima (temperatura máxima média de cerca de 1205 °C das queimas louça e porcelanato), a caulinita que havia se transformado em metacaulinita (na temperatura de cerca de 550 °C conforme resultado das análises térmicas destas formulações) dá então origem a nucleação de mulita, em cerca de 980 °C (MENEZES et al., 2009). Apesar de avaliações dos difratogramas serem principalmente qualitativas, observa-se que os picos referentes a esta fase tiveram maiores intensidades em F2, seguido por F1 e apresentando valores bastante discretos/reduzidos em F3. De fato, este seria um resultado coerente tendo em vista que esta formulação possui o menor percentual de resíduos de caulim e, portanto, de caulinita, e a formulação 2 apresenta provavelmente a maior quantidade deste argilomineral. Os picos de mica muscovita e albita não foram identificados após esta queima, indicando que provavelmente deram origem a formações vítreas quando submetidos a esta maior temperatura de queima.

Assim, com base nestes resultados de difração de raios X pós queima, aliado aos resultados de caracterizações iniciais das matérias-primas, estima-se que, de fato, as formulações 1 e 3 (vértices RC1-M e RT-M, respectivamente) abarquem maiores percentuais de quartzo e a formulação 2 (vértice RC2-M) apresente as maiores quantidades de caulinita dentre as formulações e maior formação de mulita nas queimas em maiores temperaturas. Além disso, como visto nos resultados de análise granulométrica, efetivamente, a formulação 2 apresenta a granulometria mais fina dentre as formulações e a formulação 3 a mais grosseira. A formulação 1 mostrou granulometria intermediária. Estes levantamentos corroboram com as análises sobre resistência realizadas.

Regiões próximas ao RC1-M e RT-M apresentaram valores de tensão de ruptura à flexão semelhantes entre eles em todas as queimas realizadas, apesar de possuírem diferentes características de matérias-primas. Ambos possuem elevadas quantidades de quartzo em sua composição, que podem estar prejudicando o desenvolvimento da resistência, como discutido. Favorecendo a resistência, por um lado, o componente RC1-M possui mais caulinita e, portanto, possível maior formação de mulita em temperaturas mais altas, de outro, o RT-M possui albita e, portanto, provável formação de fase vítrea em temperaturas mais altas, favorecendo a densificação do corpo, entretanto, possui a granulometria mais grosseira dentre as formulações. Assim, o efeito combinado destas características, culminou em resultados semelhantes de resistência alcançados.

Ainda analisando as propriedades obtidas, era esperado que os maiores valores de resistência fossem obtidos para os corpos com as menores porosidades e, portanto, menores absorções de água, entretanto, este resultado imediato não foi constatado neste trabalho. Regiões próximas aos vértices RC1-M e RC2-M apresentaram valores semelhantes de AA e PA, porém resistências diferentes, sendo observado maiores valores de resistência próximos ao RC2-M e reduzidos valores em RC1-M. Além disso, regiões próximas ao vértice RT-M, apesar de terem apresentado os menores valores de AA e PA dentre as formulações, apresentaram resistências menores, quando comparadas aos resultados obtidos para formulações ricas em RC2-M. Nesse sentido, depreende-se que a microestrutura desempenha um papel fundamental no desenvolvimento da resistência. Warshaw e Seider (1967) estudando a resistência de porcelanas triaxiais constataram que a porosidade pareceu ter um efeito menos significativo na resistência do que a formação interna de fissuras. Assim, eventuais defeitos oriundos da maior quantidade de quartzo e granulometria mais grosseira das porções RC1-M e RT-M parecem estar inferindo na resistência mais que a porosidade apresentada.

Variações de comportamentos dentre as propriedades de absorção de água, porosidade e resistência também ocorreram em outros trabalhos.

Vigneron et al. (2019) avaliaram a influência da adição 5, 10 e 20 % de um resíduo composto por agentes fundentes e quartzo em massa cerâmica vermelha queimada nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C e observaram que os efeitos obtidos para 5 % de adição foi de diminuição de AA, aumento da densidade e resistência, em todas as temperaturas, entretanto, adições em maiores percentuais, apesar de ter aumentado a densificação e reduzido AA, resultantes da ação fundente do resíduo incorporado, não resultou em aumento da resistência à flexão (quando comparado às composições com 5 % de adição). Analisando este comportamento, destacaram que, apesar da incorporação do resíduo ter contribuído para diminuição da porosidade aberta, o diâmetro médio de poro aumentou consideravelmente e que este evento, junto a mais elevadas quantidades de quartzo nas composições de maiores adições de resíduo (10 e 20 %) implicou numa redução da resistência à flexão (quando comparado a composição com apenas 5 % de adição).

De maneira semelhante, Coutinho e Vieira (2016), estudando a incorporação 5, 10 e 20% de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha, também constataram diminuição de AA com a adição de resíduos na massa cerâmica, mas que também não refletiu em aumento de resistência. Verificaram que as adições reduziram drasticamente a tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas queimadas a 750 °C e apontaram que este resultado aparentemente contraditório indicava que possivelmente as partículas de cinza atuassem como pontos de concentração de tensão, causando assim diminuição da resistência mecânica, ainda que a porosidade tenha diminuído.

Ainda nesse contexto, Amaral et al. (2019) investigando composições de pavimentos cerâmicos com incorporação de resíduos de pedras ornamentais – queimadas a 900, 950, 1000 e 1050 °C – obtiveram, com a adição dos resíduos, maiores densidades, discreta redução da absorção de água, porém redução significativa da resistência mecânica. Atribuíram o aumento da densidade e diminuição da absorção de água a melhor empacotamento proporcionado pela presença de partículas mais grossas nos resíduos quando comparados à argila base. Entretanto, apesar destes efeitos, apontaram que a grande quantidade de quartzo presente no resíduo provavelmente originou fissuras, reduzindo a resistência mecânica.

4.7 Análise de possíveis aplicações cerâmicas

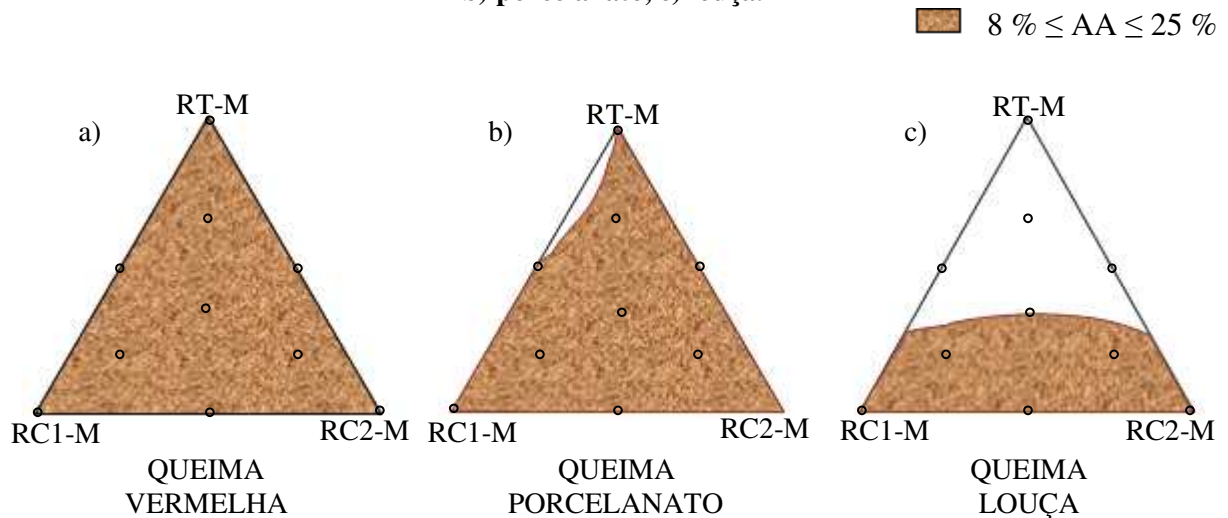
Após análises acerca dos comportamentos e valores obtidos para as propriedades estudadas neste trabalho, é importante a avaliação de possíveis aplicações, de acordo com os resultados obtidos. Diante das matérias primas, processamento e queimas empregados no presente trabalho, buscou-se examinar as propriedades aqui obtidas em relação às requeridas em setores da cerâmica tradicional.

As especificações técnicas de produtos cerâmicos dependem do uso ao qual se destinam. Para aplicação em blocos e tijolos para alvenaria, os requisitos incluem basicamente estabilidade dimensional, análise de absorção de água e resistência à compressão (ABNT, 2017). Já para produção de telhas, é necessário garantir o bom escoamento das águas, não permitindo vazamentos ou formação de gotas em sua face inferior, se fazendo importante, além da estabilidade dimensional e resistência mecânica, ensaios de retilineidade, planaridade e impermeabilidade (ABNT, 2009). Para revestimento, são requeridas análises tais como de absorção de água, carga de ruptura e módulo de resistência à flexão, expansão por umidade, resistência a manchas, a agentes químicos, entre outros (ABNT, 1997a). Além dos principais ensaios exigidos pelas normas, outros podem ser exigidos em caso de aplicações especiais.

Os baixos valores para retração linear de queima obtidos neste trabalho mostraram a estabilidade dimensional apresentada pelas formulações nas condições de queima realizadas. É possível o enquadramento de valores de absorção de água resultantes aos requeridos para blocos cerâmicos para alvenaria de vedação ($8 \% \leq AA \leq 25 \%$) (ABNT, 2017), para telhas cerâmicas ($AA \leq 20 \%$) (ABNT, 2009) e para revestimento cerâmico BIIa ($3 \% \leq AA \leq 6 \%$), BIIb ($6 \% \leq AA \leq 10 \%$), BIII ($AA \geq 10 \%$) (ABNT, 1997a), denominados semi-grês, semi-poroso e poroso, respectivamente (INMETRO, 2019).

Considerando os valores médios de AA obtidos para as formulações nas queimas realizadas neste trabalho, infere-se que os percentuais desta propriedade para aplicação como blocos cerâmicos de vedação foram atingidos para todas as formulações na queima vermelha, quase na totalidade na queima porcelanato e por mais de 50 % das formulações investigadas na queima louça, nas regiões de formulação ilustradas nas superfícies apresentadas na Figura 32. Para aplicação como telhas, todas as formulações em todas as queimas realizadas atenderam ao limite estabelecido pela norma.

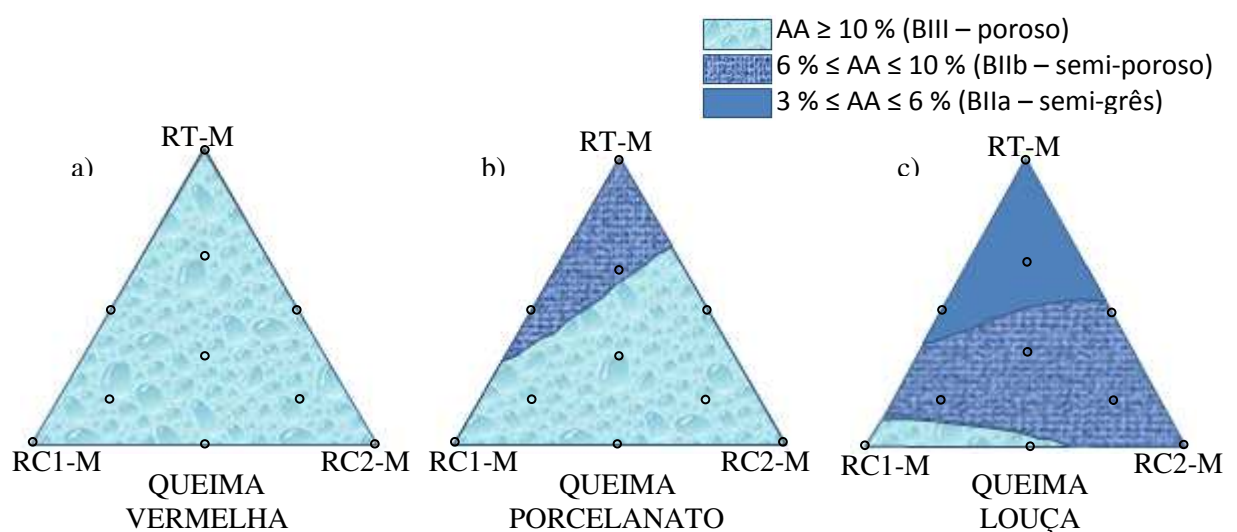
Figura 32 – Regiões de formulação que atingiram percentuais de absorção de água que se enquadram nos valores requeridos para blocos cerâmicos de vedação, nas queimas a) vermelha, b) porcelanato, c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Ainda considerando os valores médios de AA encontrados, são ilustradas, nas superfícies apresentadas na Figura 33, regiões de formulação que atingiram valores de AA compatíveis com limites requeridos para aplicações como revestimentos cerâmicos, nas queimas vermelha, porcelanato e louça.

Figura 33 – Regiões de formulação que atingiram percentuais de absorção de água que se enquadram nos valores requeridos para revestimentos cerâmicos, nas queimas a) vermelha, b) porcelanato, c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Observa-se que as formulações submetidas à queima vermelha alcançaram apenas AA para enquadramento como revestimento poroso. As AA obtidas nas demais queimas também

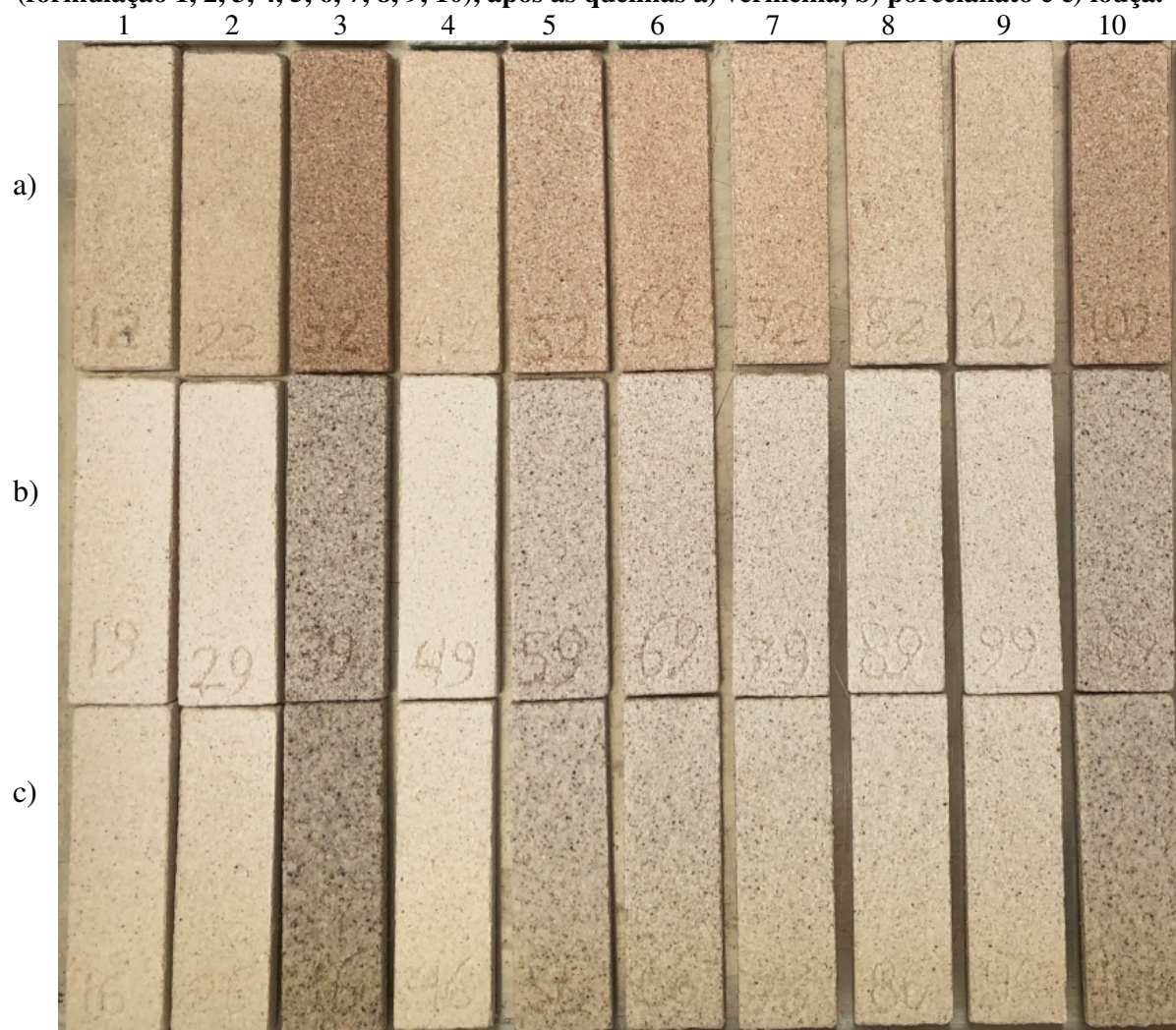
apresentaram parcialmente valores para revestimento poroso, mas, além desse, na queima porcelanato também foram atingidas absorções requeridas para semi-poroso e na queima louça, alcançou-se ainda AA para semi-grês em algumas formulações. Na queima porcelanato, as formulações 3, 5 e 10 (que apresentam maiores percentuais de RT-M e baixos de RC2-M) foram as que atingiram a classificação de BIIb (semi-poroso), as demais foram BIII (poroso). Na queima louça, estas mesmas formulações foram as que alcançaram classificação BIIa (semi-grês) e, das demais formulações, mais de 50 % se enquadraram como BIIb (semi-poroso) e apenas as formulações 1 e 4 (compostas apenas por porções dos resíduos de caulim, principalmente o RC1-M) apresentaram classificação como BIII (poroso).

Assim, depreende-se que os resíduos estudados e as formulações realizadas apresentam potencial para aplicação em cerâmica, apesar dos valores alcançados para tensão de ruptura à flexão não terem sido elevados. Além disso, para concluir sobre a adequação em determinada aplicação, seria necessário investigar as demais propriedades requeridas para cada utilização.

Na Figura 34 são visualizados os corpos de prova das formulações do planejamento experimental após as queimas vermelha, porcelanato e louça.

As peças apresentaram diferentes aspectos visuais permitindo fornecer variadas opções de cores/tonalidades para o produto final. Esteticamente, foram alcançados resultados bastante interessantes. É possível propor a utilização das peças, por exemplo, para revestimento de paredes internas. A utilização de diferentes cores, texturas e materiais de revestimentos em ambientes internos é cada vez mais comum e com mercado em expansão. Devido ao agradável aspecto estético das peças, esta seria uma possibilidade promissora de utilização, trazendo benefícios sociais e ambientais pela utilização de resíduos como matérias-primas para produção de produto cerâmico, tais como preservação de recursos naturais e redução de impactos decorrentes da deposição de resíduos no meio ambiente, podendo também resultar em vantagens econômicas devido à possibilidade de agregar valor ao material residual e eventual redução do custo final do produto desenvolvido a partir de matérias-primas alternativas, além de contribuir para diversificação de produtos.

Figura 34 – Vista dos corpos de prova das formulações do planejamento experimental (formulação 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), após as queimas a) vermelha, b) porcelanato e c) louça.



Fonte: Próprio autor, 2019.

5 Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que:

- Os resíduos fino e grosso do beneficiamento do caulim apresentaram quartzo, mica muscovita e caulinita como fases constituintes, enquanto que o resíduo do beneficiamento da tantalita se mostrou composto por quartzo, mica muscovita e albita;
- Os beneficiamentos aplicados aos resíduos estudados permitiram a obtenção de porções com características químicas e granulométricas diferenciadas dos resíduos em sua forma natural, possibilitando a obtenção de materiais de partida para formulação cerâmica com características de maior interesse;
- Foram obtidos modelos matemáticos correlacionando as propriedades investigadas (PF, AA, PA, TRF, RLq) às proporções dos resíduos presentes nas composições, com significância estatística e capacidade preditiva ao nível de 95 % de confiança, permitindo otimizar escolha de composições de interesse para eventuais aplicações futuras;
- As formulações com maiores percentuais das porções dos resíduos de caulim apresentaram maiores valores de PF, AA e PA nas queimas realizadas, enquanto que as formulações com quantidades mais elevadas da porção do resíduo da tantalita atingiram menores valores para estas propriedades em todas as queimas realizadas;
- De maneira geral, os maiores valores de TRF foram constatados para as formulações com maiores quantidades da porção do resíduo fino de caulim, provavelmente devido à granulometria mais fina e possível menor quantidade de quartzo presente neste componente, além de estimada maior formação de mulita devido a julgada maior presença de caulinita em sua composição;
- As formulações com maiores percentuais da porção do resíduo grosso de caulim e porção do resíduo da tantalita apresentaram menores resistências, comportamento que possivelmente foi devido aos estimados maiores percentuais de quartzo e granulometria mais grosseiras destes componentes que podem ter originado defeitos na matriz formada devido à expansão sofrida pelo quartzo durante a queima e devido a seus maiores tamanhos de partículas, que podem ter atuado como pontos de concentração de tensão;
- Infere-se que a esperada maior resistência devido à densificação decorrente da ação fundente da albita nas formulações com maiores percentuais da porção do resíduo de tantalita

pode ter sido prejudicada pela elevada quantidade de quartzo e granulometria mais grosseira deste componente;

- Foi observada diminuição de AA e PA e aumento de TRF e RLq quando da passagem da queima vermelha para porcelanato e desta para louça, ratificando que o aumento da temperatura de queima e o emprego de menores taxas de aquecimento favorecem a obtenção de produtos mais resistentes e com menores absorções de água;
- Apesar dos valores de resistência alcançados não terem sido altos, as peças apresentaram estabilidade dimensional e resultados de AA que se enquadram aos percentuais requeridos para a produção de blocos para alvenaria de vedação, telhas e revestimento do tipo BIII (poroso), BIIb (semi-poroso) e BIIa (semi-grês), a depender da formulação e da queima realizada;
- Com base nas propriedades alcançadas e considerando a estética agradável apresentada pelas peças obtidas neste trabalho, julga-se que os produtos indicam potencial para aplicação como revestimento de paredes internas com função decorativa, seguimento em ascensão, permitindo o aproveitamento destes materiais residuais trazendo benefícios ambientais e sociais decorrentes da utilização de resíduos, podendo implicar em vantagens econômicas.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em:< <https://abceram.org.br/>>. Acesso em 02 mar. 2018.
- ABDOLLAHZADEH, L.; HABIBIAN, M.; ETEZAZIAN, R.; NASERIC, S. **Study of particle's shape factor, inlet velocity and feed concentration on mini-hydrocyclone classification and fishhook effect.** Powder Technology. V. 283, p. 294-301. 2015.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.502: Rochas e solos.** Rio de Janeiro. 18 p. 1995.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação.** Rio de Janeiro. 3 p. 1997a.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio.** Rio de Janeiro. 78 p. 1997b.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 2395: Peneiras de ensaio e ensaio de peneiramento – Vocabulário.** Rio de Janeiro. 9 p. 1997c.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria – Parte 1: Requisitos.** Rio de Janeiro. 26 p. 2017.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15310: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio.** Rio de Janeiro. 47 p. 2009.
- AGUDO, E. G; DUARTE, U.; SEIGNEMARTIN, C.L. **Determinação de Tântalo, Nióbio, Titânio e Estanho em Minerais Pegmatíticos por meio de Técnicas Nucleares de Análise.** Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA N° 314. 1973.
- ALBUQUERQUE, F. R.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, S. J. G.; CÁSSIA-SANTOS, M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; MARTINELLI, A. E. **Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais.** Cerâmica. V. 53, p. 300-308. 2007.
- ALDRICH, C. **Chapter One – Hydrocyclones.** In: Progress in Filtration and Separation. Academic Press. p. 1-24. 2015.
- ALMEIDA, E. P.; BRITO, I. P.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. **Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide.** Ceramics International. V. 44 (2), p. 1719-1725. 2018.
- ALVES, H. P. A.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F. A.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A. de. **Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures.** Ceramics International. V. 42 (16), p. 19086-19090. 2016.

AMARAL, L. F.; CARVALHO, J. P. R. G. de; SILVA, B. M. da; DELAQUA, G. C. G.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. **Development of ceramic paver with ornamental rock waste.** Journal of Materials Research and Technology. V. 8 (1), p. 599-608. 2019.

AMIN, S. K.; ABDEL HAMID, E. M.; EL-SHERBINY, S. A.; SIBAK, H. A.; ABADIR, M. F. **The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles.** HBRC Journal. V. 14 (3), p. 309-315. 2018.

AMUDA, M. O. H.; ESEZOBOR, D. E.; LAWAL, G. I. **Adaptable Technologies for Life – Cycle Processing of Tantalum Bearing Minerals.** Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, V. 6 (1), p. 69-77. 2007.

ANDRADE, F. L. F.; VARELA, M. L.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M.; MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A. **Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico.** Cerâmica Industrial. V. 14 (1), p. 42-45. 2009.

ANDRADE, M. C.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da; BUOSO, A. **Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações.** CETEM/MCT. Rio de Janeiro. 2005.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. **Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies.** Ceramics International. V. 42 (12), p. 13333-13338. 2016.

ANGULO, S. C. **Caracterização de agregados de resíduos de construção e demolição reciclados e a influência de suas características no comportamento de concretos.** Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.

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

ARAÚJO, B. M. S. **Caracterização tecnológica dos concentrados metálicos de rochas pegmatíticas e sua extração no semiárido nordestino.** Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Recife. 2016.

ARAÚJO, I. O.; SOUZA, A. G. de; SANTOS, I. M. G. dos; NASCIMENTO, M. R. do. **Caracterização Química de Caulins de Junco do Seridó-PB.** Cerâmica Industrial. V. 17 (2), p. 36-38. 2012.

AZEREDO, G.; DINIZ, M. **Self-compacting concrete obtained by the use of kaolin wastes.** Construction and Building Materials. V. 38, p. 515-523. 2013.

AZEVEDO, G. H. de; VITAL, A. de F. M. **Aproveitamento do rejeito das indústrias de beneficiamento do caulim para a produção de tinta ecológica à base de terra.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. V. 15 (3), p. 242-247. 2018.

BANTSIS, G.; SIKALIDIS, C.; BETSIOU, M.; YIOULTSIS, T.; XENOS, TH. **Electromagnetic absorption, reflection and interference shielding in X-band frequency range of low cost ceramic building bricks and sandwich type ceramic tiles using mill scale waste as an admixture.** *Ceramics International*. V. 37 (8), p. 3535-3545. 2011.

BARANI, K; KALANTARI, M. **Recovery of kaolinite from tailings of Zonouz kaolin-washing plant by flotation-flocculation method.** *Journal of Materials Research and Technology*. V. 7 (2), p. 142-148. 2018.

BARATA, M. S.; MOLIN, D. C. C. D. **Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa.** *Ambiente Construído*. V. 2 (1), p. 69-78. 2002.

BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas.** Instituto de Tecnología Cerámica. 1ª Ed. Castellón, España. 1997.

BARBOSA NETO, M. C.; NUNES, A. S.; CAETANO, A. L. A.; MARQUES, V. C.; MACEDO, D. A. de; FERREIRA, H. S.; DUTRA, R. P. S. **Caracterização do resíduo provindo do beneficiamento do caulim submetido ao processo de hidrociclonação.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, Brasil. 2016.

BETIOLLO, L. M.; PAES, V. J. C.; SANTOS, L. D.; TEDESCHI, M. F.; MOURA, C. D. **Tipologia dos pegmatitos litíferos da região do médio rio Jequitinhonha – MG, província pegmatítica oriental do Brasil.** In: Congresso Brasileiro de Geologia, 48. Porto Alegre. 2016.

BEZERRA, M. S.; CARVALHO, V. G. D.; NESI, J. R. **Caracterização e Mercado dos Minerais de Pegmatitos da Província da Borborema.** Projeto Pegmatitos do Nordeste Oriental. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Recife. 1994.

BEZERRA, M. S.; NESI, J. R. Berilo. In: **Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações.** CETEM. 2ª Ed. 2008.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. **Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas.** *Cerâmica*. V. 50 (314), p. 145-155. 2004.

BRASIL. **Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).** Brasília. 20p. 2010.

CABRAL JUNIOR, M.; AZEVEDO, P. B. M. DE; CUCHIERATO, G.; MOTTA, J. F. M.. **Estudo Estratégico da Cadeia Produtiva da Indústria Cerâmica no Estado de São Paulo: Parte I – Introdução e a Indústria de Cerâmica Vermelha.** *Cerâmica Industrial*. V. 24 (1), p. 20-34. 2019.

CAETANO, A. L. A.; BARBOSA NETO, M. C.; MARQUES, V. C.; MACEDO, D. A. de; FERREIRA, H. S.; DUTRA, R. P. S. **Residue Characterization from Polishing Granite Submitted to the Hydrocycloning Process.** *Materials Science Forum*. V. 930, p. 584-588. 2018.

CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2007.

CARRISSO, R. C. C.; CORREIA, J. C. G. **Classificação e Peneiramento.** In: **Tratamento de Minérios.** 4a Edição. CETEM/MCT. p. 197-238. Rio de Janeiro. 2004.

CASTRO, R. J. S.; SOARES, R. A. L.; NASCIMENTO, R. M.; BISON, E. C. **Estudo do Efeito do Feldspato e Resíduo de Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico.** Cerâmica Industrial. V. 20 (1), p. 30-36. 2015.

CHEN, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; LIU, T.; HUANG, J. **Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings.** Construction and Building Materials. V. 38, p. 1083-1088. 2013.

CHU, L. Y.; CHEN, W. M.; LEE, X. Z. **Effects of geometric and operating parameters and feed characters on the motion of solid particles in hydrocyclones.** Separation and Purification Technology. V. 26 (2-3), p. 237-246. 2002.

CIMINELLI, R. R. Capítulo IX – Recursos Minerais Industriais. In: BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.; GONÇALVES, J.H. (Org.). **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG.** CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 692 p. Brasília. 2003.

CONTRERAS, M.; MARTÍN, M. I.; GÁZQUEZ, M. J.; ROMERO, M.; BOLÍVAR, J. P. **Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic.** Construction and Building Materials. V. 72, p. 31-40. 2014.

COSTA, C. G. **Incorporação do resíduo oriundo do beneficiamento de caulim em concreto asfáltico.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Natal. 2006.

COTA, T. G.; REIS, E. L.; LIMA, R. M. F.; CIPRIANO, R. A. S. **Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production.** Applied Clay Science. V. 161, p. 274-281. 2018.

COUTINHO, N. C., VIEIRA, C. M. F. **Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha.** Cerâmica. V.62, p. 249-255. 2016.

CREMADES, L. V.; CUSIDÓ, J. A.; ARTEAGA, F. **Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles.** Journal of Cleaner Production. V. 201, p. 1071-1080. 2018.

DAS, S. K.; KUMAR, S.; RAMACHANDRARAO, P. **Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles.** Waste Management. V. 20 (8), p. 725-729. 2000.

DENG, Y.; GONG, B.; CHAO, Y.; DONG, T.; YANG, W.; HONG, M.; SHI, X.; WANG, G.; JIN, Y.; CHEN, Z.-G. **Sustainable utilization of municipal solid waste incineration fly ash for ceramic bricks with eco-friendly biosafety**. *Materials Today Sustainability*. V. 1-2, p. 32-38. 2018.

DILL, H.G. **Pegmatites and aplites: Their genetic and applied ore geology**. *Ore Geology Reviews*. V. 69, p. 417-561. 2015.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. Brasília, 2010.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015**. Brasília, 2016.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2016**. Brasília, 2018.

DURÃO, F.; CORTEZ, L.; CARVALHO, T.; PIRES, C.; FELICIO, A.; RODRIGUES, I.; LOURENÇO, R.; TARECO, C.; BRITO, G. **Controlled processing of raw materials for ceramic paste components**. *Developments in Mineral Processing*. V. 13, p. C11-32-C11-39. 2000.

ELICHE-QUESADA, D.; MARTÍNEZ-GARCÍA, C.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L.; COTES-PALOMINO, M. T.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; CRUZ-PÉREZ, N.; CORPAS-IGLESIAS, F. A. **The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks**. *Applied Clay Science*. V. 52 (3), p. 270-276. 2011.

EL-NAGGAR, K. A. M.; AMIN, S. K.; EL-SHERBINY, S. A.; ABADIR, M. F. **Preparation of geopolymer insulating bricks from waste raw materials**. *Construction and Building Materials*. V. 222, p. 699-705. 2019.

FERRAZ, E.; COROADO, J.; TRILÃES, R.; ROCHA, F. **Conceitos e sistematização da cerâmica clássica: matérias-primas e produtos**. *Kerâmica*. N. 314, p. 6-19. 2012.

FERREIRA, A.; FAGNANI, K. C.; ALVES, H. J.; COLPINI, L. M. S.; KUNH, S. S.; NASTRI, S.; CONSERVA, L. R. S.; MELCHIADES, F. G. **Effect of incorporating sludge from poultry slaughterhouse wastewater treatment system in ceramic mass for tile production**. *Environmental Technology & Innovation*. V. 9, p. 294-302. 2018.

FLORES, S. M. P.; NEVES, R. F. **Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim**. *Cerâmica*. V. 43, p. 173-177. 1997.

GAMA, A. J. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; GAMA, M. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Influência das variáveis de processo do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas**. *Cerâmica*. V. 63, p. 336-342. 2017.

GEBREYOHANNES, B. G.; ALBERTO, V. R.; YIMAM, A.; WOLDETINSAE, G.; TADESSE, B. **Alternative beneficiation of tantalite and removal of radioactive oxides from Ethiopian Kenticha pegmatite–spodumene ores**. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. V. 24 (7), p. 727-735. 2017.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian. 457 p. Lisboa. 1988.

GOMES, K. C.; NÓBREGA, A. F.; VIEIRA, A. A. P.; TORRES, S. M.; DE BARROS, S.; BARBOSA, N. P. **Ativação alcalina de resíduos de caulim**. International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building. Maceió, Alagoas, Brasil. 2007.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Vanadium, Niobium and Tantalum. In: Chemistry of the Elements**. Second Edition. Elsevier. p. 976–1001. 1997.

GUPTA, A.; YAN, D. **Mineral Processing Design and Operations - An Introduction**. Elsevier. Second Edition. 2016.

HALDAR, S. K. **Mineral Exploration - Principles and Applications**. Elsevier. Second Edition. 2018.

HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y. **Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles**. *Ceramics International*. V. 37 (3), p. 871-876. 2011.

HOSSAIN, SK S.; RANJAN, V.; RAM PYARE; ROY, P.K. **Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes**. *Construction and Building Materials*. V. 209, p. 315-325. 2019.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **A indústria da mineração para o desenvolvimento do Brasil e a promoção da qualidade de vida do brasileiro**. Brasília. 2014.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações sobre a economia mineral brasileira**. Brasília. 2015.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **Gestão e manejo de rejeitos da mineração**. Brasília. 2016.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Informação ao consumidor. Revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos)**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/revestimentos.asp>>. Acesso em 06 nov 2019.

KABANGU, M. J.; CROUSE, P. L. **Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction**. *Hydrometallurgy*. V. 129–130, p. 151-155. 2012.

KAWATRA, S. K.; BAKSHI, A. K.; RUSESKEY, M. T. **The effect of slurry viscosity on hydrocyclone classification**. *International Journal of Mineral Processing*. V. 48 (1-2), p. 39-50. 1996.

KIM, K.; KIM, K.; HWANG, J. **Characterization of ceramic tiles containing LCD waste glass**. *Ceramics International*. V. 42 (6), p. 7626-7631. 2016.

KINNUNEN, P.; ISMAILOV, A.; SOLISMAA, S.; SREENIVASAN, H., MARJA-LIISA RAISANEN, M-L; LEVANEN, E.; ILLIKAINEN, M. **Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics – A review.** Journal of Cleaner Production. V. 174, p. 634-649. 2018.

KIZINIEVIČ, O; ŽURAUSKIENĖ, R.; KIZINIEVIČ, V.; ŽURAUSKAS, R. **Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products.** Construction and Building Materials. V. 41, p. 464-473. 2013.

KIZINIEVIČ, O; BALKEVIČIUS, V.; PRANCKEVIČIENĖ, J.; KIZINIEVIČ, V. **Investigation of the usage of centrifuging waste of mineral wool melt (CMWW), contaminated with phenol and formaldehyde, in manufacturing of ceramic products.** Waste Management. V. 34 (8), p. 1488-1494. 2014.

KUANG, S. B.; CHU, K. W.; YU, A. B.; VINCE, A. **Numerical study of liquid–gas–solid flow in classifying hydrocyclones: Effect of feed solids concentration.** Minerals Engineering. V. 31, p 17–31. 2012.

LEANDRO, A. P.; VIERA, E. V.; LIMA, L. G.; ATAÍDE, T. N. **Estudo do resíduo de caulim pegmatítico usado como ingrediente na formulação de cimento portland.** Holos. Ano 33, V. 6, p.224-232. 2017.

LEITE, J. Y. P.; VERAS, M. M.; SANTOS, E. P.; LIMA, R. F. S.; PAULO, J. B. A.; PINHEIRO, M. **Technological characterization of kaolin tailing from small-scale mining in RN and PB states – Brazil.** Minerals Engineering. V. 20, p. 959–961. 2007.

LEITE, J. Y. P.; ARAÚJO, F.; TAVARES, T. **Small scale mining cluster of Kaolin in Brazil.** XXVII International Mineral Processing Congress. Santiago, Chile. 2014.

LEMOUGNA, P. N.; YLINIEMI, J.; ISMAILOV, A.; LEVANEN, E.; TANSKANEN, P.; KINNUNEN, P.; RONING, J.; ILLIKAINEN, M. **Spodumene tailings for porcelain and structural materials: Effect of temperature (1050–1200 °C) on the sintering and properties.** Minerals Engineering. V. 141, 105843. 2019.

LIN, K.L. **Use of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass in the production of ceramic tiles.** Journal of Hazardous Materials. V. 148 (1-2), p. 91-97. 2007.

LIRA, B. B.; RODRIGUES, G.; FILHO, L. L. C.; MADEIRA, V.S. **Estudo dos pegmatitos da província da Borborema – Paraíba: minerais e minérios de interesse tecnológico.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. V. 13 (1), p. 113-119. 2016.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. **Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos. V.8.3, p. 110 -117. 2013.

LITTLE, M. R.; ADELL, V. A.; BOCCACCINI, A. R.; CHEESEMAN, C. R. **Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes.** Resources, Conservation and Recycling. V. 52 (11), p. 1329-1335. 2008.

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. **Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers.** Journal of Cleaner Production. V. 115, p. 265-272. 2016.

LÓPEZ-MORO, F. J.; POLONIO, F. G.; GONZÁLEZ, T. L.; CONTRERAS, J. L. S.; FERNÁNDEZ, A. F.; BENITO, M. C. M. **Ta and Sn concentration by muscovite fractionation and degassing in a lens-like granite body: The case study of the Penouta rare-metal albite granite (NW Spain).** Ore Geology Reviews. V. 82, p. 10-30. 2017

LOTIFY, A.; KARAHAN, O.; OZBAY, E.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. **Effect of kaolin waste content on the properties of normal-weight concretes.** Construction and Building Materials. V. 8, p. 102-107. 2015.

LUZ, A. B. da; DAMASCENO, E. C. **Caulim: um Mineral Industrial Importante.** CETEM/CNPq. Rio de Janeiro. 1993.

LUZ, A. B. da; CAMPOS, A. R. de; CARVALHO, E. A. de; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. **Argila – Caulim. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações.** CETEM. 2ª Ed. 2008a.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F.; COELHO, J. M. **Feldspato. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações.** CETEM. 2ª Ed. 2008b.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.** Cerâmica. V. 53, p. 319-324. 2007.

MAIA, A. A. B.; DIAS, R. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste.** Journal of Materials Research and Technology. V. 8 (3), p. 2924-2929. 2019.

MARTÍNEZ, C.; COTES, T.; CORPAS, F. A. **Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials.** Fuel Processing Technology. V. 103, p. 117-124. 2012.

MARTÍNEZ, L. F.; LAVÍN, A. G.; MAHAMUD, M. M.; BUENO, J. L. **Vortex finder optimum length in hydrocyclone separation.** Chemical Engineering and Processing. V. 47, p. 192-199. 2008.

MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim. In: Economia Mineral do Brasil – 2009.** DNPM. Brasília. 2009.

MEDEIROS, P. S. S. de; LIRA, H. L.; RODRIGUEZ, M. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L. **Incorporation of quartzite waste in mixtures used to prepare sanitary ware.** Journal of Materials Research and Technology. V. 8 (2), p. 2148-2156. 2019.

MEDEIROS, S. G.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A.; MACEDO, D. A. **Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio.** Cerâmica. V. 62, p. 266-271. 2016.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A. de; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R. da; GUERRA, D. L. **Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades.** Revista de Ciências Agro-Ambientais. V. 9 (1), p.141-152. 2011.

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; SINGH, B. **Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. V. 26, p. 29-41. 2002.

MENDES, B. C.; PEDROTI, L. G.; FONTES, M. P. F.; RIBEIRO, J. C. L.; VIEIRA, C. M. F.; PACHECO, A. A.; AZEVEDO, A. R. G. de. **Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks.** Construction and Building Materials. V. 227, p. 1-13. 2019.

MENDONÇA, A. M. G. D.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; CHAVES, A. C.; OLIVEIRA, D. N. S. **Estudo da Expansão por Umidade Através de Indução pelo Método de Autoclavagem em Blocos Cerâmicos Obtidos a partir de Massas Incorporadas com Resíduos de Caulim e Granito.** Cerâmica Industrial. V. 16 (2), p. 35-39. 2011.

MENDONÇA, A. M. G. D.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. **Expansão por umidade de revestimentos cerâmicos incorporados com resíduos de granito e caulim.** Cerâmica. V. 58, p. 216-224. 2012.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental V. 6 (2), p. 303-313. 2002.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles.** Journal of the European Ceramic Society. V. 25 (7), p. 1149-1158. 2005.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; 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.** Cerâmica. V. 53, p. 192-199. 2007a.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. **Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos.** Revista Matéria. V. 12 (1), p. 225-235. 2007b.

MENEZES, R. R, BRASILEIRO, M. I., SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H.C. **Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies.** Waste Management and Research. V. 26, p. 362-368. 2008a.

MENEZES, R. R.; MALZAC NETO, H. G.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. **Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments.** Journal of the European Ceramic Society. V. 28 (16), p. 3027-3039. 2008b.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SOUZA, J.; MELO, W. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H.C. **Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. V. 13 (6), p. 795-801. 2009.

MONTEIRO, F. M. **Efeito da adição de resíduos de caulim e quartzito em massas cerâmicas para revestimento.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN. 2017.

MONTEIRO, S. N.; SILVA, F. A. N.; VIEIRA, C. M. F. **Microstructural evaluation of a clay ceramic incorporated with petroleum waste.** Applied Clay Science. V. 33 (3-4), p. 171-180. 2006.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; RIBEIRO, M. M.; SILVA, F. A. N. **Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes.** Construction and Building Materials. V. 21 (11), p. 2007-2011. 2007.

MONTEIRO, S. N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM, J. I.; SÁNCHEZ, R.; VIEIRA, C. M. F. **Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic.** Construction and Building Materials. V. 22 (6), p. 1281-1287. 2008.

MONTERO, M. A.; JORDÁN, M. M.; ALMENDRO-CANDEL, M. B.; SANFELIU, T.; HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S. **The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies.** Applied Clay Science. V. 43 (2), p. 186-189. 2009a.

MONTERO, M. A.; JORDÁN, M. M.; HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S.; SANFELIU, T. **The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies.** Applied Clay Science. V. 46 (4), p. 404-408. 2009b.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. **Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste.** Journal of Materials Processing Technology. V. 196 (1-3), p. 88-93. 2008.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. **As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos.** Cerâmica Industrial. V.6 (2), p. 28-39. 2001.

MURRAY, H. H. **Diagnostic tests for evaluation of kaolin physical properties.** Acta Mineralogica-Petrographica. Supplementum Proceedings of the 10th Kaolin Symposium in Budapest. P. 67-76. 1979.

NEESSE, T.; DUECK, J.; SCHWEMMER, H.; FARGHALY, M. **Using a high pressure hydrocyclone for solids classification in the submicron range.** Minerals Engineering. V. 71, p. 85-88. 2015.

NETE, M.; PURCELL, W.; NEL, J. T. **Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange.** Hydrometallurgy. V. 173, p. 192-198. 2017.

NIRMALA, G.; VIRUTHAGIRI, G. **A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. V. 135, p. 76-80. 2015.

NOBRE, L. L. S.; ACCHAR, W. **Aproveitamento de rejeitos da mineração de caulim em cerâmica branca.** Holos. Ano 26, V.3, p. 13-27. 2010.

OLIVEIRA, M. P. de; BARBOSA, N. P. **Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. V. 10 (2), p.490-496. 2006.

OUYANG, D.; XU, W.; LO, T. Y.; SHAM, J. F. C. **Increasing mortar strength with the use of activated kaolin by-products from paper industry.** Construction and Building Materials. V. 25 (4), p. 1537-1545. 2011.

OZTURK, Z. B.; GULTEKIN, E. E. **Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag.** Ceramics International. V. 41 (9), p. 12020-12026. 2015.

PAIXÃO, J. F. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais.** Relatório de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA. Brasília. 2012.

PARAÍBA (Estado). Superintendência de Administração do Meio Ambiente (Sudema). **Inventário de resíduos sólidos industriais do Estado da Paraíba.** João Pessoa. 92p. 2004.

PARAÍBA (Estado). Secretaria de Estado dos Recursos Hídricos, do Meio Ambiente e da Ciência e Tecnologia – SERHMACT. **Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Estado da Paraíba.** Relatório Síntese. Versão preliminar para consulta pública. Rev0, emissão inicial. 2014.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Nióbio. In: Sumário Mineral 2015.** Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília. 2015.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Nióbio. In: Sumário Mineral 2016.** Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília. 2018.

PINTO, M. F.; SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. **Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento poroso.** Cerâmica. V. 51 (319), p. 225-229. 2005.

PONTES, E, P. **Tântalo. In: Sumário Mineral 2016.** Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília. 2018.

POSSA, M. V.; LIMA, J. R. B. **The effect of viscosity on small-diameter hydrocyclones' performance in desliming process.** Comminution, Classification and Agglomeration Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress Developments in Mineral Processing. V. 13, p. C4-29 – C4-35. 2000.

PRASAD, M. S; REID, K. J.; MURRAY, H. H. **Kaolin: processing, properties and applications.** Clay Science. V. 6, p. 87-119. 1991.

PRASANPHAN, S.; WANNAGON, A.; KOBAYASHI, T.; JIEMSIRILERS, S. **Reaction mechanisms of calcined kaolin processing waste-based geopolymers in the presence of low alkali activator solution.** Construction and Building Materials. V. 221, p. 409-420. 2019.

QIAN, F.; HUANG, Z.; CHEN, G.; ZHANG, M. **Numerical study of the separation characteristics in a cyclone of different inlet particle concentrations.** Computers & Chemical Engineering. V. 31 (9), p. 1111-1122. 2007.

QUARANTA, N.; PELOZO, G.; DÍAZ, O. **Evaluation of Different Steel Wastes and its Influence in Ceramic Bricks Shaping by Extrusion.** Procedia Materials Science. V. 8, p. 236-244. 2015.

RAMBALDI, E.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; TIMELLINI, G. **Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles.** Journal of the European Ceramic Society. V. 27 (12), p. 3509-3515. 2007.

RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. **Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products.** Ceramics International. V. 32 (2), p. 173-179. 2006.

RAUPP-PEREIRA, F.; RIBEIRO, M. J.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. **Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations.** Journal of the European Ceramic Society. V. 27 (5), p. 2333-2340. 2007.

REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing.** A Wiley-Interscience publication. Second Edition. 1995.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, F. M. **Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas.** Cerâmica Industrial. V.7 (3), p. 33-36. 2002.

ROCHA, A. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; MELO, W. A. **Argamassas mistas para alvenaria utilizando resíduo de caulim - Parte I: comportamento mecânico.** Rem: Revista Escola de Minas. V. 61 (4), p. 505-512. 2008.

SADIGH, M.; MEHRABANI, J. V. Comparison of hydrocyclone and flotation ability in reduction of kaolin ore calcite. Applied Clay Science. V. 151, p. 134–139. 2018.

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

SANTOS, E. J.; FERREIRA, C. A.; SILVA JR., J. M. **Geologia e recursos minerais do estado da Paraíba.** MME, CPRM. Recife. 2002.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** Editora Edgar Blücher Ltda. Vol. 1. 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo. 1989.

SARBAJNA, C.; KRISHNAMURTHY, P.; PAUL, A. K.; BANERJEE, D. C. **Mineralogical and chemical characteristics of complexly zoned columbite-tantalite from the rare metal pegmatites of Southern Karnataka, India.** Journal Geological Society of India. V. 56, p. 557-571. 2000.

SCHETTINO, M. A. S.; HOLANDA, J. N. F. **Characterization of Sugarcane Bagasse ash Waste for Its Use in Ceramic Floor Tile.** Procedia Materials Science. V. 8, p. 190-196. 2015.

SEVERO, C. G. S.; LIRA, B. S.; COSTA, D. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. **Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos. V. 8.2., p. 106-109. 2013.

SHAW, R; GOODENOUGH, K.; GUNN, G.; BROWN, T.; RAYNER, D. **Niobium-tantalum.** British Geological Survey. 2011. Disponível em: <www.mineralsuk.com> Acesso em 09 ago, 2018.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JÚNIOR, C. **Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação.** Cerâmica. V.44 (289). 1998a.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JÚNIOR, C. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.** Cerâmica. V.44 (290). 1998b.

SILVA, A. P. M. da; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas.** Relatório de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA. Brasília. 2012.

SILVA, C. R. L. DA; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. **Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos.** Cerâmica. V. 61 (357), p. 31-40. 2015.

SILVA, F. L. da; ARAÚJO, F. G. S.; TEIXEIRA, M. P.; GOMES, R. C.; VON KRÜGER, F. L. **Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic.** Ceramics International. V. 40 (10), p. 16085-16089. 2014.

SILVA, J. P. P.; SILVA, R. P.; MEIRA, L. D. A. S. **Caracterização mineralógica em minério de tântalo e nióbio de Porto Grande – AP.** Holos. Ano 30, V. 3 - Edição Especial - XXV ENTMMME / VII MSHNT. 2014.

SILVA, L. N. da; MORAES, D. dos S.; SANTOS, S. C. A.; CORRÊA, J. A. M. **Joint synthesis of Zeolite A-LDH from mineral industry waste.** Applied Clay Science. V. 161, p. 163-168. 2018.

SILVA, R. V.; BRITO, J. de; LYE, C. Q.; DHIR, R. K. **The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review.** Journal of Cleaner Production. V. 167, p. 346-364. 2017.

SILVA, S. P. da. **Caulim.** In: **Balanço Mineral Brasileiro.** Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001.

SINGH, Y.; PANDIT, P. S. C.; BAGORA, S.; JAIN, P. K. **Mineralogy, Geochemistry, and Genesis of Co-Genetic Granite- Pegmatite-Hosted Rare Metal and Rare Earth Deposits of the Kawadgaon Area, Bastar Craton, Central India.** Journal Geological Society of India. V. 89, p. 115-130. 2017.

SOKOLÁŘ, R.; VODOVÁ, L.; GRYGAROVÁ, S.; ŠTUBŇA, I.; ŠÍN, P. **Mechanical properties of ceramic bodies based on calcite waste.** Ceramics International. V. 38 (8), p. 6607-6612. 2012.

SOLTAN, A. M. M.; PÖHLER, K.; FUCHS, F.; EL-RAOOF, F.A.; EL-KALIOUBY, B.A.H.; KOENIG, A.; PÖLLMANN, H. **Clay-bricks from recycled rock tailings.** Ceramics International. V. 42 (15), p. 16685-16696. 2016.

SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E.; LEITE, J. Y. P. **Rejeito de caulim de APL de pegmatito do RN/PB – Uma fonte promissora para cerâmica branca.** Holos. Ano 23, V. 3, p. 202-222. 2007.

SOUZA, H. N.; REIS, E. L.; F.LIMA, R. M. F.; CIPRIANO, R. A. S. **Using soapstone waste with diesel oil adsorbed as raw material for red ceramic products.** Ceramics International. V. 42 (14), p. 16205-16211. 2016.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. **Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies.** Ceramics International. V. 30 (1), p. 99-104. 2004.

SUVOROVA, O.; KUMAROVA, V.; NEKIPELOV, D.; SELIVANOVA, E.; MAKAROV, D.; MASLOBOEV, V. **Construction ceramics from ore dressing waste in Murmansk region, Russia.** Construction and Building Materials. V. 153, p.783-789. 2017.

SVAROVSKY, L. **Chapter 5 Solid-liquid separation. In Engineering Processes for Bioseparations.** Butterworth-Heinemann. p. 110-134. 1994.

SVAROVSKY, L. **Hydrocyclones. In: Solid-Liquid Separation.** Butterworth-Heinemann. 4^a Ed. p. 191-245. 2001.

TAHA, Y.; BENZAAZOUA, M.; MANSORI, M.; YVON, J.; KANARI, N.; HAKKOU, R. **Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes.** Journal of Cleaner Production. V. 127, p. 500-510. 2016.

TANG, B.; XU, Y.; SONG, X.; SUN, Z.; YU, J. **Effect of inlet configuration on hydrocyclone performance.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. V. 27 (7), p. 1645-1655. 2017.

TARHAN, M.; TARHAN, B.; AYDIN, T. **The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles.** Ceramics International. V. 42 (15), p. 17110-17115. 2016.

TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G. T. A.; SOUZA, A. E.; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R. **The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials.** Applied Clay Science. V. 53 (4), p. 561-565. 2011.

TEO, P. T.; ANASYIDA, A. S.; KHO, C. M.; NURULAKMAL, M. S. **Recycling of Malaysia's EAF steel slag waste as novel fluxing agent in green ceramic tile production: Sintering mechanism and leaching assessment.** Journal of Cleaner Production. V. 241, 118144. 2019.

TIAN, J.; NI, L.; SONG, T.; OLSON, J.; ZHAO, J. **An overview of operating parameters and conditions in hydrocyclones for enhanced separations.** Separation and Purification Technology. V. 206, p. 268-285. 2018.

TORRES, H. S. S.; VARAJÃO, A. F. D. C.; SABIONI, A. C. S. **Technological properties of ceramic produced from steatite (soapstone) residues–kaolinite clay ceramic composites.** Applied Clay Science. V. 112–113, p. 53-61. 2015.

USGS – U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2018.** U.S. Geological Survey, 200 p. Reston, Virginia. 2018.

VARELA, M. L.; FORMIGA, F. L.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. **Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial.** Cerâmica. 55. p 209-215. 2009.

VIANA, C. E.; DIAS, D. P.; PARANHOS, R. P. R.; HOLANDA, J. N. F. **Influência da incorporação de resíduo de escória de fluxo de soldagem nas propriedades tecnológicas de argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha para construção civil.** Cerâmica. V. 56, p. 83-90. 2010.

VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. **Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica à Base de Argila Vermelha: Efeito na Secagem Pré-Queima.** Cerâmica Industrial. V. 14 (2), p. 16-21. 2009.

VIEIRA, C. M. F.; PEÇANHA, L. A.; MONTEIRO, S. N. **Efeito da incorporação de resíduo da serragem de granito em massa de cerâmica vermelha.** Vértices. Ano 5, nº 3, p. 143-157. 2003.

VIEIRA, C. M. F.; ANDRADE, P. M.; MACIEL, G. S.; VERNILLI JR., F.; MONTEIRO, S. N. **Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic.** Materials Science and Engineering: A. V. 427 (1-2), p. 142-147. 2006.

VIEIRA, C. M. F.; TEIXEIRA, S. S.; MONTEIRO, S. N. **Efeito da temperatura de queima nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha contendo chamote.** Cerâmica. V. 55, p. 332-336. 2009.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. **Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha.** Cerâmica. V. 57, p. 319-323. 2011.

VIEIRA, L. G. M. **Otimização dos Processos de Separação em Hidrociclones Filtrantes.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG. 2006.

VIEIRA, L. G. M; BARROZO, M. A. S. **Effect of vortex finder diameter on the performance of a novel hydrocyclone separator.** Minerals Engineering. V. 57, p. 50-56. 2014.

VIGNERON, T. Q. G.; VIEIRA, C. M. F.; DELAQUA, G. C. G.; VERNILLI JÚNIOR, F.; CRISTANTE NETO, A. **Incorporation of mold flux waste in red ceramic.** Journal of Materials Research and Technology. Available online 8 October 2019. In Press, Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.038>. 2019.

VIJAYARAGAVAN, R.; MULLAINATHAN, S.; AMBALAVANAN, P.; NITHIYANANTHAM, S. **Physico-mechanical investigations on mineralogical clay-based ceramic bodies with rock residue.** Journal of King Saud University - Engineering Sciences. V. 30 (2), p. 188-194. 2018.

WANG, B.; YU, A. B. **Numerical study of particle–fluid flow in hydrocyclones with different body dimensions.** Minerals Engineering. V. 19, p. 1022-1033. 2006.

WANG, H.; SUN, Y.; LIU, L.; JI, R.; WANG, X. **Integrated utilization of fly ash and waste glass for synthesis of foam/dense bi-layered insulation ceramic tile.** Energy and Buildings. V. 168, p. 67-75. 2018.

WANG, L.; ZHENG, Z.; WU, Y.; GUO, J.; ZHANG, J.; TANG, C. **Numerical and experimental study on liquid-solid flow in a hydrocyclone.** Journal of Hydrodynamics. V. 21 (3), p. 408-414. 2009.

WANG, W.; CHEN, W.; LIU, H.; HAN, C. **Recycling of waste red mud for production of ceramic floor tile with high strength and lightweight.** Journal of Alloys and Compounds. V. 748, p. 876-881. 2018.

WARSHAW, S. I.; SEIDER, R. **Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica.** Journal of The American Ceramic Society. V. 50 (7), p. 337-343. 1967.

XIANG, R. B.; LEE, K.W. **Numerical study of flow field in cyclones of different height.** Chemical Engineering and Processing. V. 44, p. 877-883. 2005.

XU, W.; WEN, X.; WEI, J.; XU, P.; ZHANG, B.; YU, Q.; MA, H. **Feasibility of kaolin tailing sand to be as an environmentally friendly alternative to river sand in construction applications.** Journal of Cleaner Production. V. 205, p. 1114-1126. 2018.

XU, X.; SONG, J.; LI, Y.; WU, J.; LIU, X.; ZHANG, C. **The microstructure and properties of ceramic tiles from solid wastes of Bayer red muds.** Construction and Building Materials. V. 212, p. 266-274. 2019.

YOUNG, G. A. B.; WAKLEY, W. D.; TAGGART, D. L.; ANDREWS, S. L.; WORRELL, J. R. **Oil-water separation using hydrocyclones: An experimental search for optimum dimensions.** Journal of Petroleum Science and Engineering. V. 11, p. 37-50. 1994.

YU, J. F.; FU, J.; CHENG, H.; CUI, Z. **Recycling of rare earth particle by mini-hydrocyclones.** Waste Management. V. 61, p. 362-371. 2017.

ZANELLI, C.; DOMÍNGUEZ, E.; IGLESIAS, C.; CONTE, S.; MOLINARI, C.; SOLDATI, R.; GUARINI, G.; DONDI, M. **Recycling of residual boron muds into ceramic tiles.** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. V. 58 (5), p. 199-210. 2019.

ZHANG, Y.; CAI, P.; JIANG, F.; DONG, K.; JIANG, Y.; WANG, B. **Understanding the separation of particles in a hydrocyclone by force analysis.** Powder Technology. V. 322, p. 471-489. 2017.

ZHU, M.; WANG, H.; LIU, L.; JI, R.; WANG, X. **Preparation and characterization of permeable bricks from gangue and tailings.** Construction and Building Materials. V. 148, p. 484-491. 2017.