



COPPE/UFRJ

SÍNTESE DE PIGMENTOS PEROLIZADOS A BASE DE MICA MUSCOVITA
DO SERIDÓ

Shirleny Fontes Santos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara
Silvia Cristina Alves França

Rio de Janeiro
Dezembro de 2009

SÍNTESE DE PIGMENTOS PEROLIZADOS A BASE DE MICA MUSCOVITA
DO SERIDÓ

Shirleny Fontes Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

Dr^a Silvia Cristina Alves França, D.Sc.

Prof. Mônica Calixto de Andrade, D.Sc

Prof. Luiz Carlos Bertolino, D.Sc.

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2009

Santos, Shirleny Fontes

Síntese de Pigmentos Perolizados a Base de Mica Muscovita do Seridó/ Shirleny Fontes Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara

Silvia Cristina Alves França

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 75-84

1. Síntese de pigmentos. I. Ogasawara, Tsuneharu *et al.*
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos."

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus avós:

Maria dos Prazeres e Luis Antônio (em memória).

AGRADECIMENTOS

Um dia, não sei como nem porquê, deu-me um comichão mental. Uma vontade de mudar de vida, de seguir outra direção... Começou de leve, foi aumentando durante a graduação e chegou ao ponto de conseguir me retirar da minha vida pacata e segura em Aracaju e me trazer ao Rio de Janeiro para fazer pós-graduação.

Minha avó apoiou-me incondicionalmente e foi minha “guru” até o dia em que o criador de todas as coisas resolveu levá-la de volta para si, eu o entendo...Eu também não suportaria ficar tanto tempo longe de alguém tão maravilhosa quanto ela.....

Mas se bem que a levou, concedeu-me a oportunidade de conhecer pessoas as quais hoje eu preciso especialmente agradecer:

Bem, na verdade alguns eu conheço desde sempre, como meu melhor amigo e irmão, Thiago, o cara mais inteligente que eu conheço. Meus pais (Sinval e Maria), minha família e amigos aracajuanos, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Outros surgiram depois, como meus orientadores, Tsuneharu Ogasawara e Silvia França. Ambos sempre se mostraram prontos a me ajudar. Estou certa de que a escolha deles foi fundamental para o bom andamento do trabalho e meu crescimento profissional.

Também houve aqueles que chamamos colaboradores, ou seja, são os orientadores que ajudam unicamente por um sentimento de amizade, pessoas como o pesquisador João Sampaio e Adão da Luz.

Michele e Isabel, amigas pra sempre, a segunda, na verdade, deixou de ser minha amiga já há um tempo, passou a ser minha irmã, isso foi muito legal, eu sempre quis ter uma. Agradecimentos sem palavras a Marquinhos.....

Os amigos conquistados no ambiente de trabalho: Fernanda, Carla, Adriana, Aline, Tiago, Luiz, Wesley, Moisés, Paulo Braga, Cristhine, Márcia Moura, Mônica Araújo, Diego, Fabrício, Tio Gilvan, Jackson, por meio dos quais eu pude crescer como pessoa.

E há aqueles comparáveis às ligações de Van der Waals, dizemos que são fracas, mas o que seria dos organismos vivos sem elas! Assim, agradeço a toda diretoria e funcionários do CETEM e da COPPE que direta ou indiretamente me apoiaram no desenvolvimento do trabalho.

E não é justo terminar sem agradecer àqueles (ou aquilo) que nunca sequer vi ou ouvi a voz, mas sem o que seria difícil a realização do trabalho: agradeço ao CNPq, e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc).

SÍNTESE DE PIGMENTOS PEROLIZADOS A BASE DE MICA MUSCOVITA DO SERIDÓ

Shirleny Fontes Santos

Dezembro/ 2009

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara

Silvia Cristina Alves França

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota de beneficiamento para obtenção de muscovita concentrada e micronizada. A rota utilizada baseou-se na moagem primária (-5 mm) em moinho de facas industrial, concentração gravítica (mesagem), micronização (- 45 μm) em moinho de facas e ultrassonicação para obtenção de mica com espessura entre 0,5-1 μm . A caracterização deste produto por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciou obtenção de material altamente delaminado, com estrutura cristalina e morfológica inalteradas. Esta muscovita micronizada foi utilizada na síntese de novos tipos de pigmentos perolizados com utilização de terras-raras como óxidos de recobrimentos. Os pigmentos obtidos exibiram cores diferentes de acordo com o tipo de óxido utilizado como cobertura: mica-CeO₂ (amarelo), mica-PrO₂ (marrom - cinza escuro) e mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ (laranja). Além da utilização de técnicas tradicionais de caracterização (DRX, MEV, TG/DTA), os pigmentos foram avaliados quanto ao índice de perolização e metamerismo e comparados a produtos comerciais, verificando-se similaridades quanto às propriedades de cor. Estes resultados poderão contribuir para aumento do valor agregado da muscovita do Seridó (RN/PB), visto que, até o presente, não existe, naquela região, rota de beneficiamento definida para a muscovita lavrada. Além disso, a obtenção dos novos pigmentos não só é válida pelo caráter inovador, mas indica que a muscovita obtida apresenta características adequadas à aplicação em setores que demandam produtos com alto grau de desenvolvimento tecnológico (tintas automotivas, cosméticos, etc).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF PEARLESCENT PIGMENTS WITH MUSCOVITE MICA FROM
SERIDÓ AREA

Shirleny Fontes Santos

December/ 2009

Advisors: Tsuneharu Ogasawara
Silvia Cristina Alves França

Department: Metallurgical and Materials Engineering

It was developed a new route for obtaining concentrated and microsized muscovite mica based on primary grinding (-5 mm) in industrial knife mill, gravity concentration (tabling), micronization (- 45 μm) in knife mill and a ultrasonication treatment giving rise to 0,5-1 μm thickness mica end product. The characterization of this product by using X – ray and scanning electron microscopy (SEM) evidenced the production of a highly delaminated material with unaltered crystalline structure and morphology. This micronized muscovite was used to synthesize new types of pearlescent pigments with rare earth oxides coating. The resulting pigments exhibited different colors according to the oxide type used as the coating: mica-CeO₂ (yellow), mica-PrO₂ (brown – dark gray) and mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ (orange). Besides analysis by means of traditional characterization techniques (XRD, SEM, TG/DTA), the evaluation of included the degree of pearlescent and metamerism and comparison of their values to those of commercial products. It was found that their color properties are similar to each other. These results can contribute to provide a market value for muscovite from Seridó (RN/PB, Brazil), because there is no, in that area, defined improvement route for the extracted muscovite. Besides, the obtaining of the new pigments not only it is valid for the innovative character, but it indicates that the obtained muscovite presents appropriate characteristics to the application in sections that demand products with high degree of technological development (automotive paints, cosmetics, etc).

ÍNDICE

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Índice de Símbolos e Abreviaturas	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Mica Muscovita	3
2.1.1. Geologia, propriedades e aplicações	3
2.1.2. Lavra e beneficiamento	6
2.1.3. Micronização	11
2.2. Pigmentos perolizados	15
2.2.1. Tipos e métodos de síntese	15
2.2.2. Métodos de caracterização	19
2.2.3. Pigmentos com base em óxidos de terras-raras	23
3. METODOLOGIA	26
3.1. Amostragem e rotas de beneficiamento da muscovita	26
3.2. Método de síntese dos pigmentos	29
3.3. Técnicas de caracterização	30
3.3.1. Análises térmicas (TGA/DTA)	30
3.3.2. Difração de raios-X (DRX)	30
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
3.3.4. Microscopia Óptica	30
3.3.5. Espectrometria de Fluorescência de raios-X	30
3.3.6. Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)	30
3.3.7. Medida de área superficial (BET)	31
3.3.8. Distribuição de tamanho de partícula	31

3.3.9. Colorimetria	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Amostragem	32
4.1.1. Garimpo Maniçoba (Currais Novos – RN)	31
4.1.2. Garimpo em Picuí (Currais Novos (RN)	33
4.1.3. Unidade de Beneficiamento de Mica (Currais Novos – RN)	34
4.1.4. Cortadores de Mica (Carnaúba do Dantas – RN)	36
4.2. Caracterização da matéria-prima	37
4.3. Estudo da rota de beneficiamento	43
4.3.1. Moagem primária	44
4.3.2. Concentração gravítica	46
4.3.3. Moagem secundária e ultrassonicação	49
4.4. Síntese dos pigmentos perolizados	59
4.4.1. Otimização das variáveis de síntese	59
4.4.2. Caracterização dos pigmentos	63
4.4.3. Teste de aplicação dos pigmentos	70
5. CONCLUSÕES	73
6. TRABALHOS FUTUROS	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
Anexos	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da mica muscovita projetada no plano (010)	3
Figura 2 – Mica em folha (a) e mica moída (b)	5
Figura 3 – Muscovita folha oriunda da região do Seridó (RN)	7
Figura 4 – Lavra de muscovita com uso de ferramentas convencionais na mina de Ubaeira (RN)	8
Figura 5 – Exemplo de concentração de minério em espirais de <i>Humphreys</i>	8
Figura 6 – Exemplo de concentração de minério por mensagem	10
Figura 7 – Concentrador zig-zag utilizado no método pneumático	11
Figura 8 – Exibição da plasticidade da mica muscovita	12
Figura 9 – Moinho a jato- <i>jet mill</i> (a) e seu esquema de funcionamento (b)	12
Figura 10 – Fenômeno da cavitação gerado durante produção do ultrassom	14
Figura 11 – Esquema da refração da luz em partículas de mica recobertas com óxido metálico	16
Figura 12 – Cores resultantes de diferentes espessuras e combinações de óxidos sobre a mica	16
Figura 13 – Efeitos obtidos com diferentes tamanhos de partícula dos pigmentos TiO_2 - mica	18
Figura 14 – Imagem do pigmento perolizado obtida por MEV	20
Figura 15 – Sólido de cor do sistema $L^*a^*b^*$	21
Figura 16 – (a) Fenômeno de interferência na superfície de pigmento de efeito, variação da (b) curva de reflectância e (c) índices a^* , b^* para pigmentos de efeito	21
Figura 17 – Diagrama de blocos do processo de beneficiamento da muscovita	27
Figura 18 – Aparelho de ultrassom de ponteira (<i>Sonics and Materials</i>)	28
Figura 19 – Amostra de muscovita comercial da usina de beneficiamento <i>Zemex Corporation</i>	28
Figura 20 – Sistema experimental montado para realização da síntese dos pigmentos	29

Figura 21 – Amostras de cosméticos com pigmentos perolizados (sombra pra olho): (1) - Dourado Especial Dicromático (Contém 1g) e (2) - Linha Intense cor 11 (Boticário), respectivamente	31
Figura 22 – Frente de lavra de um garimpo de mica (a), dispersão dos veios de mica no pegmatito (b), feldspato e mica (c), rejeitos de quartzo e feldspato (d)	32
Figura 23 – Frente de lavra do garimpo (a) veios de mica na frente de lavra (b)	33
Figura 24 – Produtos primário (a) e secundário (b) de mica	34
Figura 25 – Mica rabo de peixe (a) e pilha de mica mole (b)	34
Figura 26 – Desplacador de mica (a), mica deslocada sendo alimentada na peneira (b), rejeito de mica (-15 mm) (c), catação manual das impurezas da mica (d), sacos de háfia contendo mica (e), pilha de rejeito de mica (f)	35
Figura 27 – Placas de mica antes do corte (a), procedimento para corte das micas (b), ferramentas de trabalho e produtos obtidos (c)	36
Figura 28 – Pilha cônica para homogeneização da amostra de muscovita	37
Figura 29 – Difrátogramas de raios-X da amostra de muscovita (a) e da referência WG325 (b)	39
Figura 30 – Imagem de microscopia óptica das impurezas presentes na mica: quartzo (a), epídoto (b), hidróxido de ferro - 1 e magnetita - 2 (c) e turmalina (d). 16 X de aumento	39
Figura 31 – Difrátogramas de raios-X da turmalina (a) e do quartzo (b)	40
Figura 32 – Imagens de MEV e EDS das impurezas da mica: Sulfeto de ferro e óxido de ferro (a), sulfeto de chumbo, columbita e turmalina (b) quartzo e mica (c)	41
Figura 33 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA da muscovita concentrada, (c) TGA e (d) DTA da muscovita lixo	42
Figura 34 – Aspecto da muscovita após moagem no moinho de barras a úmido	43
Figura 35 – Moinhos de barras (a), martelos (b) e facas (c) testados na moagem primária	44
Figura 36 – Aspecto visual da mica moída em moinho de martelos (a), barras (b) e facas (c)	45
Figura 37 – Concentração de mica nas espirais concentradoras	46

Figura 38 – Imagem do rejeito (fase densa) do processo de concentração por espirais. Microscopia ótica, 16 X de aumento	47
Figura 39 – Imagem do rejeito do processo de concentração por mensagem. Microscopia ótica, 12,5 X de aumento.	47
Figura 40 – Modificação da alimentação da mesa oscilatória (alimentação a seco)	48
Figura 41 – Imagem do rejeito do processo modificado de concentração por mensagem. Microscopia ótica, 8X de aumento.	48
Figura 42 – Imagem do rejeito do processo de concentração por mensagem. Microscopia ótica, 8 X de aumento.	49
Figura 43 – Moinho de barras (a), de bolas (b) e de facas adaptado (c) utilizados no processo de moagem secundária	50
Figura 44 – Imagem da mica muscovita (-45 μ m) moída em moinho vibratório obtida por microscopia eletrônica de varredura	50
Figura 45 – Imagem da mica muscovita (-45 μ m) moída em moinho de bolas obtida por microscopia eletrônica de varredura	51
Figura 46 – Imagem da mica muscovita (-45 μ m) moída em moinho de barras, em batelada, a seco obtida por microscopia eletrônica de varredura	51
Figura 47 – Imagem de MEV da muscovita (-45 μ m) moída em moinho de barras, em batelada, a úmido: produto do teste 1 (a) e produto do teste 2 (b)	52
Figura 48 – Imagem de MEV da muscovita (-45 μ m) moída em liquidificador a seco (a) e a referencia WG325 (b)	54
Figura 49 – Distribuição de tamanho de partículas: (a) da muscovita (amostra MFS3) e (b) da referência WG325.	55
Figura 50 – Imagem SEM da muscovita evidenciando espessura	56
Figura 51 – Imagem SEM da muscovita após tratamento de ultrasson	57
Figura 52 – Distribuição de tamanho de particular de muscovita (a) não ultrassonicada e (b) ultrassonicada	57
Figura 53 – Esquema da rota de beneficiamento desenvolvida para mica muscovita	58
Figura 54 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da mistura muscovita e óxido de terra-rara	59

Figura 55 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pigmento mica+PrO ₂ exibindo excesso de óxido não adsorvido	60
Figura 56 - Curvas de TG e DTA para os pigmentos mica-PrO ₂ , mica-CeO ₂ e mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂ secos a 110°C	63
Figura 57 - Curvas de TGA e DTA para o pigmento mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂ calcinado a 900°C	64
Figura 58 - Difractogramas de raios-X para os pigmentos mica-PrO ₂ , mica-CeO ₂ , mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂ , após calcinação a 900°C, e para muscovita	65
Figura 59 – Imagens de MEV e EDS dos pigmentos (a) mica-PrO ₂ , (b) mica-CeO ₂ e (c) mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂	66
Figura 60 – Espectros de Infravermelho da (a) muscovita beneficiada e (b) pigmento mica-CeO ₂	67
Figura 61 – Aspecto visual da (a) muscovita (beneficiada) e dos pigmentos (b) mica-PrO ₂ , (c) mica-CeO ₂ e (d) mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂	69
Figura 62 – (a) Shampoo de Jaborandi da Farmácia Universitária (b) shampoo comercial (SEDA [®])	70
Figura 63 – Imagem de microscopia ótica do shampoo de jaborandi da Farmácia Universitária (a) sem pigmento, com: (b) pigmento mica-CeO ₂ , (c) pigmento mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂ (d) e shampoo comercial (SEDA [®]). 16X de aumento, modo de reflexão	71
Figura 64 – Aspecto visual da mão sem nenhum pigmento (a) com Sombra 1 da Contém 1g [®] (b) Sombra 2 da Boticário [®] (c) com pigmento mica-Ce _{0.95} Pr _{0.05} O ₂ (d) com pigmento mica-CeO ₂ (e) e com pigmento mica-PrO ₂ (f).	72
Figura 65 – Submissão do artigo enviado à revista Mineral Processing and Extractive Metallurgy	86
Figura 66 – Submissão do artigo enviado à revista Dyes and Pigments	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da muscovita	4
Tabela 2 – Índice de refração para diferentes materiais	17
Tabela 3 – Condições experimentais testadas, circuito de moagem e outras observações sobre os processos realizados	26
Tabela 4 – Composição química da amostra de muscovita, da referencia WG325 e dados teóricos	38
Tabela 5 – Parâmetros colorimétricos das amostras de muscovita e da referência WG325	42
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de moagem a seco e a úmido da mica em moinho de barras	43
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de moagem primária nos moinhos de barras, martelos e facas	45
Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas dos produtos da moagem nos moinhos de Barras, Facas e de Martelo	46
Tabela 9 – Resultados da moagem com barras a úmido (MBU), em batelada, nas diferentes condições testadas	52
Tabela 10 – Resultados da moagem com moinho-liquidificador, nas diferentes condições testadas: moagem com facas a úmido (MFU) e moagem com facas a seco (MFS)	53
Tabela 11 – Parâmetros colorimétricos das amostras de muscovita antes e após beneficiamento	56
Tabela 12 – Diferentes condições de concentração testadas para otimização dos parâmetros de síntese dos pigmentos perolizados	61
Tabela 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica dos pigmentos obtidos para diferentes parâmetros de síntese testados.	62
Tabela 14 – Parâmetros Colorimétricos, índices de perolização e metamerismo para pigmentos perolizados, muscovita (beneficiada) e produtos comerciais	68

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a* – Intensidade de cor vermelho(+)/verde(-)

b* – Intensidade de cor amarelo(+)/azul(-)

BET – Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller

CIELab – *Commission Internationale de L'Eclairage* (comissão internacional de iluminação)

DRX – Difração de raios-X

DTA – Análise térmica diferencial

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

L* – Luminosidade

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MI – Índice de metamerismo

PI – Índice de perolização

TGA – Termogravimetria

UNIMINA – Associação dos Mineradores Potiguares

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

1. INTRODUÇÃO

Os minerais sempre exerceram forte influência sobre a vida e desenvolvimento dos países. As matérias-primas minerais são de fundamental importância em vários setores industriais, tais como: cerâmicos, vidros, cosméticos, isolantes, pigmentos, entre outros (LUZ *et al.*, 2004).

Os minerais industriais podem ser aplicados diretamente como encontrados na natureza ou servem de matéria-prima para obtenção de uma variedade de produtos (LUZ *et al.*, 2004). A industrialização dos minerais, geralmente, é realizada pelos países mais desenvolvidos, que compram as matérias-primas dos países menos desenvolvidos por preços irrisórios comparados aos valores pelos quais os produtos obtidos são revendidos (BALTAR *et al.*, 2005).

O Brasil, embora não esteja classificado entre os países mais pobres do mundo em termos de industrialização, sofre com esta realidade, pois possui reservas de muitos minerais industrialmente importantes, no entanto a aplicação interna de muitos deles é ainda limitada, sendo a maior parte da produção destinada à exportação (COELHO *et al.*, 2005, MACHADO, 1998).

Outra questão que torna o tema mais agravante é o mau aproveitamento dos recursos minerais. Pequenos mineradores não possuem conhecimento e tecnologia suficientes para explorar e beneficiar os minerais de maneira sustentável. O processo de beneficiamento é, geralmente, realizado de forma rudimentar, o que gera grande quantidade de rejeitos (provocando impacto ambiental) que, se devidamente beneficiados, poderiam ter aplicação em vários setores industriais (LUZ *et al.*, 2004, COELHO *et al.*, 2005).

Um exemplo disto é a região conhecida como Borborema-Seridó, localizada nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, onde se encontram grandes reservas de rochas pegmatíticas com elevados teores de caulim, feldspato, quartzo e mica. Estes minerais abastecem muitas indústrias cerâmicas nacionais, contudo são também exportados em quantidade significativa na sua forma bruta e na forma de concentrados minerais beneficiados (LUZ *et al.*, 2003, SANTOS *et al.*, 2007b).

Dentre os minerais existentes nessa região, a questão mais crítica é a da mica muscovita. A lavra deste mineral é realizada, principalmente, durante as estiagens, quando se torna atividade de subsistência de muitos sertanejos. Em razão do pouco conhecimento técnico no garimpo, a muscovita obtida possui baixo valor agregado. Além disso, não existem, na região, empresas nacionais especializadas no tratamento

deste mineral. Há somente uma micro-empresa onde a mica passa por um processo simples de classificação, em que todo material com granulometria inferior a 15 mm é considerado rejeito (BALTAR *et al.*, 2008, SANTOS *et al.*, 2007b).

Neste contexto, estudos visando o beneficiamento da mica, desde a lavra até purificação e sua utilização em aplicações tecnológicas poderão proporcionar aumento do valor agregado deste recurso mineral (SANTOS *et al.*, 2007b).

Dentre as aplicações da muscovita está sua utilização como substrato na produção de pigmentos, notadamente perolizados (CAVALCANTE *et al.*, 2007), cuja rota de síntese e tecnologia de produção é dominada por empresas alemãs, tais como a *Eckart Werke e Merck* – líderes de vendas deste tipo de pigmento (FOCUS ON PIGMENTS, 2004 e 2008). Há, inclusive, uma carência de pesquisas científicas neste tema, na literatura nacional.

Cabe enfatizar que apesar das reservas mundiais de mica serem ainda desconhecidas; o Brasil é citado entre os países que possuem os maiores depósitos geológicos de muscovita do mundo (5.000.000 toneladas) ao lado da África do Sul, Índia e Rússia (SOUZA *et al.*, 2007).

Outrossim, a produção nacional de muscovita em 2007 foi da ordem de 4000 toneladas. Sendo que quase 98% do total (3930 t - US\$ 7.036.000) foi destinada à exportação e tendo ocorrido importação de 2347 t (US\$ 7.468.000) do material, ou seja, mais do que todo lucro decorrente da venda da produção nacional de mica foi gasto na compra de produtos derivados deste bem mineral (SOUZA *et al.*, 2007).

Neste contexto, a presente pesquisa de doutorado teve como objetivos desenvolver uma rota de beneficiamento para muscovita, oriunda da região Borborema-Seridó (RN/PB), e estudar a síntese de novos tipos de pigmentos perolizados utilizando a muscovita beneficiada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Mica Muscovita

2.1.1 – Geologia, propriedades e aplicações

A mica é um termo genérico aplicado ao grupo de minerais alumino-silicatos complexos que possuem estrutura lamelar, compreendendo diferentes composições químicas e propriedades físicas (DANA, 1959).

A fórmula geral para descrever as micas é $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$, em que X é K, Na, ou Ca, Y é principalmente Al, Mg ou Fe e Z é principalmente Si ou Al e em alguns casos Fe e Ti. As micas podem ser dioctaédricas e trioctaédricas em que o número de íons Y é 4 ou 6 respectivamente (KOGEL *et al.*, 2006).

A unidade estrutural básica das micas apresenta-se como um sanduíche onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica ocorre substituição de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por íons de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica. No caso da muscovita, o potássio exerce a função de cátion de compensação, figura 1 (WIEWIÓRA, 1990).

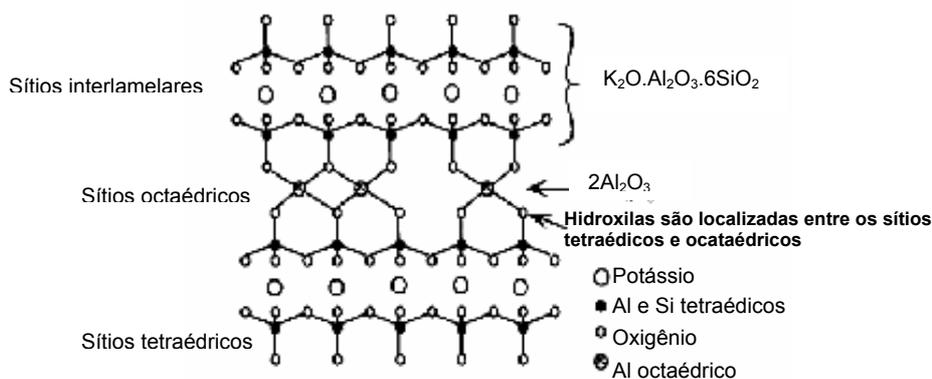


Figura 1 – Estrutura da mica muscovita projetada no plano (010), (PAPIPER *et al.*, 1990)

Os minerais de mica mais conhecidos são: muscovita, biotita, lepidolita, glauconita, paragonita, flogopita ($KMg_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$), dentre outros. A muscovita ($KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$) é o mineral do grupo das micas com maior número de usos industriais, podendo ocorrer em uma grande variedade de ambientes geológicos, em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Nos veios pegmatíticos, a muscovita

pode ser encontrada tanto na parte central quanto nos contatos com a rocha encaixante (SHOMBURG *et al.*, 1997; BALTAR *et al.*, 2008).

A muscovita é encontrada em todas as partes do mundo, mas nem todas as localidades produzem um material de alto rendimento (OA, *et al.*, 2006). No Brasil, as micas são encontradas em diversas regiões pegmatíticas, onde se enquadram as ocorrências pré-cambrianas da província da Borborema-Seridó (limite entre os estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). Nessa região podem ser encontrados corpos pegmatíticos em micaxistos, quartzitos e gnaisses. Outras ocorrências importantes de pegmatitos são as regiões de Governador Valadares (Minas Gerais) e na cidade de Perus em São Paulo (SANTOS *et al.*, 2007b, BALTAR *et al.*, 2008).

As principais propriedades da mica muscovita incluem: fácil clivagem no plano basal, que permite a separação em lâminas muito finas; plasticidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperatura, brilho vítreo, e coloração variando de incolor a verde. Na tabela 1 estão listadas outras importantes propriedades da muscovita (KOGEL *et al.*, 2006).

Tabela 1 – Propriedades físicas da muscovita.

Propriedades	
Módulo de Elasticidade (Pa.10 ⁹)	172
Resistência à Compressão (Pa.10 ⁶)	221
Resistência à Tração (Pa.10 ⁶)	225-297
Temperatura de Decomposição (°C)	600
Massa específica (g/ cm ³)	2,77-2,88
Dureza (Mohs)	2,8-3,2
Constante Dielétrica	6,5-9,0

A muscovita se apresenta nas categorias “folha” (*sheet*) e “moída” (*ground*), como pode ser observado na figura 2 referente a amostras de mica na frente de lavra e moída, coletadas neste trabalho. A mica folha pode ser classificada com base na cor e na espessura das lâminas (blocos > 180 µm; filmes 20-180 µm; “splittings” < 30 µm) (JORDAN *et al.*, 1980).

As principais aplicações da muscovita em folha estão na indústria de eletroeletrônicos, devido à sua elevada resistência térmica e constante dielétrica. Algumas aplicações deste tipo de muscovita são: na fabricação de janelas de microondas,

condensador, transistor, isolante intercamada, tubos de vácuo, etc (DROBOT *et al.*, 1986; BALTAR *et al.*, 2008).

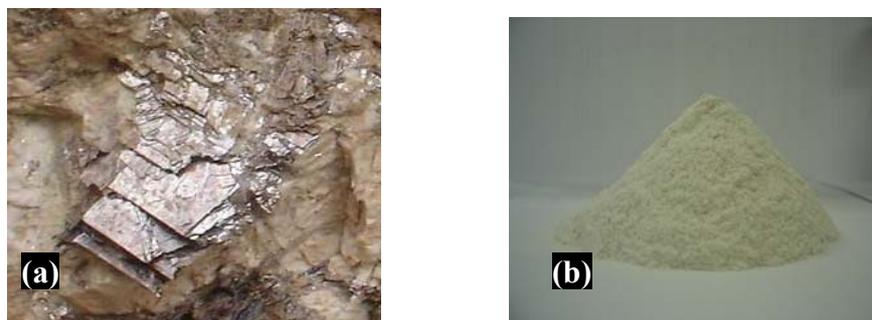


Figura 2 – Mica em folha (a) e mica moída (b).

As aplicações da mica moída variam de acordo com o processo de moagem (seco ou úmido), incluindo-se nesta categoria a mica micronizada ($-50\ \mu\text{m}$).

A maior aplicação industrial (59%) de mica moída a seco ($150\ \mu\text{m}$) é na fabricação de placas para revestimento de parede. O segundo grande mercado (15%) é na indústria de tintas para aplicações onde deslizamento e brilho não sejam importantes. Neste caso, a mica atua melhorando a suspensão das partículas, prevenindo encolhimento do filme de tinta e aumentando a resistência à penetração da água e a aderência (DAVIS, 1993; KOGEL *et al.*, 2006).

Em 2002, a indústria mundial de plásticos consumiu mais de 5% da produção de mica moída a seco. Na composição de plásticos ela serve como uma carga inerte e material de reforço, melhorando as propriedades mecânicas e suprimindo som e vibração. Tem sido usada também como substituto da fibra de vidro e do amianto em diversas aplicações, carga em extintores de incêndio, etc (JORGE, 2004; KOGEL *et al.*, 2006).

As micas de alta qualidade (micronizada e isentas de ferro) são usualmente moídas a úmido e utilizadas na preparação de cosméticos, carga em diversos tipos de revestimentos, isolante para UV, confecção de papel de parede, compósitos mica-polímero etc (KLEIN, 1987; OSMAN, 2001; KOGEL *et al.*, 2006).

Além dos usos citados da mica moída a úmido, destaca-se sua aplicação industrial mais relevante que consiste na produção dos pigmentos perolizados, que promovem efeito lustre em tintas e outros objetos de decoração (PFAPP *et al.*, 1999; KOGEL *et al.*, 2006). Dentre as tintas contendo pigmentos perolizados, destaca-se a tinta automotiva, neste caso, além do efeito decorativo a mica reforça o filme durante

secagem e reduz efeitos oxidativos, de contração e de expansão térmica (KOGEL *et al.*, 2006).

As micas moídas a seco também são utilizadas na preparação de pigmentos perolizados encontrando aplicações decorativas, entretanto as moídas a úmido são referidas como tendo maior qualidade devido à sua maior delaminação e brilho (SANTOS *et al.*, 2009c; KOGEL *et al.*, 2006).

2.1.2 – Lavra e beneficiamento

Freqüentemente um bem mineral não pode ser utilizado tal como é lavrado. Para seu melhor aproveitamento é necessário que o mineral de interesse seja concentrado e suas impurezas removidas por meio de técnicas de beneficiamento (MACEDO, 1998).

Tratamento ou beneficiamento de minérios consiste de operações aplicadas aos bens minerais, visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem, contudo modificar a identidade química ou física dos minerais (LUZ *et al.*, 2004).

Em um processo típico de beneficiamento de minérios as operações realizadas seguem as seguintes etapas: cominuição (britagem e moagem); peneiramento (separação por tamanhos) e classificação; concentração (gravítica, magnética, eletrostática, por flotação etc.); desaguamento (espessamento e filtração), secagem (secador rotativo, secagem por aspersão térmica, secador de leio fluidizado) e disposição de rejeito (KOGEL *et al.*, 2006; LUZ *et al.*, 2004).

O termo concentração significa, geralmente, remover a maior parte da ganga presente no minério. As operações de concentração baseiam-se nas diferenças de propriedades (massa específica, forma, suscetibilidade magnética, etc...) entre o mineral de interesse e os minerais de ganga (LUZ *et al.*, 2004).

Antes do processo de beneficiamento é necessário, naturalmente, que o depósito do mineral de interesse seja identificado. Este procedimento é geralmente realizado com base em informações geológicas e hidrológicas de uma determinada região (LUZ *et al.*, 2004).

No caso da muscovita é conhecido que ela é encontrada em rochas pegmatíticas com quartzo, feldspato e pedras semipreciosas (topázio, berilo, turmalina, etc). Os pegmatitos são corpos de rocha de composição basicamente granítica (quartzo-feldspato-mica), de idade pré-cambriana, com veios ou lentes, de granulação geralmente grossa. Apresentam formas e tamanhos variados, exibindo lamelas

gigantes que se encaixam em estruturas lineares desenvolvidas em terreno metamórfico (LUZ *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2007c).

Dois métodos de lavra podem ser utilizados para extração de muscovita, de acordo com o tipo de minério que se deseja obter, mica em folha ou mica em fragmentos (BALTAR *et al.*, 2008).

A exploração de mica folha começa com a pesquisa sobre a qualidade da fase cristalina presente, em termos de sua natureza e tamanho. A lavra pode ser subterrânea ou a céu aberto; geralmente são utilizados, perfuradores, explosivos e içadores, com extremo cuidado para não danificar a mica. A carga de explosivos é suficiente apenas para mover a mica do lugar e liberá-la da rocha. Grandes “livros” de mica são obtidos, como mostrado na figura 3, os quais são separados e cortados manualmente em formas irregulares com facas e outros instrumentos de corte para remover todos os defeitos e fissuras (KOGEL *et al.*, 2006; DAVIS, 1993).



Figura 3 – Muscovita folha oriunda da região do Seridó (RN).

A mica em fragmentos é recuperada dos pegmatitos, alaskitos, micas xistos e fontes sedimentares associadas ao caulim. A lavra, geralmente, é realizada a céu aberto e por métodos convencionais: explosivos, pá mecânica, retro-escavadeira, tratores, etc (BALTAR *et al.*, 2008). Neste caso, não existe grande preocupação em retirar pedaços grandes de mica, assim os explosivos e ferramentas promovem a diminuição do tamanho das placas, transformando-as em fragmentos, durante a extração. Um exemplo de extração de muscovita, na mina de Ubaeira (RN), utilizando métodos convencionais é mostrado na figura 4.

O processo de beneficiamento da mica em placa (folha) consiste em operações manuais e, portanto, com demanda significativa de mão-de-obra. De início, é feita a remoção das impurezas por meio de agitação. Em seguida, as placas são desfolhadas na espessura apropriada e, depois, cortadas em dimensões padronizadas e retocadas

nas bordas com uso de facas. Finalmente, as placas são classificadas de acordo com a cor, limpidez e regularidade (JORDAN *et al.*, 1980; DAVIS, 1993).



Figura 4 – Lavra de muscovita com uso de ferramentas convencionais na mina Ubaeira (RN), (LUZ *et al.*, 2005).

A mica em fragmentos é, geralmente, extraída associada a outros silicatos como quartzo, feldspato e caulim e por isso exige técnicas de beneficiamento mais sofisticadas. Convencionalmente, utiliza-se moagem primária em moinho de barras, classificação granulométrica, concentração em espirais de Humphreys e flotação (BALTAR *et al.*, 2008; JORDAN *et al.*, 1980).

Uma rota similar a esta é realizada na usina de Oglebay Norton, localizada em Kings Mountain (Carolina do Norte, EUA). O minério proveniente de um alaskito é inicialmente britado em britador de mandíbulas a uma granulometria abaixo de 6 mm. A concentração é realizada em espirais de Humphreys, figura 5, e em seguida por flotação com amina, em meio ácido (pH 2,5 a 3,0), de onde é obtido um concentrado de granulometria grossa. O rejeito da flotação passa por um classificador espiral e é novamente submetido à flotação para se obter um concentrado fino (BALTAR *et al.*, 2008; JORDAN *et al.*, 1980).



Figura 5 – Exemplo de concentração de minério em espirais de Humphreys, (LUZ *et al.*, 2005)

Micas provenientes de pegmatitos do Alabama, Geórgia e Carolina do Norte têm sido também concentradas por flotação. Foram testados dois circuitos, um ácido para mica grossa e um alcalino para mica fina. No primeiro, a mica flota com amina em pH 4,0 após condicionamento da polpa a 40 - 45% de sólidos em ácido sulfúrico. No processo alcalino, é realizada uma deslamagem para remoção de argilas. O minério é condicionado com carbonato de sódio e sulfonato de lignina, em polpa com 40 - 45% de sólidos, e flotado com ácido graxo e amina, em pH 8,0-10,5 (BROWNING, 1970).

Outros estudos citam a flotação como melhor alternativa para recuperar mica de alaskitos e pegmatitos duros, com 70-90% de recuperação. A mica é inicialmente cominuída em moinho de barras até granulometria abaixo de 0,8 mm, o material + 0,8 mm é direcionado a um moinho de bolas até chegar a granulométrica -0,8 mm e ambos os produtos são enviados para os ciclones onde a flotação é realizada. A flotação pode ser realizada num circuito ácido utilizando ácido sulfúrico em pH 3,0 ou num circuito básico (pH 7,5-8,0 – soda cáustica), no entanto o circuito básico é referido como não sendo muito seletivo (KOGEL *et al.*, 2006).

A flotação, sem dúvida, é um dos principais processos para separação de misturas de minerais, (JANKOVIC, 2003), mas sua utilização deve ser efetivamente estudada. Neste processo temos reagentes químicos aderem à superfície do mineral promover adesão às bolhas de ar e deslocamento para superfície (espuma). Devido aos reagentes inseridos no meio, a superfície do mineral pode ser alterada e sua aplicação em certos setores inabilitada, como na síntese dos pigmentos perolizados em que uma nova interação superficial (hidróxido de metal e superfície da mica) estará ocorrendo (ADAMS, 2008; MAILE *et al.*, 2005).

Alguns autores, (KNYAZEV *et al.*, 2004; RATH *et al.*, 1997; NISHIMURA *et al.*, 1995; KAMIYAMA *et al.*, 1992) têm estudado a interação entre reagentes comumente utilizados na flotação e mostrado o quanto esses reagentes são capazes de modificar a superfície de diversos tipos de mica. Por conseguinte, alguns autores defendem a concentração gravítica em espirais de Humphreys como sendo uma alternativa mais eficaz do que a flotação no caso em que objetiva-se aplicações da mica em que as propriedades de superfícies terão forte influência (BARROS *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2008; BALTAR *et al.*, 2008).

A concentração gravítica inclui vários processos nos quais partículas de diferentes minerais são separadas umas das outras por ação da força da gravidade ou por forças centrífugas. As espirais de *Humphreys* e a mesa oscilatória, figura 6, estão entre os tipos de operações unitárias mais freqüentemente utilizadas e apresentam a

vantagem de não terem necessidade de adição de reagentes químicos e um produto mais delaminado é obtido (LUZ *et al.*, 2004; KOGEL *et al.*, 2006; JORDAN *et al.*, 1980).

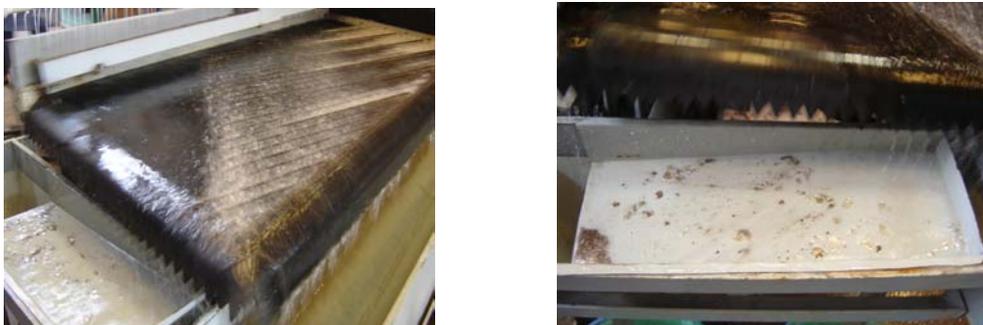


Figura 6 – Exemplo de concentração de minério por mesagem.

A preparação da polpa mineral para alimentar um processo gravítico é similar à flotação com britagem e moagem seguida de classificação (0,8-2 mm). A polpa é bombeada para as espirais de Humphreys produzindo um concentrado preliminar sendo depois bombeado para outro conjunto de espirais para remover partículas de areia remanescentes obtendo assim o produto final ou um concentrado adequado para o processo de moagem secundária (KOGEL *et al.*, 2004).

Uma rota de concentração gravítica com uso de mesa oscilatória (mesagem) foi utilizada no beneficiamento de muscovita do Seridó. A amostra inicial tinha granulometria de -3mm. Foi realizada moagem em moinho de martelos até -1,7mm. Com a concentração em mesa oscilatória foi removido cerca de 20% em massa, que consistia de quartzo e outros minerais de ganga (BARROS *et al.*, 2004).

Um terceiro processo de concentração menos utilizado é a concentração pneumática, utilizando concentradores tipo *zig-zag*, figura 7, que usam fluxo de ar para separar a mica da areia. O concentrador *zig-zag* tem a vantagem de não utilizar água nem reagentes químicos e produzir um concentrado satisfatório para moagem a úmido. Pesquisadores já alcançaram uma recuperação de 78% de mica em granulometria abaixo de 0,2 mm utilizando o método pneumático (JORDAN *et al.*, 1980; KOGEL *et al.*, 2006).

Existe ainda um método menos comum e ainda em fase de desenvolvimento para concentração de mica baseado em separação eletrostática. Nesse processo as partículas minerais são submetidas a um campo elétrico de elevada intensidade, de acordo com suas condutividades e cada mineral é atraído ou repelido por um dispositivo devidamente energizado (IUGA *et al.*, 2004).



Figura 7 – Concentrador zig-zag utilizado no método pneumático (JORDAN *et al.*, 1980)

A separação eletrostática para recuperação de mica torna-se uma alternativa quando nenhuma das técnicas convencionais de beneficiamento mostra-se efetiva. Em um estudo desta natureza, a separação eletrostática foi testada para recuperar mica de um subproduto da flotação de feldspato. A amostra contendo 50% de mica, 25% de feldspato, 15% de quartzo, 10% de óxido e hidróxido de ferro, com tamanho de grão variando entre 0,16-0,4 mm, foi submetida a vários circuitos de separação eletrostática, alcançando percentagens de recuperação de 56-84% (IUGA *et al.*, 2004).

2.1.3 – Micronização

Após a etapa de concentração, a mica pode ser moída a seco ou a úmido. A etapa de moagem fina da mica, contudo, não é trivial, pois a mesma apresenta índice de trabalho de 148 kWh/t, indicando ser um dos materiais mais difíceis de moer que existe. Muitos processos comuns de moagem têm pouco efeito sobre a mica devido à sua forma lamelar, elevada plasticidade e efeito lubrificante, como é possível apreender das imagens na figura 8 (FIGUEIRA *et al.*, 2004; JORDAN *et al.*, 1980).

No caso da micronização ($-50\ \mu\text{m}$) a situação é ainda mais crítica, já que a maioria dos tipos de moinhos se baseia em mecanismos de quebra (impactos, atrito) que, ao tempo em que diminuem seu tamanho podem destruir a estrutura de lamelas alterando muitas de suas principais propriedades (PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).



Figura 8 – Exibição da plasticidade da mica muscovita.

Antes de ser levada para moagem a seco, a mica em fragmentos é usualmente cominuída em moinho de martelos para obtenção de material com granulometria entre 5-0,5 mm. Este tipo de moinho produz um material relativamente granulado, mas bastante delaminado em variados tamanhos, de acordo com aplicação desejada (KOGEL *et al.*, 2006).

Para obtenção de mica fina (100-45 μm) e ultrafina (45-10 μm) de alta qualidade é utilizado o moinho *Jet Mill*, figura 9. Este moinho usa um fluxo de gás em alta velocidade para forçar a colisão das partículas resultando em quebra por impacto e atrito entre as partículas, produzindo material na faixa de 5-100 μm . O processo de moagem é isento de contaminação e geralmente utilizado para moagem de minerais com alto valor agregado (CHU-WEN *et al.*, 2007; COMEX-GROUP, 2009).

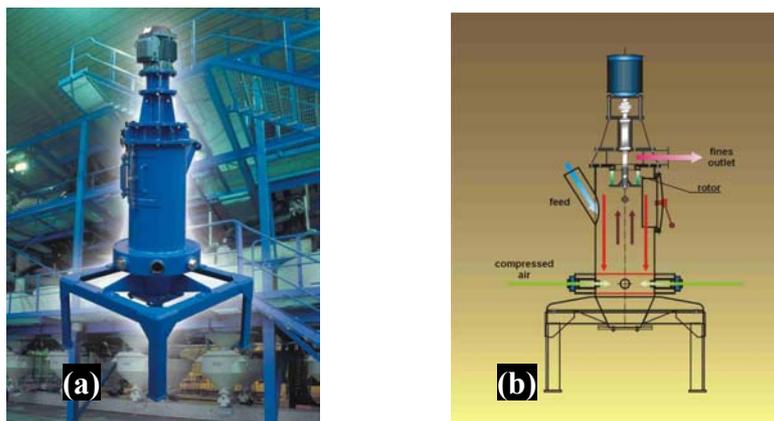


Figura 9 – Moinho a jato-*jet mill*- (a) e seu esquema de funcionamento (b).

Embora seja possível obter material ultrafino de elevada qualidade com uso do moinho a jato (*Jet Mill*), o método é de alto custo, de modo que rotas alternativas para micronização de mica têm sido estudadas. Neste sentido, BARROS *et al.*, 2004 testaram os moinhos planetário (a seco e em batelada) e vibratório (a seco e em

sistema contínuo). Ambos os moinhos possibilitaram obtenção de material em granulometria abaixo de 50 µm. No entanto, verificou-se que para o moinho planetário a relação custo/benefício não seria vantajosa.

Micas moídas a úmido são descritas como materiais com melhores propriedades e maior preço do que aqueles moídos a seco. A justificativa para isso é que as propriedades físicas da mica melhoram proporcionalmente ao grau de delaminação e a moagem a úmido produz maior delaminação em relação à moagem seca onde, geralmente, ocorre mais quebra (PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003; BALTAR *et al.*, 2008).

A maioria da mica moída a úmido é obtida por meio de moinhos tipo *Muller*, que consistem de um tanque cilíndrico de aço com um diâmetro de 1,8-3 m e altura de 0,6-1 m, quatro rolos de madeira giram em torno de um eixo central a velocidade de 13-30 rpm. Estes moinhos são referidos como os que promovem uma delaminação mais eficiente e mantém o brilho da mica micronizada (KOGEL *et al.*, 2006).

O moinho *Muller* opera em batelada (polpa de 25-30%) durante períodos de 6-10 horas. Após a moagem a mica passa por longos tempos de residência nos sedimentadores, já que o uso de surfatantes e floculantes é evitado para prevenir a alteração da superfície da mica, no entanto grande quantidade da mica fina é perdida nos tanques de sedimentação. O produto obtido apresenta elevado brilho, porém como o processo é lento e de alto custo é vendido a preços relativamente altos (KOGEL *et al.*, 2006).

Além do método estabelecido comercialmente, moinho Müller, é possível encontrar na literatura relatos do uso de moinhos de bolas, (PAPIRER *et al.*, 1987) e moinhos vibratórios, (SIVAMOHAN *et al.*, 1990) para moagem fina de mica. Entretanto foi necessário o uso solventes orgânicos e dispersantes poliméricos, respectivamente, para que um boa performance fosse alcançada.

PAPIRER *et al.*, 1990, também reportou resultados de melhora da eficiência da moagem a úmido com introdução de reagentes tais como KCl, LiCl, metanol e tolueno. Os melhores resultados foram encontrados com solução aquosa de lítio e solução básica de metanol devido à diminuição da característica lubrificante da mica nestes meios.

Tendo sido observado que a elevada delaminação promovida pela moagem a úmido é que garante obtenção de mica de maior qualidade, estudos têm sido realizados para encontrar alternativas que favoreçam este processo. Duas opções têm sido alvo de maiores esforços: uma baseia-se no uso de aditivos químicos na polpa a

ser moída, (KOBAYASHI *et al.*, 1998), e a outra de natureza mais “limpa” por ser isenta de reagentes químicos consiste na utilização do ultrassom, (CHU-WEN *et al.*, 2003).

BALARD *et al.*, 1997, reportaram o uso de moinho atritor e adição de ácido glutárico para obtenção de mica em granulometria entre 50-125 μm e eficiente delaminação. KOBAYASHI *et al.*, 1998, conseguiram bons resultados de delaminação (espessura entre 0,945-0,215 μm) utilizando moinho de bolas em meio contendo isopropóxido de titânio. Em ambos os casos a efetiva influência de cada aditivo na moagem não foi bem estabelecida.

A eficiência do uso de ultrassom está relacionada à formação e implosão de cavidades de vapor (fenômeno da cavitação). Durante a produção do ultrassom, ocorrem estágios de compressão (pressão positiva) e expansão (pressão negativa) de gases adsorvidos nos poros das partículas, gerando as cavidades, como ilustrado na figura 10. Estas cavidades, após ciclos periódicos de compressão e expansão, atingem um tamanho crítico e implodem, liberando grande quantidade de calor e pressão de forma localizada. Estudiosos do tema têm observado que esta energia liberada provocar diversos efeitos favoráveis (catalisação, aumento de rendimentos, etc) em reações químicas (MATINES *et al.*, 2000).

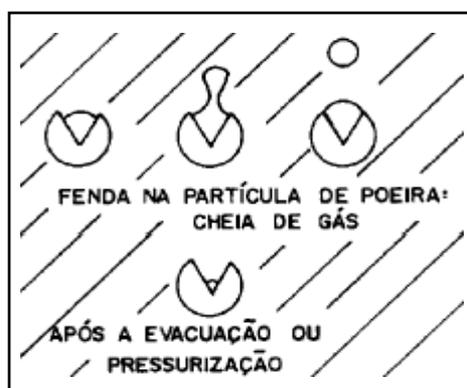


Figura 10 – Fenômeno da cavitação gerado durante produção do ultrassom

Assim, PÉREZ-RODRIGUES *et al.*, 2006, relatam obtenção de lamelas nanométricas de muscovita e flogopita, após ciclos de tratamento ultrassônico variando entre 2 e 10 horas. A evolução da eficiência da sonicação foi avaliada por medida de área superficial e avaliação computadorizada da espessura com base no pico correspondente ao plano de reflexão (002). Deste modo as amostras inicialmente com $S_{\text{BET}} < 1\text{m}^2/\text{g}$ e espessura inicial em torno de 5 μm , apresentaram S_{BET} próximo a 40 m^2/g e espessura entre 2-0,45 μm .

PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003 realizaram estudo comparativo entre eficiência da moagem utilizando moinho vibratório e um tratamento com ultrassom em amostras de vermiculita, um mineral de estrutura lamelar. Verificou-se que a moagem produziu além de diminuição do tamanho das partículas (38-9 μm), amorfização e aglomeração dos finos, enquanto um tratamento de ultras-som variando entre 10-100 horas possibilitou a obtenção de distribuição de tamanho de partícula mais estreita (7-0,35 μm) e espessura nanométrica (38 nm).

2.2. – Pigmentos perolizados

2.2.1. – Tipos e métodos de síntese

A mica muscovita depois de purificada, moída (10-45 μm) e delaminada (espessura entre 200-500nm) poderá ser aplicada na síntese dos pigmentos perolizados, (KOGEL *et al.*, 2006; BALTAR *et al.*, 2008).

De uma forma generalizada esses pigmentos são chamados pigmentos de efeito e na verdade aqueles preparados com uso de muscovita são apenas um dos tipos encontrados. Existem aqueles que sequer necessitam de substrato para que a cor seja desenvolvida (*substrate-free pigments*) como os *fish silver*, baseado no uso de guanina extraída de peixes, cristais de oxiclreto de bismuto (BiOCl), óxido de ferro (hematita), cristais líquidos poliméricos, etc. Entretanto, estes tipos de pigmentos apresentam baixa resistência mecânica que limita seu uso (MAILE *et al.*, 2005).

Dentre aqueles que apresentam um substrato, destacam-se os que se baseiam no recobrimento de finas lamelas de muscovita, alumina e sílica com diferentes óxidos metálicos (ANSELMANN *et al.*, 2007). O pigmento com muscovita é o que encontra maior número de usos industriais devido à larga disponibilidade do mineral na natureza, o que torna sua produção mais barata, e alta estabilidade térmica e química (SOCIETÁ CERAMICA ITALIANA, 2003; CAVALCANTE *et al.*, 2006).

A aplicação de mica muscovita na síntese de pigmentos perolizados já é conhecida há mais de 40 anos. Quando a mica é revestida por uma película de óxido metálico transmite uma porção da luz incidente que ao encontrar novas superfícies de contorno, com diferentes índices de refração, é refletida dando o efeito brilhante ou perolado, figura 11, (ANSELMANN *et al.*, 2007; PFAFF *et al.*, 1999).

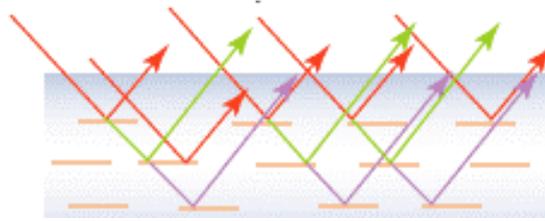


Figura 11 – Esquema da refração da luz em partículas de mica recobertas com óxido metálico.

A luz refletida total é composta de porções que trafegaram por caminhos diferentes produzindo interferência óptica. Quanto maior for o tamanho de partícula da mica mais forte é o brilho; menores tamanhos de partícula produzem brilho de cetim. Este efeito é muitas vezes chamado de ângulo dependente, já que o aspecto visual do material pode ser alterado de acordo com ângulo de observação, (GLAUSCH *et al.*, 1998; GERMER *et al.*, 2001).

Os tipos de pigmentos perolizados mais comuns são aqueles baseados no recobrimento de plaquetas (lamelas) de mica com substâncias de alto índice de refração, tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , (STENGL *et al.*, 2003). Os diferentes íons cromóforos e espessura da camada de óxido depositada garantem a obtenção dos mais variados tipos de cores. (DELUCA JR, C.V., 1995; JING, *et al.*, 2007; JUNRU *et al.*, 2003; CHANG *et al.*, 2000). Além disso, é possível a obtenção de pigmentos multicamadas (pigmentos de combinação), favorecendo a obtenção de aspectos visuais completamente diferentes, (ARMANINI, 1987). Tais aspectos estão esquematizados na figura 12.

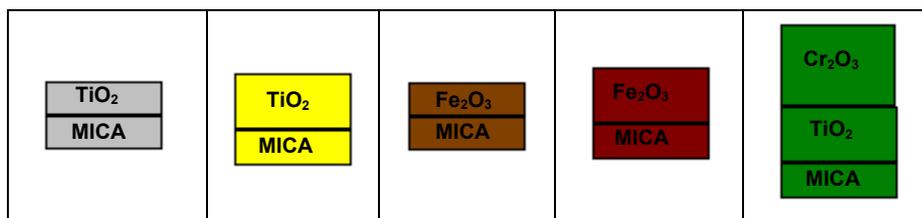


Figura 12 – Cores resultantes de diferentes espessuras e combinações de óxidos sobre a mica.

O pigmento com recobrimento de TiO_2 foi um dos primeiros a serem inventados. Estes pigmentos suportam a ação de ácidos e bases e são estáveis até cerca de 800°C , além disso, são não-combustíveis, eletricamente isolantes e inofensivos à saúde humana, o que lhes permite serem usados em termoplásticos, cosméticos,

embalagens de alimentos, brinquedos infantis, tintas para construção civil e para automóveis (GLAUSCH *et al.*, 1998).

O método usualmente aplicado para síntese dos pigmentos perolizados contendo TiO_2 é o da co-precipitação. Neste método, ocorre a formação de um sólido insolúvel (o precipitado) durante a reação química. O precipitado deposita-se no fundo da solução, mas também pode interagir com o meio químico servindo de intermediário para outras reações. O precipitado usualmente é coletado da solução por filtração, decantação ou centrifugação (CASQUEIRA *et al.*, 2008).

No caso dos pigmentos perolizados um hidróxido de interesse é precipitado e adsorvido na superfície da mica, subsequente calcinação converte o hidróxido a óxido e o pigmento de interesse é obtido (MAILE *et al.*, 2005). No caso dos pigmentos de mica-titânia, geralmente TiOSO_4 ou TiOCl_2 é utilizado como reagente precursor. TiO_2 pode ser formado como anatásio ou rutilo quando uma camada de SnO_2 foi depositada antes da titânia (CHANG *et al.*, 2000). O titânio rutilo fornece efeito lustre maior do que o titânio anatásio, graças a seu elevado índice de refração, como pode ser verificado na tabela 2, que também fornece este índice para outros materiais (EMMERT, R., 1989).

Tabela 2 – Índice de refração para diferentes materiais.

Materiais	Índice de refração	Materiais	Índice de refração
Ar	1,00	TiO_2 (anatásio)	2,40
Água	1,33	TiO_2 (rutilo)	2,60
Verniz*	1,50	Fe_2O_3	2,90
mica	1,58	BiOCl	2,15
CeO_2	1,80	Guanina	1,90

* vernizes de nitrocelulose

Muito do que se encontra na literatura especializada sobre estes pigmentos versa sobre investigações das variáveis do processo relacionada ao sistema mica-titania, estes estudos são muito úteis para entendimento do método e servem com base também para avaliações de sistemas semelhantes, (CHO *et al.*, 2006; JUNRU *et al.*, 2004; BERNHARD *et al.*, 1975).

Assim LESKELÄ *et al.*, 1993 estudando por métodos termoanalíticos (TGA, DTG e DTA) muscovita e flogopita revestidas com filmes finos de TiO_2 verificaram que é possível identificar o tipo de reagente precursor e o substrato de “mica” de acordo com

o perfil térmico observado. A desidratação dos filmes de TiO_2 e teor de água do precipitado puderam ser determinados por cálculos estequiométricos termoanalíticas e relacionados aos precursores TiOSO_4 ou TiOCl_2 e ao tipo de substrato (a muscovita ou flogopita).

Em outro estudo, (ESKELINEN, 1992), o efeito de tratamentos térmicos sobre a estrutura de filmes finos de TiO_2 foi examinado usando difração de raios-X. Finas camadas policristalinas de TiO_2 foram depositadas sobre muscovita e flogopita. O TiCl_4 foi a fonte de titânio utilizada. Na mica muscovita os filmes se cristalizaram como TiO_2 (anatásio) e na flogopita ocorreu formação de rutilo em temperaturas de calcinação elevadas. O tamanho de cristalito de TiO_2 variou com a temperatura de calcinação apresentando valores entre 15 e 47 nm, para filmes depositados na flogopita, e 15 a 57 nm para filmes depositados na muscovita.

Sabe-se que o controle da espessura da placa pode causar diferentes efeitos no pigmento obtido e na aplicação final. Placas finas melhoram o efeito perolizado e para tamanhos de partículas menores que 50 μm desenvolve-se um efeito cetim, enquanto placas grossas adicionam efeito lustre e brilhante (*gloss*) criando cores de interferência (MAILE *et al.*, 2005). A figura 13 mostra exemplos da influência do tamanho dos pigmentos sobre o efeito obtido.

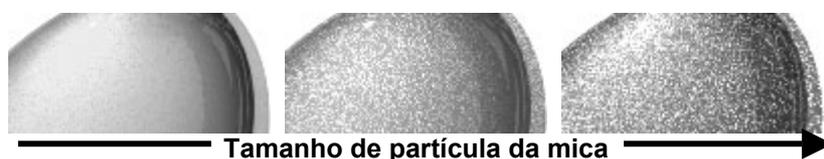


Figura 13 – Efeitos obtidos com diferentes tamanhos de partícula dos pigmentos TiO_2 - mica.

Neste sentido, tem sido discutido que os diâmetros ótimos para aplicação da mica muscovita como pigmento deve variar entre 5–200 μm e a espessura deve estar entre 200–500 nm. A espessura da camada de titânia deveria ser tipicamente 50–300 nm em ambos os lados da placa de mica, pois a cor de interferência produzida depende do controle da espessura, tanto da mica quando da camada de revestimento, pois com isso varia-se o caminho percorrido pela luz. Se não houver o controle rigoroso dessas variáveis dificilmente será possível manufacturar o pigmento de forma reproduzível (CHO *et al.*, 2006; CAVALCANTE *et al.*, 2007).

O método de co-precipitação, industrialmente estabelecido, é capaz de fornecer controle da espessura dos pigmentos perolizados. Contudo, cientistas têm comprovado que outros métodos de síntese química podem ser utilizados para

obtenção de pigmentos perolizados com sucesso, inclusive possibilitando controle da espessura e do tempo e velocidade de reação. Alguns exemplos são: deposição química e física de vapor (CVD, PVD), deposição de fase líquida e técnicas de extrusão para o caso de filmes orgânicos (BERTAUX *et al.*, 2005; MAILE *et al.*, 2005).

Além dos métodos citados, o das microemulsões, no qual a reação ocorre de modo controlado, a temperatura ambiente, dentro de micelas nanométricas, tem se mostrado atrativo para obtenção de pigmentos multicamada (PORRASA *et al.*, 2004; TAWATCHAI *et al.*, 2005). Este é caso do pigmento perolizado azul obtido recobrimento de pigmento de mica-titânia com uma fina camada de CoAl_2O_4 (azul de cobalto). Além do aspecto azul brilhante profundo obtido, os pigmentos apresentaram estabilidade térmica até temperatura de 1200°C (JUNRU *et al.*, 2002).

Outros autores preferiram investir em melhorias do método de co-precipitação, também chamado de método de hidrólise (REN *et al.*, 2007). Deste modo, GERSHENKOP *et al.*, 2001 obtiveram pigmentos de Mica-titania iridescentes (capacidade de exibir várias cores ao mesmo tempo) utilizando flogopita como substrato, por meio da hidrólise de reagente precursor de titânio (TiOSO_4) em célula eletrolítica. TOHIDIFAR *et al.*, 2008 estudaram a síntese de pigmentos de mica-hematita por meio de hidrólise homogênea com adição de uréia e encontraram os parâmetros ideais para obtenção dos pigmentos com elevado brilho.

Os países (Alemanha e Estados Unidos) nos quais as empresas detentoras das patentes da maioria destes tipos de pigmentos (Merck, Eckart Werke, etc) estão presente dominam tanto a técnica convencional quanto os outros métodos (FOCUS ON PIGMENTS, 2004 e 2008).

No Brasil, existem poucas empresas especializadas na produção dos pigmentos de efeito, (REVISTA PAINT E PINTURA, 2007). Especialistas no assunto acreditam que isso se deve à complexidade do processo produtivo e do controle de qualidade (principalmente o colorimétrico). Entretanto, pessoas ligadas ao setor de tintas e pigmentos acreditam que com a tendência de aumento do consumo deste tipo de colorante no mercado nacional, em breve os fabricantes brasileiros estarão aptos a produzi-los (LUZ, 2006).

2.2.2. – Métodos de caracterização

As técnicas convencionais, DRX, TGA/DTA, MEV, são muito importantes para caracterização dos pigmentos perolizados (STENGL *et al.*, 2003). Todavia a interpretação de algumas análises é dificultada por características inerentes a esse

tipo de pigmentos. Um exemplo é análise de distribuição de tamanho de partícula, dificultada pela suposição de que se assume formato esférico para as partículas, entretanto, na verdade, as micas apresentam formatos diversos (MAILE *et al.*, 2005).

A medida de espessura também não é simples, já que é necessária a visualização de partículas individuais e em grande quantidade para que haja confiabilidade do resultado. Alguns autores têm sugerido o uso de MET (microscopia eletrônica de transmissão) para este tipo de avaliação, sem, contudo fornecerem os detalhes da forma medida (BERTAUX *et al.*, 2005a).

O MEV acoplado ao EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) é um tipo de análise essencial. Além da caracterização morfológica do óxido aderido à mica, ajuda a elucidar qual a fase presente. Um exemplo típico de imagem obtida por MEV deste tipo de pigmento é mostrado na figura 14, em visualiza-se a fina placa de mica revestida por um óxido metálico. Todavia, alguns autores sugerem a utilização do AFM (microscopia de força atômica), para este tipo de caracterização, que por alcançar nível atômico poderia melhor caracterizar o depósito obtido (MAILE *et al.*, 2005).

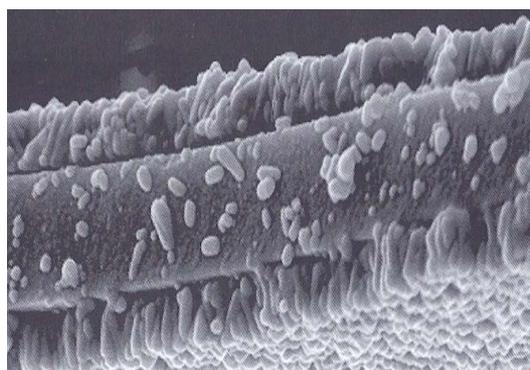


Figura 14 – Imagem de um pigmento perolizado obtida por MEV (SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, 2003).

As análises citadas, embora não permitam, em certos casos, caracterização precisa, podem ser substituídas ou adequadas sem grandes prejuízos à avaliação final. A maior dificuldade consiste no estudo da cor do pigmento (NADAL *et al.*, 2004).

A forma de caracterização da cor da maioria dos pigmentos perolizados segue os padrões CIElab (Commission Internationale de L'Eclairage). O método CIElab, figura 15, permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a^* que é intensidade de cor vermelho(+)/verde(-) e b^* a intensidade de cor amarelo(+)/azul(-) (SANTOS *et al.*, 2009a).

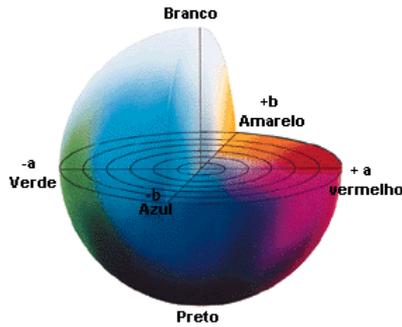


Figura 15 – Sólido de cor do sistema $L^*a^*b^*$.

O método CIELab pode ser utilizado para medição de cor dos pigmentos perolizados. Entretanto, sabe-se que os pigmentos de efeito apresentam o fenômeno da interferência, (KANN *et al.*, 2002), de modo que a luz “viaja” dentro do material e de acordo com a espessura do material e o ângulo de incidência da luz, interferências destrutivas e positivas ocorrem, figura 1a. Em virtude desse fenômeno a curva de reflectância e os valores de cores variam largamente de acordo com ângulo de visão e observação como mostrado na figura 16 (VERLAG, 2001).

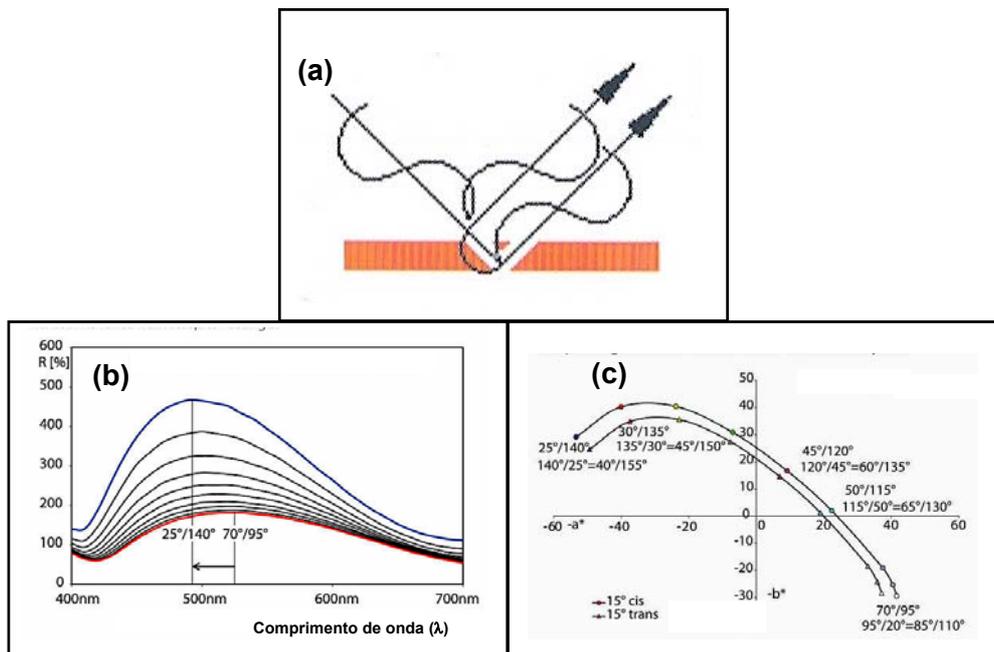


Figura 16 – (a) Fenômeno de interferência na superfície de pigmento de efeito, variação da (b) curva de reflectância e (c) índices a^* , b^* para pigmentos de efeito (SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, 2003).

Desse modo para que um pigmento de tal tipo seja completamente caracterizado é necessária sua avaliação em um gama de ângulo de visão e observação. Isto é

possível com utilização de modernos espectrofotômetros que possibilitam a variação destes ângulos tanto quanto se deseje (VERLAG, 2001).

É relatado ainda que os pigmentos precisam estar com suas partículas alinhadas, sendo utilizado para isso sua incorporação automatizada em um verniz de nitrocelulose, e há necessidade de leituras da cor sobre fundos brancos e pretos para caracterizar informações da luz refletida e interferida, respectivamente. Além disso, as medidas são usualmente avaliadas em relação a um padrão (EMMERT, 1989).

Em função dessas dificuldades, alguns autores, (TOHIDIFAR *et al.*, 2008; CAVALCANTE *et al.*, 2006), estudaram o tema e desenvolveram equações que possibilitam avaliação dos pigmentos de forma mais rápida e menos complexa. Estas equações, 1 e 2, utilizam valores de L^* , a^* , b^* e ângulos específicos para avaliar o índice de perolização (PI) e índice de metamerismo (MI), que avalia a variação dos índices colorimétricos quando submete-se o pigmentos a diferentes condições de luminosidade.

O primeiro índice, PI, avalia o efeito ângulo dependente que provoca o efeito perolado envolvendo dois observadores diferentes (45° e $22,5^\circ$) para um mesmo iluminante (D65) como mostrado na equação (1):

$$PI = \sqrt{(L_{45}^* - L_{22,5}^*)^2 + (a_{45}^* - a_{22,5}^*)^2 + (b_{45}^* - b_{22,5}^*)^2} \quad (1)$$

O segundo índice leva em consideração a variação de cor sob diferentes iluminantes (D65 que simula a luz solar e o iluminante A que representa um bulbo incandescente), calculado levando-se em conta um mesmo observador (10°) como escrito na equação (2):

$$MI = \sqrt{(L_{D65}^* - L_A^*)^2 + (a_{D65}^* - a_A^*)^2 + (b_{D65}^* - b_A^*)^2} \quad (2)$$

Evidentemente para uma avaliação mais precisa é interessante comparar os valores obtidos com aqueles de pigmentos comerciais. Os autores que desenvolveram o método fizeram esse tipo de avaliação e encontraram resultados comparáveis de PI e MI entre pigmentos comercialmente disponíveis e aqueles por eles sintetizados (CAVALCANTE *et al.*, 2006).

2.2.3. – Pigmentos com base em óxidos de terras-raras

As terras-raras são minerais da família dos elementos químicos denominados lantanídeos. Apesar de serem denominados de terras-raras, sua ocorrência na natureza e as reservas atualmente conhecidas são relativamente abundantes. O elemento túlio, por exemplo, que é o menos abundante, é tão comum quanto o bismuto (Bi) e mais comum que Arsênio (As), cádmio (Cd), e selênio (Se), que não são considerados raros (ABRÃO, 1994; REZENDE *et al.*, 2007).

Estes recursos minerais estão contidos principalmente em bastnaesita e monazita, mas também ocorrem em xenotima e outros minerais. Depósitos comercializáveis são encontrados nos Estados Unidos, China (maiores reservas mundiais) Rússia, Índia, Brasil e Austrália (fontes secundárias importantes). No Brasil, o minério utilizado industrialmente para obter as terras raras é a monazita (ABRÃO, 1994; REZENDE *et al.*, 2007).

Dentre os elementos lantanídeos, o cério é o mais abundante seguido pelo ítrio (Y) e o lantânio (La). Porém todos os lantanídeos encontram usos industriais. Entre as principais aplicações estão: polimento e descoloração de vidros, (O'BRIEN *et al.*, 1998), restaurações odontológicas (SANTOS *et al.*, 2007a; SUN *et al.*, 2002), catalisadores no craqueamento de petróleo, fósforo para tubos catódicos de televisor, (YOLDJIAN, 1985), ímãs permanentes, geradores de laser, supercondutores, (REZENDE *et al.*, 2007), traçadores biológicos, agentes de contraste, (MARTINS, *et al.*, 2005), pigmentos cerâmicos para alta temperatura (MAESTRO, 1985), etc.

Focando na aplicação dos lantanídeos em pigmentos, verifica-se na literatura a síntese de diversos tipos de pigmentos utilizando variados métodos químicos de síntese, muito dos trabalhos relatam aplicabilidade dos pigmentos em cerâmicas graças à estabilidade térmica e química apresentada por estes compostos, (DÚRAN *et al.*, 2002, MAHATA, T. *et al.*, 2005; SAKAMOTO *et al.*, 2003).

Um sistema pigmentante de grande interesse é o $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, (SULCOVÁ *et al.*, 1998; ARUNA *et al.*, 2001). Este composto apresenta tom variando de rosa a vermelho de acordo com a percentagem de praseodímio, que neste caso funciona como uma impureza substitucional (dopante) formando uma solução sólida com o óxido de cério. Modificações da cor e das propriedades têm sido observadas quando outros íons lantanídeos são introduzidos obtendo-se substâncias do tipo: $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2}$, em que Ln= La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er e Tb (SULCOVÁ, 2000).

Outro aspecto que chama a atenção em relação ao uso das terras-raras é o fato de que com elas podem ser obtidos compostos de baixa toxicidade. É possível

encontrar aproveitamento desta característica, por exemplo, na síntese por coprecipitação de pigmentos “ambientalmente amigáveis”. Estes pigmentos apresentam tons de amarelos e com aplicabilidade em tintas (FURUKAWA *et al.*, 2006).

O praseodímio encontra particular interesse como dopante em diversos tipos de pigmentos, graças a seu pequeno raio atômico (em relação ao dos seus hospedeiros comuns) e a transição eletrônica que fornece a cor verde quando estabilizado no estado de oxidação 3+. Assim ele é componente essencial para desenvolvimento da cor amarela do zircão (Pr-ZrSiO₄), da luminescência vermelha do sistema Pr-CaTiO₃, etc, (BADENES *et al.*, 2002; PAN *et al.*, 2003).

Graças à crescente importância dos pigmentos com lantanídeos, estudos já podem ser encontrados sobre a utilização deles também para obtenção de pigmentos perolizados. As pesquisas são ainda incipientes, em um dos trabalhos focou-se apenas a introdução de um lantanídeo (La) no sistema perolizado sericita-titania para intensificação do tom amarelo do material, como reportado por REN *et al.*, 2008. Em outra pesquisa, (BERTAUX *et al.*, 2004), estudou-se a inclusão de praseodímio em sistema perolizados baseado em oxinitritos.

Finalmente, uma das maiores produtoras de pigmentos perolizados do mundo, MERCK, já tem manifestado seu interesse nos sistema em questão por meio da divulgação científica da síntese de pigmento perolizado CeO₂-muscovita, reportado por BERTAUX *et al.*, 2005b, em que foi observado o desenvolvimento de um tom amarelo brilhante, entretanto, com efeito lustre inferior ao do sistema mica-titania.

Diante do exposto é possível perceber que embora os métodos de beneficiamento de muscovita para obtenção de concentrado em forma de folha sejam relativamente simples, o mesmo não ocorre para obtenção de produto micronizado, o que possivelmente justifica o pouco investimento de empresas nacionais em relação ao tratamento deste mineral, crescendo-se a isso o fato de que a escolha do processo a ser realizado dependerá da aplicação que se deseja dar ao produto.

Cabe ainda ressaltar a percepção de que os “segredos” da produção de pigmentos perolizados, antes um privilégio dos países mais desenvolvidos, vem dia-a-dia sendo revelado por meio das pesquisas científicas. O Brasil é rico na matéria-prima (muscovita) necessária à produção de tais pigmentos e tendências apontam que fabricantes nacionais de tintas e pigmentos estarão em breve prontos, em termos de conhecimentos e tecnologia, para produção de tais produtos. Acredita-se que o passo que falta para essa realização é o aprofundamento científico de pesquisadores no

contexto nacional, de modo a indicar que a produção deste tipo de pigmento é possível, rentável e que poderá gerar riquezas para o Brasil, tanto no sentido da valorização da nossa matéria-prima quanto na diminuição dos gastos com a importação destes e outros produtos derivados na mica.

A revisão realizada apontou ainda a potencialidade de inovação científico-tecnológica com a obtenção de pigmentos perolizados ainda poucos estudados, a saber, aqueles com uso de elementos terras-raras.

3. METODOLOGIA

3.1 – Amostragem e métodos de beneficiamento da muscovita

A amostragem de 70 Kg de muscovita foi realizada na região Borborema-Seridó (RN/PB), durante visita técnica à região por meio da qual foi possível também conhecimento do contexto social do estudo.

Algumas rotas para beneficiamento de mica foram testadas neste trabalho, baseado na revisão de literatura sobre o tema, acrescida de uma nova rota, desenvolvida neste trabalho, baseado no uso de moinhos de facas e utilização de tratamento ultrassônico (SANTOS *et al.*, 2008, SANTOS *et al.*, 2009b). O seguinte diagrama de blocos, figura 17, ilustra um resumo das rotas testadas. As imagens de cada moinho e dos processos realizados serão mostradas durante a discussão dos resultados.

As condições experimentais testadas, circuito de moagem e outras observações sobre as operações unitárias realizadas são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições experimentais testadas, circuito de moagem e outras observações sobre os processos realizados.

Tipos de moinho	Circuito de moagem	Outras Observações
Moinho de Barras (piloto)	Circuito aberto Moagem a úmido	Sem grelha de saída
Moinho de Facas (piloto)	Circuito aberto Moagem a seco	Grelha de saída: abertura de 5 mm
Moinho de Martelos (piloto)	Circuito aberto Moagem a seco	Grelha de saída: abertura de 2 mm
Moinho de Bolas (laboratorial)	Batelada Moagem a seco	500 g, 70 rpm, 2 h
Moinho de Barras (laboratorial)	Batelada Moagem a seco e a úmido	60 e 100 rpm, 1 e 2h Massas= 334g, 52g Polpa: 5, 15, 25, 30, 50%
Moinho Liquidificador	Batelada Moagem a seco e a úmido	10.000 rpm, 10 min Massas= 20 e 50g Polpa: 15 e 30%

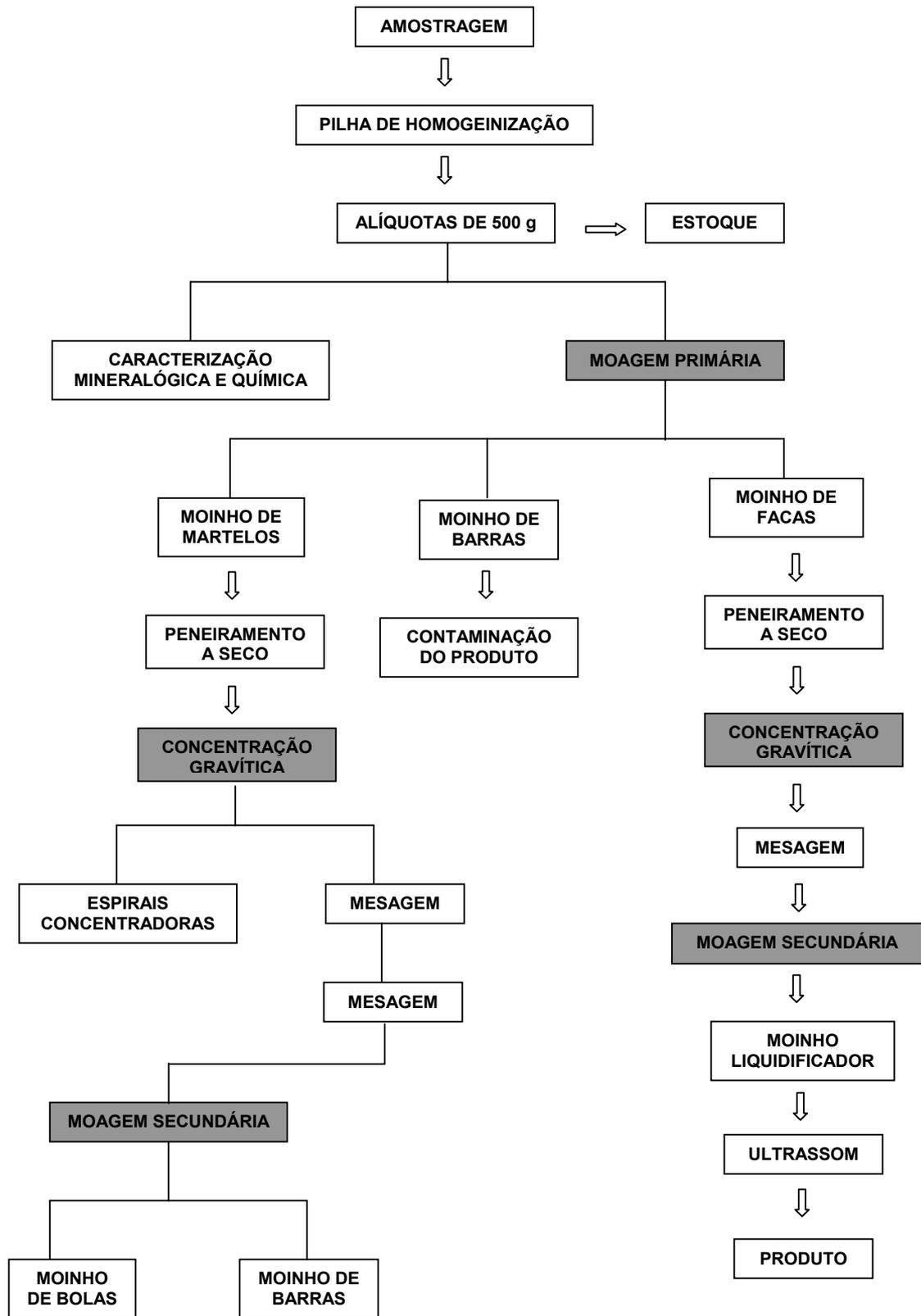


Figura 17 – Diagrama de blocos do processo de beneficiamento da muscovita.

Para o teste com ultrassom, utilizou-se equipamento da Sonics and Materials composto por um ponteira sólida em titânio conectada a uma cerâmica piezoelétrica, a 20 KHz e 500 W, figura 18. O equipamento opera em sistema de pulso com prevenção ao superaquecimento do aparelho, nos experimentos realizados padronizou-se a utilização de pulsos de 5s. Os testes realizados consistiam na preparação de uma polpa de mica à qual era mantida com ponteira de titânio em seu interior pelo tempo determinado do ensaio.



Figura 18 – Aparelho de ultrassom de ponteira (*Sonics and Materials*).

Com intuito de avaliar a qualidade do produto moído obtido nesse trabalho, foram realizadas análises comparativas, utilizando-se uma amostra comercial de mica muscovita moída, figura 19, oriunda da usina de beneficiamento Zemex Corporation do distrito mineiro de Kings Mountain, Carolina do Norte, EUA, (FRANÇA, 2006). Com relação ao processo de beneficiamento desta amostra sabe-se apenas que foram utilizados moinhos de barras para cominuição primária e espirais de Humphreys e flotação para concentração. A etapa de moagem ultrafina é mantida sob sigilo industrial, por isso não foi feito nenhum comentário técnico a esse respeito.

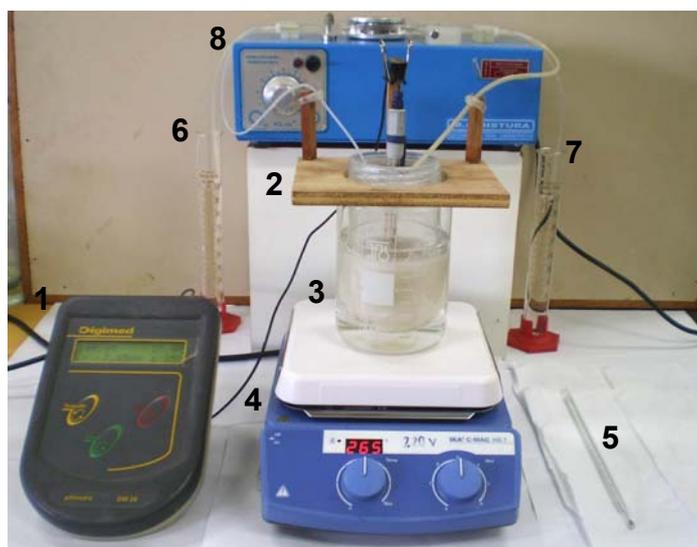


Figura 19 – Amostra de muscovita comercial da usina de beneficiamento *Zemex Corporation*.

3.2 – Método de síntese dos pigmentos

O método escolhido para síntese dos pigmentos foi a coprecipitação química, baseado em procedimento descrito na literatura (BERTAUX *et al.*, 2005b).

Cinco gramas de muscovita ($-45 \mu\text{m}$) foram dispersas em 0,5 L de água destilada, obtendo assim uma polpa a 1%. O pH da suspensão foi ajustado para 3,0 e o sistema aquecido a 80°C , neste ponto 600 mL de solução a 1% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% - SIGMA) foi lentamente adicionada, a uma vazão constante de 0,8 mL/min com auxílio de uma bomba peristáltica. O pH do sistema foi mantido constante em 7,5, por meio da adição de solução a 1% de NaOH (99% – VETEC). O precipitado obtido foi lavado com água destilada e seco a 110°C por 12h. Os pigmentos secos foram calcinados em temperaturas entre $500\text{-}900^\circ\text{C}$. O sistema experimental montado para realização do experimento é mostrado na figura 20.



1 – pHmetro, 2 – suporte, 3 – béquer+reator cilíndrico, 4 – placa aquecedora com agitação magnética, 5 – termômetro, 6 – proveta com solução de sal de terra-rara, 7 – proveta com solução de NaOH, 8 – bomba peristáltica.

Figura 20 – Sistema experimental montado para realização da síntese dos pigmentos.

Para síntese dos outros dois tipos de pigmentos, solução a 1% $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9% - ALDRICH) ou a 1% de $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 %mol de Pr) foram adicionadas ao invés da solução de $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Utilizando o mesmo procedimento descrito CeO_2 , PrO_2 and $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$ foram precipitados sem substrato (mica).

Os pigmentos obtidos receberam a seguinte denominação:

- (a) Mica-CeO₂ – pigmento de muscovita recoberta com óxido de cério
- (b) Mica-PrO₂ – pigmento de muscovita recoberta com óxido de praseodímio.
- (c) Mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ – pigmento de muscovita recoberto com óxido de cério dopado com 5% mol de praseodímio.

3.3 – Técnicas de caracterização

3.3.1 – Análises térmicas (DTA/TGA)

As análises térmicas (TGA/DTA) foram realizadas em equipamento *SHIMADZU TA-50WSI* (análise termogravimétrica), DTA-50 (análise térmica diferencial) numa taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1.200°C.

3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalográfica dos pós foi determinada em um difratômetro da marca *Bruker-AXS D5005*, radiação Co K α (35kV/40mA); 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletado de 5 a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em *software Bruker DiffracPlus*.

3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia/microestrutura dos pós foi investigada por meio da observação de amostras cobertas com prata ao microscópio eletrônico de varredura da marca *Leica*, modelo F440, em modo de alto vácuo.

3.3.4 – Microscopia Óptica

A visualização das amostras em aumento da ordem de 10-35X foi realizada num microscópio óptico da marca *Leica*, modelo EZ4.

3.3.5 – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A composição química das amostras obtidas foi determinada por fluorescência de raios-X, num equipamento *S4 Bruker*, por método da pastilha prensada e varredura semiquantitativa.

3.3.6 – Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada no espectrofotômetro com transformada de Fourier marca *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum 100* registros de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, em pastilhas de KBr.

3.3.7 – Medida de área superficial (BET)

A área superficial das amostras foi determinada por meio da isoterma BET utilizando um equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. O gás usado como adsorvente foi o nitrogênio.

3.3.8 – Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi determinada por técnica de difração a laser em suspensão aquosa, em equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

3.3.9 – Colorimetria

As coordenadas colorimétricas dos materiais obtidos foram medidas usando colorímetro modelo Color Touch, sob ação de fonte D65 e iluminantes D65 e A em ângulos de 2° e 10°. A cor foi expressa pelo método CIE $L^*a^*b^*$: L^* = branco (100), preto (0); a^* = vermelho (+), verde (-); b^* = amarelo (+), azul (-), (SANTOS *et al.*, 2007a).

Com objetivo de quantificar os efeitos óticos dos pigmentos, foram calculados os Índices de Perolização (PI) e de Metamerismo (MI) (Cavalcante *et al.*, 2006, TOHIDIFAR *et al.*, 2008).

Para avaliar se o PI e o MI dos pigmentos obtidos seriam satisfatórios, realizaram-se medidas destes índices em cosméticos comerciais (sombra para olho da Contém 1g e do Boticário), figura 21, que apresentam pigmento de mica-titania em sua composição, (MORAES, 2008). Entretanto a avaliação é de caráter apenas qualitativo, pois os produtos comerciais possuem composição química distinta daqueles sintetizados neste trabalho.

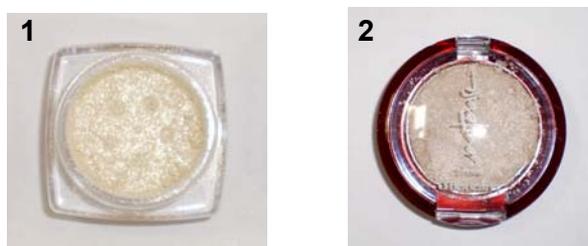


Figura 21 – Amostras de cosméticos com pigmentos perolizados (sombra pra olho): (1) - Dourado Especial Dicromático (Contém 1g) e (2) - Linha Intense cor 11 (Boticário), respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Amostragem

Para obtenção da matéria-prima necessária ao desenvolvimento do trabalho, foram realizadas visitas técnicas em alguns garimpos de mica, à Unidade de Beneficiamento de Mica e à Oficina de corte de mica nos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, na região Borborema-Seridó.

4.1.1 – Garimpo Maniçoba (Currais Novos – RN)

Está localizado na comunidade Maniçoba, no povoado Cruz em Currais Novos (RN). A mica desta região é chamada mica-champagne, devido à cor similar a do champagne, e por apresentar poucos contaminantes e fácil delaminação.

Neste local, a lavra é feita a céu aberto, como pode ser observado na seqüência da figura 22. O desmonte do minério é realizado por meio de explosivos e nas frentes de lavras podem ser vistos veios de mica, quartzo e feldspato (figuras 22b e 22c). No entanto, apenas a mica é aproveitada comercialmente, os outros minerais são descartados como rejeito (figura 22d).

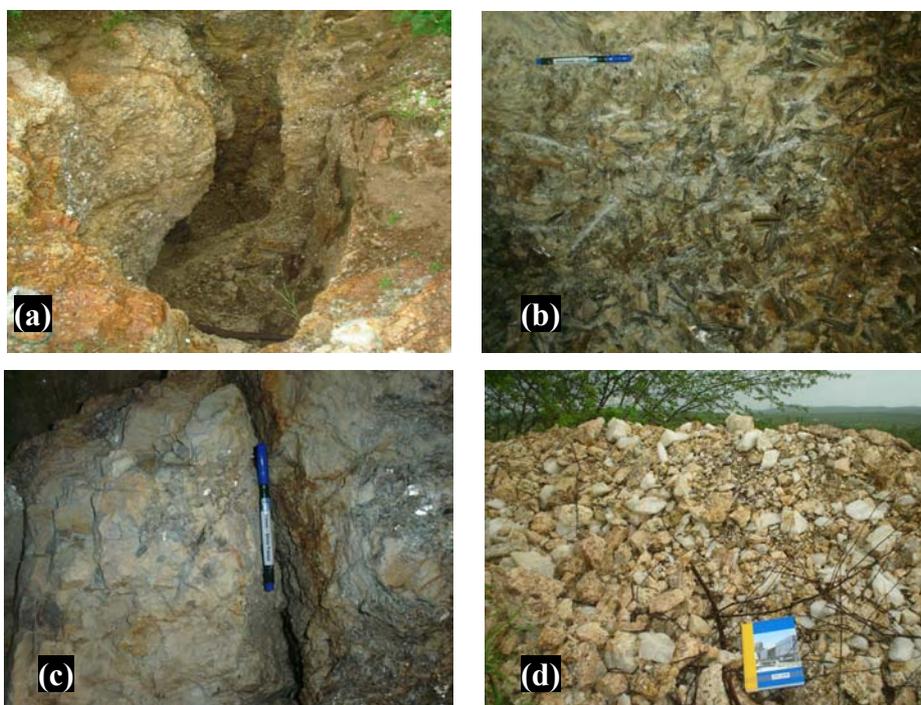


Figura 22 – Frente de lavra de um garimpo de mica (a), dispersão dos veios de mica no pegmatito (b), feldspato e mica (c), rejeitos de quartzo e feldspato (d).

Baseado em informações da Associação dos Mineradores Potiguares (UNIMINA), existem mais de vinte garimpos deste tipo na região que juntos lavram cerca de 60 t/mês de mica muscovita.

4.1.2 – Garimpo em Picuí (Currais Novos – RN)

Está localizado no povoado Picuí em Currais Novos (RN). Neste local são lavrados mica, feldspato, quartzo e tantalita.

O desmonte do material é feito por meio de explosivos (dinamite). Para retirada do material são utilizados baldes metálicos e cordas, içados por máquinas rudimentares improvisadas pelos próprios trabalhadores, figura 23.

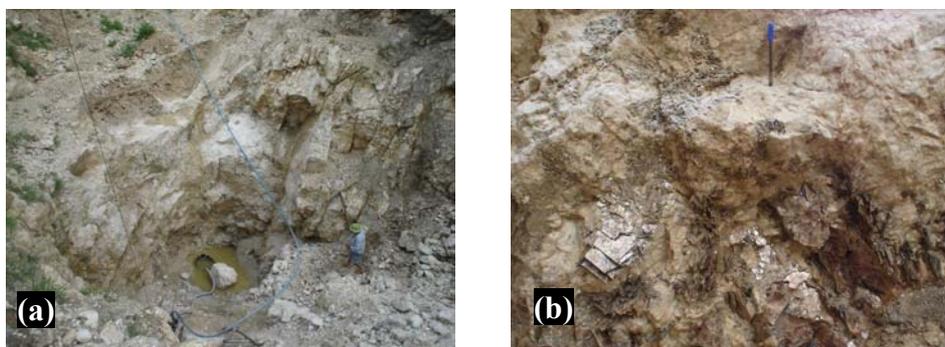


Figura 23 – Frente de lavra do garimpo (a), veios de mica na frente de lavra (b).

A mica lavrada no garimpo passa por um processo simples de beneficiamento. As placas de mica sem impurezas e rachaduras visíveis a olho nu (produto de melhor qualidade) são separadas manualmente das manchadas (produto secundário), figura 24. A mica “manchada” é aquela que apresenta contaminação por óxidos de ferro e outros minerais que comprometem sua qualidade final. O produto primário é peneirado para retirada de areia e outras impurezas. Em seguida, as placas de mica passam por uma segunda etapa de seleção visual, de acordo com os tamanhos e a presença de manchas e fissuras.

O produto primário (mica champagne) é vendido a R\$ 1,00/kg e o produto secundário (mica manchada por óxidos de ferro) a R\$ 0,30/kg.

Os garimpos visitados são exemplos típicos de um método de exploração predatória, intermitente, de alto risco para os operários e sem sustentabilidade.



Figura 24 – Produtos primário (a) e secundário (b) de mica.

4.1.3 – Unidade de Beneficiamento de Mica (Currais Novos-RN)

Esta pequena unidade de beneficiamento é o único local da região onde a muscovita passa por um processo de beneficiamento (simplificado) e é a responsável por revender toda mica extraída na região.

As amostras de muscovita que chegam à unidade de beneficiamento são classificadas em três tipos: micas “duras” ou “rabo-de-peixe” (não delamináveis), por apresentarem entrelaçamento entre as placas, micas “moles” (delamináveis) (Figuras 25a e 25b) e micas de “qualidade” (placas grandes sem fissuras). As micas são compradas de cerca de 50 garimpos diferentes existentes na região.



Figura 25 – Mica rabo de peixe (a) e pilha de mica mole (b).

O minério *run of mine* contém cerca de 10% de umidade (em peso) e é seco ao sol. Em seguida, o material é processado num delaminador, que é uma espécie de moinho de martelos adaptado. O material delaminado é alimentado numa peneira vibratória de abertura 15 mm para separação dos “finos”

Após a remoção dos finos (-15 mm) o material segue por uma correia transportadora, onde os trabalhadores separam manualmente, por seleção visual, as micas “rabo-de-peixe”, pedras e as micas avermelhadas (contendo minerais de ferro).

No final, o concentrado é recolhido em sacos de r fia e armazenado para venda. O concentrado possui cerca de 13% de impurezas, segundo informação da empresa produtora. Os finos do processo (- 15 mm) são considerados rejeito e descartados junto com areia e outros materiais de granulometria mais grossa, figura 26.

A maior parte da muscovita beneficiada   vendida para a empresa *Von Roll Isola* (multinacional com sede na Suíça), especializada na confecção de diversos produtos isolantes com uso de mica folha.



Figura 26 – Desplacador de mica (a), mica deslocada sendo alimentada na peneira (b), rejeito de mica (-15 mm) (c), catação manual das impurezas da mica (d), sacos de r fia contendo mica (e), pilha de rejeito de mica (f)

A muscovita   comprada dos garimpeiros a R\$ 350,00/t, após passar pelo processo de beneficiamento citado   vendida como concentrado a R\$ 750,00/t. A produção de concentrado   de 30-40 t/mês, mas pode chegar a 100 t/mês nos períodos em que mica está mais valorizada. Por ser uma atividade sazonal, a produção varia ao longo do ano.

Neste local, foi amostrada a muscovita para a realização dos estudos de beneficiamento e demais objetivos do presente trabalho.

Segundo a UNIMINA (Associação de Mineradores Potiguares), a empresa Von Roll Isola, principal produtora e comercializadora do produto, tem planos de instalar subunidades da empresa no Rio Grande do Norte e em Pernambuco, contudo, isto somente ocorrerá se for montada uma linha de beneficiamento mais moderna e organizada, para garantir a regularidade da qualidade e volume das matérias-primas e possibilitar a produção de 200 t/mês de concentrado de muscovita.

4.1.4 – Cortadores de mica (Carnaúba dos Dantas)

A atividade de corte da mica é bastante artesanal e tem o objetivo de aproveitar as placas de mica de alta pureza para comercialização mais nobre.

No processo de corte são utilizados facas, sebo animal e proteção de borracha para evitar cortes. O sebo é utilizado para lubrificar as facas e não danificar a mica, durante o corte, figura 27. A mica é adquirida em sua forma bruta dos garimpeiros, deslocada e cortada em diversos tamanhos. O corte das micas é realizado de maneira a deixá-la sem nenhuma fissura e sem manchas (minerais de ferro).

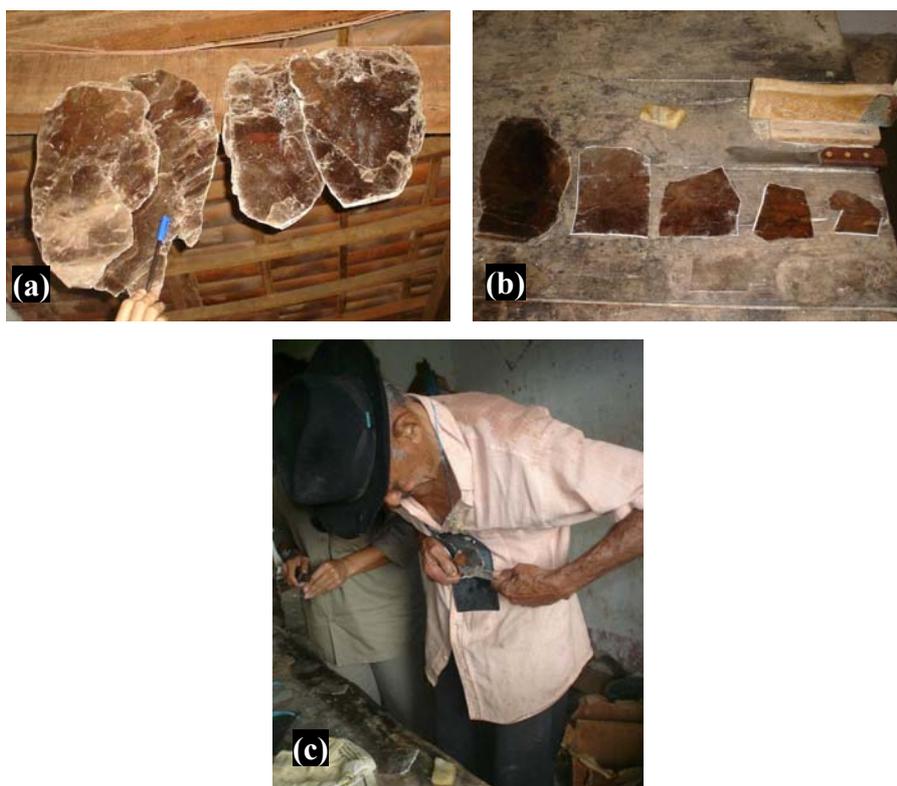


Figura 27 – Placas de mica antes do corte (a), procedimento para corte das micas (b), ferramentas de trabalho e produtos obtidos (c).

A produção atual é de 1 t/mês, mas pode chegar a 5 t/mês em época de grande demanda. O preço da mica cortada varia de acordo com o tamanho final variando de R\$ 4-12/kg. A maior parte do material produzido nesta oficina é vendida para a Unidade de Beneficiamento de Mica em Currais Novos.

4.2 – Caracterização da matéria-prima

Para realização das análises de caracterização a amostra de mica, após homogeneização em pilha cônica, figura 28, foi cominuída até uma granulometria abaixo de 150 μm , conforme método descrito por LUZ *et al.*, 2004, utilizando um moinho de facas adaptado (Liquidificador).



Figura 28 – Pilha cônica para homogeneização da amostra de muscovita.

A muscovita apresenta como componentes básicos SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O . O resultado de composição química encontrada apresentou teores das substâncias básicas de acordo com dados encontrados na literatura, (BARLOW *et al.*, 1999). A amostra de referência (WG325) apresentou relativo desvio em relação ao valor teórico, entretanto isto pode estar relacionado às impurezas presentes na amostra, já que este tipo de análise não possibilita diferenciação entre compostos oriundos de diferentes fases cristalinas (SKOOG *et al.*, 2002).

Com relação às impurezas contidas na amostra, foi possível verificar que há cerca de 1,8% de minerais portadores de ferro na mica, Tabela 4. O óxido de titânio e o óxido de rubídio encontrados são característicos dos pegmatitos da região Borborema-Seridó. A identificação dos óxidos de manganês, cálcio e fósforo sugere a presença de outros minerais em quantidade minoritária.

Tabela 4 – Composição química da amostra de muscovita, da referencia WG325 e dados teóricos.

Substâncias	Teor (%)		
	Muscovita*	WG325	Teórico
SiO ₂	46,37	49,46	45,4
Al ₂ O ₃	38,35	33,30	38,5
K ₂ O	11,67	10,18	11,8
Fe ₂ O ₃	1,88	2,46	-
Na ₂ O	0,40	0,53	-
MgO	0,25	0,48	-
TiO ₂	0,14	0,25	-
Rb ₂ O	0,22	0,07	-

*porcentagem recalculada em função da massa seca.

Dentre as impurezas presentes na amostra, os minerais portadores de ferro são os mais indesejáveis, tendo em vista a possibilidade de aplicação do mineral para síntese dos pigmentos, já que, embora existam pigmentos perolizados com a presença de óxido de ferro, este é adicionado de forma controlada e de maneira específica a ser obter o revestimento das partículas de mica (TOHIDIFAR *et al.*, 2008; PESSERL, 1999).

A presença de minerais de ferro como impureza poderá dificultar a obtenção de cores reprodutíveis, assunto alvo de muitos trabalhos científicos relacionado à indústria de coloríficos. Além disso, algumas das fases férreas podem estar no estado amorfo ou em fases cristalinas instáveis o que poderá ocasionar ainda obtenção de pigmentos não estáveis para certas aplicações (tinturas de carros) que envolvem o uso de temperaturas relativamente elevadas (TOHIDIFAR *et al.*, 2008; PESSERL, 1999).

A análise por difração de raios-X da amostra de muscovita e da referência WG325 evidenciou a presença de um perfil característico da fase muscovita, com picos agudos e baixo nível de ruído indicando boa cristalinidade do material, como mostrado na figura 29 (MAHAN, 1995). Por meio desta análise não foi possível identificar as fases cristalinas das impurezas o que indica que a quantidade destes materiais nas amostras está abaixo do limite de detecção do equipamento (3-5%).

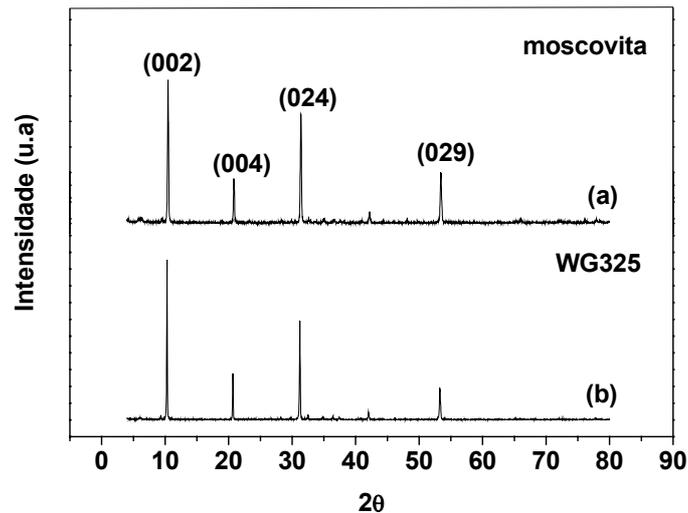


Figura 29 – Difratomogramas de raios-X da amostra de muscovita (a) e da referência WG325 (b).

Para caracterização das impurezas presentes analisaram-se, inicialmente, exemplares das amostras por meio de microscopia óptica, como mostrado na figura 30. As fases cristalinas visualizadas sugeriram a presença de quartzo (SiO_2), epídotos ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$), hidróxido de ferro e magnetita (Fe_3O_4), turmalina preta ($\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$), entre outros.

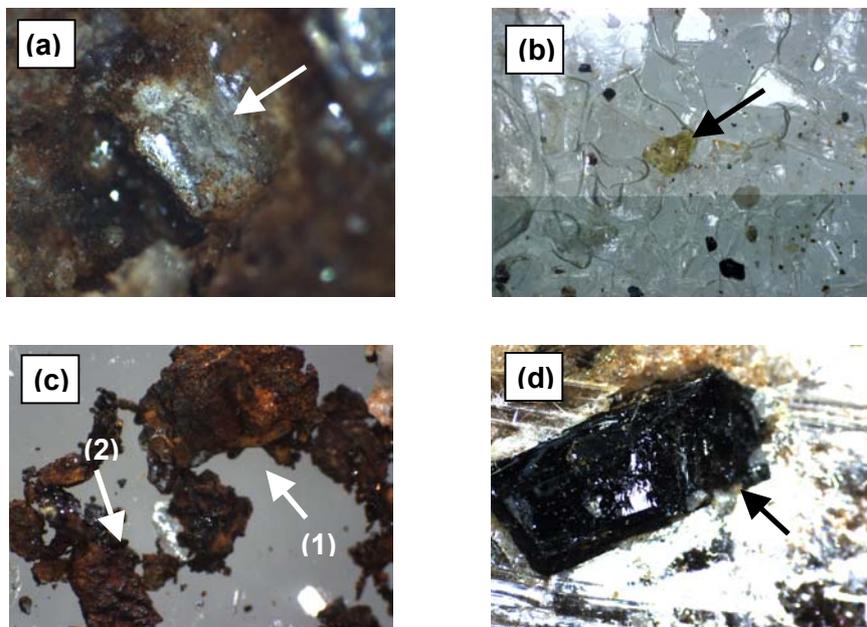


Figura 30 – Imagem de microscopia óptica das impurezas presentes na mica: quartzo (a), epídoto (b), hidróxido de ferro - 1 e magnetita - 2 (c) e turmalina (d). 16 X de aumento.

Para confirmar a ocorrência de tais fases nas amostras foi realizado um procedimento manual de concentração das impurezas, por meio da retirada e concentração das impurezas macroscópicas em número significativo de amostras. Este “concentrado” de impurezas foi analisada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O perfil difratométrico das amostras, mostrado na figura 31, confirmou a presença das fases turmalina e quartzo, no entanto não foi possível visualizar a presença das fases cristalinas contendo ferro.

Como tentativa de identificação das fases contendo minerais de ferro, como também para confirmar a presença das outras impurezas, utilizou a análise por EDS acoplada ao MEV.

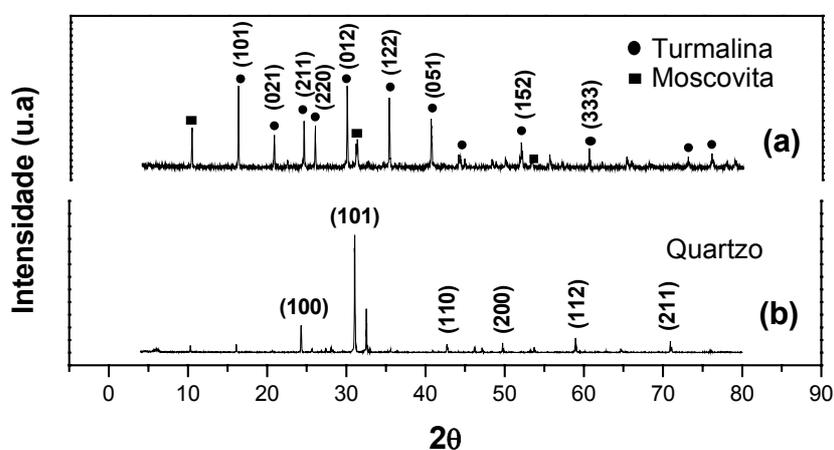


Figura 31 – Difratogramas de raios-X da turmalina (a) e do quartzo (b).

Por meio das imagens de MEV associadas à análise por EDS, figura 32, foi possível confirmar a presença das fases turmalina, quartzo, columbita e caracterizar os minerais portadores de ferro como sendo pirita (FeS_2) e óxidos de ferro. Além disso, encontraram-se evidências da presença de cristais de galena (PbS).

Embora o EDS tenha revelado fases de ferro na forma de óxidos não foi possível especificar exatamente qual o tipo de óxido de ferro, no entanto testes de separação magnética realizados com imã de mão sugeriram a presença de magnetita (Fe_3O_4) na amostra. Além disso, a dificuldade de identificação destas fases com métodos mencionados associado às imagens de microscopia óptica, sugerem as presença de fases de ferro amorfo.

O procedimento de identificação de impurezas não foi realizado para amostra de referência WG325 porque embora informado pela empresa *Zemex Corporation* que suas principais impurezas consistem em quartzo, feldspato e caulim, este material é um produto que já passou pelo processo de concentração (FRANÇA, 2006).

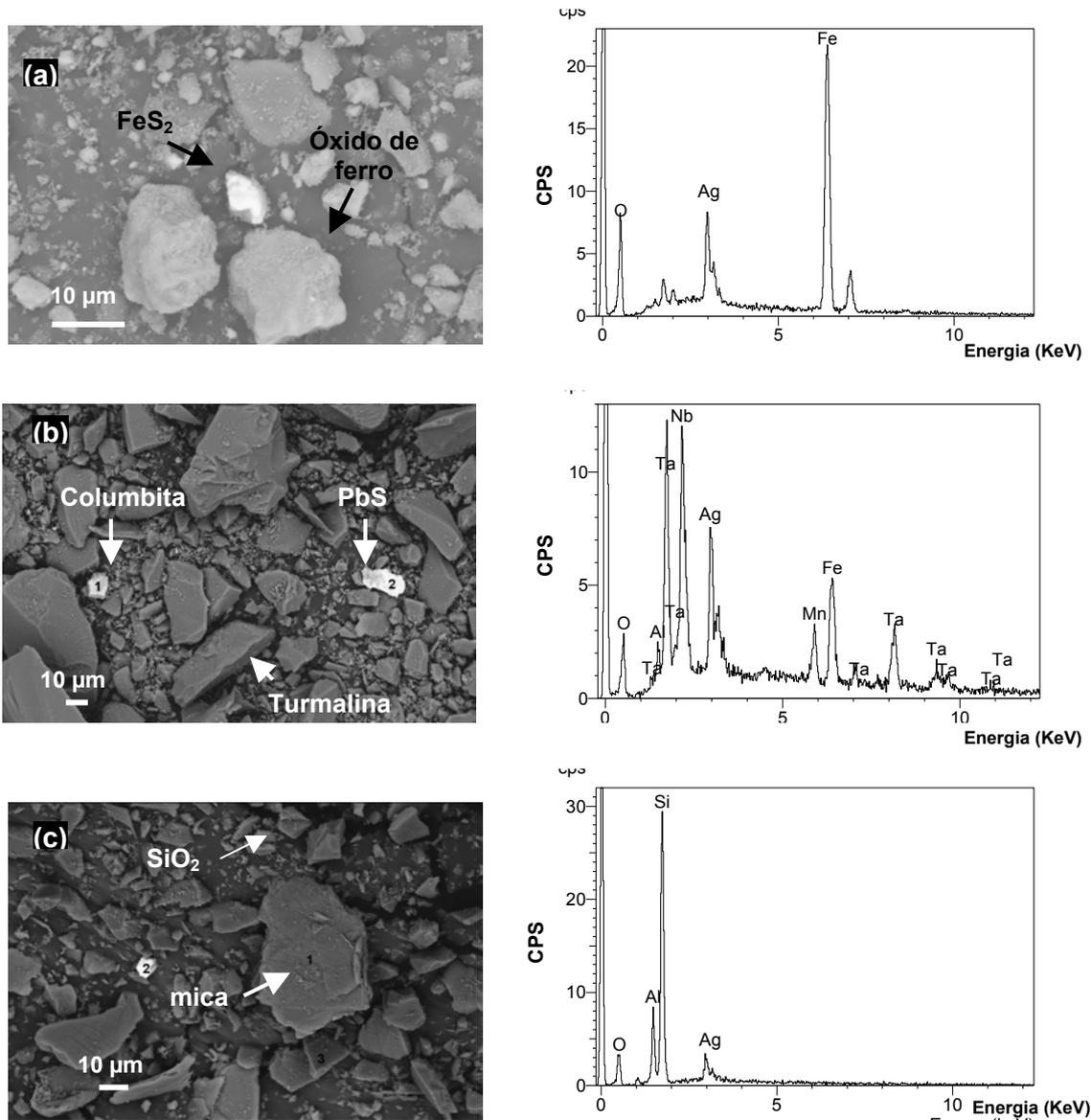


Figura 32 – Imagens de MEV e EDS das impurezas da mica: Sulfeto de ferro e óxido de ferro (a), sulfeto de chumbo, columbita e turmalina (b) quartzo e mica (c).

Os perfis de decomposição térmica das amostras (muscovita e referência WG325), mostrado na figura 33, indicaram a ocorrência de um único estágio de perda de massa nos TGA (610-900°C), com perda em torno de 4,5% (para ambas as amostras) relacionada à eliminação de água de cristalização. Nos perfis de DTA podem ser observados os picos endotérmicos, entre 510-100°C, correspondentes ao fenômeno de perda de massa. Este perfil concorda com aqueles observados na literatura para esta faixa de temperatura, acima disto (> 1200°C) alterações da fase cristalina da muscovita poderiam ser observadas (MAZZUCATO *et al.*, 1999, BARLOW *et al.*, 1999).

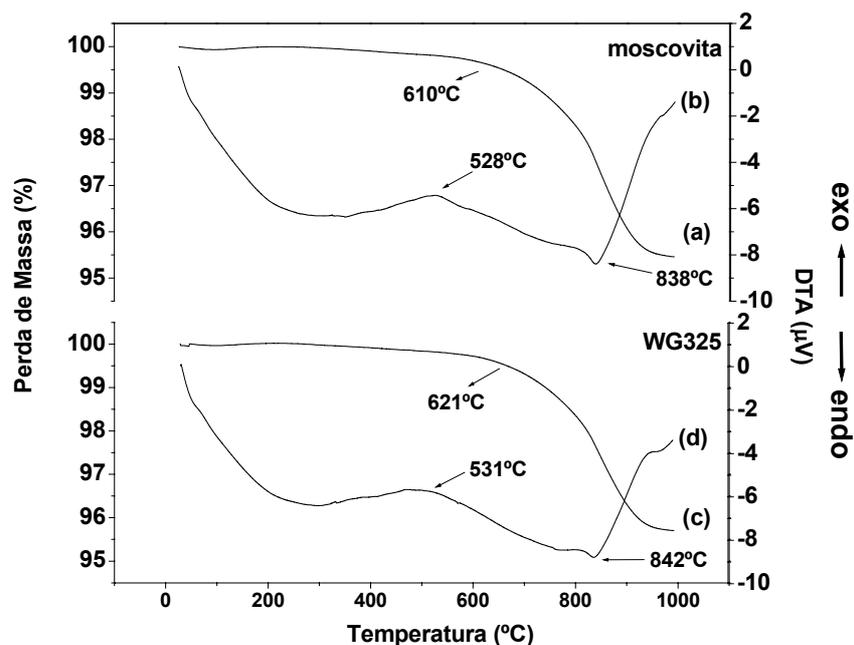


Figura 33 - Curvas de (a) TGA e (b) DTA da muscovita concentrada, (c) TGA e (d) DTA da WG325.

Os dados colorimétricos estão exibidos na Tabela 5. Em relação a ambas as amostras, o valor da coordenada L^* é baixo para uma amostra que deveria ter aspecto esbranquiçado e o valor de b^* , se afastando de zero, indica desvio no sentido do tom amarelo. Este comportamento está provavelmente relacionado à presença das impurezas, principalmente as de minerais de ferro, que geralmente conferem um tom amarelado a materiais de cor esbranquiçada, contribuindo também para diminuição do valor de luminosidade (L^*) que é sempre maior quanto mais branca for a amostra (POPSON *et al.*, 1996).

Em particular para a amostra de referência WG325 foi inesperado o resultado de cor, já que ela consiste um produto concentrado. Este resultado sugere que exista mais algum tratamento de purificação realizado para a amostra, possivelmente com intenção de obter concentrado mais puro e conseqüentemente de maior valor para aplicações mais nobres.

Tabela 5 – Parâmetros colorimétricos das amostras de muscovita e da referência WG325.

Amostras	L	a*	b*
Muscovita	83,17	1,03	5,38
WG325	87,76	0,43	7,09

4.3 – Estudo da rota de beneficiamento

Sabe-se que o processo de moagem é uma das etapas de maior custo do tratamento de minérios devido aos gastos de energia envolvidos. Assim, quanto menor o número de etapas de moagem realizadas, mais vantajoso o processo será considerado (FIGUEIRA *et al.* 2004)

Neste sentido, foram realizados alguns experimentos para obtenção da mica fina (45-100 μ m) a partir da matéria-prima bruta. Foram realizados experimentos em moinho de barras de laboratório (feito de aço inox) a seco e a úmido, cujos resultados obtidos, em termos de granulometria, são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de moagem a seco e a úmido da mica em moinho de barras.

Moinho de barras a úmido	-44 μ m	Moinho de barras a seco	-44 μ m
Polpa 50%	21,3%	334g	11%
Polpa 25%	29,0%	52,4g	66%
Polpa 15%	24,2%	-	-
Polpa 5%	14,1%	-	-

Nenhum dos ensaios de moagem a úmido forneceram um resultado de rendimento eficiente, que seria de 80% passante na granulometria de interesse (44 μ m). Acredita-se que este baixo rendimento está relacionado ao fato que a água introduzida no moinho era absorvida pela mica (principalmente nas concentrações de 25 e 50% de sólidos), e as partículas de maior dimensão formavam um revestimento nas paredes do moinho sobrando pequena quantidade de mica para ser moída pela barras, figura 34. Este comportamento está, possivelmente, relacionado à elevada plasticidade da muscovita (KOGEL *et al.*, 2006)



Figura 34 – Aspecto da muscovita após moagem no moinho de barras a úmido.

Nos experimentos de moagem a seco observou-se que a fração fina obtida (-44 μm) havia se tornado opaca, evidenciando alteração da estrutura lamelar da muscovita, algo indesejável tendo em vista sua aplicação posterior na síntese dos pigmentos perolizados (BALTAR *et al.*, 2008).

Nas etapas de moagem primária e concentração, conforme será discutido, a avaliação dos resultados foi baseada no rendimento na granulometria de interesse e no aspecto visual das amostras (brilho e opacidade) pois, para que a mica possa ser aplicada na síntese dos pigmentos sua estrutura lamelar deve ser preservada, sendo facilmente possível detectar esta característica no brilho exibido pelo material (EMMERT, R., 1989).

4.3.1 – Moagem primária

Das observações realizadas durante o processo chegou-se a conclusão de que a mica teria que ser moída em, pelo menos, duas etapas (moagem primária e secundária). Desta forma, para realização da moagem primária três tipos de moinhos foram testados: o moinho de barras em circuito aberto, o moinho de martelos e o moinho de facas, figura 35.



Figura 35 – Moinhos de barras (a), martelos (b) e facas (c) testados na moagem primária.

Os resultados de análise granulométrica dos produtos da moagem da muscovita nos três tipos de moinhos citados são mostrados na tabela 7. Pode ser observado que nos três moinhos foi possível obter um produto com 90% da massa com granulometria abaixo de 4 mm (4000 μm), adequado para os ensaios de concentração e moagem secundária.

O produto do moinho de barras apresentou maior quantidade de finos, além de uma contaminação por óxidos de ferro possivelmente proveniente da carcaça interna do moinho. Por esses motivos, a opção de moagem em barras foi descartada.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de moagem primária nos moinhos de barras, martelos e facas.

Malha (mm ou 10^{-3} μm)	Passante (%)		
	Moinho de Barras	Moinho de Martelo	Moinho de Facas
4,00	100,00	94,41	100,00
3,36	99,94	91,82	98,99
2,38	95,47	79,89	63,15
1,68	86,89	67,98	45,94
Finos (-53 μm)	5%	4%	1%

A moagem em moinho de facas foi utilizada como rota alternativa à moagem da mica já que é um tipo de moinho mais barato e de mais fácil operação do que o de martelos. A idéia de utilizar este moinho surgiu da observação de que o mesmo é utilizado para moagem de materiais com elevada plasticidade, como garrafas de PET – poliestireno tereftalato e outros polímeros (DOCAR, 2007).

Verificou-se também obtenção de menor quantidade de material fino com uso deste moinho e a obtenção de um produto com aspecto visual similar ao produto do moinho de martelos. Na figura 36 pode ser observado o aspecto visual das amostras obtidas pelos três métodos de moagem.



Figura 36 – Aspecto visual da mica moída em moinho de martelos (a), barras (b) e facas (c).

Foi realizada ainda a medida de parâmetros colorimétricos das três amostras, tabela 8. O deslocamento das coordenadas a^* e b^* no sentido positivo no caso do produto do moinho de barras indica a presença de contaminação com materiais de pigmentação natural o processo. O resultado da moagem com facas e martelo foi

similar tanto nos dados colorimétricos como no aspecto final das amostras, indicando a potencialidade do uso deste moinho de facas como nova alternativa à moagem primária da mica.

Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas dos produtos da moagem nos moinhos de Barras, Facas e de Martelo.

Equipamentos	L	a*	b*
muscovita	83,17	1,03	5,38
Moinho de Barras	82,8	1,18	7,6
Moinho de Facas	82,97	0,17	5,61
Moinho de Martelo	81,45	0,39	5,74

4.3.3. Concentração gravítica

O produto da moagem em moinho de martelos foi submetido à concentração gravítica em espirais concentradoras, como mostrado na figura 37, resultando na remoção de 14% em massa de material de fase densa (areias, minerais de ferro, etc), verificou-se, no entanto neste produto, além das impurezas, a presença de uma grande quantidade de muscovita, indicando perda de rendimento e recuperação baixa.

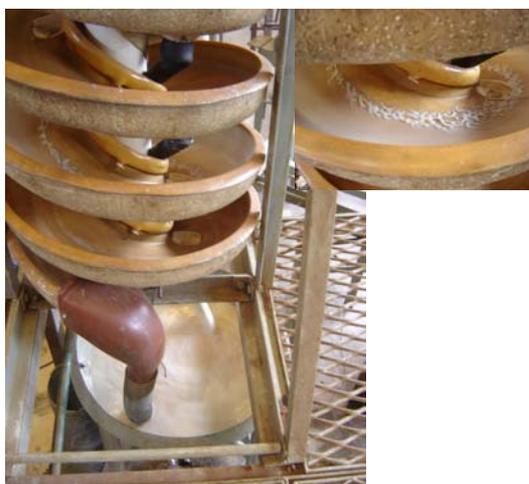


Figura 37 – Concentração de mica nas espirais concentradoras.

Acredita-se que a quantidade de muscovita no produto consiste das partículas mais finas que acabaram sendo levadas por arraste hidrodinâmico que naturalmente age no processo de separação em espirais concentradoras. Na figura 38 é possível ver a imagem de microscopia óptica de uma amostra da fase densa, onde podem ser

vistos os contaminantes (fases férreas, quartzo, etc) mas também as partículas de mica muscovita.

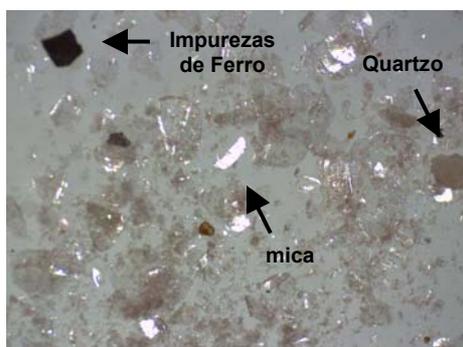


Figura 38 – Imagem do rejeito (fase densa) do processo de concentração por espirais. Microscopia ótica, 16 X de aumento.

A polpa de mica também foi submetida ao processo de mesagem, para remoção dos contaminantes e concentração da muscovita. Verificou-se que a eficiência foi similar a da espiral com remoção de cerca de 15% em massa composta de impurezas e mica.

No processo de mesagem, entretanto, foram enfrentadas dificuldades operacionais devido ao fato que o formato lamelar da mica provocava entupimento da alimentação de modo que o fluxo não pôde ser mantido constante e a polpa teve de ser diluída para realização do experimento. A figura 39 mostra uma imagem de microscopia de uma amostra de rejeito da mesagem, exibindo os contaminantes e a mica.

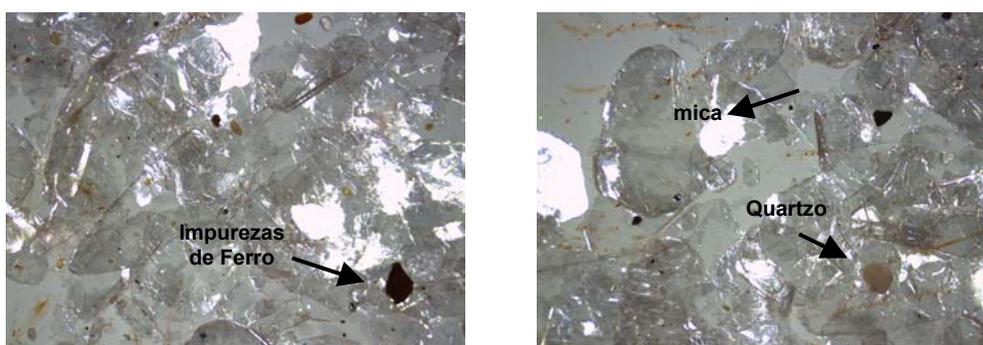


Figura 39 – Imagem do rejeito do processo de concentração por mesagem. Microscopia ótica, 12,5 X de aumento.

Observou-se ainda que o concentrado obtido pelas espirais de Humprey tinha uma granulometria menor do que no caso do produto da mesagem, decorrente da

delaminação (ajudado pela força centrífuga) agindo no processo de recirculação de material que ocorre nas espirais de concentradora.

Com objetivo de aumentar o rendimento do processo de concentração gravítica, realizou-se uma mesagem com modificação do processo de alimentação, ao invés da preparação de uma polpa, o material foi alimentado lentamente a seco e molhado somente ao chegar à mesa oscilatória com a água do próprio processo, como ilustrado na figura 40.

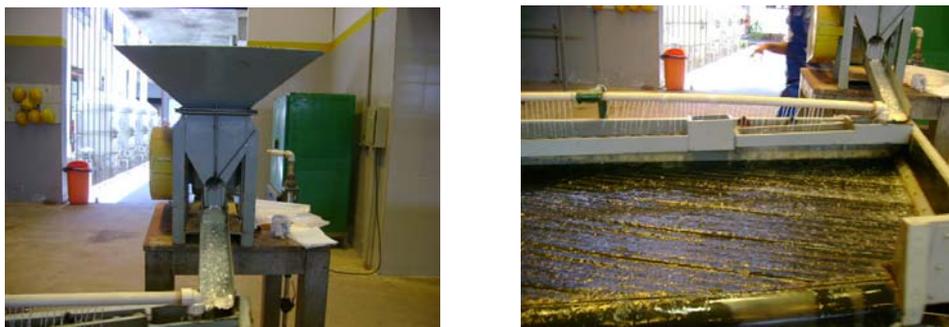


Figura 40 – Modificação da alimentação da mesa oscilatória (alimentação a seco).

Com uso desta modificação obteve-se a remoção de 3% de material de fase densa, visivelmente mais concentrado em impurezas do que nos exemplos anteriores, figura 41. Sugere-se que a melhor eficiência neste caso foi devido à mica ter percorrido mais lentamente a região de concentração até a área de coleta.

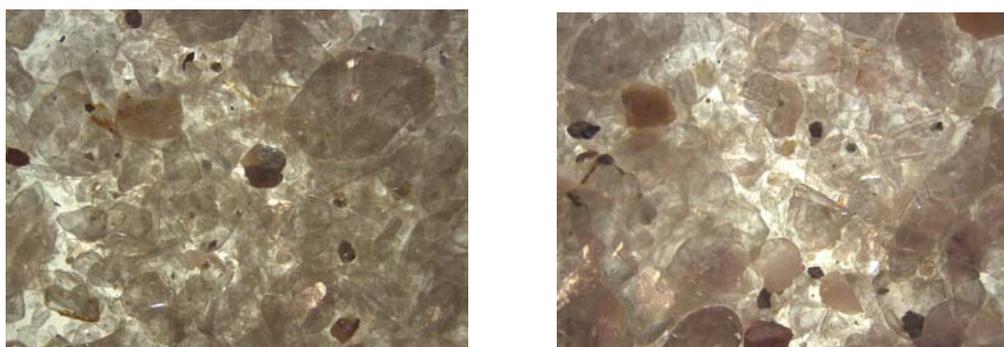


Figura 41 – Imagem do rejeito do processo modificado de concentração por mesagem. Microscopia ótica, 8X de aumento.

O material oriundo da moagem em moinho de facas também foi submetido à mesagem. Neste caso, utilizou-se também a modificação do processo de alimentação conforme discutido para o caso do produto do moinho de martelos, como mostrado na

figura 42. Foi possível realizar uma remoção de 1,5% de material contendo impurezas e uma pequena quantidade de mica.

Observou-se que neste último caso a concentração foi mais eficaz do que nos casos anteriores, a julgar pelo aspecto visual e microscopia óptica (figura 42), pois a quantidade de mica no rejeito do último processo foi muito inferior àquele dos casos anteriores. Sugere-se que a presença de menos finos neste material e a delaminação mais eficiente promovida pela moagem em moinho de facas também contribuíram para facilitar a liberação dos contaminantes aderidos à estrutura lamelar da mica.



Figura 42 – Imagem do rejeito do processo de concentração por mesagem. Microscopia óptica, 8 X de aumento.

É conhecido, com base nos resultados de outros trabalhos já realizados com esta mesma matéria-prima (BARROS *et al.*, 2004), que a mica muscovita do Seridó possui certa quantidade de ferro em sua estrutura cristalina, na forma de impureza substitucional. É possível encontrar na literatura registros de tentativa de extração deste ferro estrutural por meio de troca iônica em meio ácido, entretanto os autores relatam que o processo provoca alteração estrutural da mica (GERSHENKOP *et al.*, 2001). Deste modo optou-se por não investir maiores esforços para extração dos minerais de ferro remanescente.

4.3 – Moagem secundária e ultrassonicação

Como discutido na revisão de literatura, esta é a etapa mais crítica do processo de beneficiamento das micas, pois embora existam vários tipos de moinhos que possibilitam a moagem fina deste mineral, muitos deles devido às forças de impacto e atrição acabam por destruir a estrutura microscópica da mica, chegando em alguns casos a causar amorfização ou alteração da fase cristalina. Em virtude disso, nesta etapa observou-se principalmente a estrutura morfológica e fase cristalina da mica como forma de avaliação dos resultados.

Foram realizados experimentos com moinhos usualmente utilizados para moagem fina de material: bolas (a seco) e barras (a úmido e a seco) e, como alternativa, o moinho de facas adaptado (liquidificador) a seco e a úmido, figura 43. A granulometria de interesse neste caso é $-45\ \mu\text{m}$, que é a faixa de tamanhos referida como micronização de mica e que somente tem sido alcançada com uso do moinho *Jet Mill* (CHU-WEN *et al.*, 2007).



Figura 43 – Moinhos de barras (a), de bolas (b) e de facas adaptado (c) utilizados para moagem secundária.

O moinho vibratório que é também aplicado para moagem fina de minérios, resulta na perda de todo brilho e uma morfologia do produto com evidente alteração da estrutura de lamelas da muscovita, como mostrado na figura 44. Este resultado é oriundo do trabalho de BARROS *et al.*, 2004 que também desenvolveu pesquisa utilizando muscovita do Seridó.

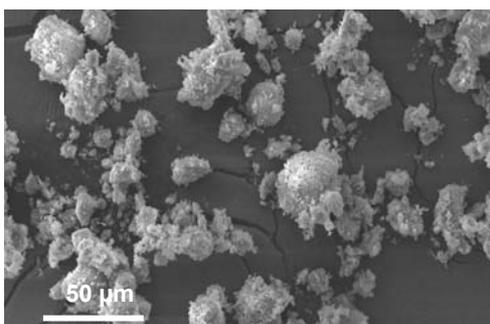


Figura 44 – Imagem da mica muscovita ($-45\mu\text{m}$) moída em moinho vibratório obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A moagem do material $-4\ \text{mm}$ em moinho de bolas apresentou rendimento satisfatório de 78% abaixo de $45\ \mu\text{m}$, no entanto o material obtido perdeu todo brilho e adquiriu uma coloração acinzentada. A investigação da morfologia deste material por MEV, figura 45, revelou a obtenção de material com partículas arredondadas e uma estrutura não delaminada, ou seja, a moagem em moinho de bolas promoveu

cominuição com alteração da estrutura morfológica, o que é indesejável para a aplicação em síntese de pigmentos perolizados.

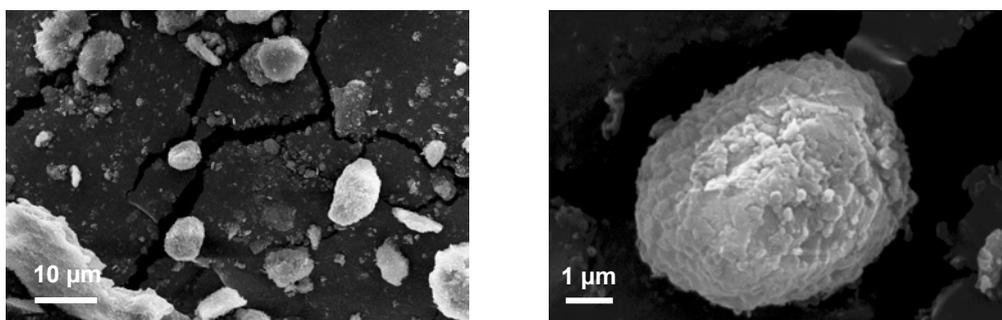


Figura 45 – Imagem da mica muscovita (-45µm) moída em moinho de bolas obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A moagem com barras a seco não promoveu bom rendimento: apenas 11% do material foi reduzido a granulometria abaixo de 45 µm, e, também, neste caso observou-se perda do brilho. A investigação da morfologia do produto obtido, figura 46, não evidenciou uma alteração da estrutura lamelar da mica, no entanto observa-se lamelas espessas indicando que o processo não favoreceu a delaminação do mineral, fator importante para manutenção do brilho do material micronizado (CHO, 2006).

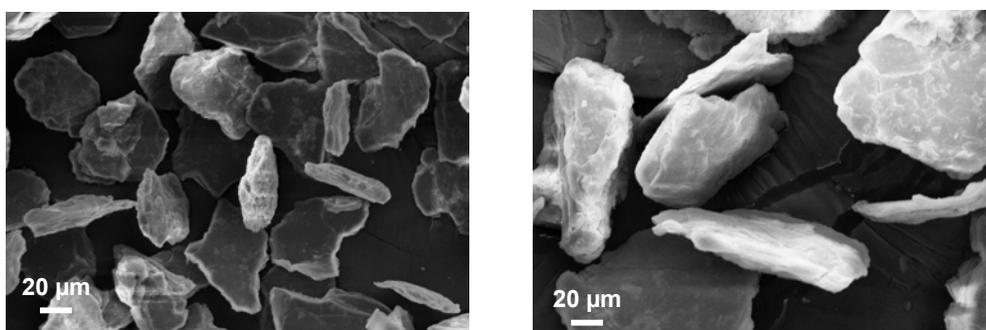


Figura 46 – Imagem da mica muscovita (-45µm) moída em moinho de barras, em batelada, a seco obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Os rendimentos na granulometria -44 µm, nas diferentes condições testadas, para moagem com barras a úmido, em batelada, são mostrados na tabela 9. A morfologia das partículas obtidas nos ensaios foi investigada. Revelou-se obtenção de estrutura delaminada nas condições do primeiro teste, figura 45. Dados da literatura, (PAPIRER *et al.*, 1990), sugerem que a água é capaz de criar uma película protetora de efeito lubrificante que ameniza o efeito do impacto e, conseqüentemente, gera menor eficiência de quebra e/ou delaminação. Acredita-se que este efeito foi o que

promoveu a proteção da estrutura da muscovita neste caso, no entanto este foi o teste que apresentou menor rendimento.

Tabela 9 – Resultados da moagem com barras a úmido (MBU), em batelada, nas diferentes condições testadas.

Ensaio	Polpa (%)	Tempo (h)	-44 μm
MBU1	50	1	26%
MBU2	30	1	48%
MBU3	30	2	38%

Para os testes MBU2 e MBU3 verificou-se a obtenção de grande quantidade de partículas ultrafina (menores que $20\mu\text{m}$), figura 47b, limitações da precisão do aparelho utilizado não permitiram boa visualização da morfologia de tais partículas ultrafinas, porém o fato das amostras terem apresentado mostrado perda do brilho (análise visual) indica a ocorrência de alteração das lamelas da mica. Assim, é possível concluir que a redução na concentração de sólidos na polpa aumentou o efeito do impacto sobre as partículas finas destruindo suas lamelas e ocasionando a perda do brilho.

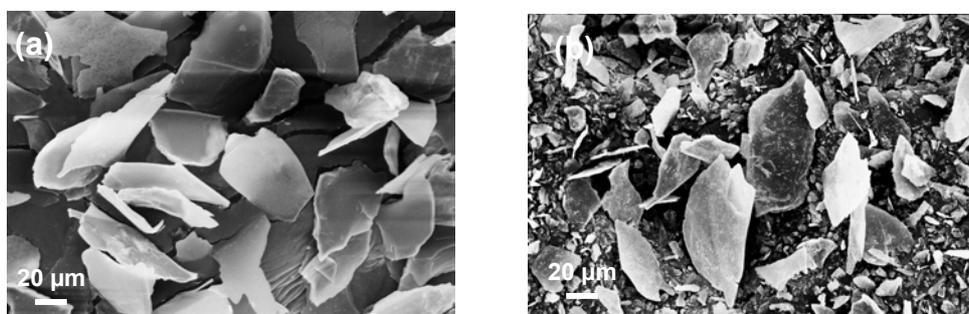


Figura 47 – Imagens de MEV da muscovita ($-45\mu\text{m}$) moída em moinho de barras, em batelada, a úmido: produto MB1 (a) e produto MB2 (b).

Utilizando-se os métodos convencionais de moagem, verificou-se que a estrutura lamelar altamente plástica da mica dificulta sua moagem fina. Conforme observado nos diversos resultados apresentados quando se obtém um bom rendimento do processo de moagem a morfologia sofre alteração, quando a lamela é preservada o rendimento do processo é muito baixo.

Baseado nestas observações, no bom resultado obtido com uso do moinho de facas industrial na etapa de moagem primária e no conhecimento do uso de técnicas

de corte para cominuição de materiais plásticos resolveu-se testar a moagem fina de mica de moinhos de facas (DOCAR, 2007).

Existem diversos modelos de moinhos de facas disponíveis no mercado, entretanto para obtenção de produto com granulometria fina, há a necessidade de que as facas do moinho também o sejam. A experiência cotidiana revelou um equipamento que funciona com o mesmo princípio do moinho de facas, a saber, o liquidificador, que além de possuir facas finas (lâminas com espessura da ordem de 0,25 mm), tem seu esquema de funcionamento (stir, rotação em elevada velocidade) baseado nos mesmos princípios que outros moinhos estabelecidos comercialmente (BALARD *et al.*, 1997; PAPIPER *et al.*, 1990). A tabela 10 exibe um resumo dos testes realizados com moinho de facas alternativo (liquidificador).

Tabela 10 – Resultados da moagem com moinho-liquidificador, nas diferentes condições testadas: moagem com facas a úmido (MFU) e moagem com facas a seco (MFS).

Testes a úmido	Polpa (%)	Tempo (min)	-44 µm
MFU1	30	6	10%
MFU2	15	6	22%
MFU3	15	12	34%
Testes a seco	Massa (g)	Tempo (min)	-44 µm
MFS1	20	6	10%
MFS2	50	6	22%
MFS3	50	10	35%
MFS4	100	20	23%

Verificou-se pouca diferença entre a eficiência da moagem a úmido e a seco, porém a análise morfológica revelou aglomeração das partículas para o produto a úmido, como mostrado na figura 48, onde também pode ser visto microscopia para amostra de referência WG325, evidenciando estrutura lamelar, a qual foi tomada como padrão para avaliação morfológica dos produtos obtidos.

Observou-se para os testes a seco que o aumento da quantidade de massa resultou em diminuição do rendimento. Isto se deve ao fato de que os finos gerados dificultam a moagem das partículas maiores. Acredita-se que a questão seria solucionada, com conseqüente elevação no rendimento, se o processo fosse realizado em sistema aberto com uma grelha de saída liberando os finos.

Apesar do baixo rendimento na moagem (35%) em relação à granulometria de interesse, estes experimentos foram os que forneceram os geraram os melhores resultados dentre todos os outros testados. Cabe, ainda, ressaltar, que o rendimento em granulometria inferior a 100 (m foi em torno de 70% para moagem a seco em moinho-liquidificador). Esse é um resultado significativamente satisfatório, tendo em vista que usualmente para chegar a um produto de muscovita nesta faixa granulometria por moagem a seco é necessária a utilização de moinhos de alta energia.

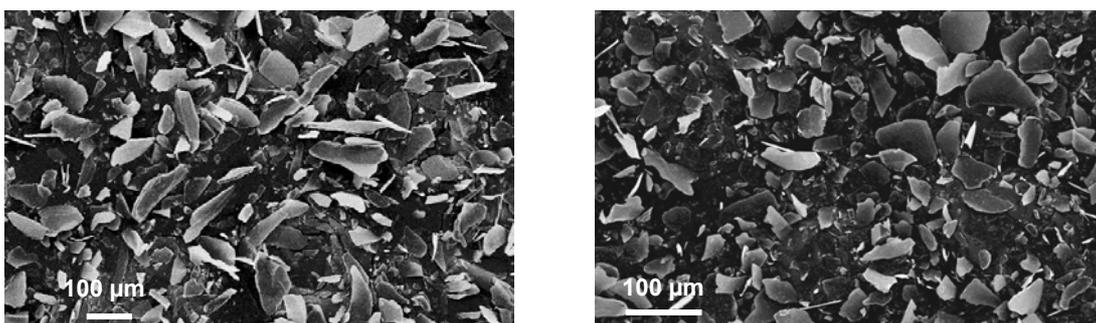


Figura 48 – Imagem de MEV da muscovita (-45µm) moída em liquidificador a seco (a) e a referencia WG325 (b).

Todos os produtos obtidos até a presente etapa de discussão foram avaliados também quanto à manutenção da fase cristalina após etapa de moagem e concentração, não tendo sido observada nenhuma alteração na estrutura cristalina. Para todos os casos descritos observaram-se padrões de difração idênticos ao mostrado na figura 29.

O produto MFS3 e a amostra de referência WG325 foram submetidos a análise de distribuição de tamanho de partículas por difração a laser. Pode ser visto na figura 49 que a distribuição de tamanho de partícula é similar entre os dois materiais, com partículas entre 45-100 µm e diâmetro médio $D(0,5)$ em torno de 35 µm. O aparecimento de partículas com granulometria superior a 45 (m é atribuído a possível aglomeração dos finos e ao fato dos resultados serem obtidos supondo-se partículas de diâmetro aproximadamente esférico, o que não é tão apropriado às partículas de mica (OSMAN, 2001; SCHNEIDER *et al.*, 2007).

As duas amostras (muscovita e WG325) foram ainda submetidas a avaliação quanto à área superficial pelo método de BET. Os valores encontrados foram inferiores a 10m²/g, que segundo resultados observados na literatura em estudos com

mica muscovita corresponde a granulometria na faixa de 20-40 μm (PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2004; CAVALCANTE *et al.*, 2007).

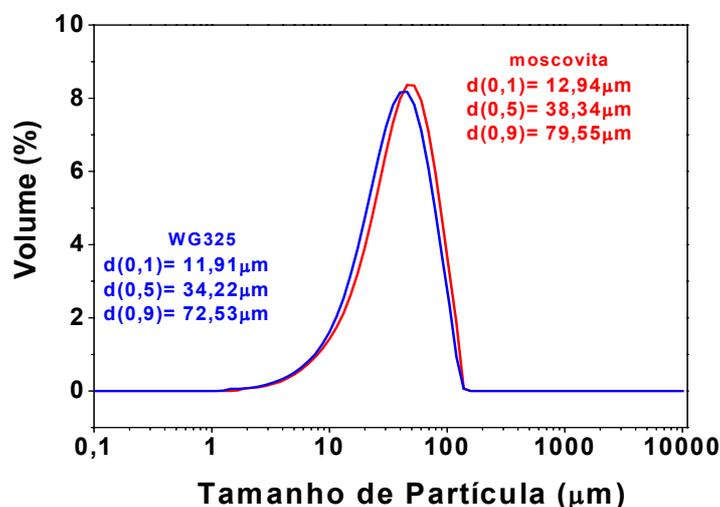


Figure 49 – Distribuição de tamanho de partículas: (a) da muscovita (amostra MFS3) e (b) da referência WG325.

Os resultados de distribuição de tamanho de partícula e área superficial são ainda animadores tendo em vista a expectativa de aplicação deste produto na síntese dos pigmentos perolizados, pois, conforme revisado em dados da literatura (BALTAR *et al.*, 2008; KOGEL *et al.*, 2006, EMMERT, R., 1989) geralmente é utilizada mica em uma faixa granulométrica de 10-45 μm , ao invés do material com distribuição de tamanho de partícula muito estreita (40-45 μm).

Cabe ressaltar aqui o uso definitivo dos liquidificadores para obtenção de mica fina. A utilização dos liquidificadores indica a potencialidade de obtenção de produto micronizado de mica com utilização de técnica de corte, podendo-se até mesmo ser utilizado moinho similar ao liquidificador desde que em sistema aberto e com lâminas de espessura igual ou inferior a 0,25 mm para obtenção de mica fina com maior rendimento.

O resultado de cor da mica moída a seco em liquidificador também evidenciou a potencialidade de eficiência do método alternativo aqui referido, já que verificou-se, como mostrado na tabela 11, aumento no valor da coordenada L^* e diminuição dos valores das coordenadas a^* e b^* (mais próximos de zero), indicando esbranquiçamento da amostra de muscovita. É interessante notar ainda que as coordenadas para amostra de muscovita indicam material mais branco (possivelmente

com menos impurezas) do que a amostra de referência WG325, que também é um produto beneficiado.

Tabela 11 – Parâmetros colorimétricos das amostras de muscovita antes e após beneficiamento.

Amostra	L	a*	b*
Muscovita não-beneficiada	83,17	1,03	5,38
Muscovita beneficiada	91,08	0,28	4,71
WG325	87,76	0,43	7,09

Embora durante toda etapa de beneficiamento tenha havido preocupação com a delaminação da mica, verificou-se que o produto escolhido (obtido em moagem com facas a seco) ainda não apresentava a espessura necessária à aplicação na síntese de pigmentos que é na faixa de 0,2 e 1 μm . Dados da literatura indicam que espessuras maiores do que estas ocasionam uma extinção da luz, ao invés da reflexão, e do fenômeno de interferência (MAILE *et al.*, 2005).

Tentativas de medição da espessura foram testadas (MEV, distribuição de tamanho de partículas), entretanto sem muito sucesso, devido a fatores citados na revisão de literatura. No entanto a avaliação qualitativa por análise em MEV evidenciou que a amostra de muscovita apresentava espessura entre 1-5 μm , como pode ser observado na figura 50.

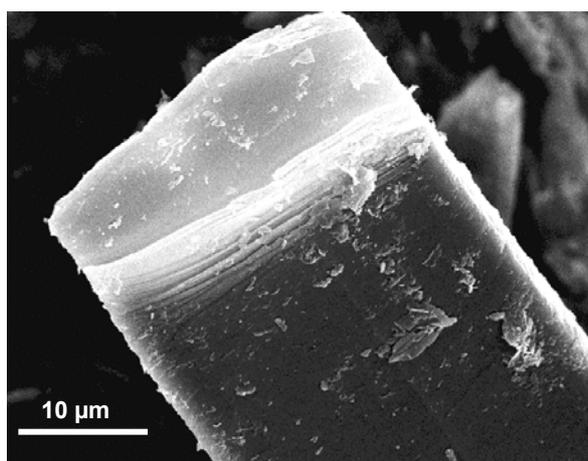


Figure 50 – Imagem de MEV da muscovita evidenciando espessura.

A amostra de mica beneficiada foi então submetida a um tratamento em ultrassônico, que conforme métodos descritos na literatura. Para isso preparou-se 100

mL de polpa de muscovita a 5% e manteve-se o ultrassom tratando a amostra por 1 hora, nas condições descritas na metodologia. A caracterização da amostra ultrassonicada por MEV evidenciou a obtenção de lamelas mais finas com espessura entre 0,5 - 1 μm , figura 51.



Figura 51 – Imagem de MEV da muscovita após tratamento de ultrassom.

Este produto foi também avaliado em termos de tamanho de partícula. Como pode ser visto na figura 52, a mica submetida ao tratamento ultrassônico apresentou maior volume de partículas entre 10-50 μm do que aquela não ultrassonicada. Obviamente, este não é o método mais preciso para este tipo de avaliação, todavia pode ser utilizado de forma qualitativa, tendo em vista que o tamanho de partícula é “lido” também termos da dimensão lateral da mica, de modo que uma diminuição dos tamanhos obtidos indica, de forma indireta, a ocorrência de delaminação.

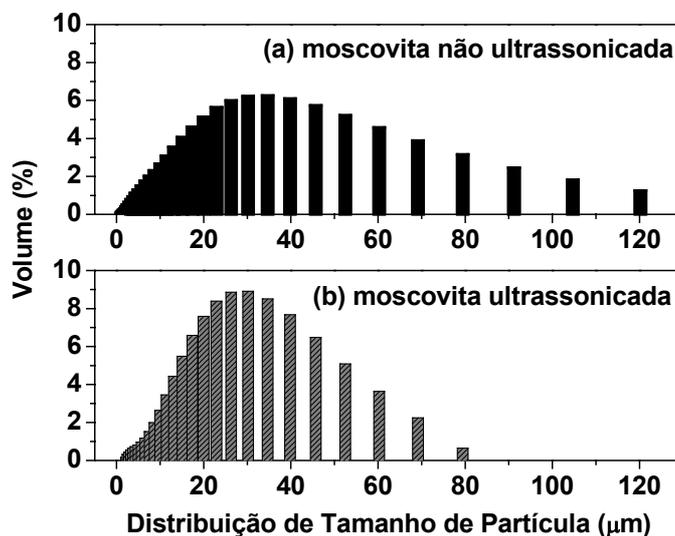


Figure 52 – Distribuição de tamanho de partículas de muscovita (a) não ultrassonicada e (b) ultrassonicada.

De acordo com o que foi relatado na revisão bibliográfica a eficiência do ultrassom está relacionada à ocorrência do fenômeno da cavitação (MATINES *et al.*,

2000). No caso particular das micas acredita-se que a geração das cavidades na superfície lateral da mica (interface da direção perpendicular ao plano de clivagem) é o fato decisivo para separação das lamelas (SANTOS *et al.*, 2009).

Assim a rota alternativa de beneficiamento desenvolvida pode ser sumarizada como no esquema da figura 53, nesta figura exibe-se ainda um modelo de moinho de facas (IKA®) em escala de bancada, com grelha de abertura, como possível solução para o aumento do rendimento de muscovita na granulometria de 45 µm:

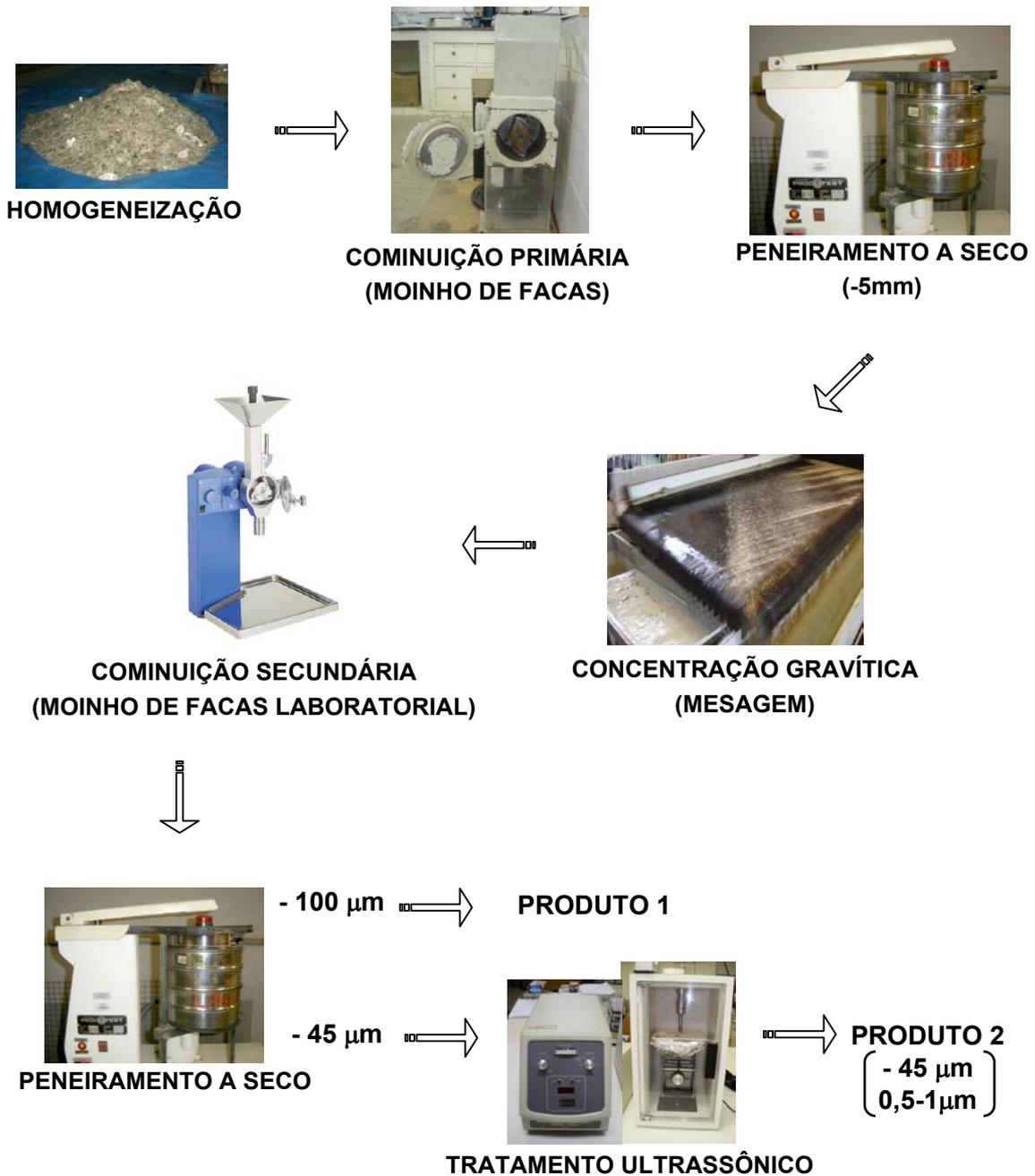


Figure 53 – Esquema da rota de beneficiamento desenvolvida para mica muscovita.

4.4. Síntese dos pigmentos perolizados

4.4.1 – Otimização das variáveis de síntese

Conforme constatado na revisão de literatura, o sistema mica-óxido de terra-rara ainda não foi profundamente estudado, inclusive no que diz respeito as variáveis de síntese, tais como concentração dos reagentes, da polpa de mica, ajuste de pH, temperatura, etc. Neste sentido, inicialmente estudou-se o ajuste de alguns parâmetros.

Como o número de experimentos realizados foi elevado, escolheu-se como principal técnica de caracterização a avaliação da morfologia (por MEV e microscopia ótica) dos pigmentos obtidos, que é um método relativamente rápido de avaliar a qualidade da deposição do óxido sobre a superfície da mica, objetivo alvo deste ajuste de parâmetros. Nesta discussão não houve preocupação em distinguir o tipo de sistema (mica-CeO₂, mica-PrO₂ ou mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂) pois o perfil observado foi basicamente o mesmo para cada pigmento estudado.

O primeiro parâmetro estudado foi discutido no item anterior e diz respeito à espessura das lamelas de moscovita. Observou-se que, mesmo seguindo procedimento sugerido na literatura, nenhum recobrimento da mica foi alcançado, nos primeiros experimentos, e o produto mostrou-se completamente opaco. Na investigação por MEV verificou-se que estava ocorrendo apenas uma mistura entre mica e óxido precipitado, como mostrado na figura 54, e não a interação físico-química por adsorção.

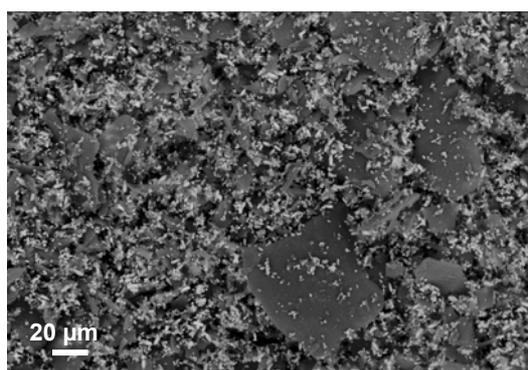


Figura 54 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da mistura moscovita e óxido de terra-rara.

A obtenção da espessura adequada (0,5-1 μm) com uso do tratamento ultrassônico proporcionou a obtenção dos primeiros resultados de pigmentos para os quais não foi observada opacidade, entretanto o brilho obtido era ainda muito discreto.

O segundo parâmetro a ser estudado foi relacionado à geometria do reator utilizado. Dados da literatura, (MAILE *et al.*, 2005), indicavam existir uma geometria adequada que favoreceria o recobrimento da mica, entretanto não foi encontrada nem mesmo em patentes relacionadas ao tema a descrição de tal reator (BERNHARD *et al.*, 1975; BERTAUX *et al.*, 2004). Todavia, baseado em observações experimentais, verificou-se que um reator de fundo cilíndrico promoveria surgimento de fluxo vertical das partículas com conseqüente rotação das mesmas em torno de seu eixo. Esse fato evidentemente favoreceria mais o recobrimento de toda superfície da mica do que em reatores de fundo chato (béqueres), em que o fluxo é mais intenso no sentido radial.

Deste modo utilizou-se um reator de vidro de fundo cilíndrico nos experimentos seguintes. Para o novo reator o aquecimento do foi feito em banho-maria, conforme indicado em dados da literatura para experimento similar (JUNRU *et al.*, 2003). Com isso os pigmentos obtidos exibiram tons mais brilhantes, no entanto a investigação da microestrutura revelou a ocorrência de deposição de excesso de óxidos de terras-raras não adsorvidos à superfície da mica, como mostrado na figura 55.



Figura 55 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pigmento mica+PrO₂ exibindo excesso de óxido não adsorvido.

Com bases nos resultados adquiridos com ajuste inicial da espessura das lamelas de mica e da geometria do reator, procedeu-se então ao estudo das determinação das concentrações adequadas para o sal precursor, a mica, a base (NaOH) e o tempo de síntese.

Cada conjunto de concentrações foi testado mantendo uma variável constante e alterando as demais, até encontrar-se as condições que permitiram a obtenção dos pigmentos mais brilhantes e com menor quantidade de excesso de óxido não adsorvido (na forma de avaliação qualitativa). Na tabela 13 estão exibidas imagens de

MEV e microscopia óptica de alguns dos principais pigmentos obtidos, mostrando progresso na obtenção desses produtos.

Tabela 12 – Diferentes condições de concentração testadas para otimização dos parâmetros de síntese dos pigmentos perolizados.

Variáveis	Condições Testadas			
Concentração do sal precursor [S]	20	10	5	1
Concentração da base [Na]	20	10	5	1
Concentração da polpa de mica [mica]	5	2,5	1	0,5
Tempo de reação (Tr)	6	12	24	

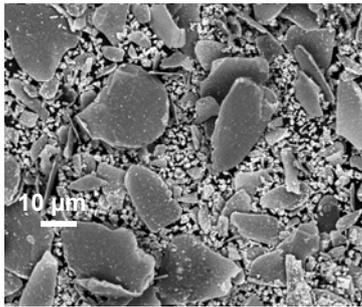
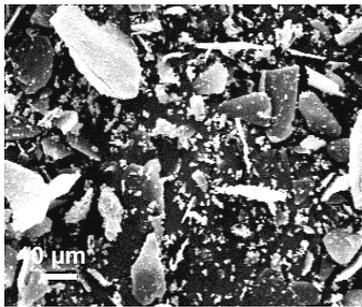
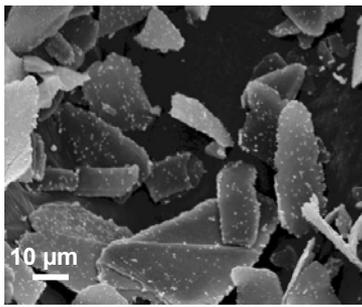
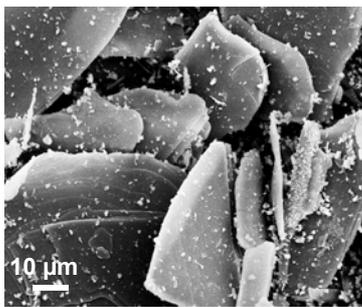
As concentrações da base e do sal precursor foram as primeiras condições a serem variadas, mantendo-se [mica] = 5% e (Tr) = 6 horas. Observou-se que em elevadas concentrações (20-5%) havia formação de excesso de precipitado que promovia opacificação do pigmento obtido, tabela 13. Naturalmente, a medida que a concentração do sal era diminuída era necessário diminuir a concentração da base para facilitar o ajuste de pH. O pH foi mantido sempre constante em 7,5 para precipitação do hidróxido de cério ou 7,3 para precipitação do hidróxido de praseodímio (ABRÃO, 1994).

Depois de definida a menor concentração do sal precursor e da base (ambos 1%), variou-se a concentração da polpa de mica. Verificou-se que para menores concentrações a camada de óxido depositada era melhor distribuída, até o limite máximo de 1%, abaixo deste limite observou-se novamente perda de brilho, agora possivelmente ocasionada pela pequena quantidade de “superfícies disponíveis” para deposição do óxido metálico, tabela 13. Por fim, variou-se o tempo de duração da síntese, sendo observado que com o aumento do tempo de síntese diminuiu-se a quantidade de óxido metálico não depositado sobre a superfície da moscovita.

Com este estudo foi encontrada uma condição para obtenção de pigmentos com características próximas aos dos comerciais. Entretanto, embora a coprecipitação seja um método de relativamente simples execução experimental, cada variação nos parâmetros de síntese é capaz de provocar grandes modificações no sistema. É necessário conhecer cada sistema estudado em detalhes para se estabelecer as melhores condições para obtenção de determinado produto. Assim, pode-se dizer que este estudo foi preliminar de modo a se obter os primeiros produtos com qualidade

razoável. Por isso, compreende-se que estudos adicionais serão necessários para refinar os parâmetros da síntese.

Tabela 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica dos pigmentos obtidos para diferentes parâmetros de síntese testados.

Variáveis				Imagens	
[S]	[Na]	[mica]	[Tr]	MEV	Microscopia Óptica
20% / 20% / 5% / 6h					
5% / 5% / 5% / 6h					
1% / 1% / 1% / 6h					
1% / 1% / 1% / 24h					

4.4.2 – Caracterização dos pigmentos

Após definição das melhores condições para síntese dos pigmentos, foram escolhidas as amostras que forneceram os melhores resultados e procedeu-se à caracterização.

No caso do pigmento de mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ a dopagem com 5 mol% de praseodímio na rede do CeO₂ não altera significativamente seus parâmetros de rede, como já citado, ocorre a formação de uma solução sólida substitucional (SANTOS *et al.*, 2007). Deste modo, as diferenças observadas para as amostras mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ e mica-CeO₂ foram imperceptíveis e os resultados serão discutidos conjuntamente.

O perfil térmico dos pigmentos após secagem a 110°C foi construído e é mostrado na figura 56.

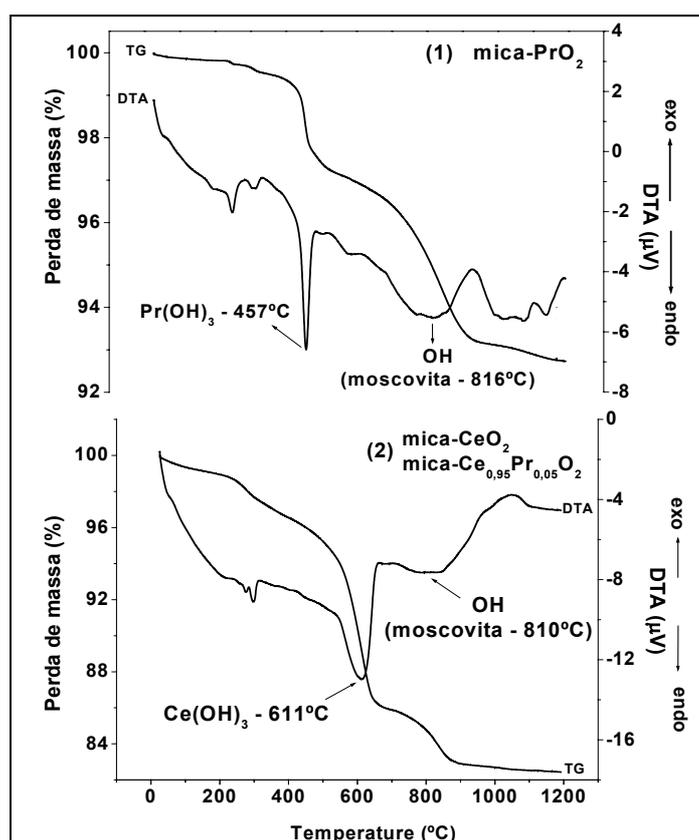


Figura 56 - Curvas de TG e DTA para os pigmentos mica-PrO₂, mica-CeO₂ e mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ secos a 110°C.

Para os três pigmentos, observou-se na curva de TG, três estágios de perda de massa. O primeiro, entre 30-250°C, está relacionado à eliminação de água fisicamente

adsorvida; o segundo, 400-600°C, foi atribuído à remoção das hidroxilas (OH) dos compostos formados Pr(OH)_3 e Ce(OH)_3 , e o terceiro, entre 600-900°C associado à desidroxilação da moscovita (SHOMBURG *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; ABRÃO, 1994).

Nos perfis de DTA é possível observar os picos a 457 e 611°C relacionados à decomposição dos hidróxidos de cério e praseodímio respectivamente, e um pico largo com máximo em torno de 810°C, correspondente à eliminação de OH^- da moscovita.

A partir destes resultados a temperatura de 900°C foi escolhida para calcinação dos pigmentos. Nesta temperatura os pigmentos já sofreram todas as reações discutidas e pode-se então obter produto estável. De fato, após a realização de nova análise térmica para os pigmentos calcinados a 900°C obteve-se perfil como mostrado na figura 57 para o pigmento mica- $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$. Perfil similar foi obtido para os demais pigmentos.

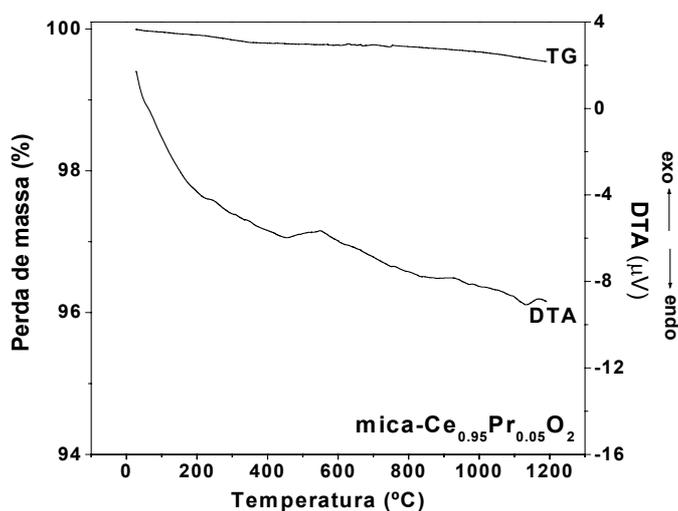


Figura 57 - Curvas de TGA e DTA para o pigmento mica- $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$ calcinado a 900°C.

Havia uma preocupação em relação à saída da água estrutural da moscovita que poderia resultar em uma transformação de fase ou mesmo a degradação da estrutura. A consulta de dados da literatura a respeito do tema revelou que após a desidroxilação ocorre um processo de rearranjo da estrutura da moscovita ligado a uma série de fatores estruturais e cinéticos que exigem técnicas específicas de investigação (difração de raios-X in situ, simulação estrutural, refinamentos Rietveld, etc) fora do escopo desta pesquisa (MAZZUCATO *et al.*, 1999), mas de interesse para estudos futuros.

O difratograma de raios-X dos três pigmentos (após calcinação a 900°C) e da moscovita são mostrados na figura 58. Verificou-se que todos os pigmentos exibiram estrutura cristalina após calcinação. Para cada caso observa-se o difratograma de raios-X da moscovita e dos óxidos de recobrimento. Diferenças entre os perfis dos pigmentos mica-PrO₂, mica-CeO₂ são dificilmente perceptíveis, pois o difratograma raios-X para CeO₂ e PrO₂ são muito similares.

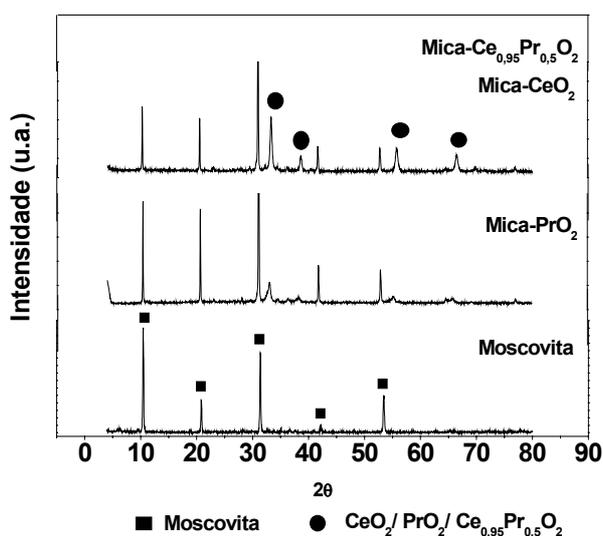


Figura 58 - Difratogramas de raios-X para os pigmentos mica-PrO₂, mica-CeO₂, mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂, após calcinação a 900°C, e para moscovita.

Calcinações em temperaturas de 600, 700 e 800°C também foram realizadas para os pigmentos com obtenção de resultado similar ao apresentado na figura 58. Contudo, a temperatura de 900°C foi mantida como padrão por produzir pigmentos estáveis e com características adequadas à aplicação como pigmentos perolizados.

A figura 59 exibe a morfologia de cada pigmento associada à análise de EDS, que confirmou a natureza do recobrimento. Novamente aqui encontrou-se dificuldade para medição da dimensão exata dos filmes de recobrimento, todavia pode-se afirmar de forma qualitativa, com base na imagem de MEV, que consistem de nanopartículas com tamanho médio em torno de 50 nm. Pode ser observado que a superfície de mica não encontra-se totalmente recoberta pelos óxidos, o que seria a condição ideal. Este resultado evidencia a necessidade de continuar estudando melhoramento do método de síntese de modo a adequá-lo ao sistema mica/terras-raras.

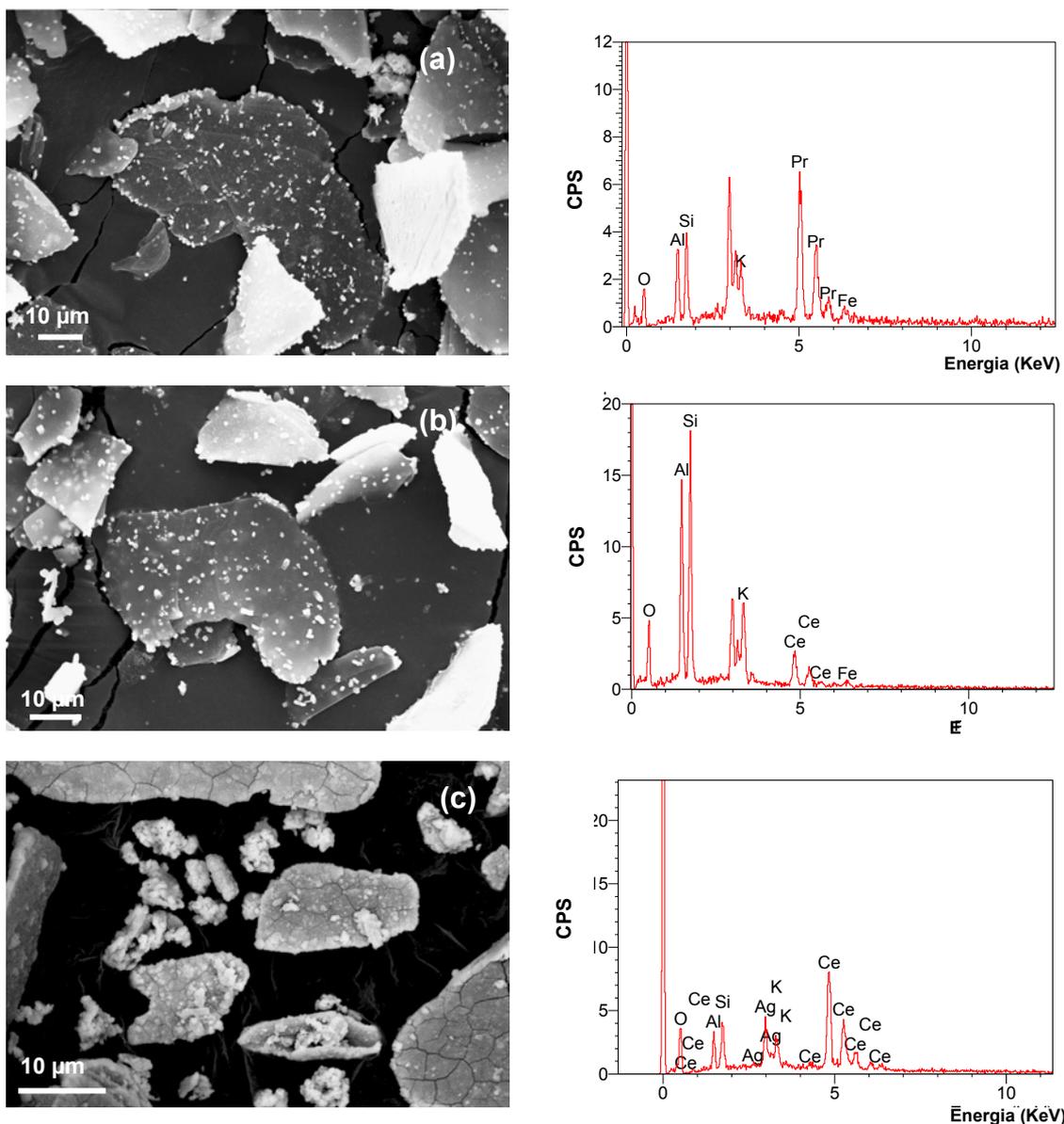


Figura 59 – Imagens de MEV e EDS dos pigmentos (a) mica-PrO₂, (b) mica-CeO₂ e (c) mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂.

Medidas de infravermelho foram realizadas para os pigmentos como tentativa de caracterizar a interação superficial dos óxidos com a mica, por meio da possível visualização de uma banda de absorção vibracional do tipo Ce-O-Si ou Ce-O-Al. Entretanto, os perfis construídos não revelaram o surgimento destas ligações, mas apenas o desaparecimento da banda associada à vibração OH em 3600 cm⁻¹ (figura 60) por ocasião da calcinação do material em temperatura de 900°C. De fato, dados da literatura revelam somente ser possível a identificação de ligações desta natureza com uso de análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Contudo, o resultado de infravermelho é útil para verificação de que apesar da saída de OH da estrutura da mica, os demais ligações mantiveram-se em seus

respectivos números de onda, evidenciando não alteração significativa da estrutura e possivelmente a obtenção de composto estável para aplicação em temperaturas relativamente elevadas.

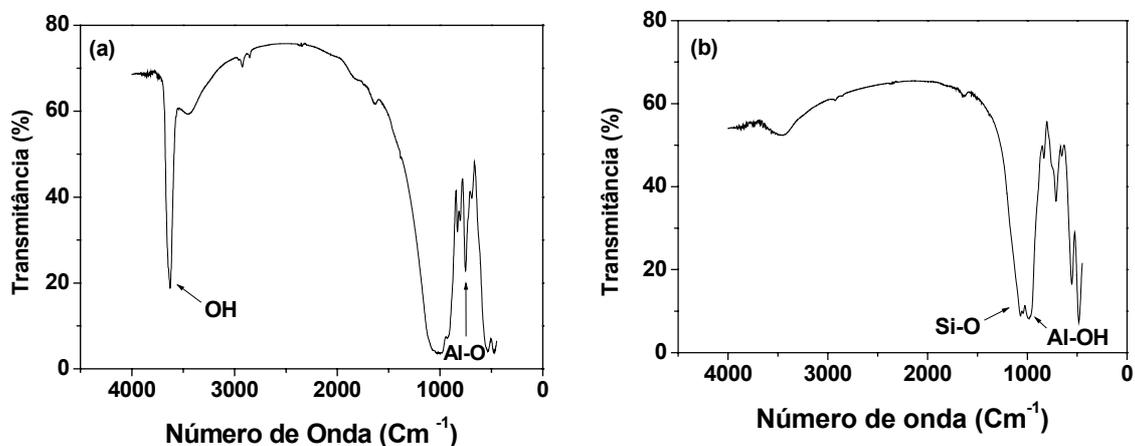


Figura 60 – Espectros de infravermelho da (a) moscovita beneficiada e do (b) pigmento mica-CeO₂.

Os parâmetros colorimétricos obtidos para amostra de moscovita (após beneficiamento) para os pigmentos obtidos e para as amostras de cosméticos estão sumarizados na tabela 14.

Verificou-se, nesta avaliação, que o pigmento mica-CeO₂ apresentou valores de L* (luminosidade) e a* (-verde/+vermelho) similares ao da moscovita. Contudo, exibiu o valor de b* (-azul/ +amarelo) mais elevado, o que corresponde a um incremento do tom amarelo, exatamente como no aspecto visual da amostra, figura 61.

Observaram-se, ainda, valores iguais de PI (índice de perolização) entre moscovita e mica-CeO₂, comportamento justificável, já que a própria mica apresenta um brilho perolizado característico e o método de medida do índice leva em consideração os dados de cor, que neste caso não foram tão discrepantes entre as duas amostras. A diferenciação, no entanto, é possível se avaliarmos o valor de metamerismo (MI), que foi maior para o pigmento obtido e mais próximo daqueles observados para os produtos comerciais.

Os valores L*, a* e b* para o pigmento mica-PrO₂ e mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ são característicos das cores preto e laranja, respectivamente (POPSON *et al.*, 1996). O pigmento mica-PrO₂ apresentou baixos valores de PI (1,4) e MI (1,74) indicando fraco efeito lustre, embora tenha apresentado aspecto brilhante na inspeção visual (figura1).

O pigmento mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ também apresentou um valor de PI baixo, considerando o valor apresentado pela moscovita (3,3). No entanto observou-se alto valor de MI, indicando forte efeito ângulo dependente característicos dos pigmentos perolizados. Como pode ser visto na tabela 14 e na figura 61 o pigmento Mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ foi o que apresentou o maior MI e exibiu maior efeito perolizado na avaliação visual. Acredita-se que a razão para os baixos valores de PI e MI apresentados pelos pigmentos mica-PrO₂ e mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ pode estar na perda de aderência do óxido sobre a superfície da moscovita que promove surgimento de opacidade (MAISCH *et al.*, 1996).

Tabela 14 – Parâmetros Colorimétricos, índices de perolização e metamerismo para pigmentos perolizados, moscovita (beneficiada) e produtos comerciais.

	D65 Luz (média) do dia			A Lâmpada incandescente			PI	MI
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		
Moscovita (45 µm)	91,08	0,28	4,71	91,44	1,54	4,91	3,2	1,3
Mica-CeO₂	90,14	0,19	13,32	91,04	3,39	13,65	3,3	3,3
Mica-PrO₂	37,69	3,49	5,28	38,45	4,56	6,43	1,4	1,74
Mica- Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂	60,39	21,33	27,82	64,43	25,24	33,94	2,0	8,3
Sombra 1 (Contém 1g)	82,62	6,42	20,03	81,67	1,29	19,05	12,4	3,7
Sombra 2 (Boticário)	76,62	3,80	12,29	77,72	6,77	13,46	5,6	3,1
Moscovita (100 µm)	88,89	0,08	5,23	89,15	1,84	5,46	7,9	1,8

O valor de PI para a amostra comercial Sombra 1 foi significativamente maior (12,4) do que o observado para os pigmentos mica-terra rara e também em comparação à Sombra 2. Entretanto, este produto apresenta granulometria maior em relação aos demais produtos o que promove surgimento de efeito “gloss” naturalmente mais brilhante do que o efeito acetinado promovido por partículas com granulometria inferior a 45 µm. Além do mais, associa-se o fato de que tal produto contém o

pigmento mica-titânia referido como o sistema com maior efeito perolizado dentre todos os existentes (MAILE *et al.*, 2005).

Para avaliar esta suposição foram realizadas medidas de cores para moscovita com granulometria inferior a 100 μm , como apresentado na tabela 14. O valor de PI foi de 7,9, mais do que o dobro daquele observado para a moscovita (45 μm).

Cabe ressaltar a importância da avaliação conjunta do PI com o MI. Como foi possível perceber nos resultados apresentados, a avaliação do índice de metamerismo foi fundamental para elucidação de diferenças de efeito lustre entre as amostras (CAVALCANTE *et al.*, 2006). Além disso, dados da literatura para sistemas semelhantes indicam que a porosidade do filme de óxido sobre a superfície da mica influencia no processo de interferência já que altera o índice de refração do material (BERTAUX *et al.*, 2005; PFAFF *et al.*, 1999), assunto que também deve ser objeto de trabalhos futuros.

Na figura 61, o aspecto visual das amostras de mica moscovita e dos pigmentos obtidos pode ser vista, sendo possível verificar a concordância entre os dados de cores e a aparência dos produtos.

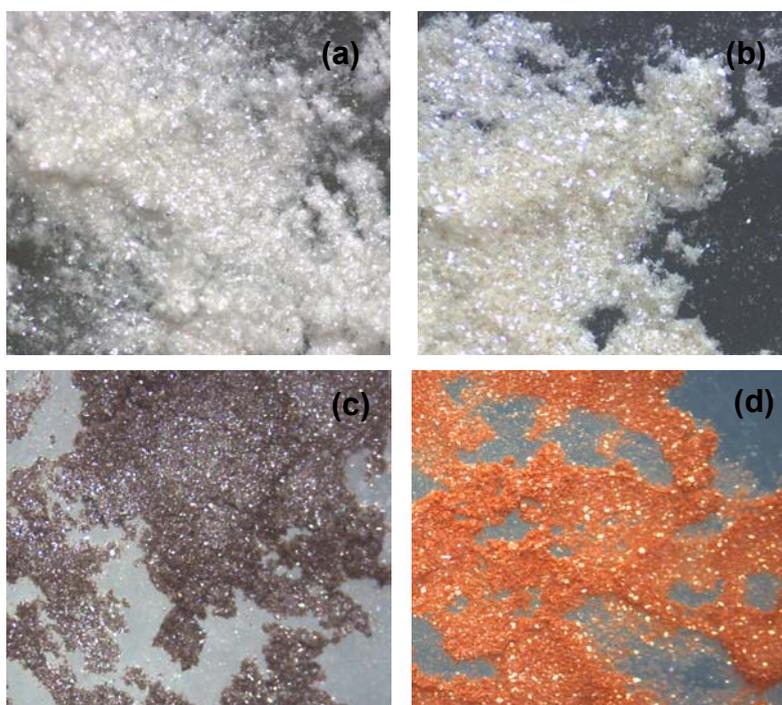


Figura 61 – Aspecto visual da (a) moscovita (beneficiada) e dos pigmentos (b) mica- PrO_2 , (c) mica- CeO_2 e (d) mica- $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$.

4.4.3 – Testes de aplicação dos pigmentos

A aplicação industrial de um pigmento perolizado não é um processo simples, pois são necessárias técnicas e equipamento (aplicação eletrostática, cura com ultravioleta, tecnologia de leite fluidizado) em que as forças atuantes sejam relativamente baixas, de modo que não ocorra o rompimento da ligação entre o óxido de recobrimento e a superfície da mica, o que ocasionaria a perda do brilho. Além disso, para certas aplicações (*powder coatings*, filmes de tintas, etc) é essencial o alinhamento paralelo das partículas, somente alcançado com uso de sistemas automatizados (MAISCH *et al.*, 1996).

Por conseguinte, os testes exibidos nesse trabalho são de natureza puramente qualitativa devendo ter suas condições refinadas em estudo posterior.

Um dos testes consistiu na mistura de 3% em peso de cada pigmento sintetizado em shampoo de Jaborandi fabricado na Farmácia Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e comparação com shampoo comercial (SEDA[®]) contendo pigmento perolizado em sua composição, como pode ser visto na figura 62.



Figura 62 – (a) Shampoo de jaborandi da Farmácia Universitária (b) shampoo comercial (SEDA[®]).

Conforme verificado na figura 63, que exibe imagens obtidas por microscopia ótica, observou-se desenvolvimento de leve tom brilhante no shampoo de Jaborandi com introdução dos pigmentos mica-CeO₂ e mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂, já o pigmento mica-PrO₂ não promoveu desenvolvimento de brilho no shampoo. Possivelmente este pigmento apresente uma resistência mecânica inferior em relação aos demais, o que pode ter promovido perda de aderência adicional durante aplicação ou realmente não

seja adequado para este tipo de uso. Na mesma imagem visualiza-se o efeito perolizado em um shampoo comercial (SEDA[®]) que contém pigmentos perolizados (mica-titânia) em sua composição.

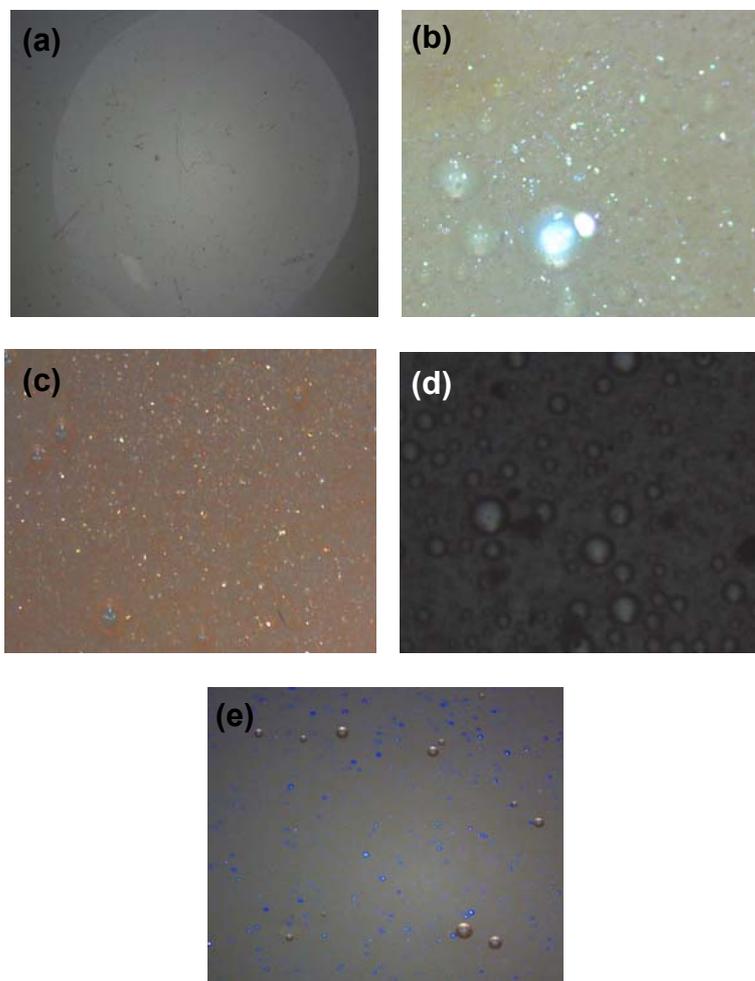


Figura 63 – Imagem de microscopia ótica do shampoo de jaborandi da Farmácia Universitária (a) sem pigmento, com: (b) pigmento mica-CeO₂, (c) pigmento mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ (d) e shampoo comercial (SEDA[®]). 16X de aumento, modo de reflexão.

O segundo teste baseou-se no uso do pigmento diretamente na forma de pó como se o mesmo fosse um cosmético. As amostras de pigmentos foram aplicadas em uma mão humana, onde foi possível visualizar melhor o efeito brilhante. Realizou-se então a comparação visual em relação às referências comerciais. É possível verificar o brilho desenvolvido, embora com menos efeito do que o da Sombra 1 (Contém 1g[®]) devido ao seu efeito gloss marcante. Neste exemplo foi possível novamente observar o fraco efeito lustre do pigmento mica-PrO₂, como havia sido discutido na apresentação dos resultados de teste de aplicação anterior. Acredita-se

que este pigmento deva ser aplicado de modo especial ou em outros tipos de aplicações.

Estes resultados, embora qualitativos, revelam uma expectativa de que os pigmentos sintetizados neste trabalho possam ter aplicação comercial no futuro. Cabe ressaltar que sendo este um trabalho inovador não houve tempo hábil para investigar possíveis outras propriedades funcionais dos pigmentos, pois conhecendo a gama de propriedades que os terras-raras apresentam não é previsível que tais pigmentos possam apresentar algumas dessas propriedades e quem sabe encontrar campos de aplicações ainda mais nobres do que os que aqui foram sugeridos.

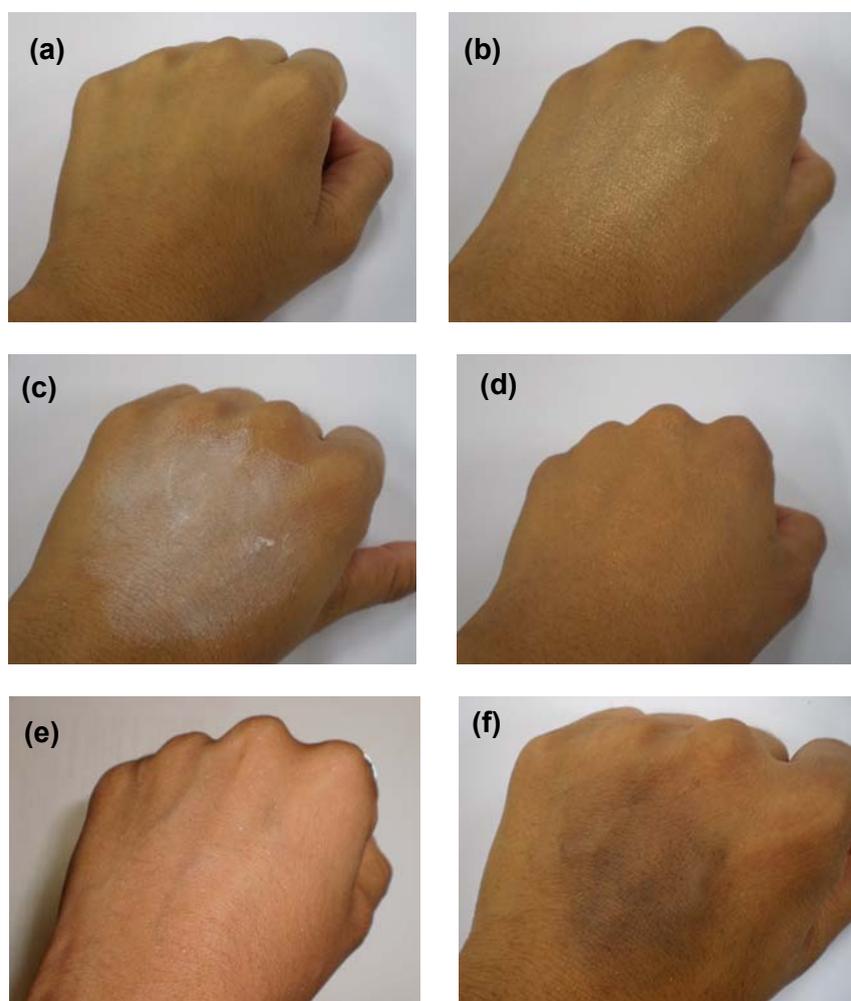


Figura 64 – Aspecto visual da mão sem nenhum pigmento (a) com Sombra 1 da Contém 1g[®] (b) Sombra 2 da Boticário[®] (c) com pigmento mica-Ce_{0,95}Pr_{0,05}O₂ (d) com pigmento mica-CeO₂ (e) e com pigmento mica-PrO₂ (f).

5. CONCLUSÕES

Uma rota alternativa para beneficiamento de mica moscovita foi desenvolvida possibilitando obtenção de concentrado de mica em granulometria inferior a 45 μm e seu uso na síntese de pigmentos perolizados.

A rota desenvolvida baseou-se em moagem primária em moinho de facas (-5 mm), concentração por mesagem, moagem secundária em moinho de facas (-45 μm) com lâminas de espessura fina (0,25 mm) e tratamento ultrassônico para obtenção de moscovita delaminada (0,5-1 μm).

O método de beneficiamento desenvolvido apresenta como vantagens, em relação àqueles que já existem:

- O uso dos moinhos de facas de fácil operação;
- A não utilização de reagentes químicos, o que torna o processo menos complexo e mais “limpo”;
- Cominuição do material a seco, que proporciona ganho de tempo e redução de custos graças a supressão da etapa de secagem, além de possibilitar obtenção de produto mais desaglomerado, já que verifica-se que a secagem favorece a aglomeração das partículas de mica
- Obtenção de mica em granulometria inferior a 100 μm com rendimento em torno de 70%.
- Obtenção de mica em granulometria inferior a 45 μm , rendimento em torno de 35% (com expectativa de maior rendimento se for encontrado um moinho adequado) e espessura na faixa de 0,5-1 μm com aplicação de tratamento ultrassônico, algo somente alcançado, segundo dados da literatura, com uso do moinho a jato (*Jet Mill*).

Embora para definição de cada etapa do beneficiamento utilizou-se embasamento teórico encontrado na literatura, a rota desenvolvida constitui-se em uma inovação tecnológica, já que não foram encontrados registros de rota similar na literatura.

A rota tecnológica até a obtenção de concentrado de mica em granulometria inferior a 100 μm constitui-se uma importante contribuição no contexto social em que o trabalho está inserido. Por ser um método de fácil aplicação e cujo produto já é capaz de elevar o valor agregado da mica daquela região.

Foi possível a síntese de pigmentos perolizados utilizando a moscovita beneficiada. Os pigmentos foram obtidos com uso de óxidos de terras-raras como recobrimento, possibilitando a obtenção de três produtos em cores distintas: Mica-CeO₂ – amarelo, Mica-PrO₂ – preto e Mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ – laranja.

Além de servirem como forma de comprovação da eficácia da rota de beneficiamento desenvolvida para obtenção de mica com propriedades adequadas à aplicação tecnológica, os pigmentos Mica-PrO₂ e Mica-Ce_{0.95}Pr_{0.05}O₂ constituem também inovação científica já que não foram encontrados registros deles nem na literatura especializada nem em patentes.

Os resultados alcançados contribuirão não só para a valorização da moscovita no mercado nacional, como também para incentivar os fabricantes nacionais de tintas e pigmentos a investirem na produção e comercialização dos pigmentos perolizados em geral, o que poderá garantir ao Brasil ganho de divisas e maior destaque perante os produtores mundiais de colorantes em termos de desenvolvimento tecnológico.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação dos pigmentos obtidos utilizando técnicas e sistemas mais próximos da sua realidade de utilização.
- Moagem da mica em moinho de facas contendo lâminas finas, em circuito aberto e com peneira de saída.
- Continuação do estudo de otimização do método de síntese de modo a se obter um recobrimento mais uniforme da mica pelos óxidos.
- Investigação da natureza da ligação entre os óxidos de recobrimento e a moscovita.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- “Germany: Eckart and werker – Pearlescent and Metallic Pigments”, 2004, *Focus on Pigments*, v. 2004, n. 5 (may), pp. 5, 2004.
- “Japan: Merck — Pearlescent Pigments”, 2008, *Focus on Pigments*, v. 2008, n. 10 (oct), pp 6
- “Minérios Ouro Branco fortalece Comercialização de Pigmentos Perolados”, 2007, *Revista Paint e Pintura*, v. 12, n. 111 (mai), pp. 13.
- ABRÃO, A., 1994, “Química e Tecnologia das Terras-raras”, 1ª edição, Rio de Janeiro, Editora CETEM/MCT.
- ADAMS, R., 2008, “Effect Pigments Fully Explained”, *Focus on Pigments*, v. 2008, n. 7 (jul), pp 1-2.
- ANSELMANN, R., AMBROSIUS, K., MATHIAS, M., 2007, “Effect Pigments Base on Coated Glass Flakes”, U. S. PAT. No 7,226,503 B2.
- ARMANINI, L., 1987, “Colored Micaceous Pigments”, U. S. Pat. N°: 4,755,229.
- ARUNA, S. T., GHOSH, S. and PATIL, K. C., 2001, “Combustion Synthesis and Properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-y}$ Red Ceramic Pigments”, *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 4-5 (jul), pp. 387-392.
- BADENES, J. A., LLUSAR, M., TENA, M. A. et al, 2002, “Praseodymium-Doped Cubic Ca-ZrO₂ Ceramic Stain”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 12 (nov), pp. 1981-1990.
- BALARD, H., AOUADJ, O. AND PAPIRER, E., 1997, “Monitoring, by Inverse Gas Chromatography, of the Variation of the Surface Energetic Heterogeneity of Ground Muscovite Samples”, *Langmuir*, v. 13, n.5 (mar), pp.1251-1255.
- BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., CALVACANTE, P. M. T., 2008, “Mica”, in: LUZ, A. B., LINS, F. A. F., “Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações”, 2 ed., cap. 29, Rio de Janeiro, RJ, Editora CETEM/MCT.
- BARLOW, S. G. and MANNING, D. A. C, 1999, “Influence of Time and Temperature on Reactions and Transformations of Muscovite Mica”, *British Ceramic Transactions*, v. 98, n.3 (mar), pp.122-126.
- BARROS, F. M., SAMPAIO, J. A., CAVALCANTE, P. M. T., 2004, “Beneficiamento de Rejeito de Moscovita da Região do Seridó-Borborema (NE) para aplicações

- industriais”, In: *Anais do 13º Jornada de Iniciação Científica-CETEM*, pp.1-6, Rio de Janeiro, Jul.
- BERNHARD, H., ESSELBORN, R., 1975, “Nacreous Pigments and Process for the Production Thereof”, U. S. Pat. N°: 3,874,890.
- BERTAUX, S., REYNDERS, P., HEINTZ, J. M., et al, 2005a, “New (oxy)nitride Pearlescent Pigments”, *Materials Science and Engineering B*, v. 121, n.1-2 (jul), pp. 137–144.
- BERTAUX, S.; REYNDERS, P.; HEINTZ, J. M, 2005b, “Sintering and Color Properties of Nanocrystalline CeO₂ Films”, *Thin Solid Films*, v. 473, n. 1 (feb), pp. 80-88.
- BERTAUX; S., REYNDERS; P., WICHMANN; J., et al, 2004, “Pearlescent Pigments”, U. S. Pat. N° 6,719,837.
- BROWNING, J. S, 1970, “Mica Process Development”, *Transaction of Society of Mining Engineers*, v.247, pp. 269-273.
- CASQUEIRA, R. G., SANTOS, S. F., 2008, “Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações”, Série Rochas e Minerais Industriais, 1ª Edição, v. 1, Rio de Janeiro, Editora CETEM/MCT.
- CAVALCANTE, P.M.T., DONDI, M., GUARINI, G. et al, 2006, “Aplicação de Pigmentos Perolizados a Base de Mica e Dióxido de Titânio na Cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, v. 11, n. 2 (mar-abr), pp.37-41.
- CAVALCANTE, P.M.T., DONDI, M., GUARINI, G. et al, 2007, “Ceramic application of Mica Titania Pearlescent Pigments”, *Dyes and Pigments*, v. 74, n.1 (sep), pp. 1-8.
- CHANG, S. K., HUY, K. J., 2000, “Synthesis of High Surface Area Tin Oxide Powders via Water-in-oil Microemulsions”, *Powder Technology*, v. 107, n. 3 (feb), pp. 268-272.
- CHO, J., LIM, S., 2006, “Internal Structure Analysis of Mica Particles Coated with Metal Oxide by Transmission Electron Microscopy”, *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 3 (may), pp. 192-195
- CHU-WEN, G., LIN-SHENG, L., DONG-TAI, H. et al, 2003, “Comminution of Mica by Cavitation Abrasive Water Jet”, *Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.*, v. 18, n. 2 (jun), pp. 53-56.

- CHU-WEN, G., LU, D., 2007, "Energy Consumption in Comminution of Mica with Cavitation Abrasive Water Jet", *Journal of China University of Mining & Technology*, v. 17, n. 2 (jun), pp. 251-254.
- COELHO, J. M., MELLO, E. F., FERREIRA, G. E. et al, 2005, "A Competitividade dos Minerais Industriais Brasileiros", In: *Anais do 21º Encontro de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, pp. 372-379, Rio Grande do Norte, Nov.
- DANA, H, 1959, "Manual de Mineralogia", v. 2, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo.
- DAVIS, L. L., 1993, "Mica", Ecology and Natural Resources Collection, Bureau of Mines / Minerals yearbook, pp. 657-668.
- DELUCA JR, C.V., 1995, "Rutile Titanium Dioxide Coated Micaceous Pigments Formed Without Tin". U. S. Pat. N°. 5,433,779.
- DOCAR, M., 2007, "Knife mill for Use in Grinding of material, has Rotor Rotationally Fixed to its Housing with Specific Angle and Flat Rotor Knife with Different Inclination", Patent Number(s): WO2007011316-A2, WO2007011316-A3.
- DROBOT, N. M., TI, S. LZ, K. et al, 1986, "Mechanism of Muscovite Interaction with the Glass During the Production of Mycalex", *Khimicheskaya Tekhnologiya*, v. 29, n.8, pp. 85-88.
- DÚRAN, P., CAPEL, F., GUTIERREZ, D., et al., 2002, "Cerium (IV) Oxide Synthesis and Sinterable Powders prepared by the Polimeric Organic Complex Solution Method", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 9-10 (sep), pp 1711-1721.
- EMMERT, R., 1989, "Instrumentation Color Matching of Pearlescent Pigments", *Cosmetics and Toiletries*, v. 104, n. 7 (jul), pp. 57-65.
- ESKELINEN, P. 1992, "X-ray Diffraction Study of TiO₂ Thin Films on Mica", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, n. 2 (oct), pp.501-511.
- FRANÇA, S. C. A., 2006, "42º Fórum em Geologia de Minerais Industriais: Visitas técnicas a minas e usinas de beneficiamento de minerais industriais da Carolina do Norte, EUA", Comunicação pessoal, Rio de Janeiro - RJ.
- FIGUEIRA, H. V. O., ALMEIDA, S. L. M., LUZ, A. B., "Cominuição", in: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M., 2004, "Tratamento de Minérios", 4ª.ed., cap. 4, Rio de Janeiro, Editora CETEM/MCT.

- FURUKAWA, S, MASUI, T., IMANAKA, N., 2006, "Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 418, n 1-2 (jul), pp. 255-258.
- GERMER, T. A., NADAL, M. E., 2001, "Modeling the Appearance of Special Effect Pigment Coatings", *Gu Z-H, Maradudin AA, editors. EDS. Proc. SPIE*, v. 447, pp. 77-86.
- GERSHENKOP, A. S., GERASIMOVA, L. G., KHOKHULYA, M. S., et al, 2001, "Preparation of Flaky Pearly Pigments", *Inorganic Materials*, v. 37, n. 5 (may), pp. 631-635.
- GLAUSCH R., KIESER, M., MAISCH, R., et al, 1998, "Special Effect Pigments", Hannover, Vincentz Verlag.
- IUGA, A. C., CUGLESAN, I., SAMUILA, A., et al, 2004, "Electrostatic Separation of Muscovite Mica from Feldspathic Pegmatites", *IEEE Transactions on Industry Applications*, v. 40, n. 2 (mar-apr), pp. 422- 429.
- JANKOVIC, A., 2003, "Variables Affecting the Fine Grinding of Minerals using Stirred Mills", *Minerals Engineering*, v. 16, n.4 (apr), pp. 337–345.
- JING, C., HANBING, S.X., 2007, "The Preparation and Characteristics of Cobalt Blue Colored Mica Titania Pearlescent Pigment by Microemulsions", *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 3 (oct), pp. 766-769.
- JORDAN, C. E., SULLIVAN, G. V., Davis, B. E., 1980, "Pneumatic Concentration of Mica", Washington, Report of Investigations 8457, U. S. Bureau of Mines, pp. 24.
- JORGE, R. M., 2004, "Propriedades Dielétrica e Térmicas de Compósitos de Borracha Natural com Mica", *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 1, n. 2 (out-dez), pp. 43-47.
- JUNRU, T., SHEN, L., FU, X., et al, 2004, "Preparation and Conductive Mechanism of Mica Titania Conductive Pigment", *Dyes and Pigments*, v. 62, n. 2 (aug), pp.107-114.
- JUNRU, T., XIANSONG, F., XIUZENG, C. et al, 2003, "The Preparation and Characteristics of a Multi-Cover type, Blue Mica Titania, Pearlescent Pigment", *Dyes and Pigments*, v. 56, n. 2 (feb), pp. 93-98.

- JUNRU, T., YUNFANG, H., WENXIANG, H., et al, 2002, "Preparation and Characteristics of Cobalt Blue Mica Coated Titania Pearlescent Pigment", *Dyes and pigments*, v. 52, n. 3 (mar), pp. 215-222.
- KAMIYAMA, Y., ISRAELACHVILI, J., 1992, "Effect of pH and Salt on the Adsorption and Interactions of an Amphoteric Polyelectrolyte", *Macromolecules*, v. 25, n. 19 (sep), pp. 5081-5088.
- KANN, Y., MAZNEV, A., 2002, "Color Control of Interference Pigments Dispersed in Translucent Media", *Color Research and Application*, v. 27, n. 2 (apr), pp. 83-87.
- KLEIN, M., 1987, "Mica-Polymer Micro-Bits Composition and Process", U. S. Pat. N^o. 4,710,520.
- KNYAZEV, S. A., KORSUKOV, V. E., 2004, "Transformation of the Surface Structure of Bending-strained Muscovite Crystals", *Technical Physics Letters*, v. 30, n. 6 (jun), pp. 463-465
- KOBAYASHI, R., ISHIMORI, T. and SENNA, M., 1998, "Delamination of Sericite into Thin Platelets in the Presence of Titania Sol", *Journal of Materials Science Letters*, v. 17, n. 9 (may), pp. 789-793.
- KOGEL, J. E., TRIVEDI, N. C., BARKER, J. M., et al, 2006, "Industrial Minerals and Rocks: Commodities Markets and Uses", 7th Edition, Colorado, Society for Mining, Metallurgy and Exploitation SME.
- LESKELÄ, M., ESKELINEN, P. and RITALA, M., 1993, "Thermoanalytical Studies on TiO₂-Mica Pigments", *Thermochimica Acta*, v. 214, n. 1 (jan), pp. 19-26.
- LUZ, A. B., LINS, F. F., 2004, "Introdução ao Tratamento de Minérios", in: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M., 2004, "Tratamento de Minérios", 4^a.ed., cap. 1, Rio de Janeiro, Editora CETEM/MCT.
- LUZ, A. B., LINS, F. F., BERNARDO, P., 2003, "Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional e Integrado", 1^a Edição, v. 1, Rio de Janeiro, Editora CETEM/MCT.
- LUZ, C., 2006, "Tudo que reluz é...", *Revista Paint e Pintura*, v. 11, n. 104 (set), pp. 44-56.
- MACEDO, A. B., 1998, "Recursos Mineraiis Não-Metálicos", *Estudos Avançados*, v.12, n. 33 (mai-aug), pp. 67-87.

- MAESTRO, P., 1985, "Rare Earths and Color: Properties and Industrial Applications", *Journal of the Less Common Metals*, v.111, n. 1-2 (sep), pp. 43-48.
- MAHAN, B. M., MYERS, R. J., 1995, "Química: Um Curso Universitário", 4ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Blucher.
- MAHATA, T., DAS, G., MISHRA, R. K., et al, 2005, "Combustion Synthesis of Gadolinia Doped Ceria Powder", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2 (apr), pp. 129-135.
- MAILE F.J., PFAFF G. and REYNDERS P., 2005, "Effect Pigments – Past, Present and Future". *Progress in Organic Coatings*, v. 54, n. 3 (aug), pp. 150-163.
- MAISCH, R., STAHLCKER, O., KIESER, M., 1996, "Mica Pigments in Solvent Free Coatings Systems", *Progress in Organic Coatings*, v. 27, n. 1-4 (jan-apr), pp. 145- 152.
- MAKISHIMA, A., ASAMI, M. and WADA, K., 1988, "Preparation of CeO₂-TiO₂ Coatings on by the Sol-Gel Process", *Journal of Non Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3 (mar), pp. 321-324.
- MARTINES, M. A. U., DAVOLOS, M. R., JÚNIOR, M. J., 2000, "O efeito do Ultra-som em Reações Químicas", *Química Nova*, v. 23, n 2 (mar-apr), pp. 251-256.
- MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., 2005, "Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas", *Química Nova*, v. 28, n. 1 (jan/fev), pp. 111-117.
- MAZZUCATO, E., ARTIOLI, G., GUALTIERI, A., 1999, "High temperature Dehydroxylation of Muscovite-2M1: A Kinetic Study by in situ XRPD", *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 26, n. 5, (may), pp.375-381
- MORAES, R., 2008, "Ativos Funcionais ajudam Maquiagens a proporcionar mais Beleza e Saúde", *Revista Química e Derivados on-line*, n. 478 (out). <http://www.quimica.com.br/indice2008.htm>, acessado 10/11/09.
- NISHIMURA, S., SCALES, P. J., TATEYAMA, H. et al, 1995, "Cationic Modification of Muscovite Mica: An Electrokinetic Study", *Langmuir* v. 11, n. 1 (jan), pp. 291-295.
- O'BRIEN, W. J., BOENKE, K. M., LINGER, J. B. et al, 1998, "Cerium Oxide as a Silver Decolorizer in Dental Porcelains", *Dental Materials*, v. 14, n. 14 (sep), pp. 365-369.

- OA, I., TUBOSUN, I. A., OGUNDARE, F. O. et al, 2006, "TL Response of Muscovite Samples from Granite Pegmatite of Llesa and Ljero-Ekiti", *Radiation Measurements*, v. 41, n. 7-8 (aug-sep), pp.967-970.
- OSMAN, M. A., 2001, "Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Networks by Mica Flakes", *Polymer*, v.42, n. 15 (jul), pp. 6545-6556.
- PAN, Y., Su, Q., Xu, H., Chen, T. et al, 2003, "Synthesis and Red Luminescence of Pr³⁺-Doped CaTiO₃ Nanophosphor from Polymer Precursor", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 1 (aug), pp. 69-73.
- PAPIRER, E., ECKHARDT, A., MULLER, F., et al, 1990, "Grinding of Muscovite: Influence of the Grinding Medium", *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 12 (dec), pp. 5109-5117.
- PAPIRER, E., MARTZ, P., 1987, "Ball Milling of Muscovite in Organic Media", *Materials Science and Engineering*, v. 95 (nov), pp. L5-L8.
- PÉREZ-MAQUEDA, L. A., HARO, M. C. J., POYATO, J., et al, 2003, "Comparative Study of Ground and Sonicated Vermiculite", *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 16-17 (aug), pp. 5347-5351.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L., WIEWIÓRA, A., DRAPALA, J., et al, 2006, "The Effect of Sonication on Dioctahedral and Trioctahedral Micas", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, n 1 (jan), pp.61–67.
- PESSERL, A., 1999, "Considerações sobre a Variação de Tonalidades: Problemas e Oportunidades", *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1-6 (jan-dez), pp. 7-10.
- PAFF, G., REYNDERS, P., 1999, "Angle-dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments", *Chemical Reviews*, v.99, n. 7 (jun) pp.1963-1981.
- POPSON, J. and MALTHOUSE, D. D., 1996, "Measurement and Control of the Optical Properties of Paper", 2ª edição, New Albany, Ninth Publication Copyright.
- PORRASA, M., SOLANSB, C., GONZ ALEZA, C. et al, 2004, "Studies of Formation of W/O Nano-Emulsions", *Colloids and Surfaces A*, v. 249, n. (oct), pp. 115-118.
- RATH, R.K., SUBRAMANIAN, S., 1997, "Studies on Adsorption of Guar Gum onto Biotite Mica", *Minerals Engineering*, v. 10, n. 12 (dec), pp. 1405-1420.

- REN, M., YIN, H., WANG, A., et al, 2007, "Mica coated by direct deposition of rutile TiO₂ nanoparticles and the optical properties", *Materials Chemistry and Physics*, v. 103, n. 2-3 (Jun), pp. 230-234.
- REN, M., YIN, H., WANG, A., et al, 2008, "Evolution of TiO₂ coating layers on lamellar sericite in the presence of La³⁺ and the pigmentary properties", *Applied Surface Science*, v. 254, n. 22 (sep), pp. 7314–7320.
- REZENDE, M. M., CARDOSO, V. R. S., 2007, "Terras-Raras", Balanço Mineral Brasileiro, http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineraI2007/terras_raras_SM2007.doc. Acessado 24/11/09
- SAKAMOTO, H., QIU, J. and MAKISHIMA, A., 2003, "The Preparation and Properties of CeO₂-TiO₂ film by Sol-Gel Spin-Coating Process", *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, n. 1, pp. 69-76.
- SANTOS, S. F., ANDRADE, M. C., FRANÇA, S. C. A., OGASAWARA, T., 2009a, "Estudo Colorimétrico de Fritas Feldspáticas", *Cerâmica*. ARTIGO ACEITO.
- SANTOS, S. F., ANDRADE, M. C., SAMPAIO, J. A., et al, 2007a, "Synthesis of Ceria-Praseodymia Pigments by Citrate-Gel method for Dental Restorations", *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 3 (sep), pp. 574-579.
- SANTOS, S. F., FRANÇA, S. C. A., 2007b, "Relatório de Visita Técnica às Minerações de Pegmatitos da Região Borborema-Seridó". Relatório de Viagem Elaborado para a Coordenação de Processamento Mineral - COPM/CETEM.
- SANTOS, S. F., FRANÇA, S. C. A., OGASAWARA, T., 2008, "Alternative Route to Muscovite Mica Dressing", IN: *Anais da Ix Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, pp. 1-8, Argentina, oct.
- SANTOS, S. F., FRANÇA, S. C. A., OGASAWARA, T., 2009b, "A Route to Grinding and Delamination of Muscovite", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. SUBMITTED.
- SANTOS, S. F., FRANÇA, S. C. A., OGASAWARA, T., 2009c, "Preparation and Characterization of Pigments based on Mica coated with Rare Earth Oxides", *Dyes and Pigments*, SUBMITTED.
- SHOMBURG, J. and ZWAHR, H., 1997, "Thermal Differential Diagnosis of Mica Mineral Group", *Journal of Thermal Analysis*, v. 48, n. 1 (jan), pp. 135-139.

- SIVAMOCHAN, R., VACHOT, P., "A Comparative Study of Stirred and Vibratory Mills for the Fine Grinding of Muscovite, Wollastonite and Kaolinite", *Powder Technology*, v. 61, n. 2 (may), pp. 119-129.
- SKOOG, D. A., HOLLER, J. F., NIEMAN, T. A., 2002, "Princípios de Análise Instrumental", 5ª edição, Porto Alegre, Bookman.
- SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, 2003, "Colore, Pigmenti e Colorazione in Cerâmica", Modena - Itália, SALA srl.
- SOUZA, A. E., VAL, L. C., 2007, "Mica", *Balanço Mineral Brasileiro*, <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/mica.pdf>. Acessado 09/10/09.
- STENGL, V., SUBRT, J., BAKARDJIEVA, S., 2003, "The preparation and Characteristics of Pigments based on Mica Coated with Metal Oxides", *Dyes and Pigments*, v. 58, n. 3 (sep), pp. 239-244.
- SULCOVÁ, P. and TROJAN, M., 1998, "Synthesis of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ Pigments with Other Lanthanides", *Dyes and Pigments*, v. 40, n. 1 (jan), pp. 87-91.
- SULCOVÁ, P., 2000, "The Synthesis of $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Nd_yO_{2-y/2}$ Pigments", *Dyes and Pigments*, v. 47, n. 3 (dec), pp. 285-289.
- SUN, Y., WANG, Z., TIAN, J., et al, 2002, "Coloration of Mica Glass-Ceramic for Use in Dental CAD/CAM System", *Materials Letters*, v. 57, n. 2 (dec), pp. 425-428.
- TAWATCHAI, C., AMORNSAK, C., JOYDEEP, D., et al, 2005, "Effects of Cosurfactant on ZnS Nanoparticle Synthesis in Microemulsion", *Science and Technology Advanced Materials*, v. 6, n. 3-4 (jul), pp. 266-271.
- TOHIDIFAR, M.R., TAHERI-NASSAJ, E., ALIZADEH, P., 2008, "Optimization of the Synthesis of a Nano-sized Mica-Hematite Pearlescent Pigment", *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, n 1 (may), pp. 137-142.
- VERLAG, V., 2001, "Measuring Special Effects", *European Coatings Journal*, v. 34 (aug), pp. 1-7.
- WIEWIÓRA, A., 1990, "Crystallochemical Classifications of Phyllosilicates based on the Unified System of Projection of Chemical Composition"; I, The Mica Group", *Clay Minerals*, v. 25, n. 1 (mar), pp. 73-81.
- YOLDJIAN, G., 1985, "The Use of Rare Earths in Ceramics", *Journal of the Less Common Metals*, v. 111, n. 1-2 (sep), pp. 17-22.

- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Iridesc%C3%A7%C3%A3o> Acessado 23/11/09

- <http://www.comex-group.com/COMEX-ACXbrochure.pdf> Acessado 21/11/09.

ANEXOS

ANEXO I

Confirmação da submissão do artigo enviado à revista Mineral Processing and Extractive Metallurgy.

Nesta revista todo processo de publicação de um artigo científico é realizado on-line, deste modo a figura 1 exibe o status do trabalho enviado, como também o título atribuído, data de submissão, etc.

No momento, o artigo está sendo avaliado por revisores. O parecer dos mesmos (aceitação, rejeição ou necessidades de correções) está sendo aguardado.



The screenshot displays the 'Editorial Manager' interface for the journal 'Mineral Processing and Extractive Metallurgy'. The user is logged in as 'shirler' with the role of 'Author'. The page title is 'Submissions Being Processed for Author Shirleny Fontes Santos, M. Sc.'. It shows a table with one submission entry. The table has columns for Action, Manuscript Number, Title, Initial Date Submitted, and Current Status. The submission details are: Manuscript Number MPM214, Title 'A route to Grinding and delamination of muscovite', Initial Date Submitted 27/08/2009, and Current Status 'With Editor'. Navigation options include 'Action Links', 'Page: 1 of 1 (1 total submissions)', and 'Display 10 results per page'. A '<< Author Main Menu' button is located at the bottom.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Current Status
Action Links	MPM214	A route to Grinding and delamination of muscovite	27/08/2009	With Editor

Figura 65 – Submissão do artigo enviado à revista Mineral Processing and Extractive Metallurgy.

ANEXO II

Confirmação da submissão do artigo enviado à revista *Dyes and Pigments*.

Assim como para revista anterior, todo processo de publicação é realizado on-line. A figura 1 exibe o status do trabalho e outras informações.

No momento, o artigo está sendo avaliado por revisores. O parecer dos mesmos (aceitação, rejeição ou necessidades de correções) está sendo aguardado.

The screenshot shows the 'DYES and PIGMENTS' journal website. The header includes navigation links (home, main menu, submit paper, guide for authors, register, change details, log out), contact information, and the Elsevier logo. The user is logged in as 'shirleny' with the role of 'Author'. The main content area is titled 'Submissions Being Processed for Author shirleny fontes santos, M. Sc'. It shows a table with one submission entry. The table has columns for Action, Manuscript Number, Title, Initial Date Submitted, Status Date, and Current Status. The submission details are: Manuscript Number DYPI-D-09-00638, Title 'Preparation and Characterization of Pigments Based on Mica Coated with Rare Earth Oxides', Initial Date Submitted Oct 27, 2009, Status Date Oct 28, 2009, and Current Status Under Review. The page also includes pagination information (Page: 1 of 1) and a display options menu (Display 10 results per page).

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
Action Links	DYPI-D-09-00638	Preparation and Characterization of Pigments Based on Mica Coated with Rare Earth Oxides	Oct 27, 2009	Oct 28, 2009	Under Review

Figura 66 – Submissão do artigo enviado à revista *Dyes and Pigments*.