



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LEONARDO DOS SANTOS RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DO REJEITO BENEFICIAMENTO DO  
MINÉRIO DE MANGANÊS DE CARAJÁS EM FORMULAÇÃO  
CERÂMICA**

MARABÁ  
2013

LEONARDO DOS SANTOS RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DO REJEITO DO BENEFICIAMENTO  
MINÉRIO DE MANGANÊS DE CARAJÁS EM FORMULAÇÃO  
CERÂMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de  
Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal do Pará –  
UFPA, em cumprimento às exigências  
para obtenção do grau de Bacharel  
em Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury  
Neto

MARABÁ  
2013

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Josineide Tavares, Marabá-PA)**

---

Rodrigues, Leonardo dos Santos.

Incorporação do rejeito do beneficiamento do minério de manganês de Carajás em formulação cerâmica / Leonardo dos Santos Rodrigues ; Orientador, Elias Fagury Neto. – 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013.

1. Engenharia de Materiais – Carajás, (PA). 2. Reaproveitamento – sobras, refugos, etc. – Carajás, (PA). 3. Cerâmica. I. Título.

CDD - 22 ed.: 620.11098115

---

LEONARDO DOS SANTOS RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DO REJEITO DO BENEFICIAMENTO  
MINÉRIO DE MANGANÊS DE CARAJÁS EM FORMULAÇÃO  
CERÂMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de  
Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal do Pará –  
UFPA, em cumprimento às exigências  
para obtenção do grau de Bacharel  
em Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury  
Neto

Data de aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Conceito: \_\_\_\_\_

Bancada Examinadora:

---

Prof. Dr. Elias Fagury Neto - Orientador  
Faculdade de engenharia de materiais – UFPA

---

Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando - Membro  
Faculdade de engenharia de materiais – UFPA

---

Prof<sup>a</sup> Msc. Simone Patrícia Aranha da Paz - Membro  
Faculdade de engenharia de materiais – UFPA

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a cada pessoa que esteve comigo durante toda a minha jornada na universidade e aos meus antigos colegas do curso de tecnologia agroindustrial em alimentos pelo apoio em minha decisão de interromper o curso e iniciar uma nova jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que com sua infinita graça e misericórdia me permitiu chegar a este momento, com certeza sem seu auxílio eu não chegaria ao final deste curso.

Aos meus pais, pela orientação, compreensão, auxílio e apoio, principalmente nos momentos de maior dificuldade.

Ao meu orientador, Dr. Elias Fagury Neto, pela oportunidade em iniciação científica, monitoria e pelos momentos de aprendizagem em conversas sobre a área cerâmica.

Aos professores da universidade em especial os da FEMAT, pela contribuição no ensino, dedicação e disposição para ensinar mesmo fora do período de aula.

À técnica do laboratório Me. Tatiani Silva, pelo apoio e auxílio na parte experimental deste projeto.

Aos meus amigos Caio, Daniel, Gustavo e Letícia por estarem comigo por todos estes cinco anos de curso.

Aos demais alunos da FEMAT – 2009, Rafaela, Adriano, Mayron, Bárbara, Ronaldo, Lourival, Johannes e Túlio, pelos momentos de brincadeiras e desespero quando estávamos próximos a provas ou com prazo apertado para entrega de trabalhos.

E um agradecimento especial ao Jhemison por ter compartilhado comigo estes dois anos de iniciação científica, dividindo as frustrações, descobertas, alegrias e certamente foi a pessoa que mais contribuiu na parte prática deste projeto.

## TRABALHOS PUBLICADOS

**Título:** Avaliação tecnológica de cerâmicas tradicionais incorporadas com rejeito do minério de manganês

**Autores:** Leonardo dos Santos Rodrigues, Jhemison Carmo da Silva, Rômulo Simões Angélica, Adriano Alves Rabelo, Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury, Elias Fagury Neto.

**Submetido à publicação na revista cerâmica, 2013.**

**Título:** Caracterização tecnológica de um filito da região de Marabá-PA para aplicação cerâmica.

**Autores:** Leonardo dos Santos Rodrigues, Jhemison Carmo da Silva, Tatiani da Luz Silva, Adriano Alves Rabelo, Edemarino Araújo Hildebrando Elias Fagury Neto.

**Trabalho completo publicado nos Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013.**

**Título:** Avaliação das propriedades cerâmicas de porcelanas de ossos produzidos com matérias-primas da região sudeste do Pará.

**Autores:** Jhemison Carmo da Silva, Leonardo dos Santos Rodrigues, Tatiani da Luz Silva, Adriano Alves Rabelo, Elias Fagury Neto.

**Trabalho completo publicado nos Anais do 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2012.**

**Título:** Incorporação do rejeito de minério de manganês de Carajás em formulação de cerâmica argilosa.

**Autores:** Leonardo dos Santos Rodrigues, Jhemison Carmo da Silva, Tatiani da Luz Silva, Adriano Alves Rabelo, Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury, Elias Fagury Neto.

**Trabalho completo publicado nos Anais do 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2012.**

*"Mas nada há encoberto que não haja de ser descoberto;  
nem oculto, que não haja de ser sabido."*

*(Lucas 12.2)*



## RESUMO

A indústria cerâmica tem grande papel ambiental quando o assunto é reciclagem de rejeitos. A produção industrial que vem se desenvolvendo na Região Norte do país abre espaço para utilização de rejeitos como substituto de matérias-primas naturais na produção de cerâmicas. Esta substituição, além da vantagem ambiental, também confere melhoria às características técnicas da cerâmica produzida. O presente trabalho visou estudar os efeitos causados pela incorporação de rejeito de minério de manganês em formulações de cerâmica argilosa, para avaliar até que ponto é possível incorporar o referido rejeito sem que haja prejuízo das propriedades dos produtos. Foram propostas formulações contendo quantidades variadas de rejeito. Os corpos-de-prova obtidos por prensagem foram sinterizados em temperaturas de 1000°C a 1200°C por 2 horas. Os resultados mostraram que o rejeito atua como fundente, melhorando propriedades do material, diminuindo a porosidade e absorção de água e aumentando a resistência mecânica das peças cerâmicas.

Palavras – chave: Rejeito, minério, manganês, cerâmica, reciclagem.

## **ABSTRACT**

The ceramic industry has a great environmental role when it comes to recycling waste. The industrial production that has been developing in the Northern Region of Brazil makes room for use of waste as a substitute raw material in the production of ceramics. This substitution, in addition to the environmental advantage, also provides interesting physical characteristics in the ceramics produced. This work aimed to study the effects caused by the incorporation of manganese ore tailings in formulations of clay ceramics, to examine the extent of incorporation of this waste without prejudice to the product properties. Formulations containing varying amounts of waste and clays were proposed. The specimens were obtained by pressing and subsequent firing at temperatures of 1000°C to 1200°C for 2 hours. Results showed that the porosity and water absorption decreased as the sintering temperature was increased, as well as the strength of the ceramic bodies.

Keywords: Waste, manganese, ore, clay ceramics, recycling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma de beneficiamento do minério de manganês da mina do Azul em Carajás, PA. .... | 23 |
| Figura 2 – Barragem do azul.....  | 24 |
| Figura 3 – Barragem do kalunga.....   | 24 |
| Figura 4 – diagrama ternário com as formulações.....  | 32 |
| Figura 5 – Difratoograma de raios X da argila.....  | 33 |
| Figura 6 – Difratoograma de raios X do caulim.....  | 33 |
| Figura 7 – Difratoograma de raios-X do RMM.....   | 34 |
| Figura 8 – Análise térmica diferencial/termogravimétrica da argila.....                             | 36 |
| Figura 9 – Análise térmica diferencial/termogravimétrica do caulim <i>in natura</i> .....           | 37 |
| Figura 10 – Análise térmica diferencial/termogravimétrica do RMM.....                               | 38 |
| Figura 11 – Corpos de prova sinterizados a 1000°C.....  | 38 |
| Figura 12 – Corpos de prova sinterizados a 1100°C.....  | 39 |
| Figura 13 – Corpos de prova sinterizados a 1200°C.....  | 39 |
| Figura 14 – Densidade aparente das formulações.....   | 39 |
| Figura 15 – Porosidade aparente das formulações.....  | 40 |
| Figura 16 – Absorção de água das formulações.....   | 41 |
| Figura 17 – Retração linear das formulações.....  | 42 |
| Figura 18 – Módulo de ruptura a flexão das formulações.....   | 43 |
| Figura 19 – Curvas de gresificação das formulações.....   | 44 |
| Figura 20 – Microestrutura obtida por MEV da FI.....  | 45 |
| Figura 21 – EDS do ponto 1 da Figura 20.....  | 45 |
| Figura 22 – EDS do ponto 2 da Figura 20.....  | 46 |
| Figura 23 – Microestrutura obtida por MEV da FII.....   | 46 |
| Figura 24 – EDS do ponto 1 da Figura 23.....  | 47 |
| Figura 25 – EDS do ponto 2 da Figura 23.....  | 47 |
| Figura 26 – Microestrutura obtida por MEV da FIII.....  | 48 |
| Figura 27 – EDS do ponto 1 da Figura 26.....  | 48 |
| Figura 28 – EDS do ponto 2 da Figura 26.....  | 48 |
| Figura 29 – EDS do ponto 3 da Figura 26.....  | 49 |
| Figura 30 – Microestrutura obtida por MEV do RMM.....   | 49 |
| Figura 31 – EDS do ponto 1 da Figura 30.....  | 50 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 32 – EDS do ponto 2 da Figura 30..... | 50 |
|--|----|

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Principais estatísticas do caulim ( $10^3$ T) .....            | 27 |
| Tabela 2 – Formulações propostas .....                                    | 28 |
| Tabela 3 – Análise química semiquantitativa das matérias-primas (%) ..... | 35 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|              |  |
|--------------|--|
| AA           | Absorção de água                                     |
| ABC          | Associação brasileira de cerâmica                    |
| ABNT         | Associação brasileira de normas técnicas             |
| ANICER       | Associação nacional da indústria cerâmica            |
| CETEM        | Centro de tecnologia mineral                         |
| DA           | Densidade aparente                                   |
| DNPM         | Departamento nacional de produção mineral            |
| EDS          | Microanálise química por energia dispersiva          |
| ETENE        | Escritório técnico de estudos econômicos do Nordeste |
| MEV          | Microscopia eletrônica de varredura                  |
| MP           | Matérias-primas                                      |
| MPa          | Mega pascal  |
| MRF          | Módulo de ruptura à flexão                           |
| PA           | Porosidade aparente                                  |
| PF           | Perda ao fogo  |
| RMM          | Rejeito de minério de manganês                       |
| $\Delta L_q$ | Retração linear                                      |

## SUMÁRIO

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>1.</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b>   | <b>17</b> |
| <b>2.</b>     | <b>OBJETIVOS</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.1.</b>   | <b>OBJETIVO GERAL</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.2.</b>   | <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>  | <b>19</b> |
| <b>3.</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>  | <b>20</b> |
| <b>3.1.</b>   | <b>CERÂMICA ARGILOSA</b>  | <b>20</b> |
| <b>3.2.</b>   | <b>REJEITO DE MINÉRIO DE MANGANÊS</b>   | <b>21</b> |
| <b>3.3.</b>   | <b>ARGILA</b>   | <b>25</b> |
| <b>3.4.</b>   | <b>CAULIM</b>   | <b>26</b> |
| <b>4.</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.1.</b>   | <b>MATERIAIS</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.2.</b>   | <b>METODOLOGIA</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.2.1.</b> | <b>Confecção dos corpos de prova</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.2.2.</b> | <b>Caracterização das matérias-primas</b>   | <b>29</b> |
| 4.2.2.1.      | <i>Difratometria de raios X (DRX)</i>   | 29        |
| 4.2.2.2.      | <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>   | 29        |
| 4.2.2.3.      | <i>Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ADT/TG)</i>                       | 29        |
| <b>4.2.3.</b> | <b>Caracterização dos produtos (determinação das propriedades físico-mecânicas)</b> | <b>30</b> |
| 4.2.3.1.      | <i>Densidade aparente (DA)</i>  | 30        |
| 4.2.3.2.      | <i>Porosidade aparente (PA)</i>   | 30        |
| 4.2.3.3.      | <i>Absorção de água (AA)</i>  | 30        |
| 4.2.3.4.      | <i>Retração linear (<math>\Delta L_q</math>)</i>                                    | 30        |
| 4.2.3.5.      | <i>Módulo de ruptura a flexão (MRF)</i>   | 31        |
| 4.2.3.6.      | <i>Caracterização microestrutural</i>   | 31        |
| <b>5.</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | <b>32</b> |
| <b>5.1.</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b>   | <b>32</b> |
| <b>5.2.</b>   | <b>ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b>                                 | <b>33</b> |
| <b>5.3.</b>   | <b>ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b>                            | <b>34</b> |
| <b>5.4.</b>   | <b>ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/TERMOGRAVIMÉTRICA (ADT/TG)</b>                       | <b>35</b> |
| <b>5.5.</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS CERÂMICOS</b>                              | <b>38</b> |
| 5.5.1.        | <i>Densidade aparente</i>   | 39        |
| 5.5.2.        | <i>Porosidade aparente</i>  | 40        |
| 5.5.3.        | <i>Absorção de água</i>   | 40        |
| 5.5.4.        | <i>Retração linear</i>  | 41        |
| 5.5.5.        | <i>Módulo de ruptura a flexão</i>   | 42        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5.5.6. Curvas de gresificação.....</b>          | <b>43</b> |
| <b>5.5.7. Caracterização microestrutural .....</b> | <b>44</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>                         | <b>51</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>    | <b>52</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                            | <b>53</b> |



## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os tipos de materiais a cerâmica é o mais antigo produzido pelo homem; estima-se que a primeira cerâmica tenha sido fabricada à cerca de quinze mil anos atrás (1).

No Brasil, estima-se que as cerâmicas vermelhas tenham sido introduzidas no período colonial pelos jesuítas, que necessitavam de tijolos para construção de suas edificações. No entanto, a primeira grande fábrica de produtos cerâmicos só foi fundada no país em 1893. Atualmente, as empresas de cerâmicas são classificadas em: olarias que produzem tijolos e telhas, e cerâmicas com produtos mais sofisticados (2).

A extração mineral está relacionada com o meio ambiente devido a grande quantidade de material extraído e pelo grande volume de resíduos produzidos. Fatos estes que geram impactos ambientais significativos, tais como emissão de gases e particulados, movimentação do solo, emissão de material particulado, rebaixamento do nível freático, entre outros.

O minério de manganês está entre os vinte mais abundantes na crosta terrestre, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais deste minério. No entanto, é raro encontrar um depósito do minério, e estimativas dão conta que de cada 300 concentrações de manganês apenas uma pode ser considerada como depósito (3). A indústria de extração de minério de manganês no Brasil é a quinta maior no mundo, sendo responsável por 9,8% de todo minério produzido no mundo. Em 2012, o Brasil produziu aproximadamente 3,5 milhões de toneladas deste minério. O Estado do Pará responde pela maior parte da produção nacional, com 71% da produção (4).

Em termos de exportação, o Pará responde por mais de 90% do total nacional (5). Uma das maiores solicitações regionais deste minério está na indústria siderúrgica, como agente dessulfurante, desoxidante e como elemento de liga (4).

Um problema encontrado em barragens de rejeito, que é o destino do rejeito de manganês, é a possibilidade de acidentes com rupturas de consequências desastrosas, que geram graves impactos ambientais, prejuízos econômicos, além de elevado número de mortes. Esse tipo de acidente tem frequência de um ao ano (6).

A utilização de rejeitos industriais como matéria-prima tem sido investigada em todo mundo, com a finalidade de substituir insumos naturais por coprodutos

industriais, com custos mais acessíveis, pois há a substituição de matéria-prima, além de reduzir o impacto causado pela disposição de rejeitos no meio ambiente.

A variabilidade natural das características das argilas e o emprego de técnicas de processamento relativamente simples para fabricação de cerâmicas vermelhas tais como tijolos e telhas, facilitam a incorporação de outros tipos de materiais. Alguns tipos de resíduos até facilitam o processamento e melhoram a qualidade do produto final (7; 8).

Diversos trabalhos têm sido relatados na literatura a respeito da questão ambiental relativa à disposição de rejeitos de mineração, especificamente os das minas de ferro e manganês, devido ao grande volume gerado por atividades mineradoras (9; 10).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Estudar a incorporação do rejeito de minério de Manganês em formulações de cerâmicas argilosa, com intuito de se avaliar até que ponto o referido rejeito pode ser incorporado, sem que haja prejuízo nas propriedades dos produtos.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o nível de densificação de cada formulação, através dos ensaios físicos de densidade aparente e absorção de água;
- Submeter as amostras a ensaios mecânicos de flexão à frio, segundo orientação de normas técnicas adequadas para avaliar-se o módulo de ruptura;
- Realizar investigação microestrutural nos corpos de prova sinterizados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. CERÂMICA ARGILOSA

Cerâmica argilosa ou cerâmica vermelha é aquela cuja principal matéria-prima é uma argila comum. São caracterizadas pela cor vermelha e seus principais produtos são representados por telhas, tijolos, tubos, lajotas, vasos ornamentais e lajes para forro.

Tradicionalmente, o setor de cerâmica vermelha usa basicamente um tipo de massa monocomponente, ou seja, só argila. A Associação Nacional das Indústrias Cerâmicas - ANICER contabiliza cerca de 6900 empresas do setor, distribuídas entre olarias e indústrias cerâmicas (11).

O segmento da cerâmica vermelha é o responsável pela maior movimentação de materiais; está presente na maioria das construções brasileiras e sua aplicação tem pouca exigência no que tange a qualificação. Sua participação no volume de uma obra pode ultrapassar os 90% e seu custo raramente passa dos 10% dos custos totais de uma obra.

A cerâmica vermelha ou estrutural é um segmento industrial de uso intenso de mão-de-obra, onde prevalecem de um lado as microempresas familiares com técnicas essencialmente artesanais e, do outro, empresas de pequeno e médio porte que utilizam processos produtivos tradicionais. Assim, são consideradas tecnologicamente atrasadas ao serem comparadas com o padrão produtivo empregado nos principais países produtores. Entretanto, a necessidade de reverter esse quadro está levando empresários a investirem em tecnologias para melhorar a qualidade dos produtos e eliminar desperdícios no processo de produção (12).

O mercado da cerâmica vermelha é bastante promissor no sentido de reciclar rejeitos e outros resíduos sólidos: estima-se que em torno de 75% da produção nacional de cerâmica esteja distribuída na produção de telhas e tijolos. E a tendência é que esta fatia cresça ainda mais (2).

Geralmente, as empresas produtoras de cerâmica vermelha também são mineradoras, ou seja, a exploração de jazidas de argila é uma parte integrante do negócio da empresa. Incluem-se entre os insumos utilizados na produção de cerâmica vermelha, além da matéria-prima, máquinas, lubrificantes, pneus e principalmente energia, esta última tem forte participação nos custos da produção.

Em função da representatividade dos volumes de consumo de lenha, a atividade de cerâmica vermelha deve ter especial atenção aos problemas ambientais causados pela sua queima, em função da produção de cinzas, óxidos de enxofre, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, causadores de chuva ácida e de danos à camada de ozônio. Além disso, a lenha apresenta baixo rendimento energético, que impacta na qualidade e nos padrões técnicos dos produtos, resultando em até 10% de perda. Tais fatores incentivam a busca por meios de diminuir a temperatura empregada no processo de queima da cerâmica.

Os principais problemas encontrados na indústria da cerâmica vermelha estão ligados à exploração de jazidas, à instabilidade do mercado, à gestão organizacional e tecnológica, sazonalidade e acesso ao capital de giro (12).

Vale ressaltar que o uso de argila na cerâmica vermelha, por ser uma matéria-prima não renovável, promove a geração de passivos ambientais, além de prejuízos ao meio ambiente, pelo uso tradicional e intensivo de combustível e pela dificuldade de destinação adequada tanto dos resíduos de produção quanto dos resíduos pós-transporte, pós-armazenamento e pós-uso.

### 3.2. REJEITO DE MINÉRIO DE MANGANÊS

A mina de manganês do Azul que pertence à empresa Vale, situa-se no município de Parauapebas, que fica a 860 km da capital, Belém. Os estudos iniciais apontaram uma reserva total de 41,9 milhões de toneladas de minério, dos quais 11,3 milhões seria bióxido de manganês e 30,6 milhões seria minério do tipo metalúrgico. O minério de manganês, para ser considerado do tipo metalúrgico, deve apresentar teor de 40% de Mn após o beneficiamento (13).

A composição mineralógica dos principais minérios da mina de manganês do azul está representada no Quadro 1.

Quadro 1 – Composição mineralógica qualitativa dos minérios de manganês da mina do Azul

| Composição mineralógica qualitativa |                            |                               |                          |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Minerais                            | Fórmulas Químicas          | Minerais                      | Fórmulas Químicas        |
| Lithioforita                        | $(Li,AL)Mn_2(HO)_2$        | Caulinita                     | $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_8$ |
| Todorokita                          | $(Mn,Ca)Mn_5O_{11}.4H_2O$  | Hematita                      | $Fe_2O_3$                |
| Criptomelana                        | $KMn_8O_{16}$              | Quartzo                       | $SiO_2$                  |
| Nautita                             | $MnO_2-\gamma; Mn(O.OH)_2$ | Anatásio                      | $TiO_2$                  |
| Gibbsita                            | $Al(OH)_3$                 |                               |                          |
| Composição química do minério       |                            |                               |                          |
| Compostos                           | (%)                        | Compostos                     | (%)                      |
| Mn (T)                              | 52,0-53,0                  | ZnO                           | 0,08-0,10                |
| MnO <sub>2</sub>                    | 78,8-80,0                  | NiO                           | 0,08-0,10                |
| F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 2,5-4,2                    | Na <sub>2</sub> O             | 0,05-0,6                 |
| SiO <sub>2</sub>                    | 1,4-2,0                    | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,05-0,06                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 4,3-5,0                    | BaO                           | 0,04-0,06                |
| K <sub>2</sub> O                    | 0,8-1,2                    | CuO                           | 0,04-0,06                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 0,20-0,22                  | CoO                           | 0,03-0,04                |
| CaO                                 | 0,20-0,30                  | PbO                           | 0,02-0,03                |
| MgO                                 | 0,15-0,20                  | As                            | 0,003-0,004              |

Fonte: (14)

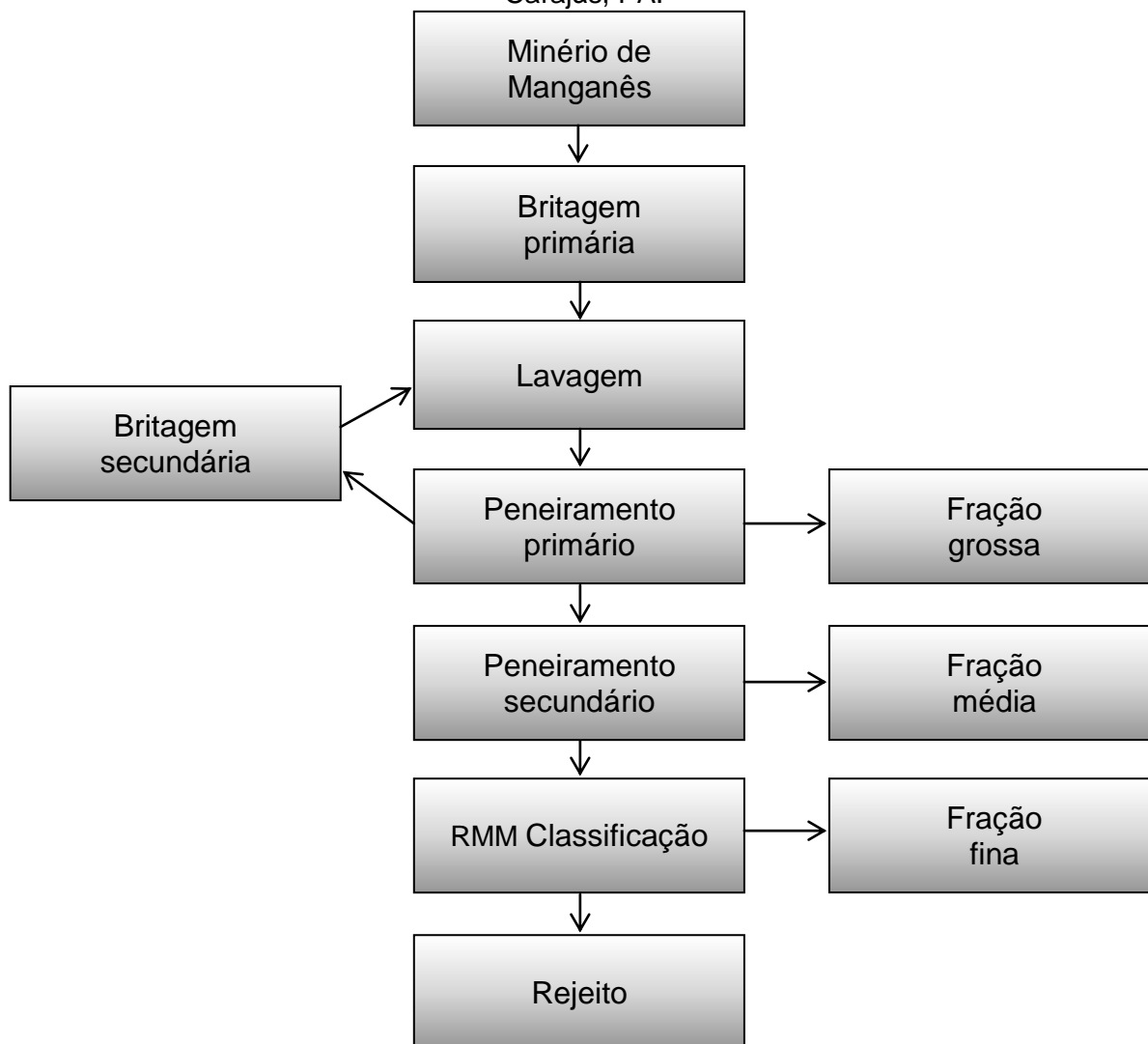
As estatísticas apontam que a produção brasileira de manganês é focada primeiramente na fabricação e exportação de concentrado, quanto ao consumo interno, o principal uso reside na fabricação de ferroligas (4).

Quanto à exportação, os principais destinos do manganês paraense foram a China, com 1,1 milhões de toneladas, seguida da França, com 454 mil toneladas (5).

O minério de manganês da região de Carajás é composto principalmente de lithioforita e todorokita e seu principal destino é a indústria metalúrgica (13; 15). O rejeito do minério de manganês é a fração do minério que, após o processamento, apresenta granulometria inferior a 0,5 mm. A Figura 1 mostra o fluxograma do processamento do minério de manganês. Os processos de cominuição, lavagem e peneiramento são empregados para remover a parte argilosa do minério e concentrar a fração granulada do minério, preferível para fins metalúrgicos.

O maior problema do rejeito não reside na toxicidade, mas sim no fato do rejeito do minério de manganês não ser destinado ao reaproveitamento; é apenas confinado em bacias de rejeito.

Figura 1 – Fluxograma de beneficiamento do minério de manganês da mina do Azul em Carajás, PA.



Fonte: Autor

Atualmente, as barragens destinadas para o depósito de rejeito das minas de Carajás estão com suas capacidades praticamente esgotadas. A Figura 2 mostra a barragem do azul, que está situada ao norte da mina. A Figura 3 mostra a barragem do Kalunga, que apesar de mais recente, também se encontra com a capacidade próxima do limite (6).

A composição química do rejeito de manganês depende da natureza do minério e do processamento, uma vez que o manganês não tem um processo de concentração singular aplicável como o cobre, processado por flotação (14).

Figura 2 – Barragem do azul



Fonte: (6)

Figura 3 – Barragem do kalunga



Fonte: (6)



### 3.3. ARGILA

Argilas são constituídas de partículas finas de silicatos de alumínio hidratado que desenvolvem plasticidade quando misturados com água e endurecem quando secas (16) e são compostas principalmente de material inorgânico. No que se refere às propriedades plásticas, não há uma quantificação para determinar se um material é argila ou não, do mesmo modo não há um consenso se o tamanho da partícula pode definir uma argila (17).

É muito importante conhecer as características químicas, físicas e mineralológicas, pois essas características combinadas que determinam propriedades como trabalhabilidade, processamento, faixa de queimas. Porém, para uso cerâmico, as argilas são ensaiadas utilizando métodos padronizados cujas massas são definidas de maneira empírica, com base na experiência das indústrias.

Os elementos encontrados com maior frequência na argila são oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio, sendo que os minerais mais frequentes são caulinita, montmorilonita e illita (18).

O segmento das argilas é composto por um grande número de unidades produtoras distribuídas em todos os estados brasileiros e caracterizado por pequenas empresas, atuando muitas vezes de maneira informal. Por se tratar de material de baixo valor agregado, as argilas são produzidas em minerações que abastecem as próprias cerâmicas ou são vendidas nos mercados locais. O baixo valor agregado de seus produtos dificulta investimentos em equipamentos, tecnologia e qualificação da mão-de-obra, que são componentes fundamentais para a obtenção de um produto de maior qualidade. Dados oficiais apontam em torno de 417 minas de argila em operação no território nacional, com produção variando de 1.000 a 20.000 toneladas/mês (19).

As argilas para cerâmica vermelha englobam uma grande variedade de substâncias minerais de natureza argilosa. Compreendem, basicamente, sedimentos pelíticos consolidados e inconsolidados, que queimam em cores avermelhadas, a temperaturas variáveis entre 800 e 1.250 °C. Tais argilas apresentam geralmente granulometria muito fina, característica que lhes conferem, com a matéria orgânica incorporada, diferentes graus de plasticidade, quando adicionada de determinadas porcentagens de água, aspectos importantes para produção de uma grande

variedade de peças cerâmicas, além da trabalhabilidade e resistência a verde, a seco e após o processo de queima.

As peculiaridades da mineração de argilas para cerâmica vermelha, pouco estruturada formalmente, predominando como atividade subsidiária à manufatura cerâmica e com ampla distribuição no território nacional, faz com que esse segmento da mineração apresente uma grande deficiência em dados estatísticos e indicadores de desempenho, instrumentos indispensáveis para acompanhar o seu desenvolvimento e monitorar a sua competitividade. Dessa forma, parcela importante das análises efetuadas neste perfil deriva de informações obtidas a partir da indústria de cerâmica vermelha (19).

Na indústria da cerâmica vermelha o tipo de argila mais usada é a argila comum, e são consumidas mais de 10 milhões de toneladas de argila por ano (11).

#### 3.4. CAULIM

Caulim é um minério formado principalmente de caulinita e de cor branca devido ao baixo teor de ferro. É um minério inerte quimicamente, atóxico e não inflamável. Além da caulinita, outros silicatos hidratados de alumínio podem estar presentes, como a haloisita.

O caulim é empregado principalmente para fabricação de porcelanas, cosméticos, plásticos, pesticidas, rações, catalizadores, no branqueamento de papel, entre outros (20). É o sexto minério mais abundante da crosta terrestre e está presente em vários continentes. O Brasil é o quinto maior produtor mundial de caulim e o estado com maior produção é o Pará, responsável por 85% da produção nacional o que representa cerca de 1,5 milhões de toneladas, tornando o caulim o segundo minério mais exportado do Pará, perdendo apenas para o minério de ferro.

No Brasil, a maior consumidora de Caulim é indústria do cimento que é responsável por cerca de 3% do destino da produção nacional, em seguida vêm às indústrias do papel, cerâmica, tintas, entre outros. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais estatísticas do caulim no Brasil. O consumo aparente nesta tabela é negativo devido às exportações superarem a produção, fato explicado pela grande produção armazenada pelas empresas (21).

Tabela 1 – Principais estatísticas do caulim (10<sup>3</sup> T)

| Discriminação    |                 | 2009  | 2010   | 2011   |
|------------------|-----------------|-------|--------|--------|
| Produção         | Bruta (minério) | 7.928 | 6.451  | 6.216  |
|                  | Beneficiada     | 1.987 | 2.000  | 1.927  |
| Importação       | Bens primários  | 16,78 | 21,70  | 26,52  |
|                  | Manufaturados   | 24,76 | 38,66  | 54,14  |
| Exportação       | Bens primários  | 2.043 | 2.295  | 2.216  |
|                  | Manufaturados   | 1,05  | 1,69   | 1,35   |
| Consumo aparente | Beneficiado     | 39,22 | 273,30 | 262,48 |

Fonte: (21)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

Os materiais empregados foram argila caulínica da região de Marabá-PA, caulim *in natura* (Imerys S.A.) e rejeito de minério de manganês (Vale). As formulações foram desenvolvidas paralelamente e os produtos foram caracterizados segundo a metodologia a seguir.

### 4.2. METODOLOGIA

#### 4.2.1. Confecção dos corpos de prova

Foram fabricados 180 corpos de provas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir. A argila selecionada para o projeto foi processada (desagregada e peneirada) de forma a apresentar a granulometria adequada de 149  $\mu\text{m}$ . O rejeito de minério de manganês (RMM) foi seco, moído e peneirado para em malha de 149  $\mu\text{m}$ . Logo após, a argila e o RMM foram separados em quantidades pré-estabelecidas para as formulações I, II, III, de acordo com a Tabela 2. Corpos-de-prova contendo apenas o RMM foram prensados com objetivo de avaliar o comportamento deste material quando empregado sozinho.

Tabela 2 – Formulações propostas

|       | Argila (%) | Caulim (%) | RMM (%) |
|-------|------------|------------|---------|
| F I   | 56         | 38         | 6       |
| F II  | 52         | 36         | 12      |
| F III | 48         | 34         | 18      |
| RMM   | 0          | 0          | 100     |

Os corpos de provas foram prensados em uma matriz de aço de dimensões 6 cm x 2 cm. A sinterização ocorreu nas temperaturas de 1000°C, 1100°C e 1200°C, sendo processados 15 corpos de provas de cada formulação, para cada uma das três temperaturas.

## 4.2.2. Caracterização das matérias-primas

### 4.2.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

A identificação dos componentes mineralógicos foi realizada por difratometria de raios-X, através da qual cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico e proporciona uma informação precisa, mesmo quando se tem mistura com outras espécies minerais. As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ( $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado foi do tipo RTMS, *X'Celerator*. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'PertHighScore* versão 2.1b, também da *PANalytical*.

### 4.2.2.2. Fluorescência de raios X (FRX)

É fundamental o conhecimento da composição química das matérias-primas para que seja feita uma caracterização criteriosa, de modo que se venha a contribuir com informações importantes para interpretação dos resultados obtidos. Foi utilizado espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANalytical*, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. As amostras foram analisadas em disco fundido com 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio -  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), mistura fundida a  $1000^\circ\text{C}$  por 10 min. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da *PANalytical*.

### 4.2.2.3. Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ADT/TG)

Usada para avaliar as transformações térmicas sofridas pelos materiais com a elevação da temperatura de queima. Foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG 60H, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio e cadinho de porcelana.

### 4.2.3. Caracterização dos produtos (determinação das propriedades físico-mecânicas)

A seguir são descritos os procedimentos de realização dos testes e ensaios tecnológicos propostos.

#### 4.2.3.1. Densidade aparente (DA)

Exprime a relação entre a massa seca do corpo e o seu volume interior, o que inclui a porosidade aberta presente. A densidade aparente (DA) foi determinada através do método de Arquimedes, segundo a expressão:

$$DA = \frac{ms}{mu - mi}$$

Onde  $ms$  é a massa seca,  $mu$  a massa úmida e  $mi$  a massa imersa da amostra (22).

#### 4.2.3.2. Porosidade aparente (PA)

Exprime a relação entre a massa úmida menos a massa seca, sobre a massa úmida menos a massa imersa.

$$PA = \frac{mu - ms}{mu - mi} \times 100$$

#### 4.2.3.3. Absorção de água (AA)

A absorção de água exprime a relação entre a massa de água absorvida e a massa seca do corpo, de acordo com a relação a seguir. Estes ensaios foram realizados mergulhando-se a amostra em água por 24 horas, e após este período verificando-se sua massa (22).

$$AA\% = \frac{mu - ms}{ms} \times 100$$

#### 4.2.3.4. Retração linear ( $\Delta Lq$ )

Avalia a retração do corpo de prova após passar pelo processo de sinterização. Ele foi verificado pela fórmula:

$$\% \Delta Lq = \frac{Li - Lii}{Li} \times 100$$

Onde  $L_i$  é o comprimento inicial do corpo de prova (antes da queima) e  $L_{ii}$  o comprimento final do corpo de prova (após a queima).

#### 4.2.3.5. *Módulo de ruptura a flexão (MRF)*

Este ensaio avalia indiretamente a resistência à tração do corpo de prova, contudo, por ser realizado a frio limita o número de informações dele obtidas. Em termos qualitativos, serve como indicador do estado de adesão matriz/agregado. Neste trabalho, o ensaio de flexão em três pontos foi empregado, no qual o corpo-de-prova foi apoiado na parte inferior, em dois suportes equidistantemente afastados, e a tensão aplicada na parte superior (23). O módulo de ruptura foi então avaliado pela equação a seguir.

$$\text{MRF} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2}$$

Onde  $b$  e  $h$  são, respectivamente, largura e altura do corpo-de-prova,  $P$  a carga aplicada,  $L$  a distância entre os apoios inferiores que mede 5 cm. O ensaio de resistência à flexão foi realizado por intermédio de uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, com capacidade de até 100 kN.

#### 4.2.3.6. *Caracterização microestrutural*

Foi realizada com o objetivo de avaliar as microestruturas dos corpos cerâmicos, além de fornecer informações a cerca da composição de fase dos materiais, tamanho médio de grãos, porosidade, distribuição de fases, identificação de trincas, entre outras características. Para tanto, as amostras foram preparadas metalograficamente (por meio de lixamento e polimento) e avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV TM 3000, Hitachi).

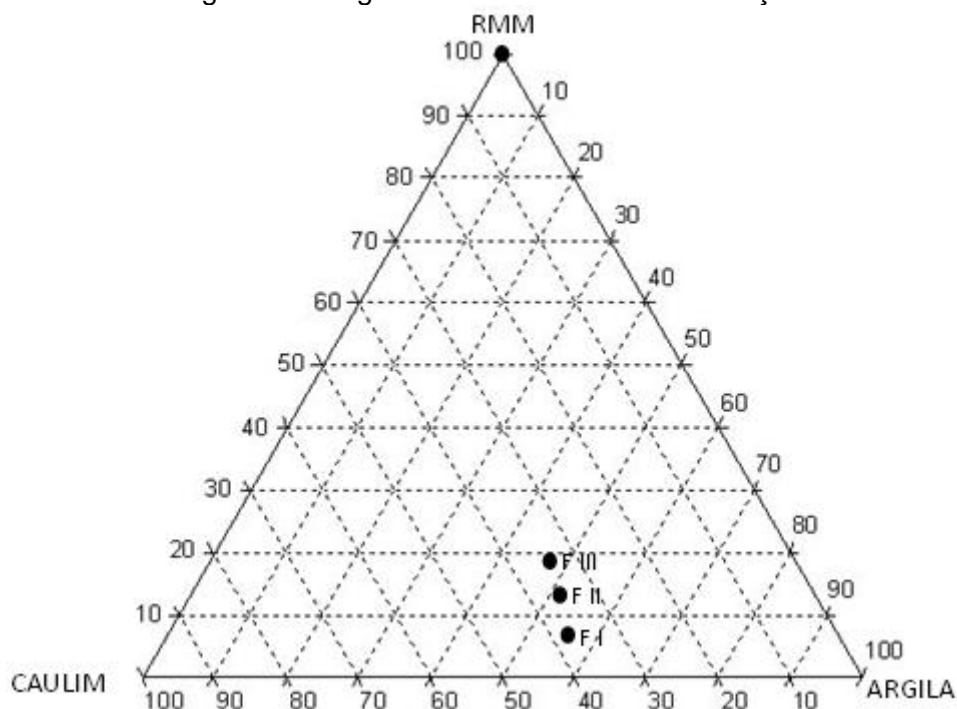
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram selecionadas para se obter um triaxial cerâmico. A argila tem importantes funções no corpo cerâmico, pois sua característica plástica auxilia bastante o processamento, devido à extensão da temperatura de fusão, pois dependendo da formulação é possível obter combinações de densidade e resistência sem perder o formato em temperaturas economicamente viáveis (16). O caulim foi selecionado devido às suas propriedades mecânicas, pois o mesmo atua como um reforço, devido à formação da fase mulita em altas temperaturas. O rejeito foi adicionado numa tentativa de se obter as mesmas propriedades de uma formulação com argila e caulim em temperaturas mais baixas. Na Figura 4 é mostrado o diagrama ternário com as formulações propostas, nele vemos a tendência do aumento do teor de rejeito em detrimento às outras formulações.

A seguir são apresentados os resultados de caracterização químico-mineralógica e térmica dos insumos utilizados neste trabalho.

Figura 4 – diagrama ternário com as formulações

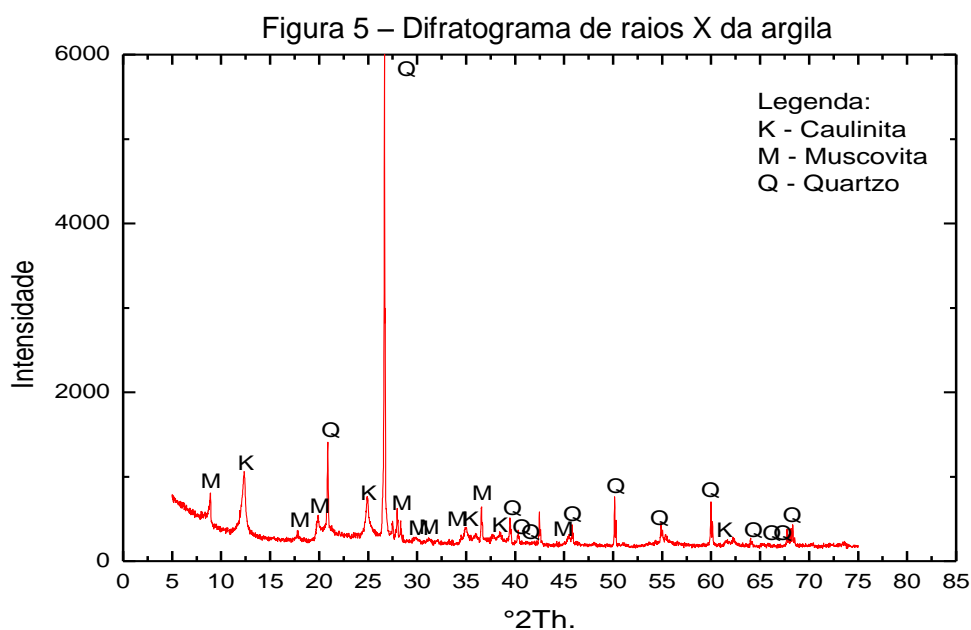


Fonte: Autor



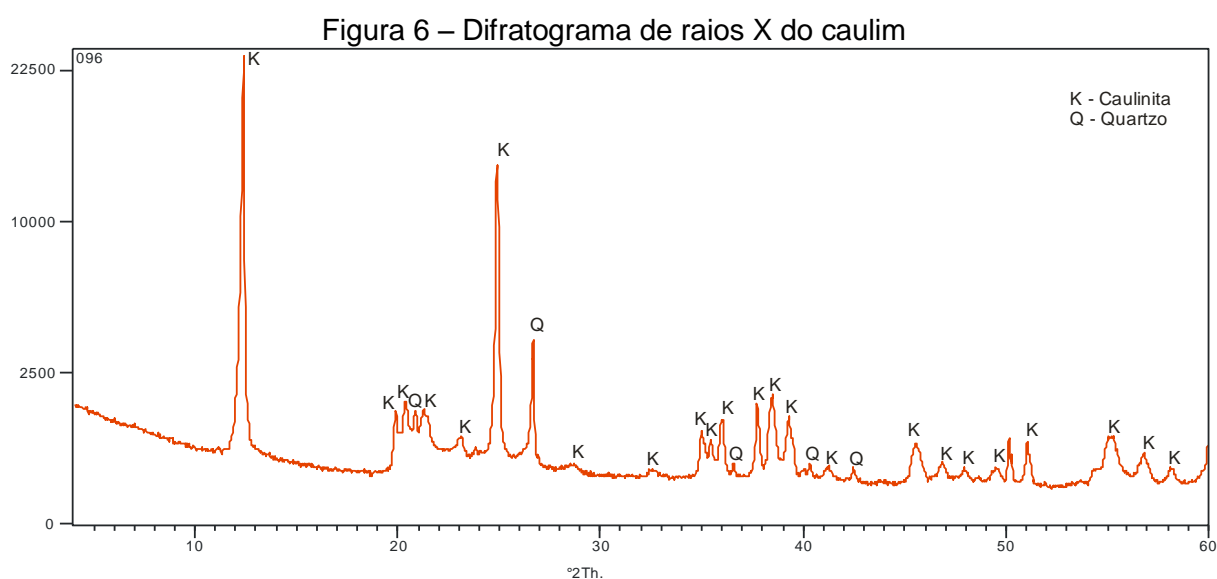
## 5.2. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 5 mostra o difratograma da argila. Observa-se que se trata de uma argila caulinitica, com uma forte presença de quartzo. A fase muscovita aparece em quantidade relativamente baixa.



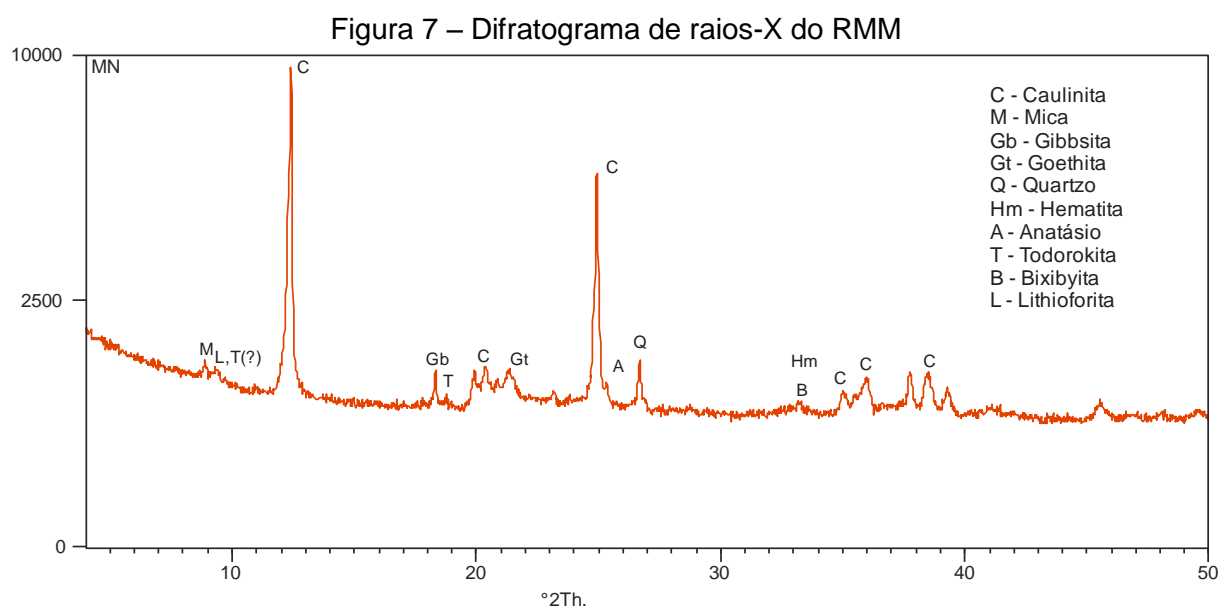
Fonte: Autor

A Figura 6, a seguir, destaca a composição mineralógica do caulim *in natura*. A presença de caulinita bem cristalizada em maior proporção e um menor teor de quartzo evidencia a característica principal de um caulim amazônico (22).



Fonte: Autor

O difratograma da Figura 7 destaca os picos principais de cada fase do rejeito de minério de Manganês. Pelo difratograma, tem-se que o rejeito é bastante complexo em sua composição mineralógica com grande variedade de minerais, dificultando a interpretação devido à sobreposição de picos. A presença de caulinita pode ser justificada pelos altos teores de sílica, alumina e perda ao fogo encontrado na análise química. No entanto, o alto teor de manganês sugere que pode haver birnessita, um filomanganato com estrutura similar à caulinita e que pode estar presente no RMM. Os minerais de Mn são muito difíceis de serem identificados por DRX devido à sua baixa cristalinidade e pequeno tamanho de cristalito, frequentes soluções sólidas e estruturas semelhantes, como é o caso da birnessita-caulinita. Um pico de  $9,5\text{\AA}$ , próximo da mica, pode ser de Todorokita, que também é um mineral de Mn de estrutura lamelar semelhante à mica. O potássio presente ocorre no espaço interlamelar tanto, na estrutura da mica quanto na todorokita. No entanto, existe a possibilidade de ser lithioforita, mineral que pode apresentar picos nesta faixa (24).



Fonte: Autor

### 5.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na Tabela 3 são apresentados os valores da análise química da argila, do caulim e do rejeito do minério de manganês. Observa-se no caulim, um alto teor de sílica e alumina, característicos do mineral caulinita, que é encontrado em maior

quantidade; o restante da sílica está relacionado ao quartzo, e os demais elementos são impurezas. A argila apresenta maiores teores de SiO<sub>2</sub> que o caulim devido ao alto teor de quartzo livre, além de ferro e alumínio em suas formas de óxidos. O rejeito apresenta altos teores de sílica, que é característico dos rejeitos minerais, além de quantidades expressivas de alumina, hematita e óxido de manganês.

Tabela 3 – Análise química semiquantitativa das matérias-primas (%)

| MP/Óxidos                      | Argila | Caulim | RMM   |
|--------------------------------|--------|--------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20,17  | 34,92  | 26,72 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 5,96   | 0,54   | 10,97 |
| K <sub>2</sub> O               | 1,62   | 0,06   | 0,47  |
| MgO                            | 0,53   | -      | 0,18  |
| MnO                            | -      | -      | 16,08 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,34   | -      | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,13   | -      | 0,11  |
| SiO <sub>2</sub>               | 61,64  | 51,54  | 30,48 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,84   | 0,37   | 1,00  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,04   | -      | -     |
| PF                             | 8,73   | 12,67  | 13,91 |

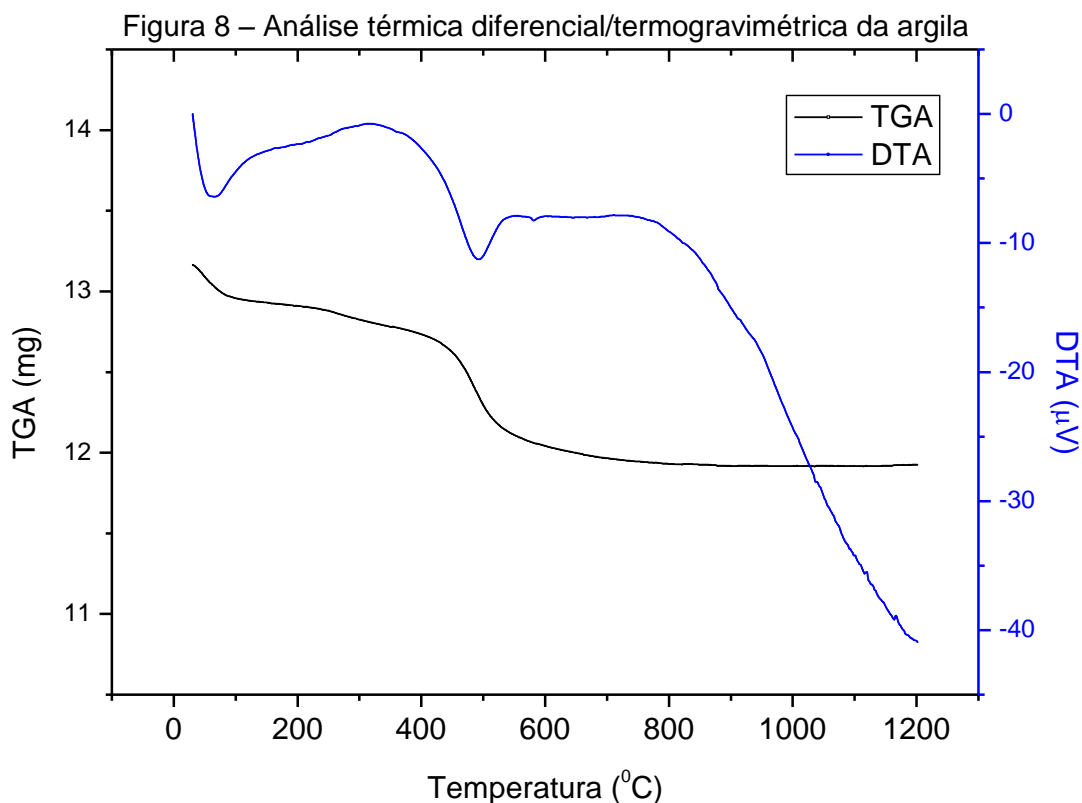
Fonte: Autor

Os resultados da análise química estão de acordo com o obtido na análise mineralógica e podem explicar determinadas características que os insumos apresentaram quando submetidos a processamento e sinterização, dando origem aos produtos cerâmicos.

#### 5.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/TERMOGRAVIMÉTRICA (ADT/TG)

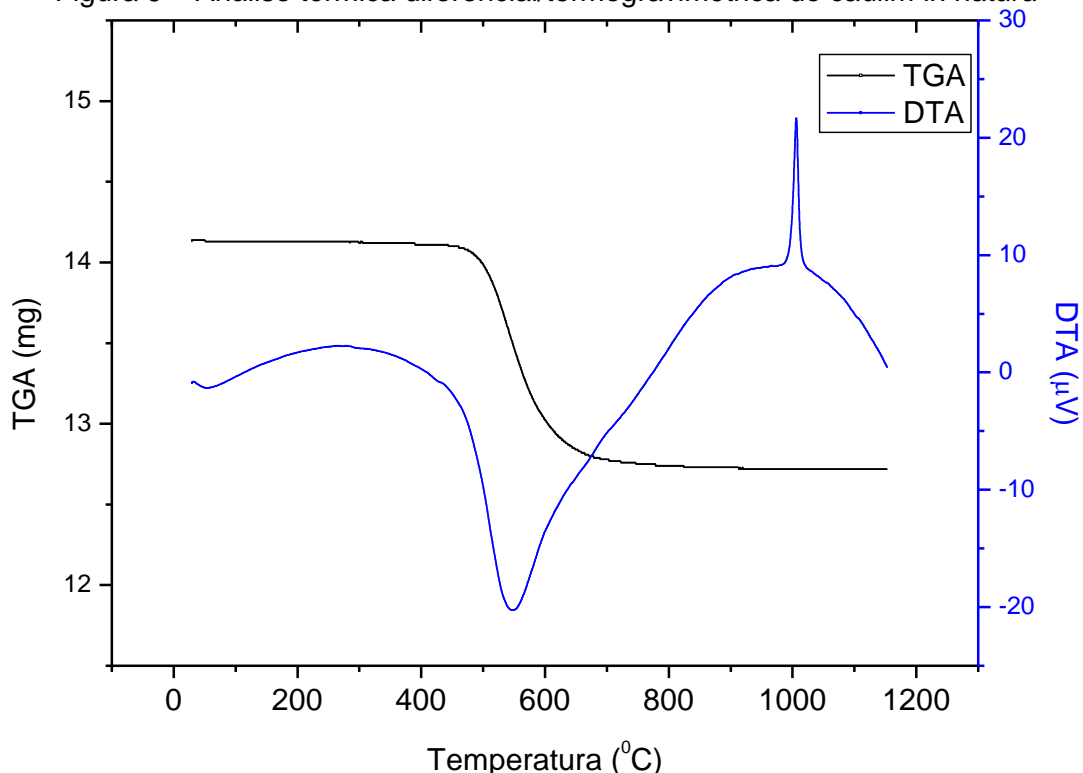
No gráfico de análise térmica, mostrado na Figura 8, observa-se os eventos típicos que correspondem aos argilominerais: um pico endotérmico próximo a 70°C, indicando perda de umidade, e perda de massa em torno de 500°C com um pico endotérmico, associada à desidroxilação da caulinita. Outro fator observado é um discreto pico próximo a 1200°C, provavelmente associado à nucleação da mulita. A

perda total de massa foi um pouco superior a 9%, bastante próximo ao obtido na caracterização química.



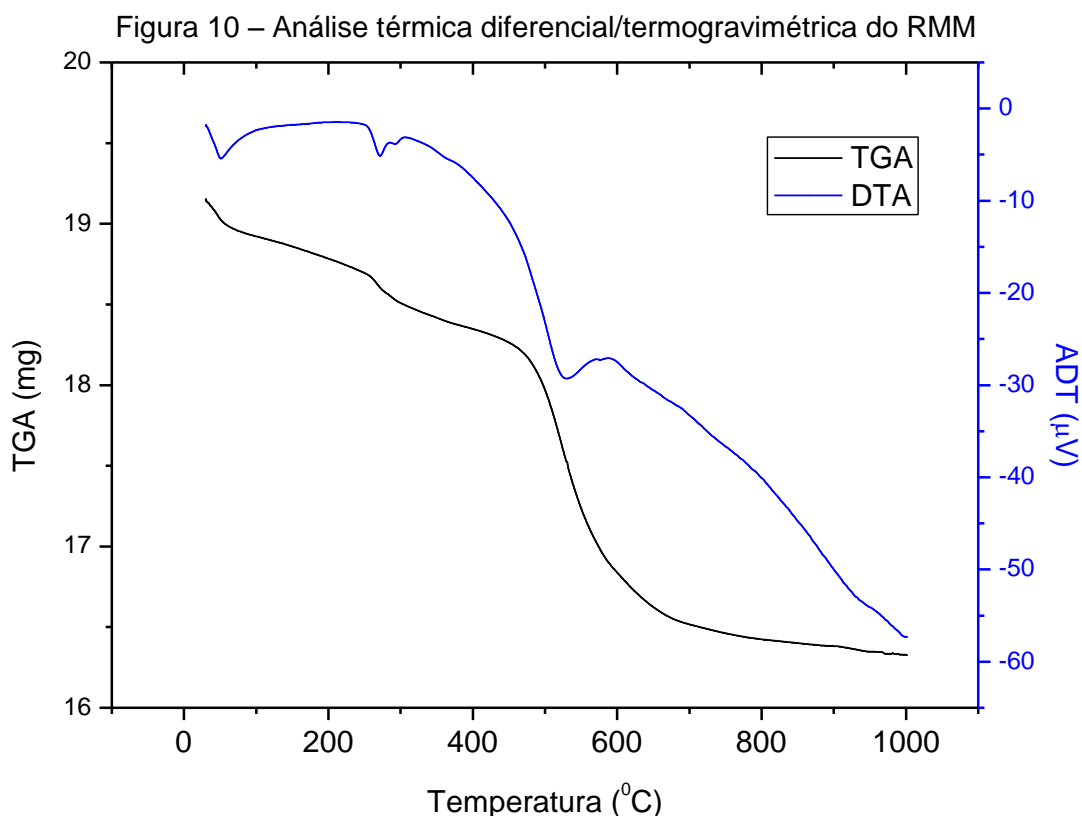
Fonte: Autor

Na Figura 9 é mostrado o resultado da análise térmica diferencial do caulim. Podem-se observar dois fortes picos endotérmicos: um em cerca de 90 °C referenda à perda de água de umidade, e outro em torno de 540°C, associado a uma perda de massa considerável devido à perda da hidroxila, relativa à formação da metacaulinita a partir da decomposição da caulinita, observa-se também que o tamanho do pico indica maior quantidade de caulinita que na argila. A nucleação de mulita foi evidenciada pela presença de pico fortemente exotérmico em torno de 1000 °C. A perda de massa total foi de 10%.

Figura 9 – Análise térmica diferencial/termogravimétrica do caulim *in natura*

Fonte: Autor

Na Figura 10 é mostrada a análise térmica do rejeito de minério de manganês. Nesta figura observa-se que há uma perda de massa total de 11%. Um pequeno pico endotérmico próximo aos 300°C está associado à desidratação que normalmente é observada em óxidos de manganês do tipo todorokita (25). Assim como dois picos próximos nesta faixa normalmente estão associados à desidroxilação da gibbsita e goetita. Uma segunda etapa de perda de massa é observada após 540°C. Tal evento pode representar a formação da metacaulinita com a decomposição da caulinita, que está presente como confirmado pelos resultados de DRX e análise química.



### 5.5. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS CERÂMICOS

Os corpos de prova produzidos neste trabalho são mostrados a seguir: Figura 11 mostra os corpos de prova sinterizados a 1000°C onde é possível notar uma leve coloração vermelha nas formulações com menor quantidade de rejeito. Nas formulações sinterizadas em temperaturas mais altas (Figura 12 e Figura 13), praticamente não se nota a coloração típica de uma cerâmica vermelha, como o manganês também é responsável pela cor de queima, a presença dele é responsável pela coloração diferente nos corpos de prova, pois o óxido de manganês apresenta cor próxima ao negro quando queimado.

Figura 11 – Corpos de prova sinterizados a 1000°C



Figura 12 – Corpos de prova sinterizados a 1100°C



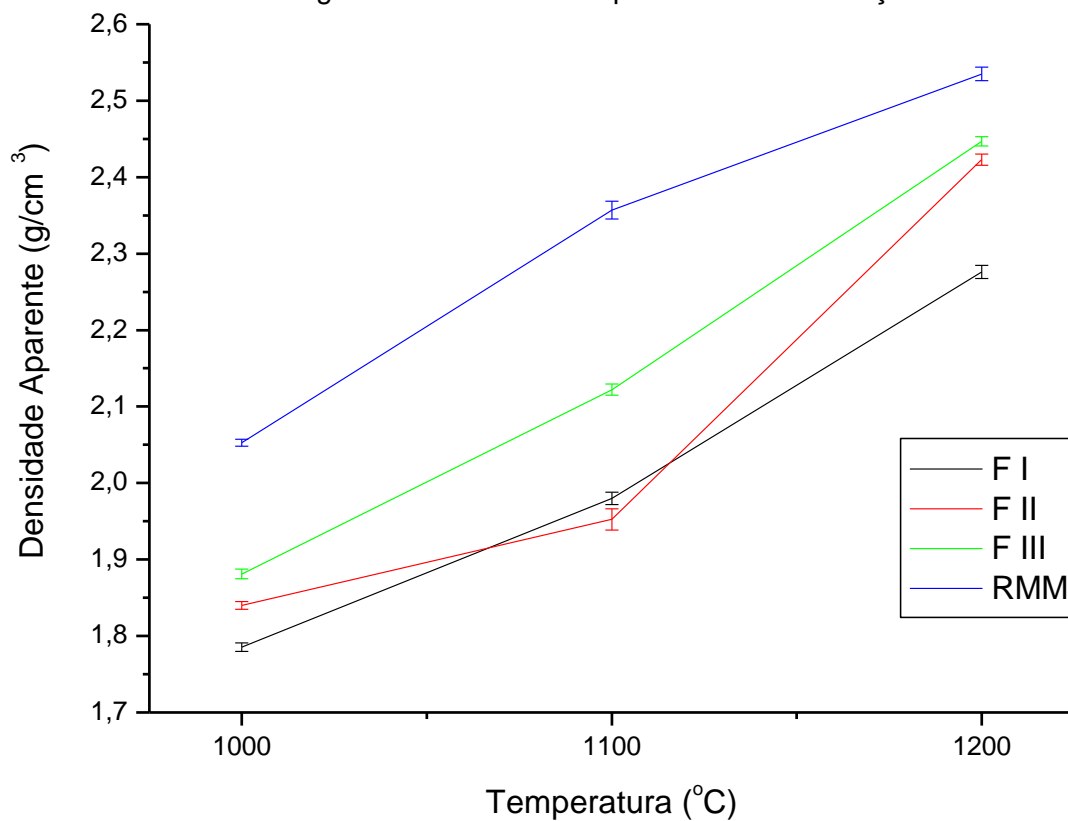
Figura 13 – Corpos de prova sinterizados a 1200°C



### 5.5.1. Densidade aparente

Conforme se observa na Figura 14, a densidade aumenta em todas as formulações quase que uniformemente, com destaque para formulação RMM. Este fato pode ser explicado pelo efeito fundente do rejeito, pois o bióxido de manganês é relatado como sendo um poderoso fundente, que preenche a porosidade aberta no interior da peça.

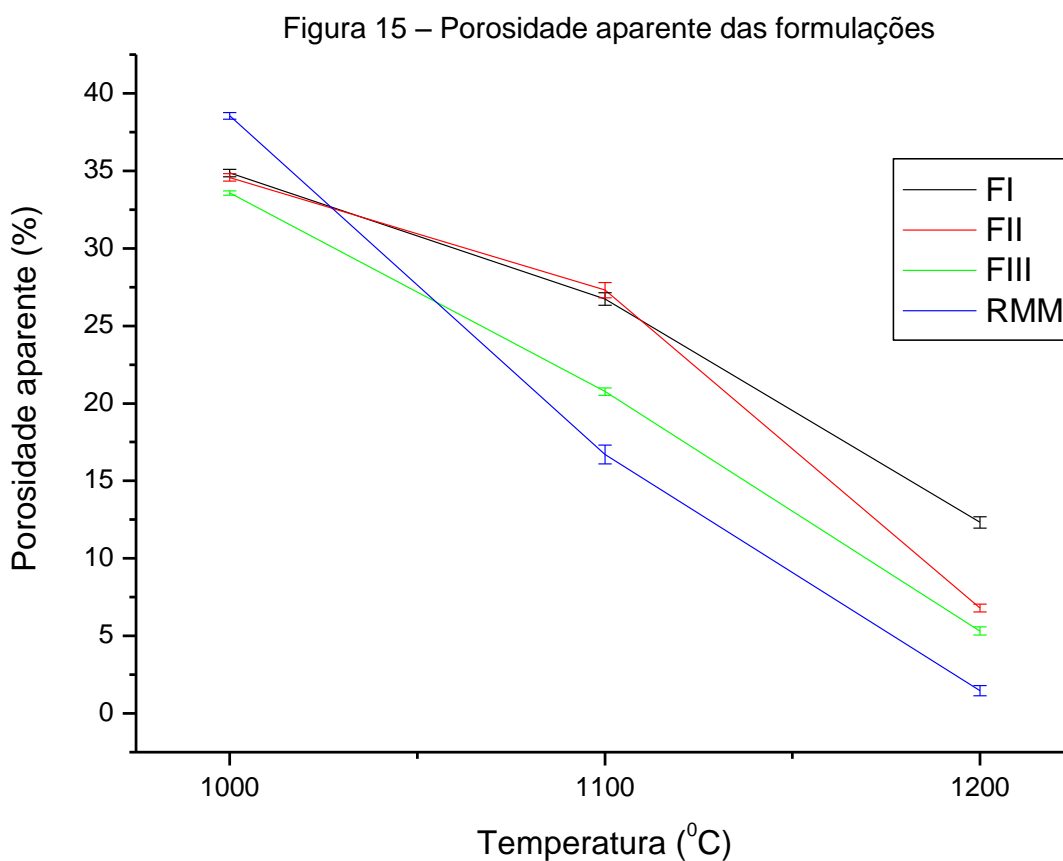
Figura 14 – Densidade aparente das formulações



Fonte: Autor

### 5.5.2. Porosidade aparente

A Figura 15 mostra uma queda na porosidade aparente das amostras com o aumento de temperatura de sinterização. Este efeito ocorre devido à eliminação da porosidade, pela ação fundente do rejeito que preenche a porosidade aberta no interior da peça à medida que a temperatura aumenta. Acima de 900°C, a fase líquida ocorre devido às transformações de partículas finas de quartzo e a presença de silicatos alcalinos. A existência de fase líquida melhora a cinética de reação e aumenta o intercâmbio químico entre as fases líquidas.



Fonte: Autor

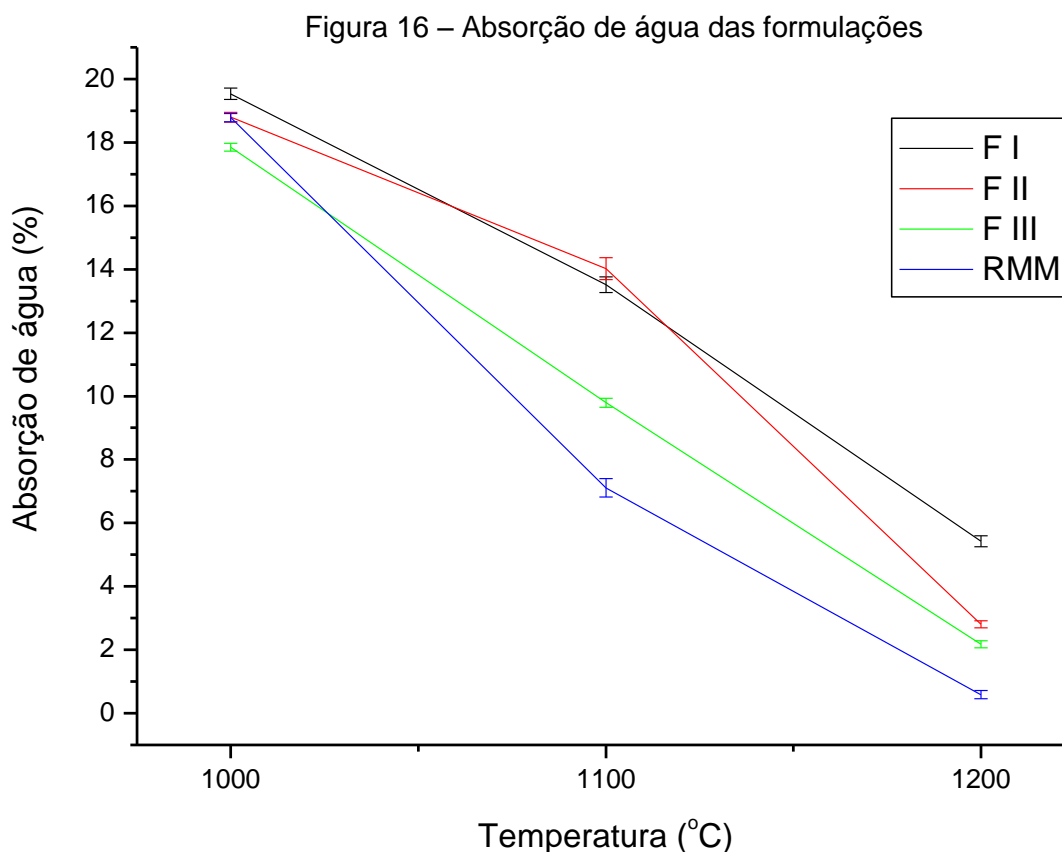
### 5.5.3. Absorção de água

A absorção de água tende a diminuir quando a densificação de um material aumenta. Isto ocorre porque a absorção de água está diretamente ligada à porosidade aparente: quanto maior a quantidade de poros no material, maior será a



capacidade do mesmo de absorver água. Este comportamento foi observado na Figura 16, referente aos resultados de absorção de água.

De acordo com a norma NBR 15310 (26), as cerâmicas produzidas neste trabalho, mesmo aquelas sinterizadas na temperatura mais baixa ( $1000^{\circ}\text{C}$ ), podem ser empregadas para fabricação de telhas, pois apresentam valores de AA abaixo de 20% e segundo a norma ABNT 15270 (27), a absorção de água para blocos estruturais deve estar entre 8% e 22%, o que acontece nas temperaturas de  $1000^{\circ}\text{C}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$ . Tal resultado evidencia a eficiência da adição do RMM em formulações de cerâmicas argilosas.

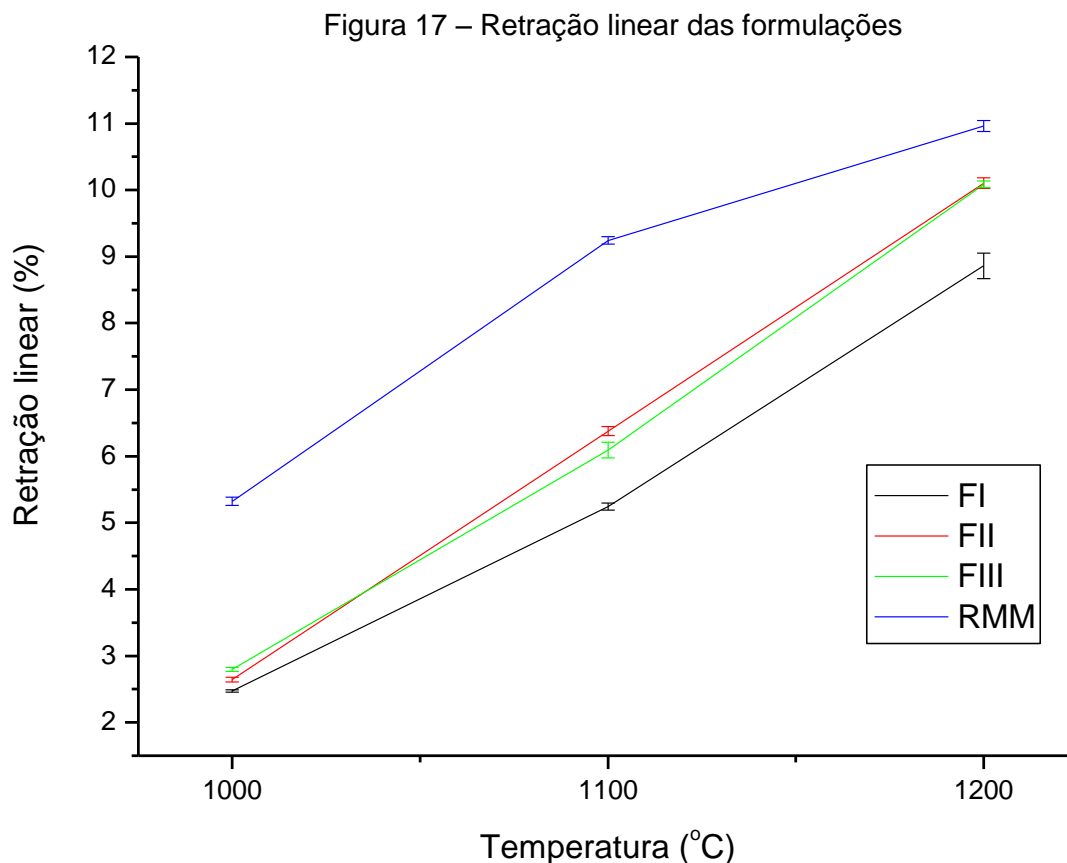


Fonte: Autor

#### 5.5.4. Retração linear

A retração linear aumentou linearmente com a temperatura em todas as formulações. Estes resultados podem ser explicados pela diminuição da porosidade e consequente aumento da densidade com o aumento da temperatura de sinterização. A retração linear é observada na Figura 17. Observa-se que o rejeto tem um nível de retração linear bem alto, indicando seu excelente efeito fundente.

Contudo, em se tratando de materiais cerâmicos tais como blocos estruturais e telhas, a retração linear de queima deve ser rigorosamente controlada para que o produto esteja dentro das especificações técnicas de dimensões.

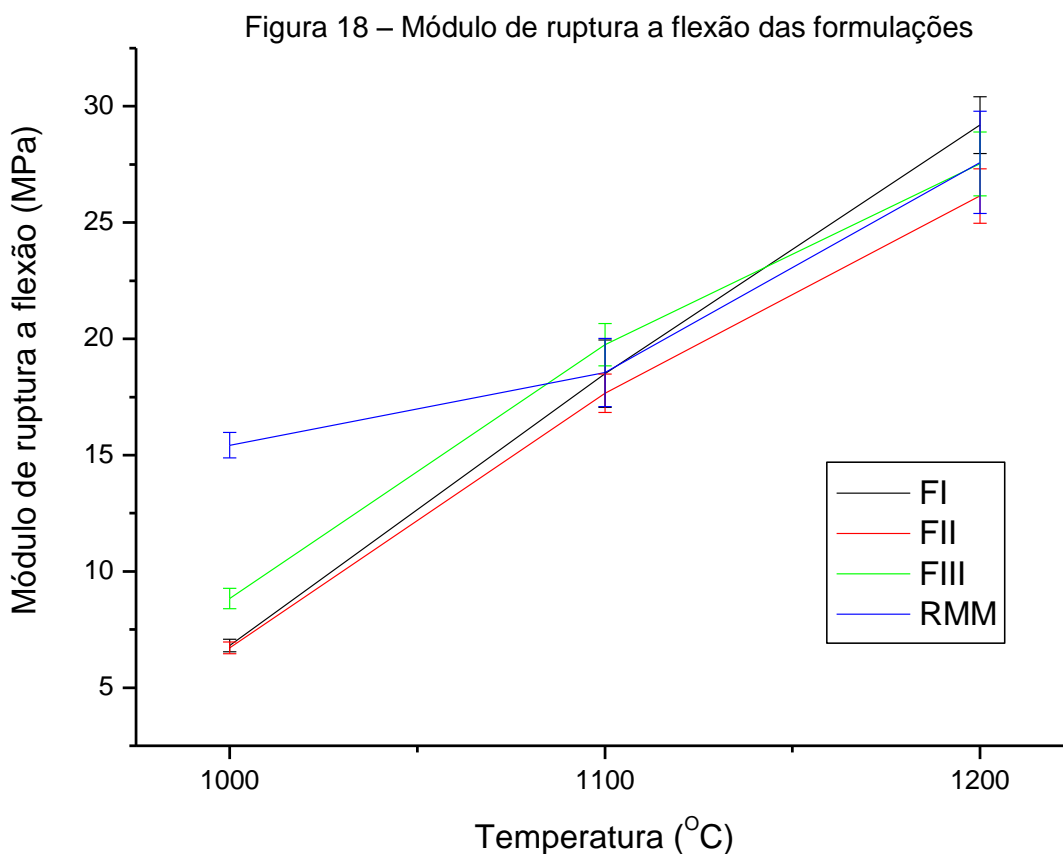


Fonte: Autor

#### 5.5.5. Módulo de ruptura a flexão

A Figura 18 mostra que o módulo de ruptura a flexão apresentou um comportamento coerente com as outras propriedades físicas já discutidas neste trabalho. A resistência mecânica das peças sinterizadas aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, em todas as formulações estudadas, inclusive aquela composta apenas de RMM.

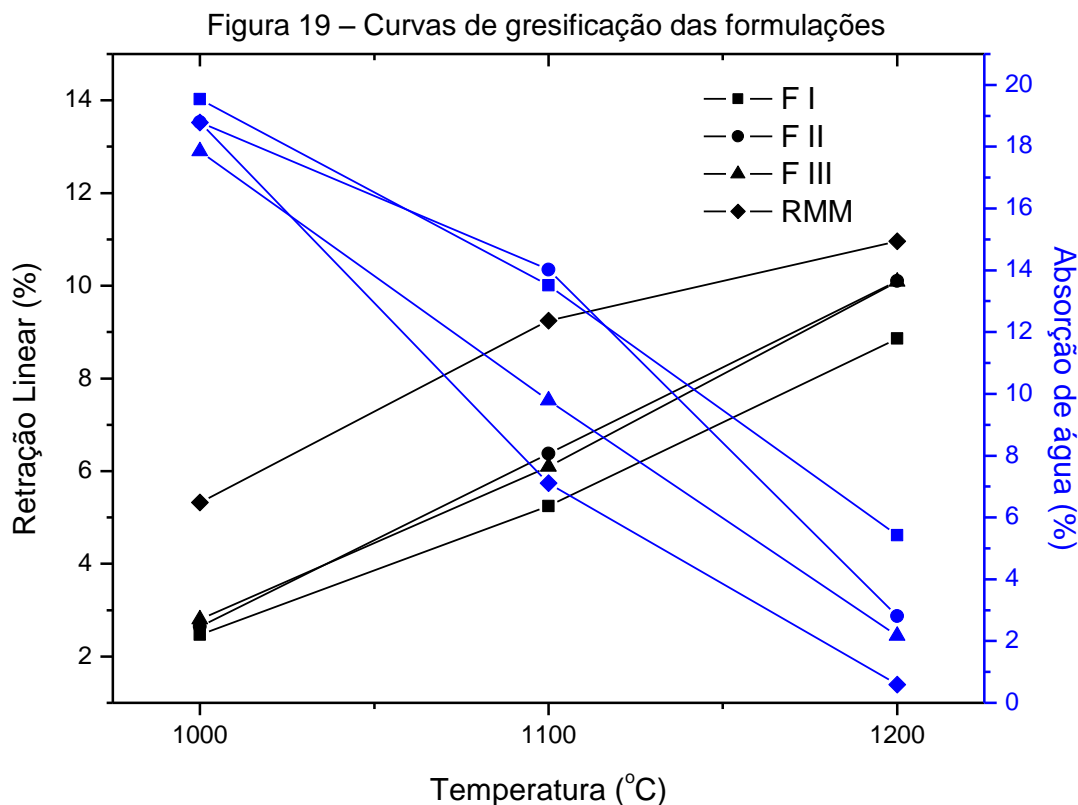
Vale ressaltar que resistências mecânicas deste nível de grandeza, mesmo aquelas obtidas na menor temperatura de sinterização, viabilizam a utilização destes materiais para fabricação de diversos produtos de cerâmica argilosa, tais como blocos estruturais, telhas e pisos.



Fonte: Autor

### 5.5.6. Curvas de gresificação

A Figura 19 mostra as curvas de gresificação para as formulações propostas. A curva de gresificação é traçada a partir de dados de absorção de água e retração linear de queima, após o processo de sinterização, simultaneamente em um mesmo gráfico. Pode-se usar a curva de gresificação para determinar a tolerância da massa cerâmica a variações de temperaturas e condições de processamento e neste sentido pode servir como instrumento de controle de qualidade, pois uma vez que se sabe a faixa ideal de AA ou  $\Delta L_q$ , pode-se determinar qual a temperatura ideal de queima do material, sem que haja gasto desnecessário de energia no processo (28). Observa-se que, com a adição de rejeito, a absorção de água tende a cair em baixas temperaturas e a retração linear atinge valores mais altos, evidenciando assim que o RMM é um excelente fundente e o mesmo pode ser usado como insumo para confecção de bloco estrutural em temperaturas de sinterização a baixo de 1000°C.



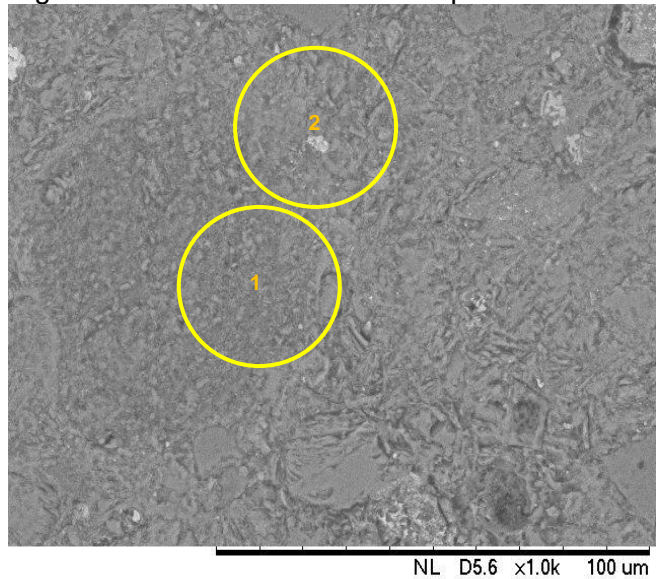
Fonte: Autor

### 5.5.7. Caracterização microestrutural

Para a análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram selecionadas amostras sinterizadas a 1100 °C de todas as formulações, inclusive do RMM. Essas amostras foram selecionadas por estarem na temperatura intermediária dentre aquelas estudadas e por estarem dentro ou próximo dos valores estabelecidos pelas normas técnicas para fabricação de blocos estruturais em termos de absorção de água e retração linear de queima.

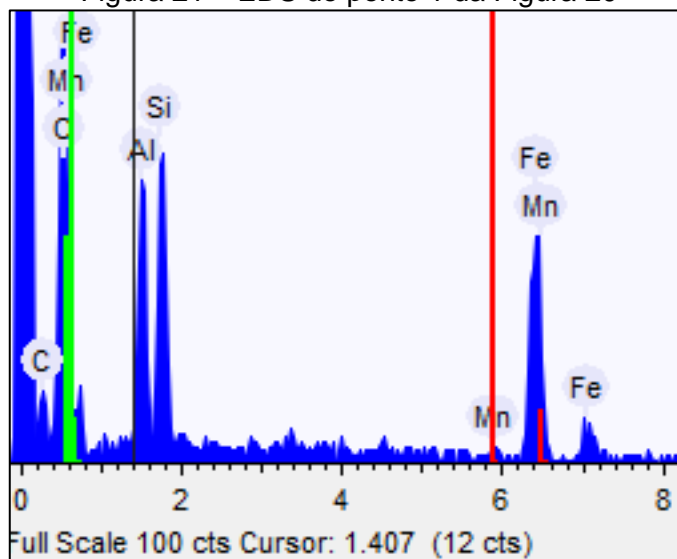
A Figura 20 se refere à FI, a 1100 °C. Esta composição apresenta pouca incorporação do rejeito, apresentando grãos pequenos e com distribuição irregular ao longo da estrutura. É possível observar também, a presença de manganês e ferro (parte clara), em pequenas concentrações, de acordo com a análise química por energia dispersiva de raios-X (EDS). Observa-se que a influência do rejeito é pouca na matriz, ficando os componentes deste caracterizados pelos pontos claros na microestrutura. Os espectros de EDS mostram o panorama em dois pontos na microestrutura: o ponto 1 (Figura 21) é referente à composição em uma região com maior presença de Mn e Fe; o ponto 2 (Figura 22) caracteriza uma região da matriz sílico-aluminosa.

Figura 20 – Microestrutura obtida por MEV da FI .



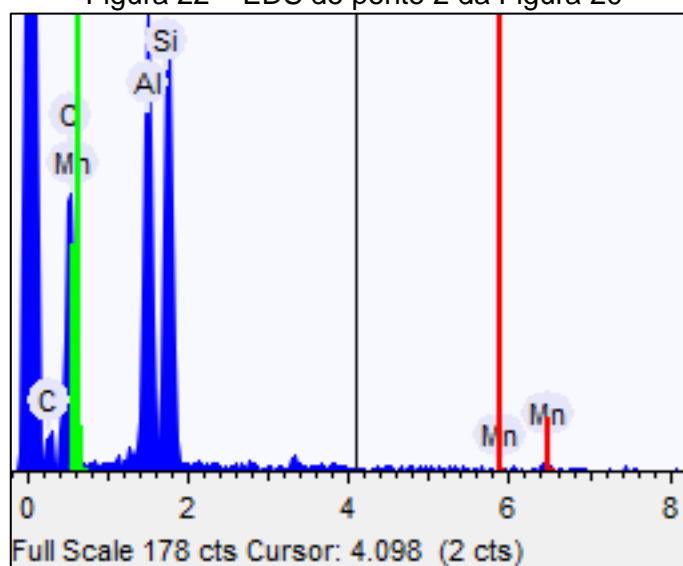
Fonte: Autor

Figura 21 – EDS do ponto 1 da Figura 20



Fonte: Autor

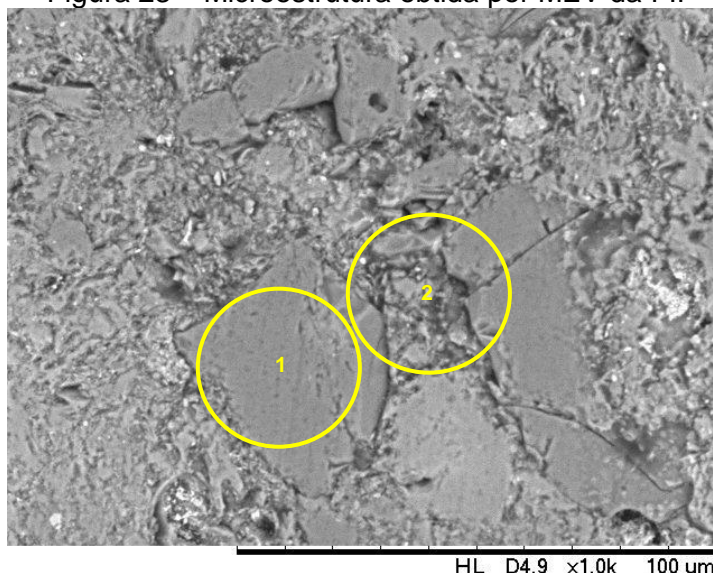
Figura 22 – EDS do ponto 2 da Figura 20



Fonte: Autor

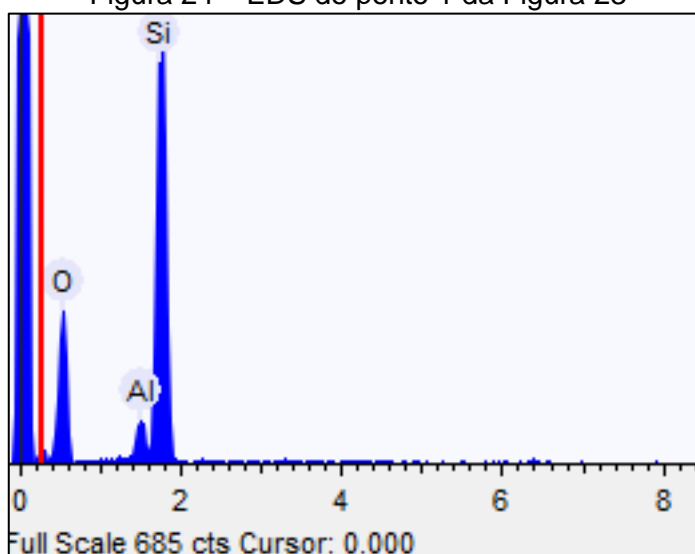
A Figura 23 refere-se aos resultados da microestrutura da FII a 1100 °C. Através destas imagens e dos resultados da microanálise química por EDS, foi possível concluir que a matriz apresenta os grãos de quartzo, matriz sílico-aluminosa e a presença de fases com Mn e Fe (parte mais clara) oriundas do rejeito de minério de manganês.

Figura 23 – Microestrutura obtida por MEV da FII



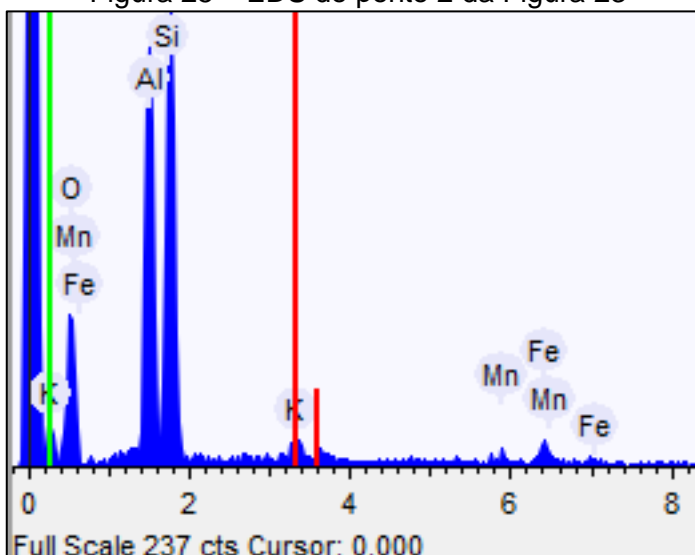
Fonte: Autor

Figura 24 – EDS do ponto 1 da Figura 23



Fonte: Autor

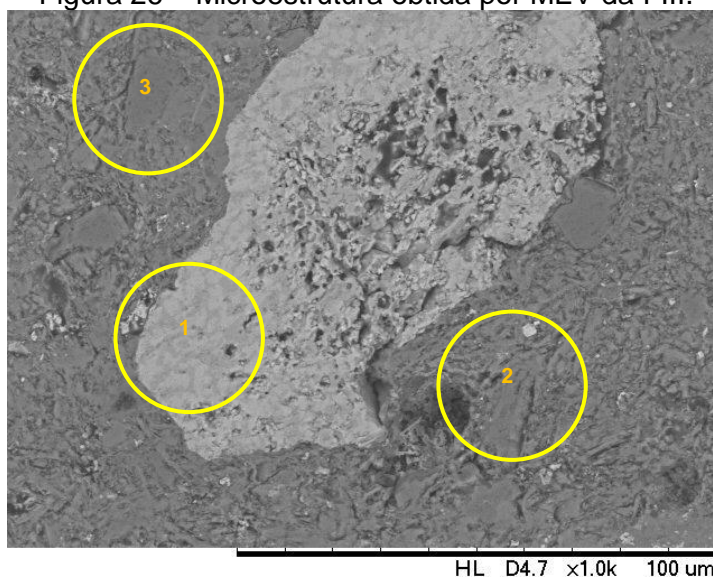
Figura 25 – EDS do ponto 2 da Figura 23



Fonte: Autor

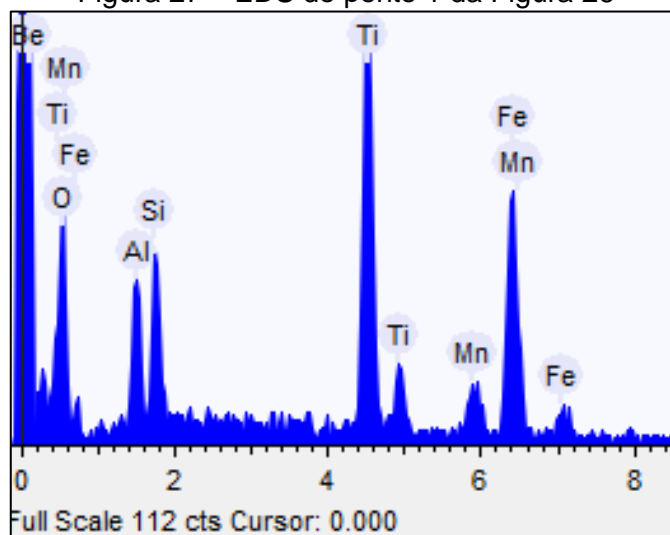
Na Figura 26, relativa à FIII a 1100 °C, observa-se que os grãos têm uma distribuição granulométrica mais uniforme do que nas demais formulações, além de mostrarem uma superfície menos rugosa, indicando melhor coalescência durante a sinterização. Observa-se também, melhor homogeneização do rejeito com a matriz, apesar do mesmo também formar pontos de concentração. Com maior concentração de rejeito, foi possível detectar a presença de titânio (referente à  $\text{TiO}_2$ ) pelo EDS (Figura 27).

Figura 26 – Microestrutura obtida por MEV da FIII.



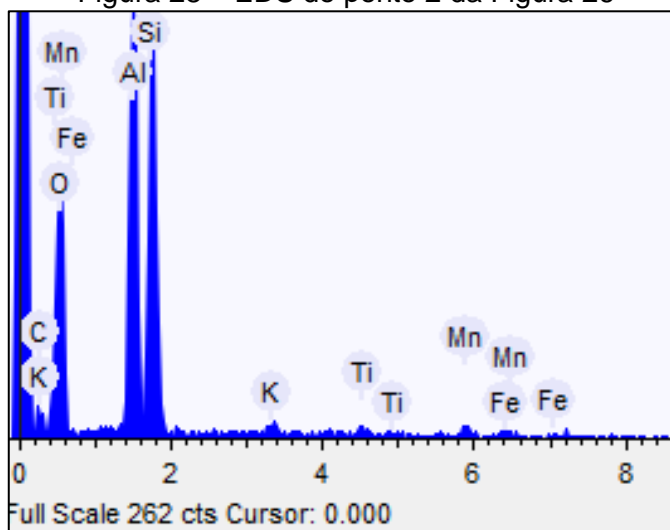
Fonte: Autor

Figura 27 – EDS do ponto 1 da Figura 26



Fonte: Autor

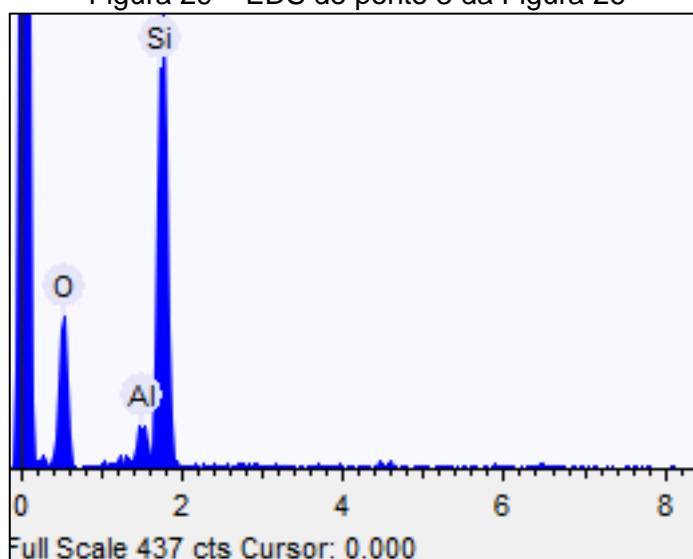
Figura 28 – EDS do ponto 2 da Figura 26



Fonte: Autor



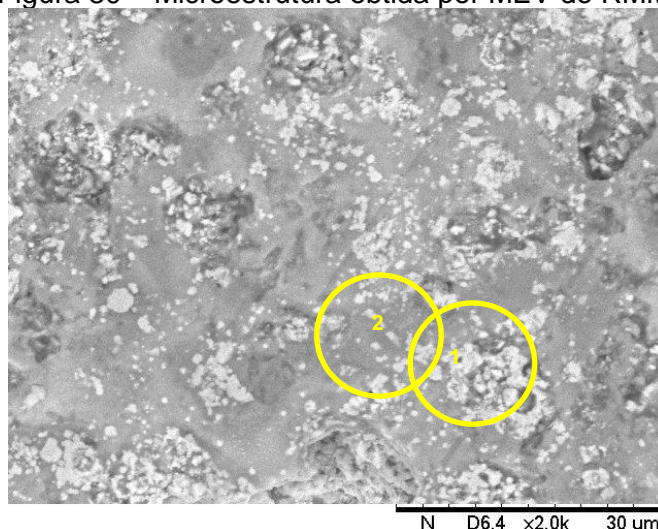
Figura 29 – EDS do ponto 3 da Figura 26



Fonte: Autor

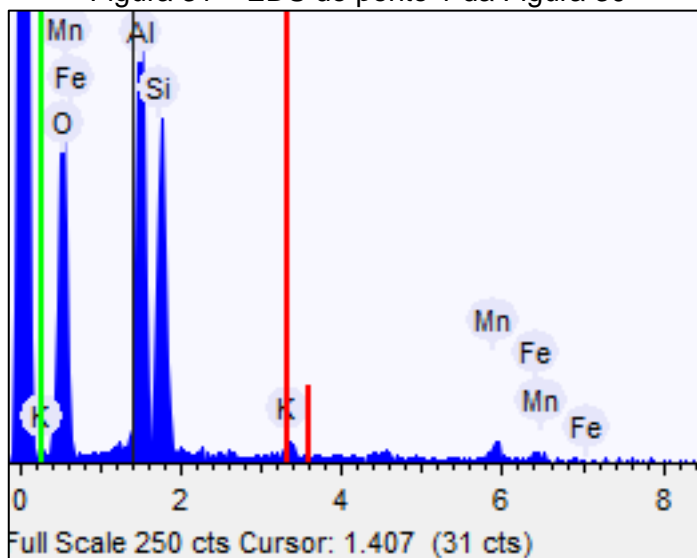
A Figura 30 apresenta os resultados da formulação RMM sinterizada a 1100 °C. Estas estruturas evidenciam a grande presença de ferro e manganês no rejeito devido às abundantes áreas claras que estão mais distribuídas ao longo do material. Nota-se também que esta formulação tem uma distribuição praticamente uniforme dos grãos, que são bem maiores, com boa coalescência devido ao seu alto nível de densificação e retração linear, além de possuir poros maiores e mais concentrados, diferente das formulações onde estes apareciam menores, porém em maiores quantidades.

Figura 30 – Microestrutura obtida por MEV do RMM.



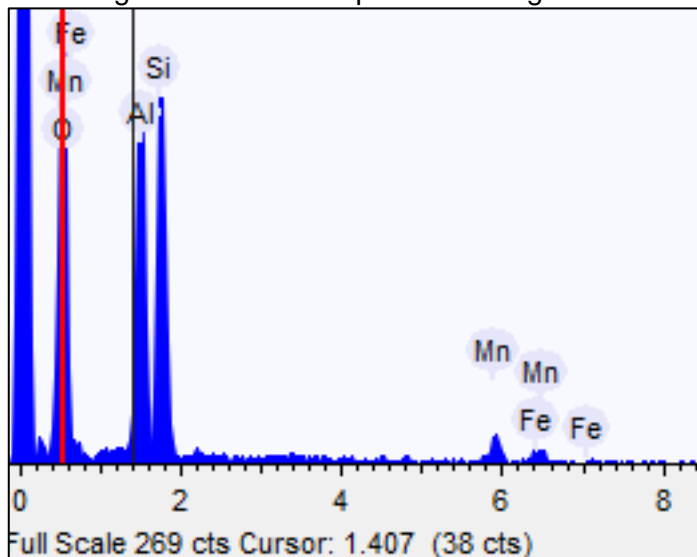
Fonte: Autor

Figura 31 – EDS do ponto 1 da Figura 30



Fonte: Autor

Figura 32 – EDS do ponto 2 da Figura 30



Fonte: Autor

## 6. CONCLUSÕES

A adição do rejeito de minério de manganês em cerâmicas argilosas mostrou-se uma alternativa interessante para a utilização deste rejeito industrial. Os testes realizados mostraram que todos os teores propostos de incorporação de rejeito, em associação à massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, melhoraram as propriedades físicas das amostras. A densificação aumentou na medida em que a temperatura de sinterização foi aumentada, devido ao efeito fundente do rejeito, que forma fase líquida a qual preenche a porosidade do material, aumentando sua densidade e diminuindo sua porosidade aparente. Estes fatos foram acentuados devido à grande retração observada em altas temperaturas. As formulações propostas podem ser usadas para fabricação destes nas temperaturas de 1000°C e 1100°C. Tal resultado evidencia a eficiência da adição do RMM em formulações de cerâmicas tradicionais. Vale ressaltar, também, que o rejeito sozinho pode ser utilizado como matéria-prima para fabricação de cerâmicas em temperaturas baixas.

## **7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

- Testar o efeito do rejeito em formulações com maiores teores de rejeito.
- Testar as formulações propostas em temperaturas mais baixas.
- Testar formulações usando somente argila e rejeito.
- Estudar o efeito do rejeito como fundente em refratários
- Realizar testes de lixiviação nos produtos ( material sinterizado)

## REFERÊNCIAS

1. **SINDICER**. História da Cerâmica. *Site da SINDICER*. [Online] projeto Globaliza. [Citado em: 3 de Julho de 2013.] <http://www.sindicermf.com.br/historia-da-ceramica.html>.
2. **SEBRAE**. Cerâmica vermelha para construção: Telhas, tijolos e tubos. *UNILINS*. [Online] SEBRAE, 2008. [Citado em: 3 de Julho de 2013.] <ftp://ftp.unilins.edu.br/jccampos>.
3. **SANTANA, A. L.** Manganês. *Simineral*. [Online] DNPM/PA. [Citado em: 3 de Julho de 2013.] <http://simineral.org.br>.
4. **SANTANA, A. L.** Manganês. *Sumário mineral 2012*. [Online] DNPM, 2012. [Citado em: 5 de Julho de 2013.] <https://sistemas.dnpm.gov.br>.
5. **SANTANA, A. L.** Economia mineral do estado do Pará. *DNPM - Pará*. [Online] DNPM, 2011. [Citado em: 5 de Julho de 2013.] <http://www.dnpm.gov.br>.
6. **ANDRADE, J. E. A. e GAMA JUNIOR, N. A.** Cadastramento técnico das barragens da mina de manganês do azul, região de Carajás, com a utilização de imagens de satélite. *Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. XVI, 2013.
7. **DONDI, M., MARSIGLI, M. e FABBRI, B.** *Recycling of industrial and urban wastes in brick production - Parte 1*. Março de 1997, Tile & Brick Int., Vol. 13, pp. 218-225.
8. **DONDI, M., MARSIGLI, M. e FABBRI, B.** *Recycling of industrial and urban wastes in brick production - Part 2*. Abril de 1997, Tile & Brick Int., Vol. 13, pp. 302-308.
9. **SOUZA, C. C., AMARANTE, S. C. e ARAÚJO, A. C.** *Rejeitos adensados para disposição em superfície - Nova tecnologia em minério de ferro*. 1, 2005, Tecnologia em metalurgia e materiais, Vol. 1, pp. 61-63.
10. **OLIVEIRA, J. C., et al.** *Monitoramento de sedimentos e rejeitos da usina de ferro Carajás através do sistema de geobarragem (estudo de caso)*. Maio de 2006, Holos, Vol. 22.
11. **ANICER**. Dados oficiais. *ANICER*. [Online] ANICER, 2008. <http://www.anicer.com.br/>.
12. **ETENE**. *Informe setorial cerâmica vermelha*. s.l. : Banco do Nordeste do Brasil S/A, 2010.
13. **SAMPAIO, J. A. e PENNA, M. T. M.** Manganês - Mina do azul - Carajás/CVRD. [A. do livro] Centro de tecnologia mineral - CETEM. [ed.] J. A. SAMPAIO, A. B. LUZ e F. F. LINS. *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Rio de Janeiro : CETEM, 2001, pp. 46-60.

14. **SAMPAIO, J. A., et al.** Manganês. [A. do livro] CETEM. *Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2*. Rio de Janeiro : s.n., 2008, 28, pp. 633-648.
15. **PAIXÃO, J. M. M., et al.** Sulphation of Carajfis manganese ore. *Hydrometallurgy*. 1995, 35, pp. 215-222.
16. **KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. e UHIMANN, D. R.** *Introduction to ceramics*. s.l. : Wiley interscience, 1975.
17. **GUGGENHEIM, S. e MARTIN, R. T.** *Definition of clay and clay mineral: Joint report of aipea nomenclature and CSM nomenclature committees*. 2, s.l. : Clays and Clay Minerals, 1995, Vol. 43.
18. **MEIRA, J. M. L.** Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. *Comunicações técnicas*. 2001.
19. **COELHO, J. M.** *Perfil de argilas para Cerâmica Vermelha*. s.l. : J. Mendo Consultoria, 2009.
20. **SILVA, S. P.** Caulim. *Balanço mineral brasileiro*. 2001.
21. **SANTANA, A. L.** Caulim. *Sumário mineral*. 2012.
22. **SOUZA SANTOS, P.** *Ciência e Tecnologia de argilas*. São Paulo : Edgar Bluncher, 1989.
23. **CALISTER, Willian D.** *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5ª. Rio de Janeiro : Editroa LTC, 2002.
24. **OSTWALD, J.** *Mineralogy of the groote eylandt manganese oxodes: areview*. 4, Amsterdam : Elsevier Science Publisher B.V., 1988, Ore geology, pp. 3-45.
25. **LIU, Z., et al.** *Studies on the formation of todorokite-type manganese oxide with different crystalline birnessites by Mg<sup>2+</sup> - templating reaction*. 285, s.l. : Elsevier, 2005, Journal of Colloid and Interface Science, pp. 239-246.
26. **ABNT.** Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. *NBR 15310*. Rio de Janeiro : s.n., 2004. p. 45.
27. **ABNT.** Componetes cerâmicos parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural - Terminologia e requisitos. *NBR 15270 - 2*. Rio de Janeiro : s.n., 2005. p.
28. **MELCHIADES, F. G., QUINTEIRO, E. e O., BOSCHI A.** *A curva de gresificação: Parte I*. Agosto/Dezembro de 1996, Cerâmica Industrial, Vol. 01, pp. 04-05.