



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MANOELA COELHO FREITAS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO DE
CARAJÁS EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICA ESTRUTURAL

Marabá, Pará
2016

MANOELA COELHO FREITAS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO DE
CARAJÁS EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICA ESTRUTURAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais, Campus de Marabá,
Universidade Federal do Sul e Sudeste do
Pará.

Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury Neto

Marabá, Pará
2016

MANOELA COELHO FREITAS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO DE
CARAJÁS EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICA ESTRUTURAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais, Campus de Marabá,
Universidade Federal do Sul e Sudeste do
Pará. Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury Neto

Data de aprovação: ____/____/____

Banca examinadora:

_____ - Orientador

Prof. Dr. Elias Fagury Neto – UNIFESSPA

_____ - Membro Interno

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo- UNIFESSPA

_____ - Membro Interno

Prof. Esp. Márcio Paulo de Araújo Mafra

À minha mãe e avó Adelaide

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades dessa caminhada.

A minha mãe, Tereza Coêlho e avó, Adelaide Coêlho, pelo apoio, dedicação e por serem as minhas maiores motivações para buscar meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A minha irmã, Fernanda Freitas, por estar sempre presente nas horas em que mais precisei.

Ao meu pai, Fernando Freitas, pelo apoio mesmo distante.

A Yann Perez pelo companheirismo, carinho e por ter sido o mais paciente e compreensivo nos momentos mais difíceis, sempre me mostrando que tudo era passageiro.

Aos meus amigos do “Só a Nata” da Femat 2011, Adielson Marinho, Amanda Oliveira, Géssica Padilha, João Henrique, Leonardo Vilarinho, Renan Aranha, Suellen Borba e Torben Ulisses, pelos momentos de diversão, amizade e até mesmo pelos desentendimentos que nos fizeram mais fortes ao longo dessa caminhada.

As outras amigas da Femat 2011, Julienne Portela e Lorena Melo, pelos bons momentos compartilhados.

As amigas Bruna Moreira, Tathelly Lima, Thelly Lima, Aline Galvão e Marília Galvão, que mesmo de longe sempre se fizeram presentes e torceram por essa conquista.

Ao meu orientador, professor Elias Fagury, pelo apoio no desenvolvimento intelectual deste trabalho.

A técnica do laboratório de cerâmica Tatiane Silva, pelo apoio técnico.

A Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará pela minha formação em Engenharia de Materiais.

“Feliz é aquele que vê a felicidade dos outros sem ter inveja. O sol é para todos e a sombra pra quem merece”.

(Isaiás 40:31)

RESUMO

A utilização de materiais alternativos e o aproveitamento de rejeitos industriais para a produção de cerâmicas estruturais têm sido bastante estudados nos últimos tempos. No presente trabalho, foi utilizado o rejeito de minério de ferro com objetivo de analisar a viabilidade da incorporação deste abundante coproduto industrial, e obter características que possam agregar valor aos produtos de cerâmica estrutural. Foram preparadas formulações com objetivo de avaliar a microestrutura, as propriedades físicas e mecânicas obtidas após a incorporação do rejeito como substituto parcial da argila. Os materiais de partida foram caracterizados através das técnicas de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X. Os teores de rejeito adicionados para cada formulação foram de 6 a 18% em massa de argila. Os corpos de prova foram prensados e sinterizados nas temperaturas de 900°, 1000° e 1100° C. Para se conhecer a influência dos componentes nas peças cerâmicas, foram realizados ensaios de propriedades tecnológicas para avaliar o potencial de uso, com base nos resultados de retração linear, absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão. Os resultados mostraram que teores de rejeito incorporados 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.

Palavras-chave: Cerâmica Estrutural. Rejeito. Minério de Ferro. Propriedades Tecnológicas.

ABSTRACT

The use of alternative materials such as industrial wastes for the production of structural ceramics has been extensively studied in recent times. In this work, we used the the iron ore waste ~~of~~ in order to examine the feasibility of incorporating this abundant industrial waste and get features that can add value to the structural ceramic products. Formulations were prepared to evaluate the microstructure, the physical and the mechanical properties obtained after waste incorporation ~~as~~ in a partial replacement of clay. The starting materials were characterized using the techniques of X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectroscopy. The waste contents added to each formulation were 6 to 18% by weight. The samples were pressed and sintered at temperatures of 900 °, 1000 ° and 1100 ° C. In order to know the influence of the components in the ceramics were performed technological properties assays to evaluate the potential use based on the shrinkage results linear, water absorption, density, porosity and tensile flexural modulus. The results showed that contents reject incorporated into association with the clay mass to red ceramics manufacturing, improved the physical properties of the samples. The increased densification in that the sintering temperature was increased, due to the melting effect of the waste, which forms the liquid phase, which fills the porosity of the material, increasing its density and reducing its porosity.

Keywords: Structural Ceramics. Waste. Iron Ore. Technological Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Fluxograma de beneficiamento de minério de ferro.	18
Figura 02: Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha.....	21
Figura 03: Argilas <i>in natura</i> : Argila A (1); Argila B (2).	22
Figura 04: Rejeito de Minério de Ferro <i>in natura</i>	23
Figura 05: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.	24
Figura 06: Difratrograma de raios-X da Argila A.	31
Figura 07: Difratrograma de raios-X da Argila B.	31
Figura 08: Difratrograma de raios-X do Rejeito de Minério de Ferro.	32
Figura 09: Corpos de prova sinterizados.	33
Figura 10: Absorção de água em função da temperatura de sinterização.	34
Figura 11: Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.....	35
Figura 12: Retração Linear em função da temperatura de sinterização.	37
Figura 13: Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização.	38
Figura 14: Tensão de ruptura a flexão em função da temperatura de sinterização.	39
Figura 15: Curva de gresificação para a F1.....	41
Figura 16: Curva de gresificação para F2.....	41
Figura 17: Curva de Gresificação para a F3.....	42
Figura 18: Micrografias da formulação 1 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.....	43
Figura 19: Micrografias da formulação 2 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.....	44
Figura 20: Micrografias da formulação 3 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Formulações.....	25
Tabela 02: Composições químicas das matérias primas utilizadas.	29
Tabela 03: Resultados obtidos pelo ensaio de absorção de água (%).	35
Tabela 04: Resultados para a Porosidade Aparente (%).	36
Tabela 05: Resultados para a Retração Linear (%).	37
Tabela 06: Resultados para a Densidade Aparente (g/cm ³).	39
Tabela 07: Resultados para o Módulo de Ruptura a Flexão (kgf/cm ²).	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01: Absorção de Água	26
Equação 02: Porosidade Aparente.....	27
Equação 03: Retração Linear	27
Equação 04: Densidade Aparente	28
Equação 05: Tensão de Ruptura.....	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo Geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
3	Revisão Bibliográfica	12
3.1	Incorporação de rejeitos industriais em cerâmicas vermelhas	12
3.2	Matérias-primas	13
3.2.1	Argila	14
3.2.1.1	Argilas para cerâmica vermelha	16
3.2.2	Rejeito de Minério de Ferro.....	17
3.3	Cerâmica Vermelha	19
3.3.1	Processo de Fabricação.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	Materiais	22
4.1.1	Argilas.....	22
4.1.2	Rejeito de Minério de Ferro.....	22
4.2	Métodos	23
4.2.1	Confecção dos corpos de prova	24
4.3	Caracterização	26
4.3.1	Espectrometria de fluorescência de raios-X	26
4.3.2	Difratometria de raios-X.....	26
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
4.4	Ensaio Tecnológicos	26
4.4.1	Absorção de Água.....	26
4.4.2	Porosidade Aparente	27
4.4.3	Retração Linear.....	27
4.4.4	Densidade Aparente.....	28
4.4.5	Ensaio de Ruptura à Flexão	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Caracterização Química	29
5.2	Caracterização Mineralógica	30

5.2.1	Difração de Raios-X	30
5.3	Caracterização Tecnológica	33
5.3.1	Absorção de Água.....	33
5.3.2	Porosidade Aparente	35
5.3.3	Retração Linear.....	36
5.3.4	Densidade Aparente.....	37
5.3.5	Módulo de ruptura à flexão.....	39
5.3.6	Curvas de Gresificação	40
5.4	Análise Microestrutural	42
6	CONCLUSÃO.....	46
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade econômica fundamental para o desenvolvimento de um país, que envolve um conjunto de processos, atividades e técnicas essenciais para a extração de bens minerais da crosta terrestre (SANTOS; CURI; SILVA, 2010).

Apesar dos benefícios gerados pela mineração, é inegável que o armazenamento e a disposição dos rejeitos oriundos dessa atividade constituem-se num grande desafio ambiental e geotécnico (PASSOS, 2009).

O Brasil tem o segundo maior depósito de minério de ferro do mundo, sendo também um dos maiores exportadores (SOUZA; VIEIRA; MONTEIRO, 2008). Para obtenção do concentrado de ferro, o minério é submetido a etapas sucessivas de peneiramento, britagem, moagem, deslamagem e flotação em colunas, a maioria delas envolvendo água. Por isso geralmente os rejeitos de minério de ferro apresentam-se na forma de polpas, constituídas por uma fração líquida e uma sólida com diferentes minerais em suspensão e elementos químicos dissolvidos. Para cada tonelada de minério de ferro é produzida em média 0,5 toneladas de rejeitos (BOSCOV, 2008).

Na mineração são gerados dois tipos principais de resíduos que são os estéreis, produzidos pela lavra ou retirada do minério da jazida, e os rejeitos, produzidos pelo seu beneficiamento. Atualmente as empresas de mineração têm procurado incorporar nos estudos do seu plano de lavra alternativas mais seguras e econômicas para a disposição dos rejeitos. Muitas empresas de mineração para reduzir os custos envolvidos na construção das estruturas de contenção de rejeitos optam pela utilização do próprio rejeito como elemento construtivo sem controle tecnológico, o que em muitos casos já causou graves acidentes devido a ruptura das estruturas (SANTOS; CURI; SILVA, 2010).

A preocupação com a preservação do meio-ambiente, combinada com a falta de algumas matérias-primas, está impulsionando as pesquisas para reutilização ou adição dos rejeitos em processos industriais. Em muitos casos, a reutilização de rejeitos é dificultada pelas impurezas ou contaminações incorporadas durante seu processamento, por isso, a preocupação de um estudo prévio da utilização ou adição de rejeitos em uma queima, pois podem, por exemplo, se transformar ou liberar materiais tóxicos, tornando-se um risco para as pessoas envolvidas no processo (NOCITI, 2011).

A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vermelha vem se tornando uma prática muito difundida mundialmente e que tem como principal finalidade dar uma destinação final e ambientalmente correta aos resíduos (SOUZA, 2007). A variabilidade natural das

características das argilas e o emprego de técnicas de processamento relativamente simples para fabricação de cerâmicas vermelhas, tais como blocos de vedação e telhas, facilitam a incorporação de outros tipos de materiais. Alguns destes materiais na forma resíduos até facilitam o processamento e melhoram a qualidade do produto final (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

Um problema que pode surgir com a adição de rejeito da mineração de ferro é o aumento do teor de sílica, podendo danificar os equipamentos na extrusão, além de vitrificar a cerâmica e alterar outras propriedades de maneira danosa (NOCITI, 2011). Assim, deve-se estudar criteriosamente a incorporação de rejeitos para manter o padrão exigido pelas normas técnicas.

Neste sentido, o presente trabalho buscou propor uma alternativa ambientalmente interessante, avaliando a possibilidade de aproveitamento do rejeito de minério de ferro como matéria-prima, através da análise das propriedades físicas, mecânicas e da microestrutura em uma típica massa de cerâmica vermelha, utilizada para fabricação de blocos de vedação e telhas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar influência e a viabilidade da incorporação do rejeito de minério de ferro nas propriedades tecnológicas de cerâmicas estruturais.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar as propriedades tecnológicas dos corpos de prova confeccionados com adição de rejeito de minério de ferro para a produção de cerâmica estrutural, em diferentes temperaturas e porcentagens dos materiais nas formulações.
- Avaliar os resultados dos ensaios dos corpos de prova com base nos valores limites recomendados pela literatura para a fabricação de materiais cerâmicos e verificar se as diferentes temperaturas e teores de matérias primas teriam influência significativa no produto final.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Incorporação de rejeitos industriais em cerâmicas vermelhas

A grande produção de resíduos provenientes de diversos segmentos da cadeia produtiva tem induzido uma busca constante na sua reciclagem, como carga, agregado, e também como elemento gerador de propriedades adicionais quando incorporados às mais diversas matrizes (CHAVES, 2009). Dentro da grande área cerâmica, a cerâmica vermelha é a área que consegue absorver as maiores quantidades de resíduos provenientes de diversos setores industriais. (REIS, 2007).

Em todo o mundo, a mineração e o processamento de minerais desempenham um importante papel na determinação de problemas do meio ambiente, como desmatamento, a erosão do solo, a poluição do ar e da água (CHAVES, 2009).

Em geral os resíduos minerais possuem uma composição química bastante diversificada com óxidos de: alumínio, ferro, silício, sódio, cálcio e etc. Os quais podem possibilitar uma interação com a argila para a fabricação de produtos cerâmicos (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

Alguns trabalhos enfocam a incorporação de resíduos de mineração como matéria-prima para a indústria cerâmica, provocando um estímulo para o reaproveitamento destes resíduos poluidores do meio ambiente (SOUZA, 2007).

Reis (2007), estudou a viabilidade de incorporação de quatro resíduos industriais em uma massa cerâmica que é frequentemente utilizada na fabricação de tijolos. Os resíduos adicionados foram: resíduo de escória de alto-forno, resíduo da indústria cerâmica de revestimento e da indústria de reciclagem de vidros. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação dessas matérias-primas alternativas foi satisfatória, pois a avaliação das propriedades tecnológicas apresentou melhores resultados quando foram incorporados os resíduos estudados.

Souza; Vieira; Monteiro (2008), avaliaram o efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na microestrutura de uma cerâmica argilosa. Os resultados mostraram que a adição do rejeito à massa argilosa altera significativamente a microestrutura da cerâmica. Incorporações de até 10% em peso do rejeito são benéficas para a qualidade da cerâmica por meio da redução da porosidade aberta.

Chaves (2009), estudou a incorporação de resíduo de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte, em percentuais de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% com intuito de verificar a potencialidade da incorporação do resíduo em matriz cerâmica. Uma das argilas utilizadas apresentou aumento em torno de 65% da tensão de ruptura à flexão, com percentual de 0,12% na sua retração linear de queima, quando adicionados 5% de resíduo de minério de ferro na matriz da argila à 850 °C, não comprometendo assim as propriedades físicas do produto final.

Rêgo (2010), estudou o efeito da adição da escória de aciaria em massas cerâmicas para indústrias de cerâmica vermelha, visando contribuir com o aproveitamento desses rejeitos. Foi feita uma avaliação da sua adição à massa cerâmica para produção de telhas. Os resultados mostraram a possibilidade de se utilizar até 15% de escória de aciaria na massa cerâmica para telhas. Até essa dosagem, melhorias consideráveis nas características físicas e mecânicas avaliadas foram observadas. O estudo também mostrou a possibilidade de queima em temperaturas mais baixas que 850°C, promovendo, assim, uma redução dos custos finais do produto.

Nociti (2011), avaliou a viabilidade de adicionar uma quantidade específica de rejeito proveniente da mineração de ferro na massa cerâmica, mantendo sua trabalhabilidade e minimizando um problema ambiental. Dois rejeitos foram escolhidos para esta avaliação e foram usados argila e carvão provenientes da região de Guaratinguetá, que são matérias-primas normalmente utilizadas na fabricação de blocos cerâmicos. Após os testes, as proporções de 7,5% e de 5,0% dos rejeitos se mostraram as mais adequadas, pois mantêm a trabalhabilidade do material próxima àquela da massa cerâmica original. Os resultados, após trabalho estatístico por meio do método de Weibull, demonstraram que a agregação de rejeitos nas quantidades especificadas permitem a fabricação de blocos cerâmicos para vedação, isto é, sem função estrutural.

3.2 Matérias-primas

As matérias-primas necessárias à fabricação dos produtos cerâmicos originam-se na natureza. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas e processadas (NOCITI, 2011).

3.2.1 Argila

O termo argila é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrômetros, que apresenta comportamento plástico quando adicionada uma determinada quantidade de água. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 µm ou 4 µm, segundo as escalas de Attemberg e Wentworth, respectivamente (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

Podem ser definidos quimicamente como silicatos de alumínio hidratados, na sua forma mais pura. As argilas excessivamente plásticas são ricas em alumina (parte plástica) e as magras são ricas em sílica (parte não plástica). A maior plasticidade também é fortemente influenciada pela granulometria fina e pela matéria orgânica presente na argila (RÊGO, 2010).

Na natureza, não são encontradas como substâncias puras, e sim como mistura de vários tipos de componentes (BARBA; et al, 2002). Assim, juntamente com as partículas de argilominerais, além da matéria orgânica, ocorrem outros minerais como: quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, carbonatos de cálcio e magnésio, compostos químicos amorfos (SOUZA SANTOS, 1989). Estas impurezas modificam as propriedades das argilas como a resistência mecânica, dilatação, ponto de fusão, cor e plasticidade (RÊGO, 2010).

As argilas são diferenciadas umas das outras principalmente por: 1) associação de elementos químicos de natureza diversa; 2) distribuição granulométrica (OLIVEIRA et al., 2000). Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita, montmorilonita, halosita, clorita e esmectita, sendo a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a forma mais pura da argila encontrada na natureza.

No setor cerâmico, as argilas são denominadas segundo critérios técnicos e jargão cerâmico, de acordo com a sua principal característica avaliada na etapa de queima:

- *Argilas de queima vermelha ou avermelhada*: possuem alto conteúdo de óxido de ferro (> 4%) e são utilizadas principalmente em placas cerâmicas de revestimento com a massa preparada por via seca;
- *Argilas de queima clara ou branca*: são normalmente argilas caulínicas com baixo ou nenhum conteúdo de óxidos corante como o ferro ou titânio e são aplicadas em placas cerâmicas de revestimento produzidas por via úmida;

- *Argilas fundentes ou gresificadas*: são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não plásticos, com presença de óxidos fundentes (MOTTA; JÚNIOR; TANNO, 1998). Permitem a obtenção de valores interessantes de módulo de ruptura à verde (úmido e seco) e também após queima, já que geralmente dão origem a materiais gresificados. Estas argilas são utilizadas no Brasil no processo de produção a seco e apresentam coloração avermelhada;
- *Argilas carbonáticas*: apresentam quantidade de calcita, dolomita ou magnesita na matriz argilosa variável, podendo alcançar valores elevados. As associações mineralógicas presentes nestas argilas podem ser ílítico-cloríticas e eventualmente ílítico-caulinítica. Estas argilas contribuem também para conferir plasticidade a massa e, geralmente após a queima apresentam coloração bege-laranja devido presença de minerais ferrosos (OLIVEIRA; et al., 2000).

Um procedimento comum é o sazonalamento das argilas, envolvendo a permanência da pilha de argila ao relento por um período de alguns meses, o que melhora a trabalhabilidade da massa cerâmica. Outras operações podem incluir estágios de cominuição, associados à classificação granulométrica, secagem ao ar livre, formação de pilhas de estocagem e blendagem para composição de massa cerâmica (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

Comumente utilizam-se argilas com características distintas, que quando combinadas dão ao produto as propriedades estéticas e tecnológicas desejadas. A argila tem a função de fornecer as características plásticas à verde para garantir as melhores propriedades durante a compactação do corpo cerâmico e resistência mecânica úmida, seca e após a queima. Além disso, tem processamento simples e se disponibiliza em grandes quantidades (RÊGO, 2010).

A formulação da massa é feita geralmente de forma empírica pelo ceramista, envolvendo a mistura de uma argila “gorda”, caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica, que pode ser caracterizada como um material redutor de plasticidade e que permite a drenagem adequada das peças nos processos de secagem e queima (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

Busca-se por meio da composição dessa mistura, a composição de uma massa que tenha algumas funções tecnológicas essenciais, tais como:

- *Plasticidade*: propiciar a moldagem das peças;
- *Resistência mecânica à massa verde e crua*: conferir coesão e solidez às peças moldadas, permitindo a sua trabalhabilidade na fase pré-queima;

- *Fusibilidade*: favorecer a sinterização e, conseqüentemente, a resistência mecânica e a diminuição da porosidade;
- *Drenagem*: facilitar a retirada de água e a passagem de gases durante a secagem e queima, evitando trincas e dando rapidez ao processo;
- *Coloração das peças*: atribuir cores às cerâmicas por meio da presença de corantes naturais (óxidos de ferro e manganês) (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

3.2.1.1 Argilas para cerâmica vermelha

As reservas de argila para cerâmica vermelha são de grande porte e distribuem-se por praticamente todas as regiões do país, sendo que essa matéria-prima representa entre 40 a 50% das substâncias minerais produzidas no país (SEBRAE, 2008).

As argilas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha abrangem uma grande variedade de substâncias minerais de natureza argilosa. Compreendem, basicamente, sedimentos pelíticos consolidados e inconsolidados, como argilas aluvionares quaternárias, argilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos, que queimam em cores avermelhadas, a temperaturas variáveis entre 800 e 1.250°C. Essas argilas possuem geralmente granulometria muito fina, característica que lhes conferem, com a matéria orgânica incorporada, diferentes graus de plasticidade, quando adicionada de determinadas porcentagens de água; além da trabalhabilidade e resistência a verde, a seco e após o processo de queima, aspectos importantes para fabricação de uma grande variedade de produtos cerâmicos (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

As argilas comuns, para cerâmica vermelha ou estrutural, têm como principal característica a cor de queima avermelhada. Essa propriedade deve-se ao alto conteúdo de óxido de ferro total que encerram, geralmente superior a 4% (FACINCANI, 1992), valor que foi corroborado pelos estudos efetuados em depósitos brasileiros na região do Recôncavo Baiano (CONCEIÇÃO FILHO; MOREIRA, 2001).

Na indústria de cerâmica vermelha ou estrutural as argilas são empregadas como matéria-prima na fabricação de blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, tubos e ladrilhos (CABRAL JÚNIOR; et al, 2005).

Para determinar os usos potenciais de uma argila plástica para cerâmica vermelha (tijolos de alvenaria, telhas, ladrilhos de piso e manilhas), essa deve ser submetida a uma caracterização tecnológica, que consiste, basicamente, na realização de ensaios de laboratório: análise granulométrica, umidade, limite de plasticidade e ensaios cerâmicos em corpos de prova

moldados manualmente. Esses a seguir são levados ao forno para queima em temperaturas que variam de 950 a 1250°C. Após a queima os corpos de prova são submetidos a ensaios físicos (Normas ABNT) de: retração linear (%), tensão de ruptura à flexão (kgf/cm²), absorção de água (%), porosidade aparente (%), massa específica aparente (g/cm³) e cor após a queima (SOUZA SANTOS, 1989).

A partir das características das cerâmicas no estado cru e após a queima nas diferentes temperaturas, comparam-se os valores medidos com os valores-limites requeridos para cada uso na fabricação de tijolos, telhas, ladrilhos de piso, etc (SOUZA SANTOS, 1989).

3.2.2 Rejeito de Minério de Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo cerca de 5,6% em peso, da mesma (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006). Os principais minerais que contêm ferro são a hematita (α -Fe₂O₃), a magnetita (Fe₃O₄) e a goethita (α -FeOOH). Os maiores depósitos de minério de ferro no Brasil são constituídos pelas formações ferríferas bandadas, denominadas itabirito, compostas de hematita e sílica. O minério de ferro é, na sua quase totalidade, utilizado na indústria siderúrgica (99%), para produção do ferro-gusa em altos-fornos e do ferro-esponja nos fornos de redução direta, que depois são transformados em aço. O restante é utilizado como carga na indústria de ferro-liga, cimento e eventualmente na construção de estradas (QUARESMA, 2001).

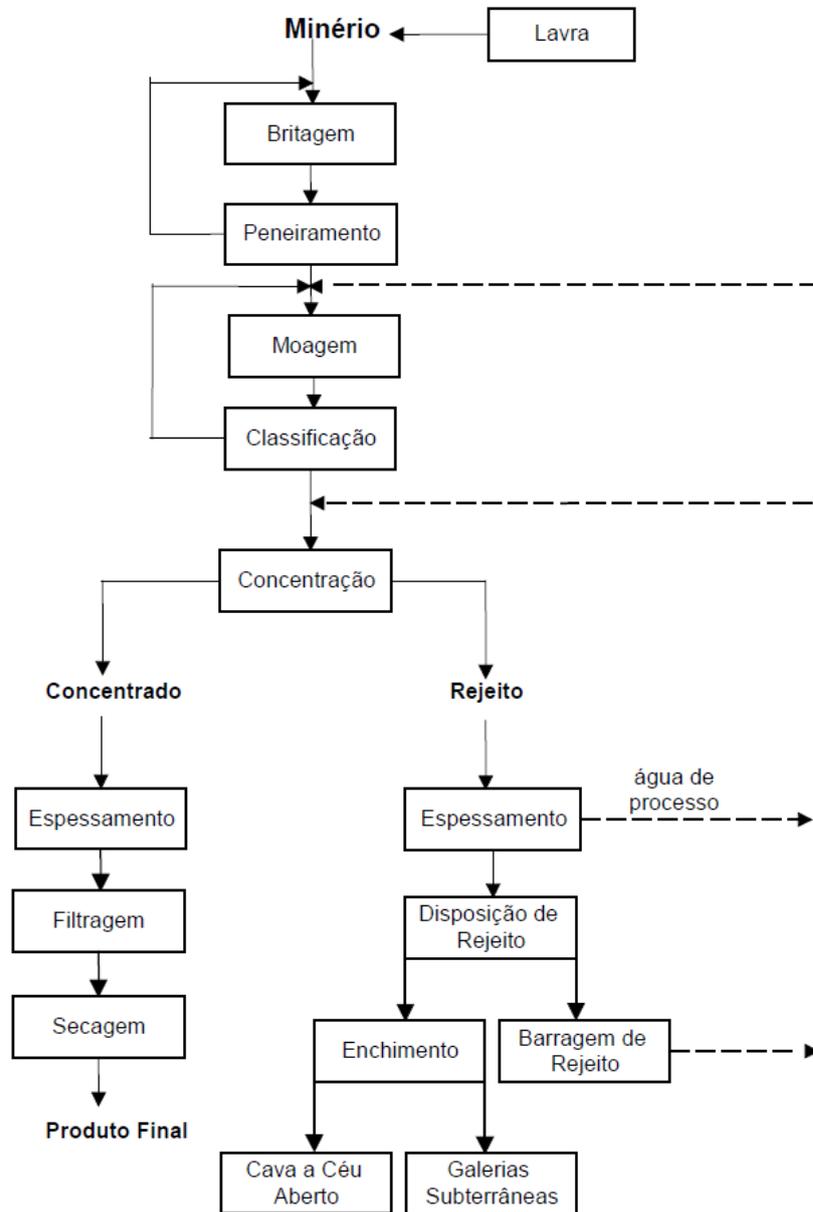
As reservas mundiais de minério de ferro totalizam 170 bilhões de toneladas. As reservas lavráveis brasileiras, com um teor médio de 49,0% de ferro, representam 13,6% das reservas mundiais. Os principais estados brasileiros detentores de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (72,5% das reservas e teor médio de 46,3% de Fe), Mato Grosso do Sul (13,1% e teor médio de 55,3%) e Pará (10,7% e teor médio de 64,8%). A produção mundial de minério de ferro em 2013 está estimada em 3,0 bilhões de toneladas (praticamente a mesma quantidade registrada no ano anterior). O Brasil foi o terceiro maior produtor mundial (13,1%) (JESUS, 2014).

Frequentemente, o mineral não pode ser comercializado tal como se apresenta na natureza, sendo necessários diversos processos de tratamento da rocha que o contém. Paralelamente ao beneficiamento do minério, ocorre, inevitavelmente, a produção de materiais de descarte conhecidos como resíduos estéreis e rejeitos (PASSOS, 2009).

Segundo a Norma Reguladora de Mineração 18 - Beneficiamento, o beneficiamento consiste no tratamento industrial que prepara granulometricamente, concentra ou purifica

minérios por métodos físicos ou químicos sem alteração da constituição química dos minerais (DNPM, 2001). Na Figura 01 pode ser observado um fluxograma típico de beneficiamentos de minério de ferro.

Figura 01: Fluxograma de beneficiamento de minério de ferro.



Fonte: (LUZ; SAMPAIO; ALMEIDA, 2004)

O processo de tratamento de minério de ferro produz dois tipos de rejeitos, um com tendência granular e outro de tendência mais fina, conhecido como lama. O material granular é usado como material para construção dos alteamentos com a finalidade de conter a lama (MOTTA H., 2008).

Os rejeitos são subprodutos, teoricamente de baixo teor do mineral de interesse. Entretanto, às vezes, os rejeitos apresentam um teor considerável devido, ao fato, dos minerais de ganga não estarem completamente liberados (partículas mistas). Isto acontece ou porque não há tecnologia economicamente viável ou porque os procedimentos utilizados no beneficiamento não foram bons, ou seja, o processo apresenta ineficiências, caracterizando o que se chama de baixa recuperação no beneficiamento. A baixa recuperação no beneficiamento, além de significar perdas financeiras, leva a um aumento do volume de rejeitos que serão dispostos no meio ambiente, aumentando o impacto ambiental da atividade. Portanto, quando bem feito, o beneficiamento de minérios contribui para diminuir o volume de rejeitos e, conseqüentemente, para minimizar os impactos ambientais (WOLFF, 2009).

A constituição dos rejeitos é caracterizada pela presença de uma fração sólida e líquida (quando o beneficiamento for a úmido), com concentração típica de 30% a 50% em peso. Estes materiais apresentam características que são função do minério bruto e do processo industrial (operações unitárias) utilizado no beneficiamento (ARAÚJO, 2006).

Wolff (2009), caracterizou física e quimicamente rejeitos de sete usinas da VALE S.A., a saber: Brucutu, Córrego do Feijão, Conceição, Cauê, Fábrica Nova, Alegria IBII, Alegria IBIII e Carajás. O objetivo da autora era o de fornecer informações para o desenvolvimento de novos produtos e escolha de técnicas de processamento mineral mais adequada. Como resultados, os rejeitos apresentaram granulometria ultrafina com D₈₀ variando entre 10 a 30µm. O teor de ferro variou entre 44 e 64% e foi encontrado principalmente nas formas de hematita e goethita. O fósforo e a alumina, provavelmente associados à estrutura da goethita, estão também presentes em quantidades elevadas e quanto mais fina as partículas maiores os teores destes. Ainda de acordo com a autora, o rejeito de Carajás é o que apresenta granulometria mais fina, com D₈₀ de 10µm, apresentando 64% de ferro e apenas 9% de minerais considerados contaminantes, essencialmente quartzo e gibbsita. Estas características do rejeito de Carajás faz com que este apresente o maior potencial de reprocessamento para a recuperação de ferro, que pode ser realizada através do desenvolvimento de técnicas de aglomeração e produtos comerciais para este rejeito.

3.3 Cerâmica Vermelha

A cerâmica vermelha, também conhecida por cerâmica estrutural, é formada a partir da mistura de materiais argilosos e materiais não argilosos. A fabricação destes materiais é bem

antiga e investigações arqueológicas realizadas até o momento indicam que os primeiros tijolos de barro foram fabricados por volta de 10.000 A.C. e eram utilizados pelas civilizações assíria e persa. Esses povos desenvolveram tijolos secos ao sol, conhecidos como adobes, e por volta de 3.000 A.C. surgiram os primeiros tijolos queimados em fornos. A telha cerâmica surgiu independentemente em duas partes do mundo: na China, por volta de 10.000 A.C. e no oriente médio pouco tempo depois. Sua utilização espalhou-se pela Europa e Ásia, persistindo até os dias atuais, sendo também levada à América através dos colonizadores europeus, onde foi largamente utilizada desde o século XVII. É um setor que absorve com grande facilidade a incorporação de materiais alternativos (REIS, 2007).

Os produtos da cerâmica vermelha caracterizam-se pela cor vermelha de seus produtos, representados por tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais, agregados leve de argila expandida e outros. No que se refere à matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, em que a massa é tipo monocomponente - só argila - e pode ser denominada de simples ou natural. A massa ideal é obtida, em geral, com base na experiência acumulada, visando uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, facilitando o manuseio e propiciando resistência mecânica durante a queima. Por se tratar de matérias-primas de baixo valor unitário, os produtores consideram inviável o transporte a grandes distâncias, condicionando a instalação de unidades industriais cerâmicas o mais próximo possível das jazidas (SEBRAE, 2008).

Atualmente o mercado de cerâmica vermelha possui uma representatividade expressiva na economia do país (REIS, 2007). Pode-se verificar que em 2005 foram produzidas 63,6 bilhões de peças, das quais 75% foram blocos/tijolos (SEBRAE, 2008).

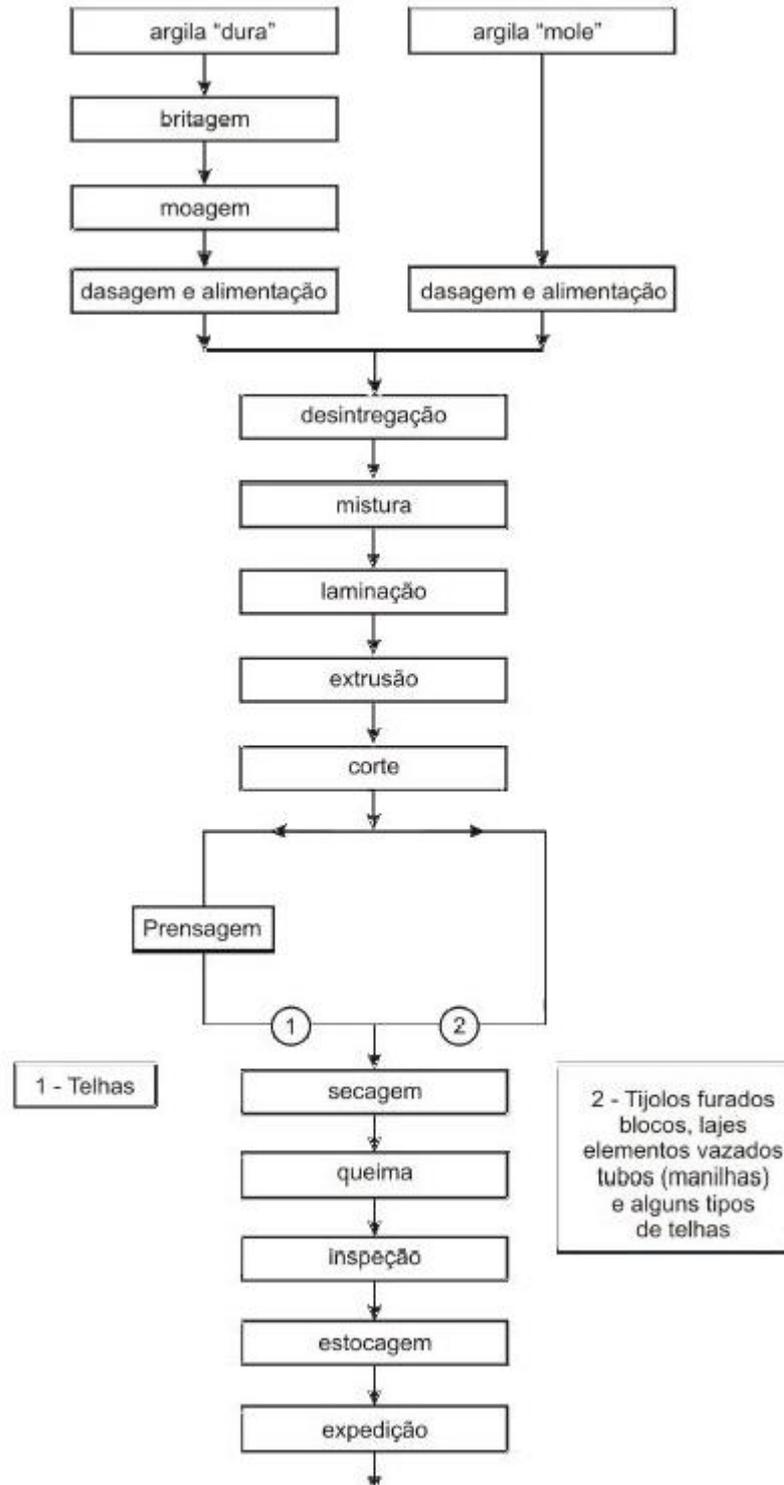
3.3.1 Processo de Fabricação

Nos últimos anos do século XIX e início do XX houve um processo de especialização nas empresas cerâmicas, o que gerou uma separação entre olarias (produtoras de tijolos e telhas) e cerâmicas (produtoras de itens mais sofisticados, como manilhas, tubos, azulejos, louças, potes, talhas, etc.) (SEBRAE, 2008). O processo produtivo da cerâmica vermelha, pode ser descrito da seguinte forma e observado também no fluxograma da Figura 02:

- Processo da matéria-prima: coleta, sazonalidade, estoque e mistura;
- Processo de beneficiamento: misturador, laminador e misturador;
- Processo de fabricação: extrusão, corte e prensa;

- Processo de queima e inspeção (CHAVES, 2009).

Figura 02: Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha.



Fonte: (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Argilas

As argilas utilizadas nas formulações foram de dois tipos: Argila A, com menor plasticidade e argila B, de maior plasticidade. Ambas foram fornecidas pela Cerâmica Castanheira, localizada em Marabá, Pará. As argilas foram secas e posteriormente maceradas com almofariz e pistilo e, em seguida passadas em peneira de forma a apresentarem a granulometria adequada de 100 mesh Tyler. Foram retiradas amostras de cada argila para caracterização através de difratometria de raios-X. Na Figura 03 podem ser observadas as argila utilizadas.

Figura 03: Argilas *in natura*: Argila A (1); Argila B (2).



Fonte: Autor.

4.1.2 Rejeito de Minério de Ferro

O rejeito de minério de ferro (RMF) utilizado nas formulações foi fornecido pela Vale, localizada em Carajás, Pará. O rejeito foi seco e em seguida passado em peneira de forma a apresentarem a granulometria adequada de 100 mesh Tyler. Foram retiradas amostras de rejeito para caracterização através de difratometria de raios-X e espectroscopia de fluorescência de raios-X. Na figura 04 pode ser observado o RMF utilizado.

Figura 04: Rejeito de Minério de Ferro *in natura*.

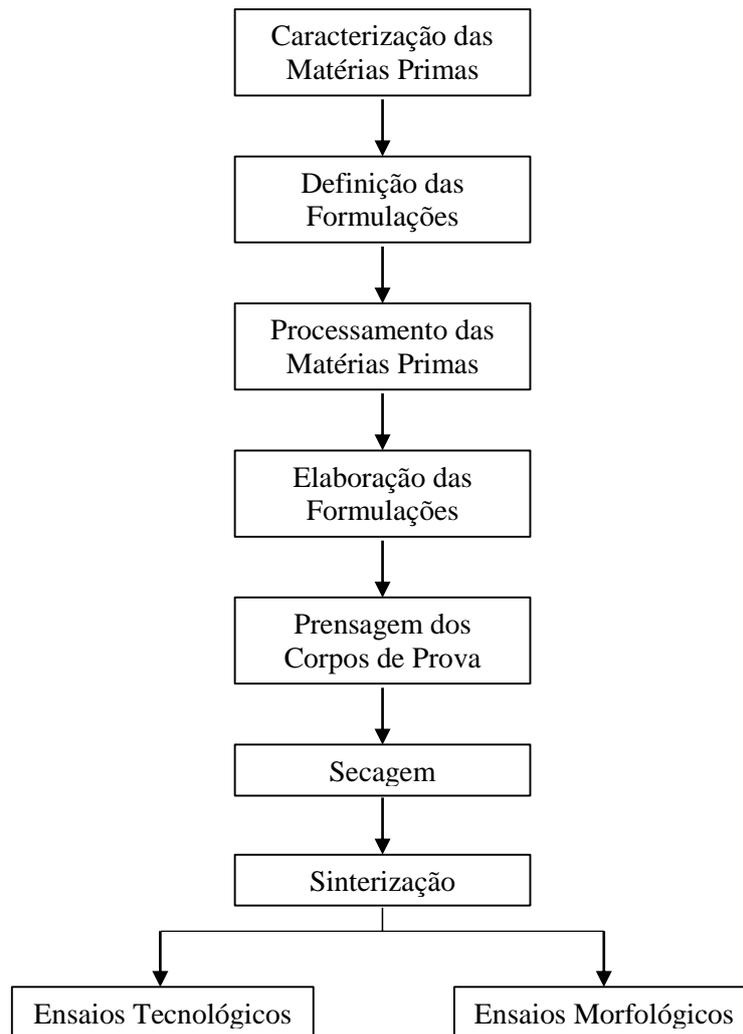


Fonte: Autor.

4.2 Métodos

A metodologia utilizada para execução deste trabalho está apresentada e descrita no fluxograma da Figura 05.

Figura 05: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.



Fonte: Autor.

4.2.1 Confeção dos corpos de prova

A partir da definição e elaboração das formulações, foram confeccionados 45 corpos de prova. O teor de cada matéria prima nas formulações foi definido com intuito de avaliar o efeito da incorporação do RMF na massa cerâmica para fabricação de materiais cerâmicos estruturais. A Tabela 01 apresenta as formulações que foram utilizadas.

Tabela 01: Formulações.

Formulação	Argila A (%)	Argila B (%)	RMF (%)
1	47	47	6
2	44	44	12
3	41	41	18

Fonte: Autor.

Antes da preparação dos corpos de provas, todas as matérias primas foram peneiradas em malha 100 mesh Tyler (0,149mm), para que todas estivessem em um padrão de homogeneização. Corpos de prova de 15 g foram preparados; cada matéria prima foi pesada em uma balança analítica de modo a obter a massa exata de cada componente para a preparação das formulações.

Após a pesagem as formulações foram homogeneizadas e em seguida foi realizada a prensagem de cada corpo de prova em uma prensa hidráulica (Marcon, 15 toneladas). A compactação do pó das formulações foi realizada utilizando uma pressão de 4 toneladas em moldes de aço com medidas de 2 x 6 cm.

Com os corpos de prova já confeccionados, estes foram colocados em uma estufa à temperatura de 100°C durante 24 h para a retirada da umidade adquirida durante a preparação. Em seguida, foram calcinados em forno tipo mufla (EDG) à temperatura de 300° C durante 2 horas, para a retirada de matéria orgânica.

Terminando todo o processo que antecede a sinterização, os corpos de prova foram sinterizados em um forno de resistência elétrica (INTI FE1350) em diferentes temperaturas, 1000°, 1100° e 1200° C, durante 2 horas. Posteriormente, foram realizados ensaios e análises para a avaliação do comportamento, morfologia e propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

A medição dos corpos de prova com um paquímetro, antes e após cada etapa de preparação no trabalho, foi realizada de modo a se obter dados que seriam relevantes na análise final dos resultados.

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A composição química dos componentes foi determinada através da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando espectrômetro Epsilon3-XL da marca PANalytical.

4.3.2 Difratometria de raios-X

A semi-quantificação mineralógica das matérias primas foi realizada em um difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex 600, utilizando radiação $K\alpha$ -Cu, velocidade de varredura $10^0/\text{min}$.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise microestrutural, após a sinterização, as amostras foram lixadas, polidas em politriz e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM-3000) acoplado com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS, ED3000 Oxford).

4.4 Ensaios Tecnológicos

4.4.1 Absorção de Água

De acordo com as normas NBR 15270/2005 e NBR 15310/2005, que estabelecem os procedimentos que devem ser adotados para ensaio de componentes cerâmicos (blocos e telhas), os corpos de prova de cada formulação, depois de sinterizados, foram pesados e submersos em água durante 24 horas.

Ao decorrer deste tempo os corpos de prova foram novamente pesados, obtendo-se assim os valores do peso úmido. Os valores de massa seca foram obtidos anteriormente após submeter os corpos de prova à secagem em estufa a 105°C , pesando-os imediatamente após a retirada da estufa. Os resultados foram então aplicados na Equação 01, apresentada abaixo, para a obtenção da porcentagem de água absorvida por cada corpo de prova.

$$AA = \frac{P_U - P_S}{P_S} \times 100 \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde:

$P_U = \text{peso úmido}$

$P_S = \text{peso seco}$

4.4.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente é o ensaio que determina a quantidade de poros abertos nos corpos de prova depois de sinterizados, esta medida é calculada através da relação entre o quociente do volume de poros de cada corpo de prova pelo volume aparente. Para a realização do ensaio a norma regulamentada a ser seguida foi a ISO 10545 parte 3 – 1995. A medida do peso úmido obtida no ensaio anterior foi utilizada.

Os corpos de prova foram imersos em água em um recipiente de plástico e suspensos sobre um anteparo, através de um fio de cobre fino preso a balança para determinar a medida do seu peso imerso. De posse das medidas, após o ensaio, com a utilização da Equação 02 representada abaixo, a porosidade aparente de cada corpo de prova foi determinada.

(Eq. 02)

$$PA = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100$$

Onde:

$P_U = \text{peso úmido}$

$P_S = \text{peso seco}$

$P_I = \text{peso imerso}$

4.4.3 Retração Linear

A medida da retração linear é representada pela relação entre o comprimento inicial medido do corpo de prova com o auxílio de um paquímetro (precisão de $\pm 0,01$ mm) e o comprimento após a secagem dos corpos de prova. As medidas obtidas foram colocadas na Equação 03 e a retração para cada corpo de prova foi calculada.

(Eq. 03)

$$RL = \frac{L_i - L_{ii}}{L_i}$$

Onde:

$L_i =$ comprimento antes da queima

$L_{ii} =$ comprimento após a queima

4.4.4 Densidade Aparente

O ensaio de densidade aparente determina a porosidade dos corpos de prova, através da determinação da razão entre a massa e o volume. O ensaio para determinação desta propriedade foi realizada seguindo a mesma norma usada para a determinação da porosidade aparente.

Os corpos de prova foram submersos em água durante 24 horas, em seguida foram retiradas e secas com um guardanapo para a retirada do excesso de água, e depois foram pesadas para a determinação do peso úmido. Com a Equação 04 foi possível determinar a densidade aparente para cada corpo de prova.

$$D_{ap} = \frac{P_s}{P_U - P_I} \times L \quad (\text{Eq. 04})$$

Onde:

$P_U =$ peso úmido

$P_s =$ peso seco

$P_I =$ peso imerso

$L =$ densidade do líquido

4.4.5 Ensaio de Ruptura à Flexão

De acordo com a NBR 15310/2005, a determinação da carga de ruptura à flexão simples (flexão a três pontos ou ensaio dos três cutelos), tem por finalidade simular situações genéricas no transporte, no uso, na construção e manutenção de materiais cerâmicos.

Os corpos de prova foram submetidos, em uma máquina de ensaios universal, ao ensaio de flexão em três pontos. Após o ensaio e com a utilização da Equação 05, a resistência à flexão foi determinada, através deste ensaio a qualidade das formulações e dos produtos finais foi determinada.

A medida do módulo de ruptura, em Kgf/cm^2 , dos corpos de prova indica a capacidade das amostras suportarem esforços mecânicos exercidos por cargas, que podem levar a ruptura ou quebra dos mesmos. O ensaio de flexão em três pontos foi realizado na máquina de ensaios universal Zwick/Roell modelo 25S1S.

$$TR = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (\text{Eq. 05})$$

Onde:

P = carga atingida na ruptura (kgf)

L = distância entre os apoios (cm)

b = largura do corpo de prova (cm)

h = altura do corpo de prova (cm)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Química

A Tabela 02 apresenta as composições químicas de cada componente utilizado nas formulações do trabalho, determinadas pela espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 02: Composições químicas das matérias primas utilizadas.

Matéria Prima	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	K₂O	MgO	Na₂O	P₂O₅	TiO₂	ZrO₂
Argila	20,17	61,64	5,96	1,62	0,53	0,34	0,13	0,84	0,04
RMF	5,390	0,561	95,01	0,075	0,017	-	-	0,238	-

Fonte: (SANTOS; et al, 2012), Autor.

Pela determinação da composição química, nota-se que a argila é composta basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Segundo Santos et al (2012), os valores elevados de alumínio (>20%) e silício (>53%) são característicos de matérias-primas caulínicas de coloração creme, uma vez que os teores de ferro são relativamente baixos (~5%). Outra característica referente à argila é o baixo teor de óxido fundentes como o óxido de sódio

(Na_2O) e o óxido de potássio (K_2O). Esse fato reforça a ideia de que essas argilas necessitam de uma alta temperatura de sinterização (REIS, 2007). O óxido de ferro é responsável pela coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas, reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem e, além disso, também diminui a resistência mecânica, porém o pouco ferro que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado (NOCITI, 2011).

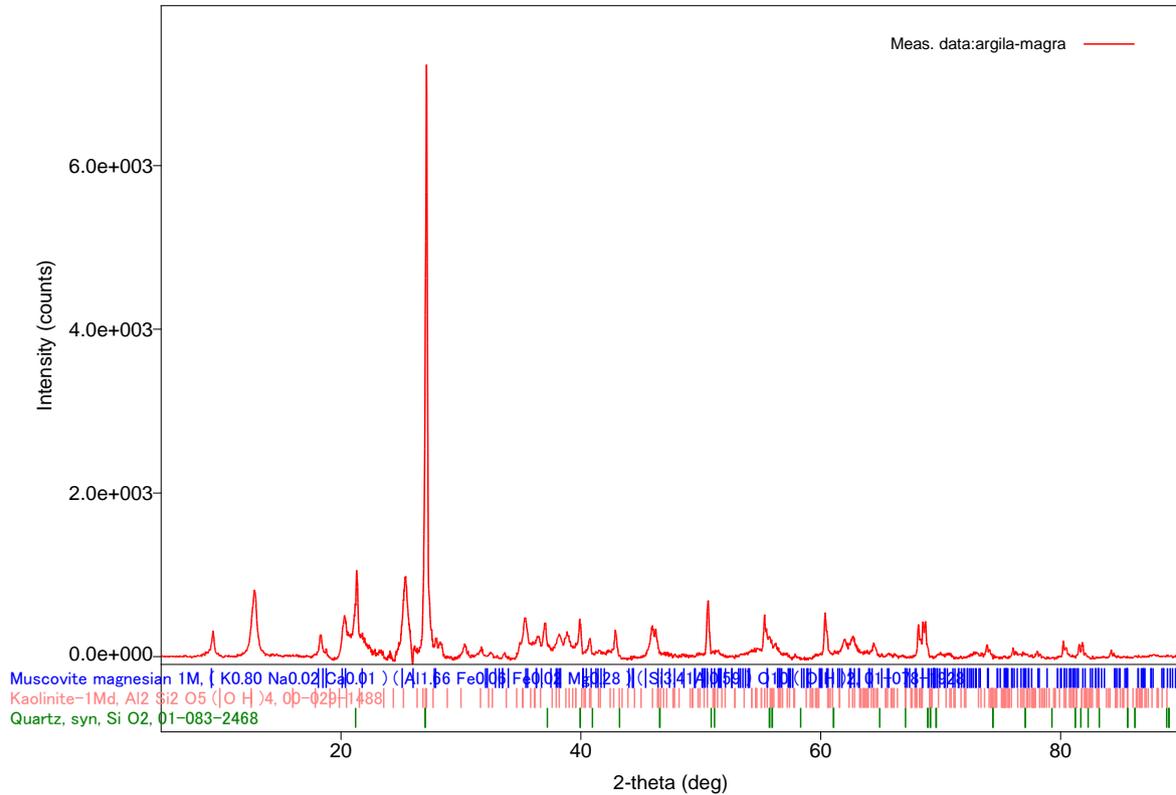
No rejeito de minério de ferro observa-se elevado teor de óxido de ferro, seguidos de valores mais baixos de alumina e sílica. A quantidade de rejeito a ser agregado nas formulações não pode ser elevada pois, apesar do rejeito utilizado neste trabalho apresentar uma quantidade baixa de sílica, que não causaria perdas significativas na plasticidade dos corpos de prova, o excesso de óxido de ferro, além de alterar a coloração, pode reduzir a resistência mecânica, como já mencionado anteriormente.

5.2 Caracterização Mineralógica

5.2.1 Difractometria de Raios-X

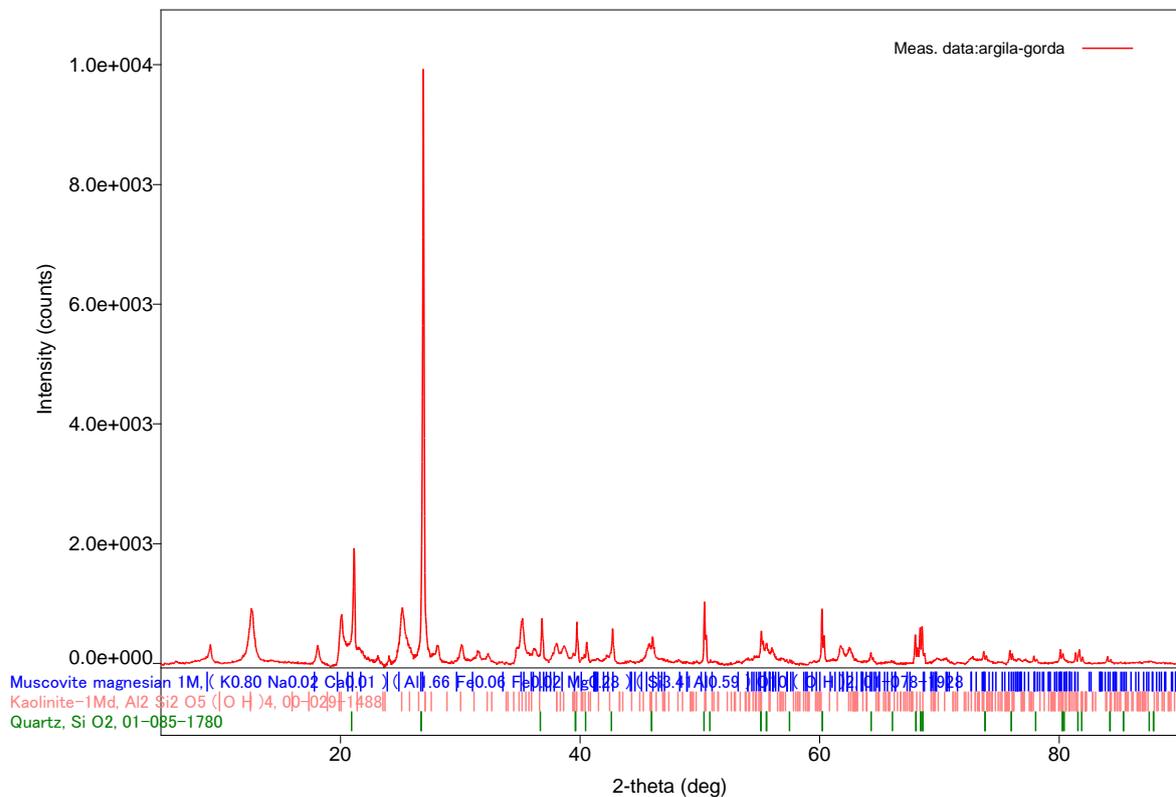
A caracterização mineralógica das matérias primas foi determinada por difratometria de raios-X. Os picos relacionados a cada fase foram identificados. Os difratogramas apresentados nas Figuras 06 e 07, representam, respectivamente, as argila A e B. Observou-se que as principais fases encontradas foram a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$), muscovita ($\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) e o quartzo (SiO_2).

Figura 06: Difratrograma de raios-X da Argila A.



Fonte: Autor.

Figura 07: Difratrograma de raios-X da Argila B.

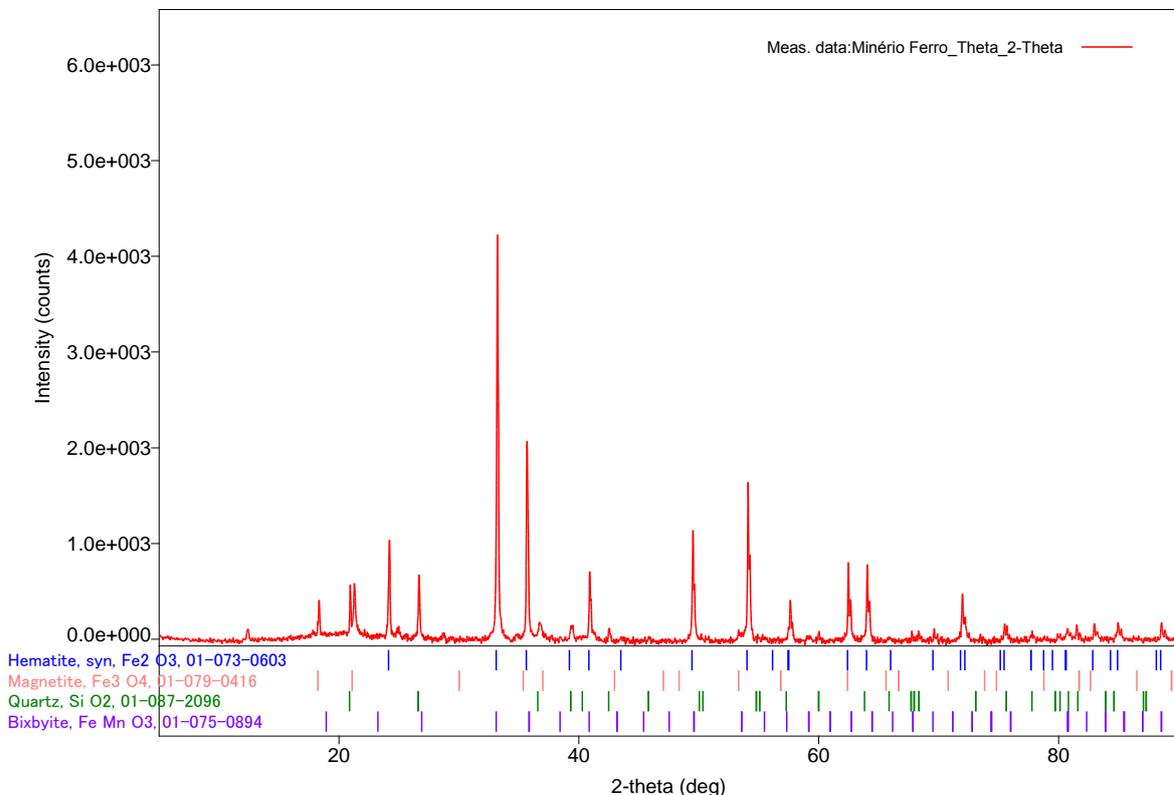


Fonte: Autor.

A caulinita contribui para a plasticidade da massa cerâmica e redução da retração linear, o quartzo favorece a secagem e contribui para a resistência após a sinterização das peças, enquanto que a muscovita, se em tamanho reduzido, pode atuar como fundente. (AMORIM, 2007; VIEIRA, 2011).

Pode-se observar na Figura 08, o difratograma referente ao resíduo, no qual observou-se picos de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e bixbiita (FeMnO_3). O quartzo está presente em grande quantidade na jazida em mistura com o minério de ferro (SOUZA, 2007). A hematita é um dos diversos óxidos de ferro, assim como a magnetita. O bixbiita é uma fase geralmente associada à minérios de ferro (RAYAPROL; et al, 2012). A composição mineralógica do resíduo o caracteriza como um material não plástico e inerte durante a etapa de queima. Entretanto, a inércia do resíduo durante a queima ocorre desde que o ferro mantenha-se em estado de oxidação Fe^{3+} (SOUZA, 2007). Caso o óxido de ferro seja quimicamente reduzido, pode ocorrer na cerâmica o surgimento de um defeito denominado coração negro (BARBA; et al, 2002).

Figura 08: Difratograma de raios-X do Rejeito de Minério de Ferro.



Fonte: Autor.

Nos produtos obtidos após a sinterização, não foi observada a presença de coração negro em nenhuma cerâmica produzida neste trabalho. A hipótese é que, devido às condições

favoráveis de sinterização, em relação à atmosfera do forno, não houve a redução do ferro. Atmosferas redutoras favorecem a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ou Fe^0 , dando surgimento, assim, ao coração negro em cerâmicas. Tais reações podem ser catalisadas pela presença de matéria-orgânica, que também pode reduzir a carbono ou CO, reduzindo assim o Fe presente no rejeito (DAMIANI; et al, 2001). Na Figura 09 pode-se observar o aspecto dos corpos de prova sinterizados.

Figura 09: Corpos de prova sinterizados.



Fonte: Autor.

5.3 Caracterização Tecnológica

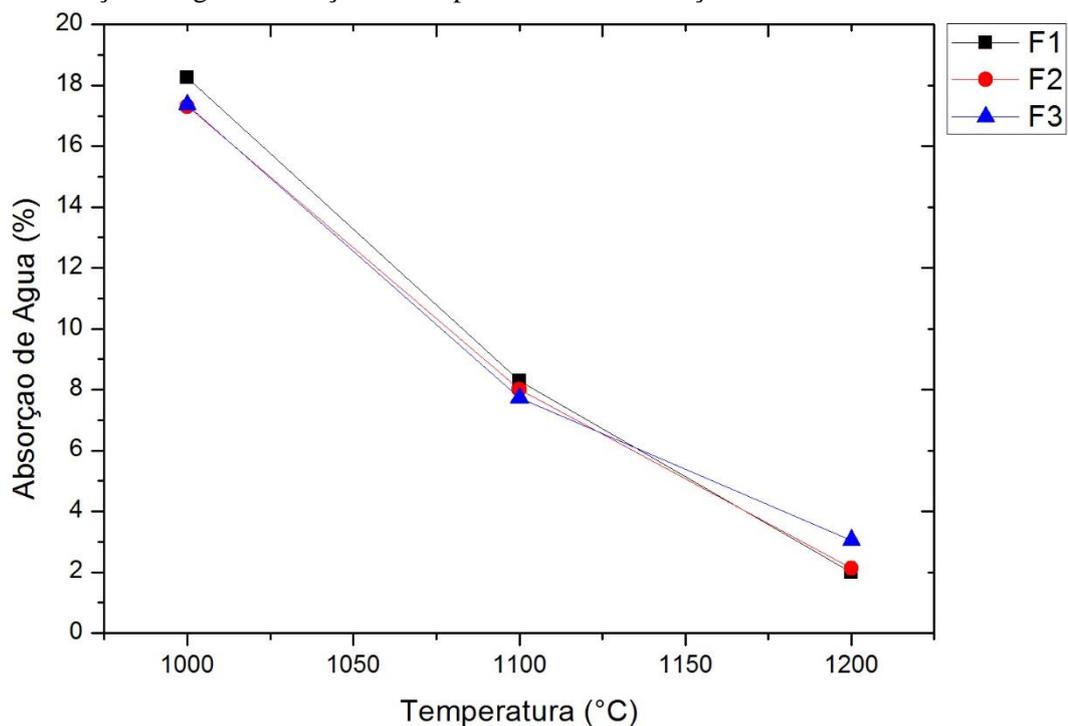
5.3.1 Absorção de Água

A Figura 10 apresenta graficamente os resultados da absorção de água para cada formulação e temperatura de sinterização. É possível observar que, nas temperaturas de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, ocorreu pouca variação desta propriedade entre as formulações, e uma redução contínua da menor para a maior temperatura de sinterização. Embora a maior temperatura possibilite uma melhor sinterização, comprovada pelos valores de resistência mecânica que serão mostrados posteriormente, o maior valor da absorção de água das composições sinterizadas a 1000 °C pode estar associado ao efeito que as mudanças de fase e a perda de massa na decomposição de carbonatos provocam na porosidade aberta da cerâmica. Já a 1100 °C e 1200 °C, observa-se uma brusca redução da absorção de água para todas as

composições, pois a esta temperatura, os mecanismos de sinterização, sobretudo, a formação de fase líquida, são bastante pronunciados (SOUZA, 2007).

Todas as formulações, mesmo a F3 com maior adição em massa (18%), apresentaram redução na absorção de água. O rejeito utilizado atua durante a etapa de queima como um “filler”, ou seja, material de carga ou preenchimento, reduzindo a perda de massa e facilitando o grau de empacotamento (SOUZA, 2007).

Figura 10: Absorção de água em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autor.

Segundo a NBR 15310/2005 e NBR 15270/2005, para telhas temos valores de absorção de água aptos para aplicação de 20% e para blocos cerâmicos, entre 8% a 22%. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 03, as formulações 1, 2 e 3 em todas as temperaturas de sinterização, mostraram-se adequadas para a fabricação de telhas. Para a fabricação de blocos cerâmicos todas as formulações nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C apresentaram-se adequadas; a 1200 °C obtiveram-se valores abaixo do limite inferior exigido por norma.

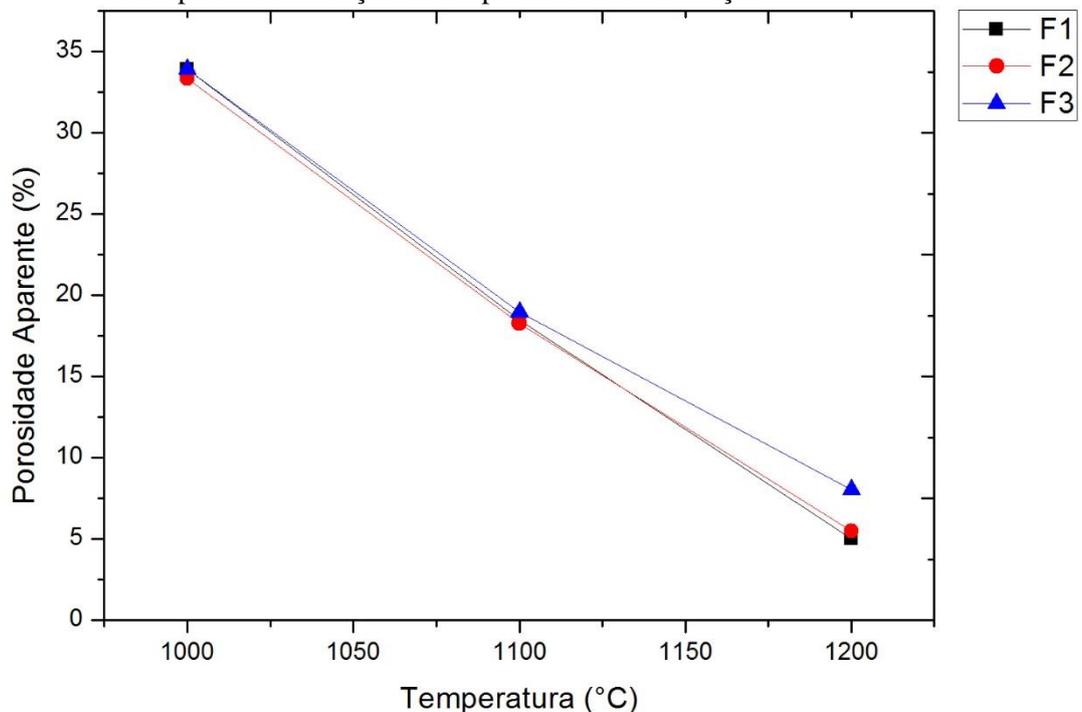
Tabela 03: Resultados obtidos pelo ensaio de absorção de água (%).

Formulações	Temperatura (°C)		
	1000	1100	1200
1	18,257	8,296	1,999
2	17,302	8,005	2,133
3	17,359	8,163	3,053

Fonte: Autor.

5.3.2 Porosidade Aparente

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para a porosidade aparente das formulações em diferentes temperaturas de sinterização. Observou-se que em todas as formulações a porosidade diminuiu com aumento da temperatura. Os resultados de porosidade obtidos estão diretamente relacionados com os de absorção de água, pois quanto maior a quantidade de poros no material, maior será a capacidade do mesmo de absorver água. O rejeito apresenta elevados teores de óxido de ferro, como já mencionado anteriormente, este atua como fundente, podendo formar a fase faialita (Fe_2SiO_4), fase amorfa, vítrea, muito fluida, o que pode ter contribuído para os baixos valores de porosidade obtidos (SOUZA, 2007).

Figura 11: Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Fonte: Autor.

A porosidade para materiais cerâmicos deve se encontrar nas faixas entre 17 a 35%. Esses valores são os mesmos, tanto para a fabricação de blocos cerâmicos, quanto para telhas (SOUZA SANTOS, 1989). Com base nos valores obtidos e apresentados na Tabela 04, todas as formulações nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C atenderam as especificações acima citadas, com exceção apenas da temperatura de 1200 °C que apresentou valores de porosidade inferiores ao limite mínimo especificado.

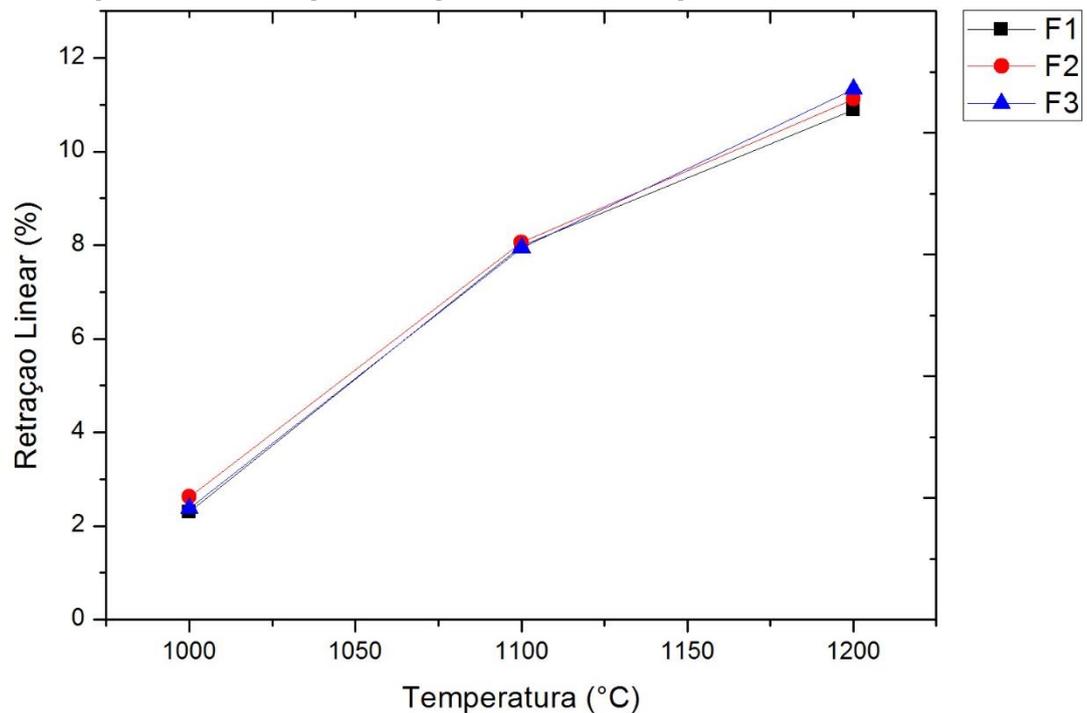
Tabela 04: Resultados para a Porosidade Aparente (%).

Formulações	Temperatura (°C)		
	1000	1100	1200
1	33,888	18,458	5,003
2	33,327	18,272	5,490
3	33,912	18,966	8,024

Fonte: Autor.

5.3.3 Retração Linear

A partir dos valores obtidos para a retração linear de queima, foi traçado o gráfico como apresentado na Figura 12. Para as três formulações trabalhadas, o comportamento para a retração linear foi uniforme. Observou-se também que devido ao efeito fundente do rejeito incorporado, este provocou a elevação na retração linear da massa cerâmica, principalmente em temperaturas acima de 1100 °C.

Figura 12: Retração Linear em função da temperatura de sinterização.

Fonte: Autor.

Para cerâmicas estruturais, os valores de retração linear de queima não podem exceder 6% (SOUZA SANTOS, 1989). Com base nos resultados obtidos e mostrados na Tabela 05, todas as formulações trabalhadas à temperatura de 1000 °C apresentaram-se dentro desta especificação.

Tabela 05: Resultados para a Retração Linear (%).

Formulações	Temperatura (°C)		
	1000	1100	1200
1	2,303	7,980	10,889
2	2,620	8,063	11,124
3	2,367	7,945	11,329

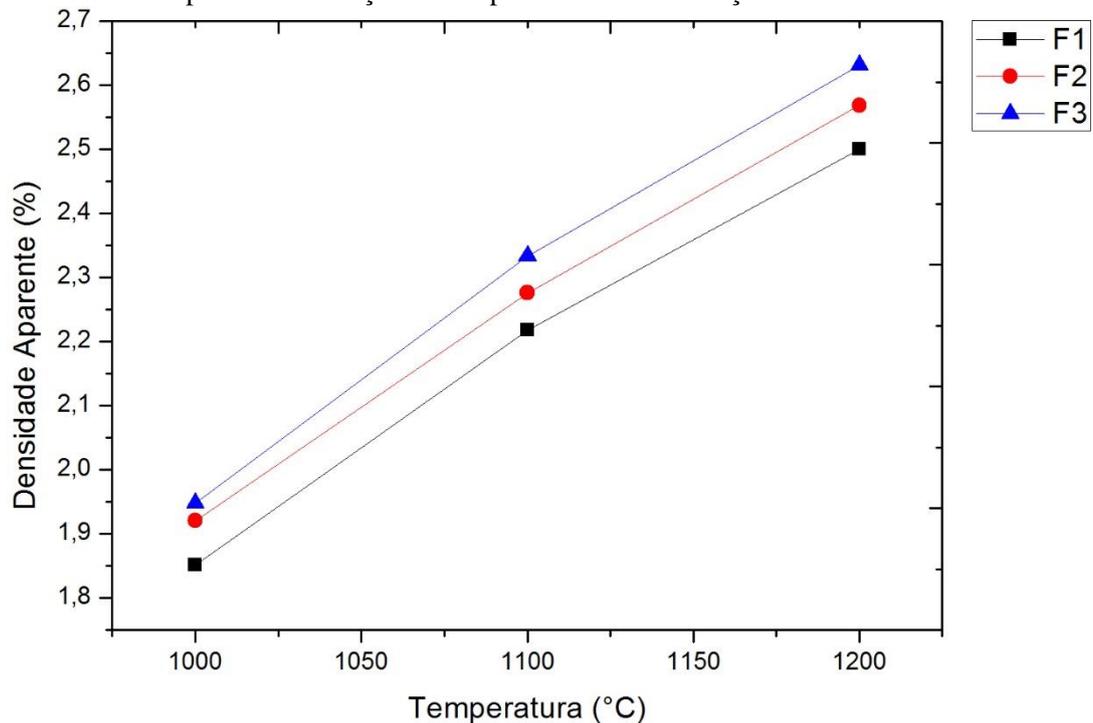
Fonte: Autor.

5.3.4 Densidade Aparente

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para a densidade aparente nas diferentes formulações e temperaturas de sinterização. Observou-se que a densidade aparente para a todas as formulações aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Isso se deveu a maior compactação das partículas de argila, mesmo com a presença de certa quantidade de rejeito na

composição da formulação. É possível notar que a adição do rejeito de minério de ferro aumentou de forma crescente os valores de densidade entre as formulações. Este comportamento, de acordo com a literatura, é devido à maior densidade real do rejeito do minério de ferro, $4,14\text{g/cm}^3$, em comparação com a massa argilosa, de $2,67\text{g/cm}^3$, bem como ao maior empacotamento ocasionado pela adição de partículas grosseiras. Este aumento de densidade aparente foi benéfico ao processo de sinterização, devido à redução da porosidade da cerâmica antes da queima (SOUZA, 2007).

Figura 13: Densidade Aparente em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autor.

A densidade aparente das cerâmicas estruturais deve possuir um limite de até 2,7% (SOUZA SANTOS, 1989). Com base nos resultados obtidos e mostrados na Tabela 06 todas as formulações nas três temperaturas de sinterização estão dentro dessa especificação, sendo assim indicadas para a aplicação em cerâmica estrutural.

Tabela 06: Resultados para a Densidade Aparente (g/cm^3).

Formulações	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	1000	1100	1200
1	1,851	2,218	2,501
2	1,920	2,276	2,569
3	1,948	2,334	2,631

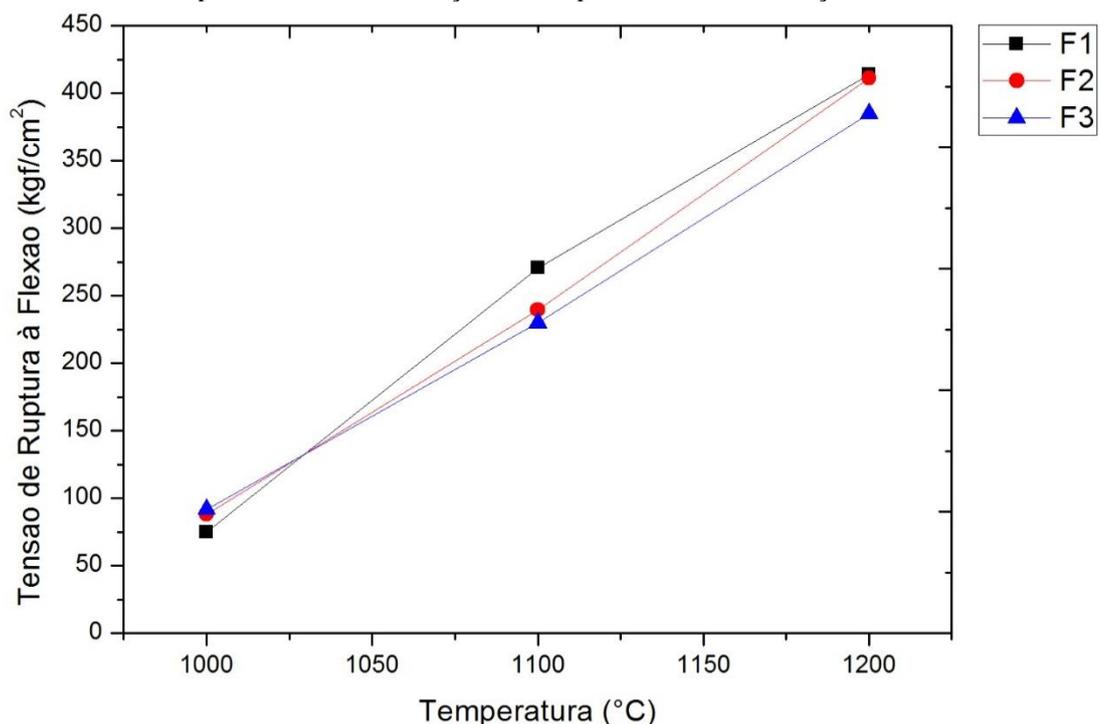
Fonte: Autor.

5.3.5 Módulo de ruptura à flexão

Após o ensaio de flexão e a partir dos resultados obtidos na análise do comportamento para as três formulações foi gerado o gráfico da Figura 14, apresentando os valores de tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima. Ocorreu um aumento da tensão de ruptura com o aumento da temperatura. Isto também é consequência das reações de sinterização que possibilitam uma maior coesão entre as partículas e redução da porosidade.

A formulação 3 apresentou à temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$ um decréscimo nos valores de tensão de ruptura quando comparado as demais formulações, este fato pode ser explicado devido ao teor elevado de óxido de ferro no rejeito incorporado, o qual diminui a resistência mecânica como já mencionado anteriormente.

Figura 14: Tensão de ruptura a flexão em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autor.

De uma forma geral, todas as formulações atenderam aos valores mínimos previstos na literatura, que estabelece para a resistência mecânica das cerâmicas estruturais, após a queima, entre 20 e 65 kgf/cm² (SOUZA SANTOS, 1989).

Tabela 07: Resultados para o Módulo de Ruptura a Flexão (kgf/cm²).

Formulações	Temperatura (°C)		
	1000	1100	1200
1	74,927	270,470	413,863
2	88,050	239,383	411,090
3	91,397	229,847	384,703

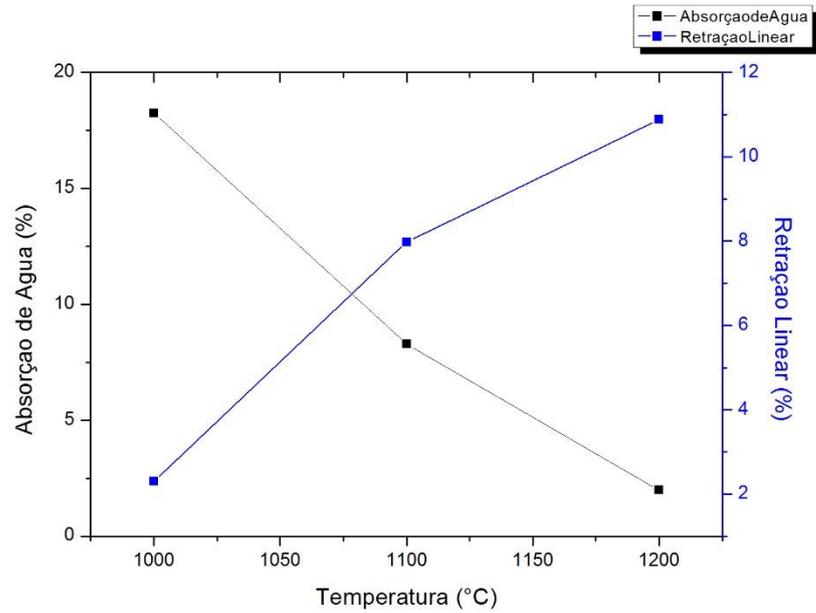
Fonte: Autor.

5.3.6 Curvas de Gresificação

Os gráficos apresentados a seguir foram traçados de modo a encontrar a curva de gresificação para cada formulação estudada. A curva de gresificação representa graficamente, as variações da retração linear e absorção de água dos corpos de prova após serem sinterizados. Através deste gráfico é possível localizar em qual faixa de temperatura o material vai obter melhores propriedades, as condições de processamento e as tolerâncias da massa cerâmica às mudanças de temperatura.

Para a formulação 1 a curva de gresificação traçada teve sua interseção em aproximadamente 1077 °C, ponto este que indica a melhor temperatura de trabalho para a formulação em questão. Nesta temperatura o valor da retração linear é aproximadamente de 6,8 % e absorção de água 10,3 de %, conforme mostrado na Figura 15.

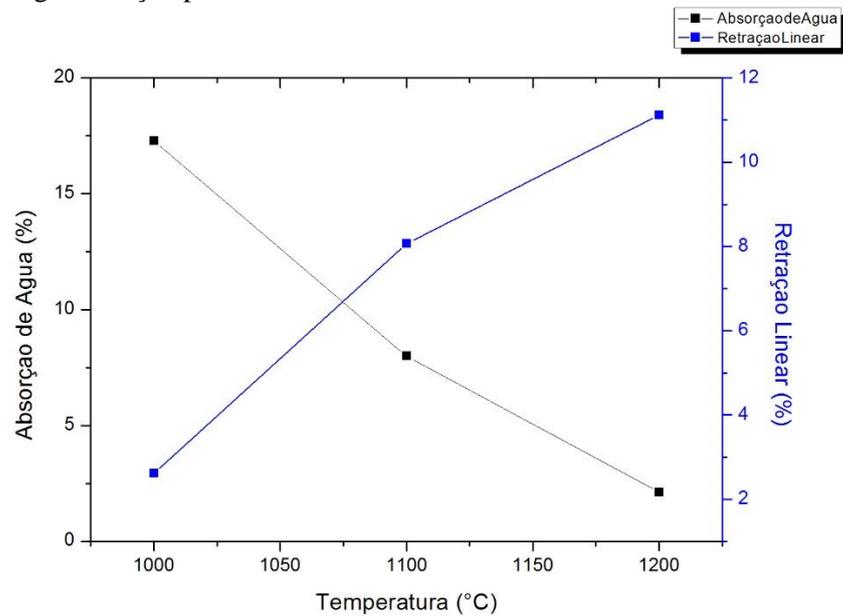
Figura 15: Curva de gresificação para a F1.



Fonte: Autor.

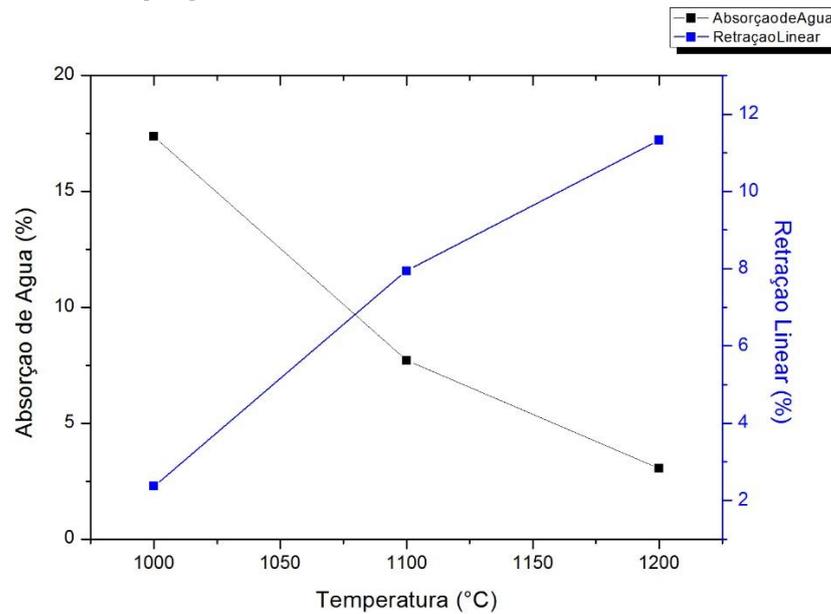
Para a formulação 2 a curva de gresificação traçada teve sua interseção em aproximadamente 1075 °C. Nesta temperatura o valor da retração linear é de aproximadamente 6,8 % e absorção de água de 10,3 %, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16: Curva de gresificação para F2.



Fonte: Autor.

Para a formulação 3 a curva de gresificação traçada teve sua interseção em uma temperatura de aproximadamente 1077 °C. Nesta temperatura o valor da retração linear é de 6,8 % e absorção de água de 9,5 %, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17: Curva de Gresificação para a F3.

Fonte: Autor.

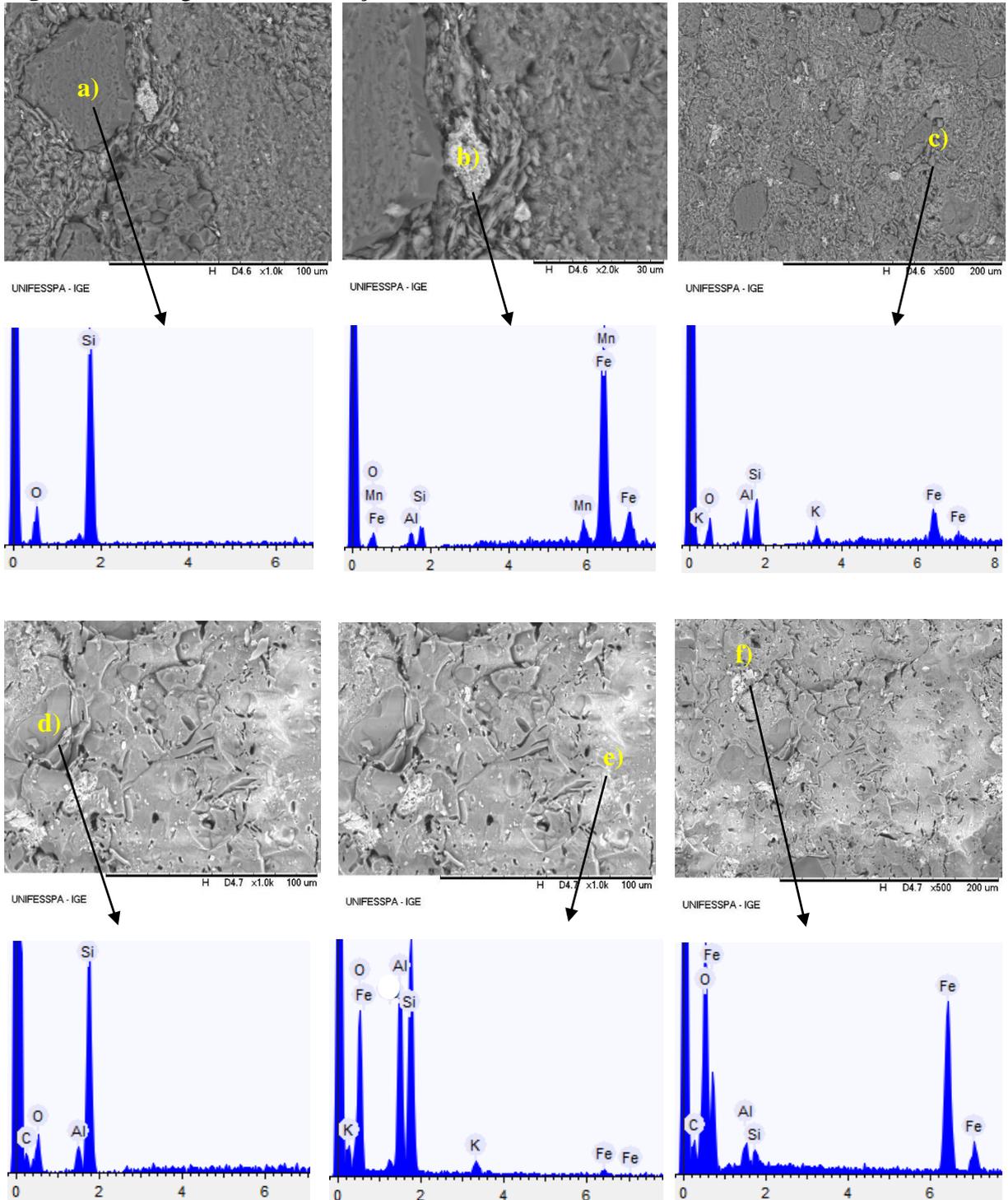
Os diagramas de gresificação demonstraram que a temperatura de cruzamento das curvas ficou um pouco abaixo de 1080 °C para as três formulações trabalhadas. Os valores de absorção de água ficaram na faixa recomendada para fabricação de materiais cerâmicos com boa qualidade e os valores de retração linear excederam o recomendado. Este fato ocorreu devido ao efeito fundente do rejeito.

5.4 Análise Microestrutural

Para a análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram escolhidas amostras das três formulações trabalhadas nas temperaturas de 1000 ° e 1200 °C.

Na Figura 18, observa-se as micrografias da formulação 1, estando definidos os pontos a), b), c), para a temperatura de 1000 °C, e d), e) e f), para 1200 °C, com os seus respectivos elementos indicados através da microanálise química por energia dispersiva de raios-X (EDS). O ponto a) constata a presença de quartzo, que pode ser observado nitidamente na micrografia. O ponto b) mostra a presença dos compostos de ferro que compõem o rejeito e da bixbiita identificada anteriormente nas análises por difração de raios-X. No ponto c) identificou-se a matriz mulítica, típica deste tipo de produto. As micrografias d), e) e f) representam a superfície de fratura, nas quais os pontos indicados evidenciaram a mesma composição das microestruturas anteriores, ficando mais evidente apenas a homogeneidade da matriz devido a temperatura mais elevada.

Figura 18: Micrografias da formulação 1 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.

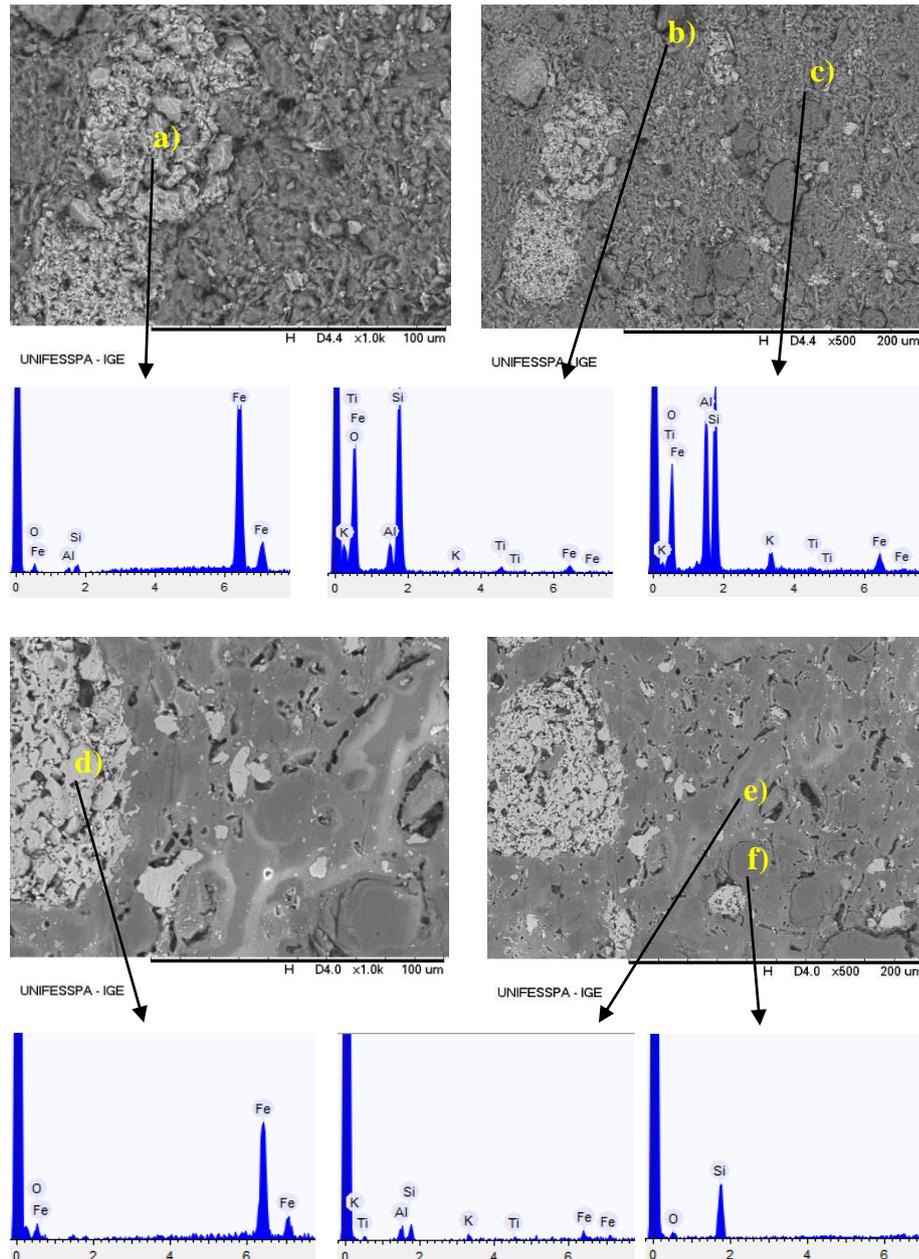


Fonte: Autor.

Na Figura 19, observa-se as micrografias da formulação 2, estando definidos os pontos da mesma forma como para a formulação 1. O ponto a) indica a presença do rejeito de minério de ferro na matriz, o qual não reagiu totalmente. O ponto b) mostra a presença da matriz múltica, identificando também o titânio provavelmente proveniente do rejeito. No ponto c)

constatou-se a presença do quartzo. Os pontos d), e) e f) mostraram a mesma composição das micrografias anteriores, ficando mais evidente a homogeneidade da matriz devido a temperatura mais elevada, a presença de maior quantidade de rejeito e também o descolamento de cristais de quartzo da matriz.

Figura 19: Micrografias da formulação 2 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.

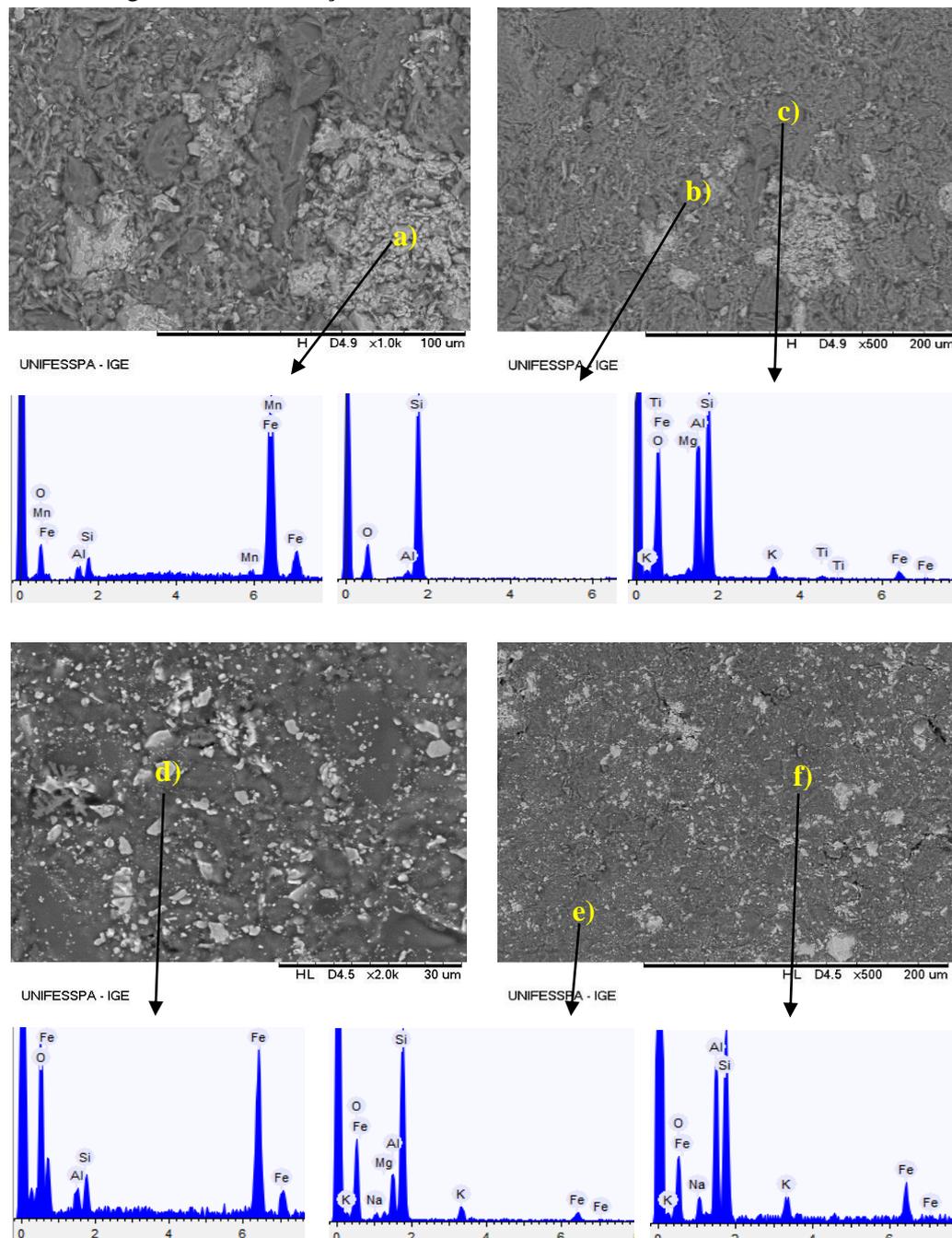


Fonte: Autor.

Na Figura 20, observa-se as micrografias da formulação 3, estando definidos os pontos da mesma forma como para a formulação 2 e 3. O ponto a) indica a presença dos óxidos de ferro do rejeito e também da bixbiita, representada pelo Mn. O ponto b) mostra a presença de

quartzo. O ponto c) mostra a matriz mulítica. Os pontos d), e) e f) mostram a mesma composição das micrografias anteriores, ficando mais evidente a homogeneidade da matriz devido a temperatura mais elevada; a presença de maior quantidade de rejeito é evidenciada pelo maior teor da fase mais clara. Observa-se também que ocorreu maior descolamento de cristais de quartzo da matriz. Tal fenômeno provavelmente é devido à diferenças nas propriedades físicas, tais como retração e expansão térmicas, que se manifestam principalmente durante o aquecimento e posterior resfriamento do material.

Figura 20: Micrografias da formulação 3 sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, que teve como objetivo estudar a influência e a viabilidade da incorporação do rejeito de minério de ferro nas propriedades tecnológicas e também na microestrutura de uma típica cerâmica estrutural, pode-se concluir que:

- ✓ De acordo com os resultados apresentados, pode-se afirmar que houve uma diminuição significativa na absorção de água e porosidade aparente causando conseqüentemente aumento da densidade aparente a medida em que a temperatura de sinterização foi aumentada, devido ao efeito fundente do rejeito, que forma fase líquida, a qual preenche parcialmente a porosidade do material.
- ✓ Quanto à retração linear, todas as formulações apresentaram um aumento com a elevação das temperaturas de trabalho. Nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C houve uma retração acima dos valores recomendados na literatura para aplicação em cerâmica estrutural. Essa retração excessiva também ocorreu devido ao efeito fundente do rejeito incorporado.
- ✓ A resistência mecânica, mesmo para formulação 3 com teor mais elevado de incorporação de rejeito (18%), atestou que o produto apresenta boa aplicabilidade, pois as três formulações obtiveram excelentes resultados.
- ✓ Na análise microestrutural, verificou-se que o rejeito de minério de ferro, mesmo na formulação 3 com maior percentual, permaneceu inerte na matriz cerâmica. Este fato possivelmente aconteceu devido a atmosfera do forno não ser redutora e sim oxidante, fazendo com que o ferro permaneça na forma Fe^{3+} . Assim os produtos cerâmicos não apresentaram o defeito coração negro.
- ✓ Verificou-se que os produtos cerâmicos obtidos a partir das formulações trabalhadas, apresentam as especificações necessárias por norma para a aplicação em telhas e blocos cerâmicos, sendo necessário apenas a utilização de temperaturas abaixo de 1100 °C.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes linhas de pesquisa são sugeridas para continuidade e aperfeiçoamento deste trabalho:

- Variar os teores de argila magra e gorda nas massas cerâmicas, objetivando observar o comportamento do rejeito e suas influências no produto final.

- Diminuir as temperaturas de sinterização para as três formulações, buscando uma economia de energia.

REFERÊNCIAS

AMORIM, F.R. **Co-processamento de Dregs em Argila para produção de Cerâmica Vermelha**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.) Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2007.

ARAUJO, C. B. **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro**. 2006. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro- Coordenação dos Programas de Pós-Graduação. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Processo de Fabricação de Cerâmica Vermelha**. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2011. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=45>>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270**: Componentes cerâmicos: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Terminologia, Requisitos e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15310**: Componentes cerâmicos: Telhas – Terminologia, Requisitos e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

BARBA, A. et al. **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. 292 p. Instituto de Tecnología Cerámica – AICE. Espanha, 2002.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. p. 185-207.

CABRAL JÚNIOR, M; et al. 28. Argilas para Cerâmica Vermelha. **Rochas e Minerais Industriais**. p. 583-605. CETEM: 2005.

CHAVES, L. F. M. **Estudo da adição do resíduo proveniente da extração de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte**. 2009. 170 f. Tese (Doutorado em Ciência e

Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, 2009.

CONCEIÇÃO FILHO, V.M.; MOREIRA, M.D. **Depósitos de argila do Recôncavo Baiano – geologia e potencialidade econômica**. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. CBPM, Série Arquivos Abertos, 15. 46p. Salvador, 2001.

DAMIANI, J. C.; et al. Coração negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e possíveis soluções. **Cerâmica industrial**. v. 6, n. 2, p. 12-16. 2001.

DNPM- DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. **NRM 18: Beneficiamento**. 2001.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerâmica**. 2 ed. Itália: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10545-3: Ceramic tiles - Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density**. 1995.

JESUS, C. A. G. **Ferro: Sumério Mineral 2014**. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM: Brasília. 2014.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

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

MOTTA, H. P. G. **Comportamento de um rejeito de transição em centrífuga geotécnica**. 2008. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro- Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Rio de Janeiro, 2008.

MOTTA, J. F. M.; JÚNIOR, M. C.; TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: Desafios do setor produtivo. **Cerâmica industrial**. v. 3, n. 4, p. 30-38. 1998.

NOCITI, D. M. **Aproveitamento de rejeitos oriundos da extração de minério de ferro na fabricação de cerâmicas vermelhas**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica com concentração na área de Materiais). Universidade Estadual Paulista- Faculdade de Engenharia. Guaratinguetá, 2011.

OLIVEIRA, A.P.N. et al. Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. **Cerâmica Informação**. n. 10, p. 57-65, 2000.

PASSOS, N. C. S. T. **Barragem de rejeito: avaliação dos parâmetros geotécnicos de rejeitos de minério de ferro utilizando ensaios de campo – um estudo de caso**. 2009. 93 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná, Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia. Curitiba, 2009.

QUARESMA, L.F. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM: Brasília, 2001.

RAYAPROL, S. et al. Structure and Magnetism of FeMnO_3 . **Solid State Physics**. v. 57, p. 1132-1133. 2012.

RÊGO, V. R. **Efeito da adição da escória de aciaria em formulações de massa cerâmica para telhas**. 2010. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais com concentração na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal, 2010.

REIS, J. P. **Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de tijolos**. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Joinville, 2007.

SANTOS, C. V. P. et al. Índice de Plasticidade e Análise Racional de Argilas de Marabá (PA) para Avaliação das Zonas de Extrusão. **Cerâmica industrial**. v. 17, n. 2, p. 25-27. 2012.

SANTOS, D. A. M.; CURI, A.; SILVA, J. M. Técnicas para a disposição de rejeitos de minério de ferro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA À CÉU ABERTO, 6, 2010. Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2010. p. 1-9.

SEBRAE. **Cerâmica Vermelha**: Relatório Completo. SEBRAE, 2008. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/wp-content/uploads/2015/09/ESTUDO-CERAMICA-VERMELHA.pdf>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. v.1, 2. ed. 408 p. Edgard Blücher: São Paulo, 1989.

SOUZA, C. C. **Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e na microestrutura de cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense- Centro de Ciência e Tecnologia. Campos dos Goytacazes, 2007.

SOUZA, C.C.; VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Revista Matéria**. v. 13. n. 1, p. 194-202. Coppe: 2008.

VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R.M. Avaliação de Argilas Cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para a fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica industrial** 57. p. 319-323. 2011.

WILLS, B. A., NAPIER-MUNN, T.J. **Mineral processing Technology**: An Introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7^a ed. Elsevier, 2006.

WOLFF, A. P. **Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto-Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas. Ouro Preto, 2009.