

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO
NAS PROPRIEDADES E NA MICROESTRUTURA DE CERÂMICA
ARGILOSA DO MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

CHARLES COSME DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
LABORATÓRIO DE MATERIAIS AVANÇADOS – CCT

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
JUNHO - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO
NAS PROPRIEDADES E NA MICROESTRUTURA DE CERÂMICA
ARGILOSA DO MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

CHARLES COSME DE SOUZA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

Co-orientador: Prof. Sergio Neves Monteiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO - 2007

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO
NAS PROPRIEDADES E NA MICROESTRUTURA DE CERÂMICA
ARGILOSA DO MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

CHARLES COSME DE SOUZA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Aprovada em 20 de Junho de 2007.

Comissão Examinadora:

Prof. Antônio Eduardo Martinelli (Ph.D., Eng de Materiais e Metalúrgica) - UFRN

Dra. Rosane Toledo Manhães (D.Sc., Eng e Ciências dos Materiais) - UENF

Prof. Sergio Neves Monteiro (Ph.D., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF
Co-orientador

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Edizeth, ao meu filho Erick e à minha esposa Michelle.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Maurício Vieira, pela disponibilidade em ajudar, compreensão diante das dificuldades que tive e confiança em mim para a realização deste trabalho.

Ao professor Sergio Neves, pela credibilidade, participação e pelo apoio indispensável para que a defesa desta dissertação se realizasse.

Ao técnico Igor Quintanilha, por todo o auxílio durante a etapa experimental deste trabalho.

A doutora Rosane Toledo Manhães, pela cooperação na realização da difração de raios-X do material estudado e pelas dicas que facilitaram bastante a conclusão desta dissertação.

A COPPE/UFRJ, pela disponibilidade do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, imprescindível para análise microestrutural do material estudado.

Ao LATEP/INT, pela realização do ensaio de porosimetria de mercúrio, bastante representativo para a análise microestrutural.

A UENF, pela oportunidade oferecida para a realização do mestrado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 3: JUSTIFICATIVAS	3
CAPÍTULO 4: REVISÃO DA LITERATURA	4
4.1- Considerações gerais	4
4.2- Resíduos na indústria cerâmica	4
4.2.1- Classificação dos resíduos	5
4.2.1.1- Resíduos redutores de plasticidade	6
4.2.1.2- Resíduos fundentes	6
4.2.1.3- Resíduos combustíveis	7
4.2.1.4- Cinzas	9
4.3- Os minerais industriais no Brasil	9
4.3.1- Minério de ferro	11
4.3.2- Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do minério de ferro	12
4.3.2.1- O processo de organização e exploração do minério de ferro e a industrialização no Brasil	13
4.3.3- Resíduos de minério de ferro	15
4.3.4- Samarco mineração	15
4.3.4.1- Beneficiamento do minério de ferro	19
4.3.4.2- Barragem de rejeitos	19
4.3.5- Classificação do resíduo de minério de ferro da Samarco mineração	20
4.3.5.1- Potencial poluidor do resíduo sólido da Samarco mineração: estudo do caso da barragem de Germano	23
4.4- Reciclagem de resíduos minerais como matéria-prima cerâmica	23
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1- Materiais	32
5.2- Métodos	32

5.2.1- Caracterização das matérias-primas	32
5.2.1.1- Caracterização química	32
5.2.1.2- Caracterização mineralógica	32
5.2.1.3- Caracterização morfológica	33
5.2.1.4- Caracterização física	33
5.3- Formulação e preparação das amostras	33
5.4- Ensaio físico-mecânicos das amostras	34
5.4.1- Plasticidade	34
5.4.2- Densidade aparente	35
5.4.3- Retração linear	35
5.4.4- Tensão de ruptura à flexão	35
5.4.5- Absorção de água	36
5.5- Análise microestrutural	36
5.5.1- MEV	36
5.5.2- MO	36
5.5.3- DRX	36
5.5.4- Porosimetria de mercúrio	37
CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
6.1- Características das matérias-primas	38
6.1.1- Composição mineralógica	38
6.1.2- Composição química	39
6.1.3- Distribuição de tamanho de partícula	41
6.1.4- Morfologia do resíduo na forma de pó	44
6.1.5- Comportamento térmico das matérias-primas	48
6.2- Ensaio físicos e mecânicos das composições	51
6.2.1- Densidade aparente a seco, absorção de água, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão após a queima	51
6.2.2- Plasticidade	56
6.3- Microestrutura das cerâmicas queimadas	57
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES	68
SUGESTÕES	70
REFERÊNCIAS	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Características e propriedades de corpos cerâmicos à base de argila, com resíduos redutores de plasticidade.	6
Tabela 4.2. Características e propriedades cerâmicas de tijolos com resíduos fundentes.	7
Tabela 4.3. Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima.	8
Tabela 4.4. Características e propriedades cerâmicas de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis.	9
Tabela 4.5. Composição mineralógica do minério de Fe – Mina de Alegria.	18
Tabela 4.6. Teores dos maiores constituintes do minério de ferro da Samarco Mineração S.A.	20
Tabela 4.7. Teores dos elementos-traços ($\mu\text{g/g}$) no resíduo do tratamento do minério do Samarco Mineração S.A.	21
Tabela 4.8. Teores de Cd, Cr e Pb ($\mu\text{g/mL}$) encontrados no líquido extrator do teste de lixiviação (Norma ABNT 10005) para o resíduo seco do processamento da Samarco Mineração S.A.	21
Tabela 4.9. Tabelas de Cd, Cr, Pb, Mn, Fe e Na ($\mu\text{g/mL}$) encontrados no líquido extrator do teste de solubilização (Norma ABNT 10006) para o resíduo seco do processamento da Samarco Mineração S.A.	22
Tabela 4.10. Limites máximos permissíveis no extrato obtido no teste de lixiviação segundo a Norma 10004 da ABNT.	22
Tabela 4.11. Limites máximos permissíveis no extrato obtido no teste de solubilização, segundo a Norma 10004 da ABNT.	22
Tabela 4.12. Perdas de massa do resíduo do tratamento da bauxita, queimados em diferentes temperatura.	24
Tabela 4.13. Composição mineralógica do resíduo do tratamento da bauxita, queimados em diferentes temperaturas.	24
Tabela 4.14. Resultados dos difratogramas de raios-X.	25
Tabela 4.15. Composição química da lama do corte de granito, em seus componentes óxidos.	27
Tabela 4.16. Formulações das massas cerâmicas em (%) peso.	27

Tabela 4.17. As propriedades das composições cerâmicas, queimadas a 950°C.	28
Tabela 4.18. Análise granulométrica e mineralógica por faixa granulométrica da amostra do concentrado da flotação mecânica.	29
Tabela 5.1. Composição das formulações investigadas.	34
Tabela 6.1. Composição química do resíduo de minério de ferro e da massa cerâmica (% peso).	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Tipos de minério de ferro.	12
Figura 4.2. Distribuição da produção de minério de ferro por empresas em 1999.	14
Figura 4.3. Distribuição das reservas de minério de ferro no Brasil – 1999.	15
Figura 4.4. Localização do mineroduto da Samarco S.A.	16
Figura 4.5. Mina de Alegria – empresa SAMARCO S.A.	17
Figura 4.6. Planta de Beneficiamento do minério de ferro.	19
Figura 4.7. Difratoograma do resíduo de bauxita sinterizado e não sinterizado.	25
Figura 4.8. Evolução da densidade como função da temperatura de queima.	26
Figura 4.9. Curvas de análises térmicas (ATD/TG/DTG) do resíduo.	26
Figura 4.10. Fotomicrografia da fração -105µm.	30
Figura 4.11. Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.	31
Figura 6.1. Difratoograma de Raios-X da massa cerâmica.	39
Figura 6.2. Difratoograma de Raios-X do resíduo de minério de ferro.	40
Figura 6.3. Distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica.	42
Figura 6.4. Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de minério de ferro.	43
Figura 6.5. Diagrama de Winkler com localização das composições M0R , M10R e M30R .	44
Figura 6.6. Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro na forma de pó.	45
Figura 6.7. Micrografia obtida por MEV de uma partícula de elevado tamanho do resíduo de minério de ferro com análise quantitativa e mapeamento de Al, Si e Fe.	46
Figura 6.8. Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro com mapeamento de Al, Si e Fe.	47
Figura 6.9. Micrografias óticas do resíduo de minério de ferro na forma de pó.	48
Figura 6.10. Curvas de ATD/TG/DTG da massa cerâmica.	49
Figura 6.11. Curvas de análise térmica (ATD/TG) do resíduo de minério de ferro.	50
Figura 6.12. Difratoogramas de raios-X de queima a 700, 900 e 1100°C do resíduo de minério de ferro	51

Figura 6.13. Densidade aparente a seco da cerâmica em função da quantidade de resíduo de minério de ferro incorporada.	52
Figura 6.14. Absorção de água das composições em função da temperatura de queima.	53
Figura 6.15. Retração linear das composições em função da temperatura de queima.	54
Figura 6.16. Tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima.	55
Figura 6.17. Corpos de prova das formulações M0R , M10R e M30R queimados a 700, 900 e 1100°C.	56
Figura 6.18. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das formulações.	57
Figura 6.19. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa pura com mapeamento de Al, Si e Fe queimada a 700°C.	58
Figura 6.20. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa incorporada com 30% em peso do resíduo de minério de ferro com mapeamento de Al, Si e Fe queimada a 700°C.	59
Figura 6.21. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa pura, M0R , queimada a 900°C.	60
Figura 6.22. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica incorporada com 10% do resíduo de minério de ferro, M10R , queimada a 900°C, bem como os espectros dos pontos 1, 2 e 3.	61
Figura 6.23. Micrografias óticas da cerâmica incorporada com 30% de resíduo de minério de ferro, M30R , queimada a 1100°C.	62
Figura 6.24. Difratoograma de raios-X das partículas de hematita das composições M30R , queimadas a 1100°C.	63
Figura 6.25. Curvas de porosimetria de mercúrio das composições M0R , M5R , M10R e M30R queimadas à 900°C.	64
Figura 6.26. Derivativa das curvas de porosimetria.	65
Figura 6.27. Difratoogramas de raios-X da cerâmica pura, M0R , queimada a 700, 900 e 1100°C.	66
Figura 6.28. Difratoogramas de raios-X da cerâmica com 30% em peso de resíduo, M30R queimada a 700, 900 e 1100°C.	67

RESUMO

A motivação para a realização deste trabalho foi o aproveitamento de resíduo como matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha. Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar o efeito da incorporação de um tipo de resíduo de minério de ferro, obtido em processo de pelotização, nas propriedades e na microestrutura da cerâmica argilosa, usada na fabricação de tijolos e telhas. Testes de caracterização do resíduo foram feitos por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), peneiramento e sedimentação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) e microscopia ótica (MO). Formulações foram preparadas com adições de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa do resíduo em argila caulínica proveniente do município de Campos dos Goytacazes, RJ. A determinação das propriedades físicas e mecânicas tais como: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão foi realizada em corpos de prova prensados uniaxialmente a 20MPa e queimados à 700, 900 e 1100°C. A microestrutura dos corpos de prova queimados foi avaliada por MEV e porosimetria de mercúrio. Os resultados obtidos mostraram que o resíduo é predominantemente constituído de hematita, com tamanho de partícula adequado para incorporação em cerâmica vermelha. O resíduo incorporado à cerâmica argilosa em até 10% em peso melhora a plasticidade da argila, bem como suas propriedades físicas e mecânicas. As análises microestruturais indicaram que neste teor o resíduo também reduz a porosidade da cerâmica. Por outro lado quantidades maiores de resíduo aumentam a porosidade da cerâmica e acarretam trincas que comprometem suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: resíduo, minério de ferro, propriedades, microestrutura, cerâmica vermelha.

ABSTRACT

The motivation to realization of this work was the profiting of waste as raw material for production of red ceramic. This work has as its objective to characterize and evaluate the effect of incorporation of pelletized iron ore waste on the properties and microstructure of red clay bodies. used to fabricate bricks and roofing tiles. Characterization tests of the waste were performed by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), particle size distribution, scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis as well as thermogravimetry (DTA/TG) and optical microscopy (OM). Formulations were prepared with additions of 0, 5, 10, 20 and 30wt.% of waste into a kaolinitic clay body from Campos dos Goytacazes, Brazil. To determine the physical and mechanical properties related to the linear shrinkage, water absorption and flexural strength, specimens were pressed under 20 MPa and then fired at 700, 900 and 1100°C. The microstructure of the fired specimens were evaluated by SEM and mercury porosimetry. The results showed that the iron ore waste investigated consists of hematite with particle size distribution adpted for red ceramic processing. The incorporation of waste up to 10wt.% of provided better plasticity to the clay and improved the physical and mechanical properties. The analysis of the microstructure showed that the waste incorporation up 10wt.% reduced the porosity of the ceramic. However contents in excess of 10wt.% waste increased the porosity of the ceramic producing cracks that impair the mechanical properties.

Keywords: waste, iron ore, properties, microstructure, red ceramic.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma das maiores reservas naturais de minério de ferro do mundo (Monte *et al.*, 2001). Este minério é extraído em diferentes jazidas, sendo que, após beneficiamento, é geralmente transportado para exportação ou diretamente para usinas siderúrgicas através de ferrovias. Entretanto, existe ainda um tipo de transporte através de dutos, onde o minério de ferro é misturado com água para formar uma polpa, facilitando o seu transporte. Na usina de pelotização, esta polpa é submetida a um processo de beneficiamento que tem como objetivo reduzir o seu teor de água. Durante esta etapa é gerado um resíduo, o qual foi utilizado neste trabalho.

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. 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 *et al.*, 2002).

Os resíduos são classificados segundo sua origem, sendo que os resíduos industriais são os maiores poluidores do meio ambiente. Estes são provenientes: do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, resíduos do uso de carvão vegetal no setor siderúrgico de ferro-gusa e aço, gás de alto-forno a carvão vegetal e o resíduo de exploração mineral (Motta *et al.*, 2002).

Neste sentido o presente trabalho buscou avaliar o efeito da incorporação de um tipo de resíduo de minério de ferro nas propriedades físicas e mecânicas e na microestrutura de uma típica massa de cerâmica vermelha, utilizada para fabricação de blocos de vedação e telhas.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a possibilidade da utilização de um resíduo proveniente do beneficiamento da polpa de minério de ferro de uma indústria de pelotização em composição de massa de cerâmica vermelha.

Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

- Determinar as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas do resíduo investigado.
- Avaliar o efeito da incorporação de até 30% em massa na trabalhabilidade/plasticidade e nas propriedades físicas e mecânicas de corpos cerâmicos queimados em temperaturas de 700, 900 e 1100°C.
- Investigar a microestrutura dos corpos cerâmicos queimados e correlacioná-la com as propriedades físicas e mecânicas obtidas.

CAPÍTULO 3 - JUSTIFICATIVAS

Entre as principais justificativas deste trabalho estão:

- As massas argilosas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha apresentam como aspecto fundamental para a incorporação de uma grande variedade de tipos de resíduos, uma significativa variabilidade de suas características.
- Uma importante tendência tecnológica verificada nos últimos anos é a incorporação de resíduos nas massas de cerâmica vermelha. O sucesso desse processo de agregação de resíduos pode resultar em ganhos, tanto de natureza ambiental, promovendo-se o uso de materiais com problemas de destinação, como também econômicos, para os fornecedores de resíduos e para a indústria cerâmica consumidora.
- O Município de Campos dos Goytacazes é um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do Brasil. A possibilidade de incorporação de resíduos minerais nessa cerâmica pode contribuir tanto para o aspecto, quanto para a qualidade e para o custo do produto final.
- A presente dissertação, propôs através dos seus objetivos técnico-científicos, contribuir para a melhoria do setor de cerâmica vermelha do Norte Fluminense.
- Contribuir também para o meio ambiente, com a redução de matérias-primas naturais, substituídas pelo resíduo incorporado.

CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1- Considerações gerais

Nesta revisão bibliográfica serão abordados o conceito e a classificação dos resíduos na indústria cerâmica, dando ênfase ao resíduo de minério de ferro.

Também serão citadas as alternativas de incorporação dos resíduos industriais na fabricação de produtos de cerâmica vermelha e destacando alguns tipos de resíduos minerais.

4.2- Resíduos na indústria cerâmica

Na aplicação da norma brasileira regulamentadora (NBR), um resíduo é considerado perigoso quando apresenta pelo menos uma das seguintes propriedades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Ao definir resíduos perigosos a norma faz menção aos seus diferentes anexos bem como às demais normas relacionadas a NBR10004 (ABNT, 1987) para o estabelecimento de uma correta classificação. São os casos da NBR10005 (ABNT, 1987), relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, a NBR10006 (ABNT, 1987), relativa ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e a NBR10007 (ABNT, 1987), referente à amostragem de resíduos sólidos (NBR 10004:2004 apud Níquel, 2004).

A importância da nova NBR-ABNT, 2004 se justifica também a partir da melhoria na aplicação dos conceitos empregados na classificação dos resíduos e de seu entendimento de maneira geral. O objetivo da norma é classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes possam ser gerenciados adequadamente. Na prática a adoção à norma é imprescindível para garantir a qualidade dos produtos (Níquel, 2004).

A classificação para o gerenciamento dos resíduos na nova NBR 10004 (ABNT, 2004) estabelece dois grupos: os da Classe I, Perigosos, e os da Classe II, Não perigosos, sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe IIA, Não inertes e Classe IIB, Inertes, removendo a antiga classificação dos resíduos de classe III (não perigosos inertes). Outro aspecto importante é a questão do laudo de classificação, do qual deve fazer parte a indicação da origem do resíduo com a identificação das matérias-primas e insumos, como etapa decisiva para a sua classificação. Neste laudo deve constar a descrição do processo de segregação e a descrição do critério adotado na

escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os resultados de análises laboratoriais (Níquel, 2004).

A indústria cerâmica está entre as indústrias que mais reciclam resíduos industriais e urbanos; isto é devido a sua grande produção que facilita a incorporação de vários resíduos, além das suas propriedades físicas e mecânicas.

O aproveitamento de resíduos industriais não é novo e vem ocorrendo em vários países. São três as principais razões que levam um país a reciclar seus resíduos: o esgotamento de matéria – prima, o aumento do volume dos resíduos e a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pela alta do petróleo (Wender e Baldo, 1998). Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética entre outros.

A heterogeneidade da argila tradicional possibilita a incorporação de vários tipos de resíduos (exemplos: papel, da indústria têxtil, do refino de petróleo, resíduos urbanos e etc.), com um pequeno sacrifício nas propriedades do produto final (Segadães *et al.*, 2004). Deve-se ressaltar, entretanto, que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica. Isto foi observado através do resíduo que foi investigado neste trabalho.

A utilização de resíduos na produção é uma interessante alternativa na indústria moderna, quando conduz a um aproveitamento econômico e a uma considerável diminuição do impacto ambiental. (Andrés *et al.*, 2003).

4.2.1- Classificação dos resíduos

Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos, com o objetivo de reduzir os resíduos provenientes de atividades diversificadas (Dondi *et al.*, 1997).

Através das características dos resíduos provenientes destas atividades, quanto à incorporação às massas cerâmicas, pode-se classificá-las em:

1. Resíduos redutores de plasticidade;
2. Resíduos fundentes;
3. Resíduos combustíveis;
4. Cinzas

4.2.1.1- Resíduos redutores de plasticidade

Os resíduos redutores de plasticidade caracterizam-se por serem materiais que quando adicionados às massas cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variáveis, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos incorporados às massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração e absorção de água (Sabrah *et al.*, 1987).

A Tabela 4.1 apresenta características e propriedades de corpos cerâmicos à base de argila, com resíduos redutores de plasticidade. Observa-se que os valores das características cerâmicas são bastante variáveis e intimamente relacionados com o tipo de conformação e temperatura de queima. De forma geral, verifica-se que os teores de resíduo podem atingir níveis extremamente elevados, maiores até que 50% e, mesmo assim, o corpo cerâmico pode ainda apresentar características mecânicas adequadas para sua aplicação como tijolos, com resistência superior a 5MPa (Menezes *et al.*, 2002).

Tabela 4.1. Características e propriedades de corpos cerâmicos à base de argila, com resíduos redutores de plasticidade (Dondi *et al.*, 1997).

Características cerâmicas	Tipo de Resíduo						
	Pó de Basalto	Pó de Granito	Lama de Chamota	Pó de Cimento	Dolomita	Pó de Rocha	Chamota Refratária
Teor de resíduo (%)	10-20	20-50	20-60	10-30	10	10-100	10-50
Técnica de moldagem	Extrusão	Prensagem	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Prensagem	Manual
Temperatura de queima (°C)	900-1000	800-1000	900-1000	900-1050	980	1100-1200	950-1000
Absorção de água (%)	10-15	7-22	6-11	17-25	10-13	0-4	19-20
Retração linear de queima (%)	1-2	0-2	3-6	1-2	0-1	-	0-2
Resistência à flexão após a queima (MPa)	-	2-14	-	-	7-10	30-90	4-9

4.2.1.2- Resíduos fundentes

Os resíduos fundentes são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas (Montano *et al.*, 2001) ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico. Esses resíduos são geralmente provenientes da lama

de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica, tendo uma composição sílica-alumina >50% com porcentagens variáveis de metais pesados, alcalinos e alcalinos-terrosos.

A Tabela 4.2 apresenta propriedades e características cerâmicas de tijolos que contêm resíduos fundentes. Com base na Tabela 4.2, pode-se observar que a quantidade incorporada de resíduos fundentes à formulações cerâmicas, pode atingir facilmente 20% em massa o que, embora pareça insuficiente, é adequado para absorver grande quantidade de resíduos de várias indústrias apenas com a utilização de olarias ou pequenas empresas cerâmicas. As propriedades mecânicas ilustradas nessa tabela estão dentro da faixa de valores observados na literatura para tijolos, apesar de alguns corpos terem sido queimados em temperaturas relativamente baixas (800 a 900°C) o que evidencia o caráter fundente dos resíduos (Menezes *et al.*, 2002).

Tabela 4.2. Características e propriedades cerâmicas de tijolos com resíduos fundentes (Palmonari e Tanaglia, 1985; Dominguez e Ullmann, 1996; Marms *et al.*, 1997).

Características Cerâmicas	Tipo de Resíduo			
	Indústria do aço (Dominguez e Ullmann, 1996)	Lama de esmaltação (Palmonari e Tanaglia, 1985)	Hidróxidos de metal (Marms <i>et al.</i> , 1997)	Resíduos cerâmicos (Dominguez e Ullmann, 1996)
Teor de resíduo (%)	20	50	2-20	80
Técnica de moldagem	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Manual
Temperatura de queima (°C)	830	900	920-1050	550-620
Absorção de água (%)	16-18	2-9	0-15	5-18
Retração linear de queima (%)	<1	9	3-9	<1
Resistência à flexão após queima (MPa)	8-12	24-31	18-46	-

4.2.1.3- Resíduos combustíveis

Os resíduos combustíveis em geral possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com liberação de calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de estações de tratamento de água, de rejeitos urbanos, de resíduo de exploração de carvão, resíduo da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e da indústria de papel e madeira.

A Tabela 4.3 mostra o conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas no processamento cerâmico. Observa-se que o conteúdo energético dos resíduos é bastante variável; todavia, podem ser utilizados de forma bastante rentável se forem queimados em condições oxidantes, a fim de se ter um máximo rendimento dos combustíveis. Também pode ser utilizada uma mistura de resíduos, para se ter um balanço energético que otimize a queima, sendo este comportamento já muito utilizado por produtores próximos a pólos petroquímicos, onde há abundância de rejeitos do refino do petróleo (Dondi *et al.*, 1998).

Tabela 4.3. Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima (Dondi *et al.*, 1998).

Tipo de Resíduo	Poder calorífico (kcal/kg)
Lamas de lavagem de lã	Variável
Lama da indústria de papel	416
Exaustão de óleos minerais	1700
Resíduos da indústria têxtil	4500-7000
Resíduos de azeitona	4447
Resíduos da indústria de curtumes	2000
Serragem de madeira	1670-4540
Coque de petróleo	7500-7700
Resíduos da extração e tratamento de carvão	300-1380
Cinzas	350-2771
Resíduos da noz do coco	3060

Os inconvenientes provocados pela utilização de resíduos combustíveis são a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, e o aumento da porosidade do material depois de queimado, devido à expansão dos gases (Amaral e Domingues, 1991).

Com a incorporação de resíduos combustíveis as características mecânicas das massas cerâmicas são alteradas, de modo que há diminuição da resistência devido ao aumento da porosidade, expressa pela absorção de água.

A Tabela 4.4 apresenta propriedades e características de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis. Observa-se nesta tabela que a quantidade de resíduos incorporados às formulações é muito dependente do tipo de

rejeito, variando de valores inferiores a 10% a valores em torno de 50% (Menezes *et al.*, 2002).

Tabela 4.4. Características e propriedades cerâmicas de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis (Dondi *et al.*, 1997).

Características cerâmicas	Tipo de Resíduo						
	Indústria de Papel	Indústria de Papel*	Lama de Esgoto	Lodo Orgânico	Casca de Arroz	Cinza de Carvão	Turfa
Teor de resíduo (%)	1-50	0-15	20-40	13-26	6-10	5-10	0-9
Técnica de moldagem	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão
Temperatura de queima (°C)	1050	850-1050	950-1050	1150	800-900	850-1050	950
Absorção de água (%)	10-26	2-17	38-40	11-16	17-23	14-26	21-27
Retração linear de queima (%)	14-22	-0,25-4,40	5-6	11	0,1	0,3	29-33
Resistência à flexão após queima (MPa)	-	5-24	2-4	3-5	5-8	5-11	8-10

*Lama com elevado teor de sulfato de bário

4.2.1.4- Cinzas

São resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Podemos citar, como exemplo, a incineração de lixo urbano que tem como objetivo: gerar energia, bem como reduzir o volume e a massa desses resíduos, com a finalidade de economizar espaço e promover a desinfecção do aterro com a queima da matéria orgânica (Barbieri *et al.*, 2000).

4.3- Os minerais industriais no Brasil

Os minerais industriais constituem um grupo de substâncias naturais que, pela sua amplitude, possui como principal característica comum à classe, a sua diversidade de: propriedades e aplicações, seu valor unitário e quantidade produzida, bem como sua gênese e forma de ocorrência geológica. Geralmente, sua definição e classificação são marcadas mais pela exclusão das outras classes de substâncias minerais do que pela suas próprias características (Motta *et al.*, 2002).

No grupo de minerais industriais existe uma grande variedade de rochas e minerais, com determinadas propriedades físicas e químicas, que os tornam insumos em processos industriais na forma de matérias-primas e compostos auxiliares no processo. As matérias-primas minerais são as substâncias incorporadas ao produto no processo de fabricação, como a argila à peça cerâmica, o caulim ao papel, e o carbonato de cálcio ao plástico (Motta *et al*, 2002).

O Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), órgão do Ministério de Minas e Energia, responsável pela gestão e estatística do setor mineral, classifica as substâncias minerais em: minerais metálicos, não-metálicos, gemas e diamantes, e energéticos. Os minerais industriais englobam os minerais não-metálicos (Motta *et al*, 2002).

Classificação dos minerais e minérios (Cabral *et al.*, 2005):

▪ Minerais Metálicos

Ferrosos (têm uso intenso na siderurgia e formam ligas importantes com o ferro):

ferro, manganês, cromo, níquel, cobalto, nióbio, vanádio;

Não-ferrosos: cobre, zinco chumbo, estanho, alumínio, magnésio, titânio e berílio.

Preciosos: ouro, prata, platina, ósmio, irídio, ródio, etc.

Raros: escândio, índio, germânio, gálio, etc.

▪ Rochas e Minerais Industriais

Estruturais ou para construção civil: agregados (brita e areia), minerais para cimento (calcário, areia, argila e gipsita), rochas e pedras ornamentais (granito, gnaiss, quartzito, mármore, ardósia, etc.);

Indústria química: enxofre, barita, bauxita, fluorita, cromita, piritita, etc;

Cerâmicos: argilas, caulins, feldspatos, sílica, talco, etc;

Refratários: magnesita, cromita, grafita, bauxita, etc;

Isolantes: amianto, vermiculita, mica, etc;

Fundentes: fluorita, calcário, criolita, etc;

Abrasivos: diamante, granada, coríndon, etc;

Minerais de carga: talco, gipsita, barita, caulim, calcita, etc;

Pigmentos: barita, ocre, minerais de titânio;

Agrominerais (minerais e rochas para a agricultura): fosfato, calcário, sais de potássio, enxofre, feldspato, flogopita, gipsita, zeólita, etc;

Minerais "ambientais": bentonita, atapulgita, zeólitas, vermiculita, etc., utilizados (na forma natural ou modificados) no tratamento de efluentes, na adsorção de metais pesados e espécies orgânicas, ou como dessulfurantes de gases (calcário).

- Gemas

Pedras preciosas: diamante, esmeralda, safira, turmalina, opala, topázio, águas marinhas, ametistas, etc.

- Águas

Minerais e subterrâneas.

- Minerais Energéticos

Radioativos: urânio e tório;

Combustíveis fósseis: petróleo, turfa, linhito, carvão, antracito, que embora não sejam minerais no sentido estrito (não são cristalinos e nem de composição inorgânica) são estudados pela geologia e extraídos por métodos de mineração.

O desenvolvimento tecnológico permite a extração econômica de minérios com teor mineral cada vez mais baixo e também o aproveitamento de rejeitos de atividades mineiras. Dessa forma, um empreendimento de mineração tem uma dinâmica própria (Sanches, 1987) em razão dos fatores tanto de ordem interna quanto externa à empresa, de sorte que sua vida útil não é determinada univocamente quando da implantação do projeto.

4.3.1- Minério de ferro

O termo minério de ferro é usado para uma grande variedade de materiais, por exemplo, como sinônimo para formações ferríferas em geral. Como um termo econômico, minério de ferro poderia ser restrito às rochas que foram, estão sendo ou poderão vir a ser exploradas comercialmente, no qual o conteúdo de ferro é geralmente maior que 55% (Morris, 1985).

O Ferro é um metal abundante na crosta terrestre, sendo, seus principais minerais: a hematita, a magnetita, a maghemita que são óxidos de ferro, a goethita, akaganeíta, lepidocrocita, feroxihita e ferrihidrita que são hidróxidos de ferro e ainda a

limonita que representa um termo de campo usado para descrever óxidos hidratados de ferro, com grau de cristalinidade mais baixo.

O setor siderúrgico é hoje responsável pela totalidade do consumo: 99% do minério de ferro.

Um minério muito comum no Brasil é o itabirito, constituído de leito de quartzo e hematita intercalados. O teor de ferro varia de 30 a 55%. O nome itabirito provém da localidade onde este minério ocorre, Itabira – MG.

A Figura 4.1 mostra os tipos de minério de ferro classificados de acordo com os seus diâmetros.



Figura 4.1. Tipos de minério de ferro (PUC, 2006).

4.3.2- Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do minério de ferro.

Os minerais, com pouquíssimas exceções possuem um arranjo interno ordenado que é uma característica dos sólidos cristalinos. Quando as condições de formação são favoráveis eles são limitados por superfícies planas e lisas e assumem formas geométricas regulares conhecidas como cristais. De um ponto de vista mais amplo cristal pode ser definido como um sólido homogêneo que possui um arranjo interno tridimensional ordenado e de longo alcance (Klein, 2002). A ciência que estuda os sólidos cristalinos e os princípios que governam seu crescimento, sua forma externa ou morfologia e sua estrutura interna é chamada de cristalografia.

As substâncias cristalinas podem ocorrer na forma de agregados tão finos que a sua natureza cristalina só pode ser observada com a ajuda de um microscópio. Estas substâncias são denominadas de microcristalinas. Porém, quando estes agregados tornam-se tão finos que a individualização de cristalitos não pode ser feita com a ajuda de um microscópio, mas podem ser identificadas por difração de raios-X elas são denominadas de criptocristalinas (Klein, 2002).

Os minérios de ferro criptocristalinos são constituídos predominantemente por magnetita, hematita, limonita, goetita e sílica. Algumas amostras, vindas de intercalações lateríticas provenientes de contato com material vulcânico, apresentam uma proporção significativa de gibsitita, identificada por meio de raios-X.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é uma substância essencialmente pura com coloração de transparência vermelha, formada por 70% de ferro e 30% de oxigênio, embora pequenas quantidades de Mn e Ti possam existir. A presença de SiO_2 e Al_2O_3 é considerada como impurezas. Sua estrutura consiste em camadas de íons oxigênicos, dispostos espacialmente em um arranjo hexagonal ligeiramente distorcido, e em camadas de íons ferro (Klein, 2002).

A mesma apresenta-se na cor cinza brilhante ao ser fraturada e vermelho-marrom depois de certo tempo de exposição às intempéries. A hematita constitui a maioria dos minérios de ferro brasileiros (Souza, 1996).

A magnetita (Fe_3O_4) é fortemente magnética, com brilho submetálico, cor preta com tons variados de marrom ou cinza, azul de aço em partes intemperizadas; é opaca em lâmina delgada. Cristaliza-se no sistema de classe hexaocáedrica; comparada a hematita é óxido de ferro mais estável a alta temperatura e baixa pressão (Klein, 2002).

A goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) cristaliza-se no sistema ortorrômbico, tem brilho adamantino a opaco, podendo ser sedoso, escamosas ou fibrosas. Sua cor varia de castanho amarelado a castanho escuro (Klein, 2002).

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) geralmente resulta da alteração supergênica da magnetita (Morris, 1985). Cristaliza-se no sistema cúbico. Ocorre na forma de massas amarronzadas, com tonalidades variadas, podendo ser também preta-azulada. Quando observada ao microscópio de luz refletida, apresenta uma cor branca e azul acinzentado, com refletividade moderada (Ramdhor, 1980).

A limonita ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) é usada como termo de campo para se referir a óxidos de ferro hidratados, de aspecto terroso, pobremente cristalinos e de identidade incerta.

É definida como sendo amorfa, de cor amarela, castanha, castanha alaranjada a negra amarronzada. É maciça, terrosa e ocasionalmente tem aspecto vítreo (Klein, 2002).

Quartzo (SiO_2) ocorre na forma de cristais prismáticos, com romboedros em suas pontas, dando um efeito de bipirâmide hexagonal. Usualmente é transparente ou branco, mas freqüentemente é colorido por impurezas, apresentando diferentes variedades. A composição química de quartzo é geralmente próxima de 100,0% de SiO_2 . Podendo apresentar nas análises químicas pequenas quantidades de outros óxidos, que são

geralmente devidos a pequenas inclusões de outros minerais ou a líquidos que preenchem cavidades no seu interior (Klein, 2002).

4.3.2.1- O processo de organização da exploração de minério de ferro e a industrialização no Brasil

O minério de ferro é de fundamental importância para o desenvolvimento de um país, pois é matéria-prima para a produção do aço. Além do largo emprego no processo siderúrgico, está entre os cinco principais produtos mais representativos das exportações brasileiras (Souza, 1996).

Atualmente, 85% do total da produção mundial de minério de ferro são obtidos em minas a céu aberto e o restante em minas subterrâneas ou mistas. No Brasil, todas as minas são exploradas a céu aberto (Souza, 1996).

O minério de ferro nas minas é "desmontado", conforme o caso, com a utilização de dinamites e/ou perfuratrizes elétricas e escavadeiras elétricas. Tratores com pás escavadeiras recolhem o material depositando-o na caçamba de caminhões que transportam até o pátio. Do pátio o minério é levado para as fases de beneficiamento, quando é o caso.

No Brasil, apenas cinco empresas são responsáveis por 93% da produção nacional (Companhia Vale do Rio Doce, Minerações Brasileiras Reunidas, Ferteco, Samitri e Samarco). Apesar da concentração da produção, ainda existem empresas de pequeno porte, no Brasil, que exploram juntas menos de um milhão de toneladas anuais. Essas empresas vendem sua produção para grandes mineradoras, para produtores de ferro-gusa ou pequenas metalúrgicas.

A Figura 4.2 mostra a distribuição da produção de minério de ferro, pelas maiores empresas brasileiras, no ano de 1999.

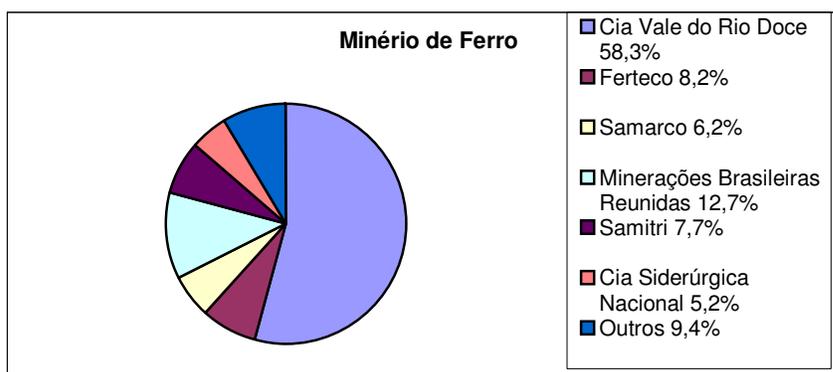


Figura 4.2. Distribuição da produção de minério de ferro por empresas em 1999 (Sinferbase, 2000).

Em Minas Gerais, as reservas e a produção concentram-se na região delimitada como Quadrilátero Ferrífero; no Pará, na Serra dos Carajás.

A Figura 4.3 mostra a distribuição das reservas de minério de ferro por estados brasileiros, no ano de 1999.

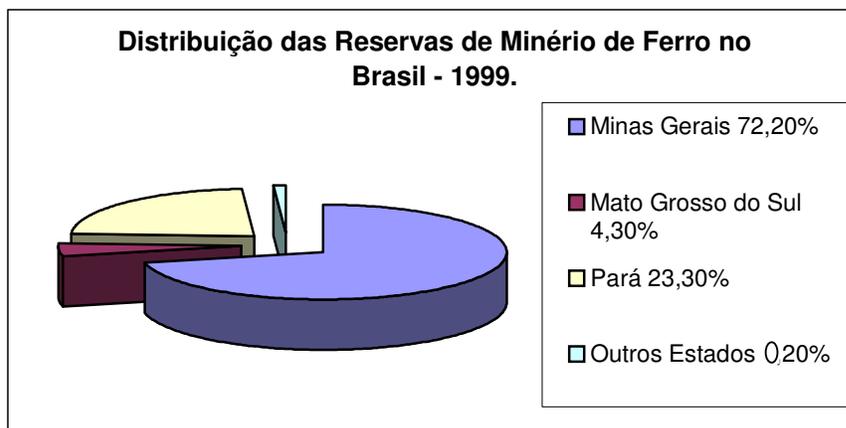


Figura 4.3. Distribuição das reservas de minério de ferro no Brasil – 1999 (Sinferbase, 2000).

4.3.3- Resíduos de minério de ferro

A mineração é atualmente considerada uma atividade fundamental para o crescimento econômico e social de países no mundo inteiro.

No Brasil, segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção de minério de ferro – uma das mais relevantes no setor – chega a 187,9 milhões de toneladas por ano. No entanto, os resíduos produzidos durante a extração mineral, se não receberem destinação adequada, podem provocar danos irreversíveis ao meio ambiente (UNB, 2006).

4.3.4- Samarco mineração

A Samarco Mineração S.A. é a pioneira no Brasil na concentração por flotação de itabirito, um minério que no passado não era explorado devido ao baixo teor de ferro e à granulometria fina. A empresa mantém usinas industriais em dois estados brasileiros. As atividades de: lavra, beneficiamento, transporte, pelotização e embarque, são realizadas

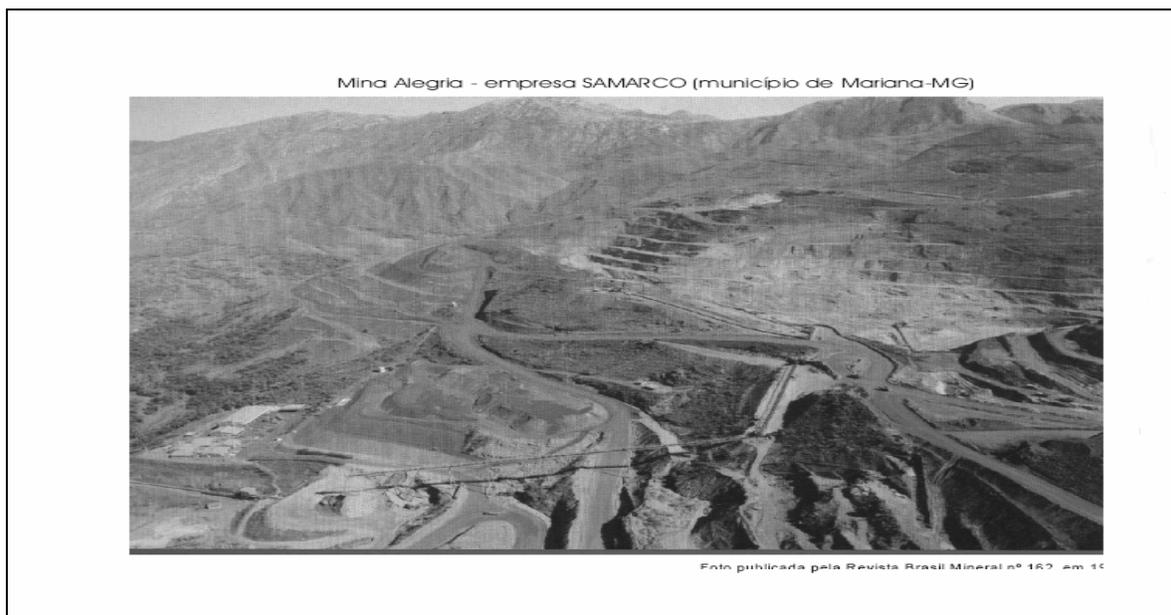


Figura 4.5. Mina de Alegria – empresa SAMARCO S.A. (Lamoso, 2001).

O minério itabirítico proveniente da Mina é composto, primordialmente, por partículas de quartzo e de hematita. As partículas de quartzo são indesejáveis nos processos siderúrgicos subseqüentes e, portanto, o minério deve ser processado para que ocorra a remoção dessas partículas. Além disso, a granulometria do minério é reduzida, visando ajustá-lo para posterior transporte via mineroduto e fabricação de pelotas. Desse processo, resultam dois produtos: um concentrado, que é transportado para a Unidade de Ponta Ubu, e um rejeito, que é depositado em barragens (Cherem *et al.*, 2003). É deste concentrado que é gerado o resíduo nesta pesquisa.

A Tabela 4.5 apresenta a constituição mineralógica da Mina de Alegria que é transportada pelo duto, que gerou o resíduo utilizado nesta pesquisa. Pode-se observar na que o minério é constituído predominantemente de hematita. Como minerais secundários são encontrados quartzo, hidróxidos de ferro, goetita, limonita e pequena quantidade de magnetita.

Tabela 4.5. Composição mineralógica do minério de Fe – Mina de Alegria (Cherem *et al.*, 2003).

Principais minerais	Fórmula química	Distribuição %
Hematita	Fe_2O_3	53,0
Magnetita	Fe_3O_4	1,0
Goetita	$\text{FeO}(\text{OH})$	19,8
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,2
Quartzo	SiO_2	24,0

Os aspectos mineralógicos e microestruturais dos constituintes dos minérios são ainda pouco discutidos. Estes aspectos, somados a abordagens clássicas referentes a granulometria, composição química e sedimentação são de grande importância para o conhecimento de suas características.

Estudos microestruturais e mineralógicos em amostras de minério de ferro da mina de Alegria mostraram ainda que a extensiva presença de goetita intergranular e intragranular, gerava uma grande quantidade de material fino e poroso. Este material aumenta a área específica nos concentrados e tem um importante papel na produção de pelotas, produto metalúrgico dos minérios de ferro estudados (Santos e Brandão, 2003).

Na Unidade de Ponta Ubu, a polpa de minério concentrado é recebida nos espessadores e em seguida é direcionada para a filtragem, sendo então retirada a água utilizada no transporte pelo mineroduto. Com teor de umidade adequado, o minério de ferro recebe a adição de insumos para ser transformado em pelotas nos discos de pelotização. Após a formação das pelotas cruas no pelotamento, ocorre a queima das pelotas nos fornos de endurecimento. As pelotas queimadas são então transportadas por correias até o pátio de estocagem com capacidade para 2 milhões de toneladas.

A Samarco é a maior exportadora de pelotas do Brasil e a segunda maior do planeta, detendo cerca de 18% da produção mundial desses aglomerados, tendo se especializado na produção de pelotas com características específicas para atender seus consumidores e investido na expansão da capacidade de pelotização.

4.3.4.1- Beneficiamento do minério de ferro

O Processo de beneficiamento de minério na usina de Germano apresentado na Figura 4.6 inicia-se com a britagem, realizada no circuito fechado de dois estágios. Na etapa seguinte, o minério segue para a unidade de concentração, cujo processo consta em moagem de dois estágios, pré-primária e primária; classificação/deslamagem; flotação convencional; remoagem; flotação em coluna; um circuito de flotação de finos (colunas limpadoras), finalizando com a operação de espessamento. A concentração conta com quatro linhas idênticas e paralelas, excetuando-se a moagem pré-primária, circuito de flotação em coluna, circuito de flotação em coluna de finos e espessamento, sendo dois para o concentrado e dois para o rejeito de finos.

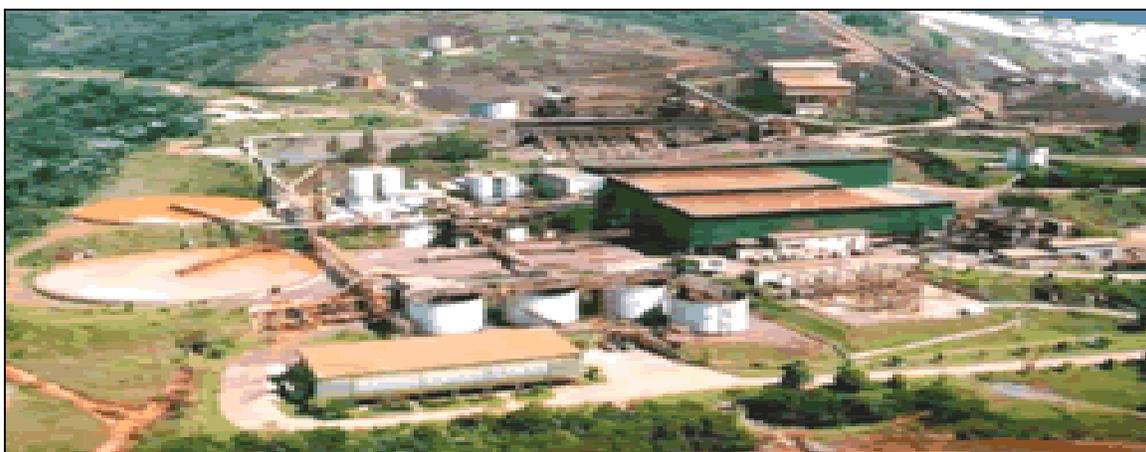


Figura 4.6. Planta de beneficiamento do minério de ferro (SAMARCO, 2006).

4.3.4.2-Barragem de rejeitos

Durante o processo de beneficiamento do minério de ferro, a parte do material que não é aproveitada é chamada de rejeito e deve ser disposta de maneira segura para garantir que o efluente industrial não seja lançado nos rios da região, preservando, assim, o ambiente.

Por esse motivo, desde o início de sua operação, a Samarco construiu uma barragem na Unidade de Germano (MG), seguindo as melhores práticas e técnicas existentes. Além de ser depósito de rejeitos, ela também permite o aumento da recirculação de água no processo, diminuindo a necessidade de captação de água nova.

4.3.5- Classificação do resíduo de minério de ferro da Samarco Mineração

A Tabela 4.6 apresenta a composição química do resíduo proveniente do tratamento do minério de ferro. Observa-se que os teores de minério de ferro estão em torno de 57,2%, em média. Já os de sílica estão em torno de 14%, os de água de constituição em torno de 8% e os de alumínio, de 1,3%.

Tabela 4.6. Teores dos maiores constituintes do minério de ferro da Samarco Mineração S.A. (Pires *et. al.*, 2003).

Amostras	Fe (%)	SiO ₂ (%)	H ₂ O (%)	Al (%)
PRO 1	56,6	14,2	7,8	1,2
PRO 2	57,6	14,2	7,9	1,3
PRO 3	57,1	14,1	7,7	1,5
PRO 4	57,1	14,1	7,5	1,4
PRO 5	58,3	14,2	7,6	1,3
PRO 6	56,8	14,3	7,8	1,3
Média	57,2	14,1	7,7	1,3

Nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 estão os teores dos diversos elementos-traços obtidos nos testes de lixiviação (Cr, Cd e Pb) e solubilização (Cr, Cd, Pb, Mn, Fe e Na). A simples inspeção e comparação dos valores obtidos com os valores tabelados na norma indicam que o resíduo pode ser classificado como classe IIB (inerte) (Luz *et al.*, 2004). Nas Tabelas-4.10 e 4.11 estão os limites máximos permissíveis do extrato obtido no teste de lixiviação e solubilização, segundo a Norma 10004 da ABNT (NBR 10004: 2004).

Tabela 4.7. Teores dos elementos-traços ($\mu\text{g/g}$) no resíduo do tratamento do minério do Samarco Mineração S.A (Pires *et. al.*,2003).

Amostras	Cr	Cd	Pb
PRO 1	350	<0,2	<2
PRO 2	355	<0,2	<2
PRO 3	360	<0,2	<2
PRO 4	289	<0,2	<2
PRO 5	319	<0,2	<2
PRO 6	297	<0,2	<2
Médio	328	<0,2	<2

Tabela 4.8. Teores de Cd, Cr e Pb ($\mu\text{g/mL}$) encontrados no líquido extrator do teste de lixiviação (NBR 10005: 1987) para o resíduo seco do processamento da Samarco Mineração S.A (Pires *et. al.*,2003).

Amostras	Cr	Cd	Pb
PRO1	<0,003	<0,009	<0,09
PRO2	<0,003	<0,009	<0,09
PRO3	<0,003	<0,009	<0,09
PRO4	<0,003	<0,009	<0,09
PRO5	<0,003	<0,009	<0,09
PRO6	<0,003	<0,009	<0,09
Médio	<0,003	<0,009	<0,09

Tabela 4.9. Teores de Cd, Cr, Pb, Mn, Fe e Na ($\mu\text{g/mL}$) encontrados no líquido extrator do teste de solubilização (NBR 10006: 1987) para o resíduo seco do processamento da Samarco Mineração S.A (Pires *et. al.*,2003).

Amostras	Cd	Cr	Pb	Mn	Fe	Na
PRO1	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	107
PRO2	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	115
PRO3	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	116
PRO4	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	119
PRO5	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	118
PRO6	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	108
Médio	<0,003	<0,05	<0,009	<0,006	0,069	113,8

Tabela 4.10. Limites máximos permissíveis no extrato obtido no teste de lixiviação segundo a NBR 10004 (1987) da ABNT (Pires *et. al.*, 2003).

Poluentes	Limite máximo no lixiviado ($\mu\text{g/mL}$)
Cádmio	0,5
Chumbo	0,5
Cromo Total	5,0

De acordo com as Tabelas 4.8 e 4.10, os valores encontrados estão dentro das NBR 10004 e 10005 (1987), isto é dentro dos limites máximos permitidos para o teste de lixiviação.

Tabela 4.11. Limites máximos permissíveis no extrato obtido no teste de solubilização, segundo a NBR 10004 (1987) da ABNT (Pires *et al.*,2003).

Poluente	Limite máximo no solubilizado ($\mu\text{g/mL}$)
Cádmio	0,005
Chumbo	0,05
Cromo Total	0,05
Ferro	0,3
Manganês	0,1
Sódio	200

De acordo com as Tabelas 4.9 e 4.11, os valores encontrados estão dentro das NBR 10004 e 10006 (1987), isto é dentro dos limites máximos permitidos para o teste de solubilização.

4.3.5.1- Potencial poluidor do resíduo sólido da Samarco mineração: estudo de caso da barragem de Germano.

A barragem de Germano, da Samarco Mineração S.A. localiza-se no município de Mariana – MG. Sua principal função é coletar os efluentes do tratamento de minério de ferro processado no Complexo de Germano. O resíduo foi submetido a teste de classificação, de acordo com as Normas ABNT 10004, 10005, 10006 e 10007, constatando-se que o resíduo é de classe III (inerte). Através destes testes foi avaliada a grande capacidade deste material de retenção de metais pesados e de cromo.

Além da classificação do resíduo verificou-se o potencial poluidor do resíduo, através dos testes de lixiviação e solubilização, que indicam a quantidade de material poluidor que pode ser transportado para o sistema hídrico.

4.4- Reciclagem de resíduos minerais como matéria-prima cerâmica

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 (Dondi *et al.*, 1997).

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 *et al.*, 2002).

O tratamento cáustico do minério de bauxita para a produção de alumínio gera como sub-produto um resíduo de cor avermelhada. O mesmo foi caracterizado por Yalçın e Sevinç (1999) na Turquia, para a sua utilização na indústria cerâmica. A composição química e mineralógica indicou a hematita e um aluminossilicato de sódio hidratado como os maiores constituintes do resíduo da bauxita. O resíduo de bauxita referido neste trabalho apresenta uma composição química variada: 20-60% de Fe_2O_3 , 10-30 de Al_2O_3 , 2-20 de SiO_2 , 2-10 de Na_2O e 2-8 de CaO , além de traços de TiO_2 . Neste trabalho está indicado que o referido resíduo foi utilizado na produção de porcelanas, telhas e porcelanas-elétricas com diferentes composições e propriedades, tendo sido possível a

adição de até 37% em massa para a produção de cerâmica vitrificada a diferentes temperaturas de queima entre 900 a 1.400°C.

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam a perda de massa do resíduo de bauxita queimado a diferentes temperaturas e a sua mineralogia (Yalçın e Sevinç, 1999). Observa-se uma perda de massa elevada com o aumento da temperatura, devido à presença de aluminossilicatos hidratados e carbonatos.

Tabela 4.12. Perdas de massa do resíduo do tratamento da bauxita, queimados em diferentes temperaturas (Yalçın e Sevinç, 1999).

Temperaturas (°C)	Perda de massa (%)
110	0,97
290	2,72
530	4,77
750	6,10
900	7,07

Tabela 4.13. Composição mineralógica do resíduo do tratamento da bauxita, queimados em diferentes temperaturas (Yalçın e Sevinç, 1999).

Minerais	Fórmulas
Hematita	Fe_2O_3
Aluminossilicato de sódio hidratado	$1,01\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$
Sodalita	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Silicato de sódio	Na_2SiO_3
Óxido de titânio e ferro	Fe_2TiO_5
Carbonato de sódio	Na_2CO_3
Silicato de cálcio	CaSiO_3

A Figura 4.7 mostra os resultados da composição mineralógica realizada por difração de raios-X do resíduo de bauxita sinterizado a 500°C e não sinterizado.

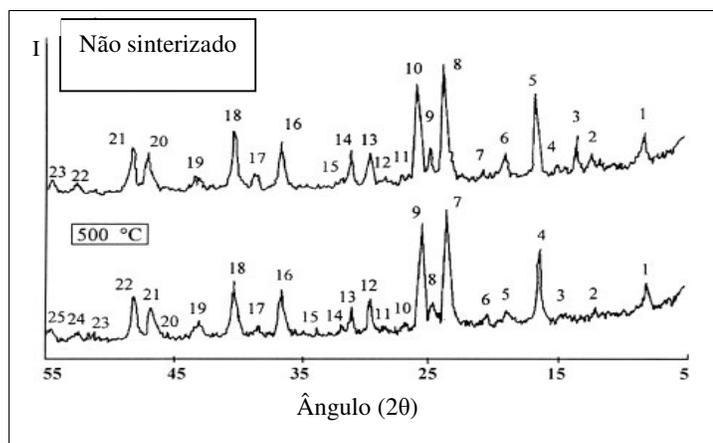


Figura 4.7. Difratograma do resíduo de bauxita sinterizado e não sinterizado (Yalçin e Sevinç, 1999).

A Tabela 4.14 mostra os minerais presentes relacionados com os resultados dos difratogramas de raios-X da Figura 4.7. Observa-se a presença de picos de hematita e de aluminossilicatos.

Tabela 4.14. Resultados dos difratogramas de raios-X (Yalçin e Sevinç, 1999).

Minerais	Resíduo não sinterizado	Resíduo sinterizado
Hematita	8,10,13,14,18,19,20,21,23	7,9,11,12,16,18,19,21,22,25
Aluminossilicato de sódio hidratado	2,3,4,5,6,9,14,17	2,5,8,13,17
Sodálita	1,5,9	1,4,8
Silicato de sódio	7,11,15	6,8,10,17
Óxido de titânio e ferro	13,16,22	12,23,24
Carbonato de sódio	7,9,11	6,8,10
Silicato de cálcio	12,13,16	12,13,16

Outro trabalho com resíduo de bauxita, tendo como objetivo a sua utilização como matéria-prima para a fabricação de tijolos e telhas foi desenvolvido na Itália por Sglavo *et al.* (2000). Este trabalho limita-se a análise elementar do resíduo e a identificação de fases cristalinas após a queima.

A composição química em porcentagem peso do resíduo é de: 35,2% Fe₂O₃, 20% Al₂O₃, 11,6% SiO₂, 9,2% TiO₂, 7,5% de Na₂O e 6,7% de CaO.

Na Figura 4.8 observa-se a evolução da densidade do resíduo em função da temperatura de queima. Na Figura 4.9, por meio de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) observa-se que: (i) abaixo de 900°C é caracterizado pela evolução do H₂O e CO₂, (ii) entre 900°C e 1100°C ocorre a separação de CaO e Na₂O das fases refratárias e (iii) acima de 1100°C, ocorre a redução do Fe⁺³ para Fe⁺² com evolução de O₂ (Sglavo *et al.*, 2000).

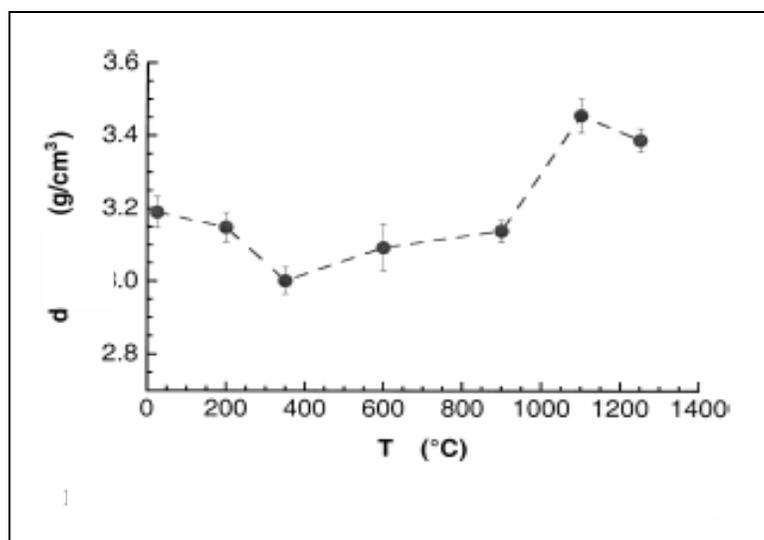


Figura 4.8. Evolução da densidade como função da temperatura de queima (Sglavo *et al.*, 2000).

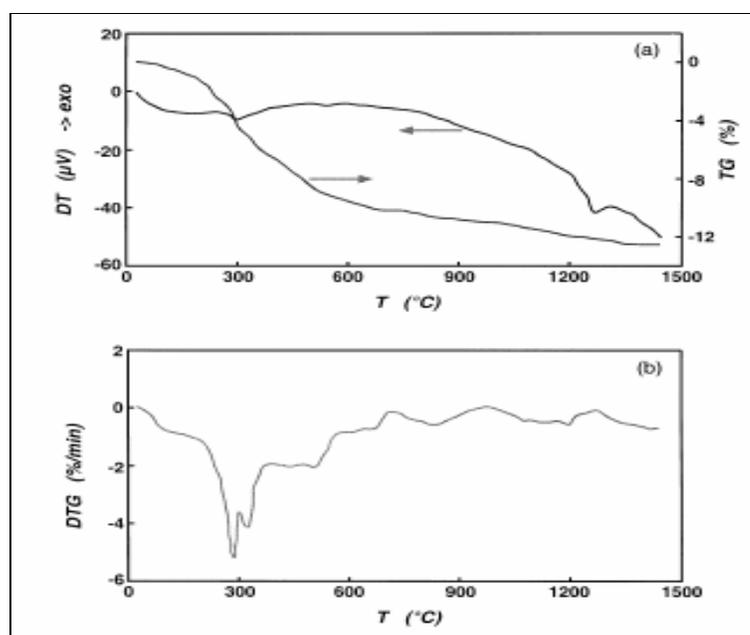


Figura 4.9. Curvas de análises térmicas (ATD/TG/DTG) do resíduo queimado, a (DTG) é a derivada da curva (TG) (Sglavo *et al.*, 2000).

Um outro tipo de resíduo mineral bastante investigado em cerâmica argilosa é o resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais. Ferreira *et al.* (2001) incorporaram até 50% de lama do corte de granito como matéria-prima cerâmica a dois tipos de argila: uma plástica e outra de baixa qualidade, para a fabricação de tijolos e telhas em Portugal. Os resultados mostraram que a adição entre 35-50% do resíduo contribui para um pequeno aumento da retração linear de queima, um pequeno decréscimo da absorção d'água e um pequeno decréscimo da resistência mecânica, nas temperaturas de 900 e 1100°C, tornando possível à incorporação, sem prejuízos a qualidade dos produtos cerâmicos (Ferreira *et al.*, 2001).

As Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 mostram a composição química da lama de corte de granito, as formulações das massas, bem como algumas propriedades de queima das cerâmicas, respectivamente. Observa-se na Tabela 4.15 a composição química do resíduo com elevado teor de sílica, indicando que o material é redutor de plasticidade das argilas na qual foi incorporado. Relacionando-se a Tabela 4.16 e a Tabela 4.17, observa-se que a adição de até 50% da lama de corte de granito às massas argilosas não provoca grandes alterações nas propriedades cerâmicas, como: retração linear, absorção de água e resistência mecânica (Ferreira *et al.*, 2001).

Tabela 4.15. Composição química da lama do corte de granito, em seus componentes óxidos (Ferreira *et al.*, 2001).

Óxidos	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	PF
Peso(%)	12,4	0,13	3,6	0,22	0,90	4,1	12,4	6,6	61,2	0,68

Tabela 4.16. Formulações das massas cerâmicas (% em peso) (Ferreira *et al.*, 2001).

Componentes	1	2	3	4	5
Argila plástica	30	35	35	40	45
Argila de baixa qualidade	70	30	15	0	5
Lama de corte de granito	0	35	50	60	50

Tabela 4.17. Propriedades das composições cerâmicas, queimadas a 950°C (Ferreira *et al.*, 2001).

Composições	Propriedades de queima		
	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Resistência mecânica (MPa)
1	6,33	13,02	13,4
2	6,73	12,97	12,3
3	6,33	12,92	10,3
4	8,02	13,00	11,8
5	8,29	13,01	11,7

Em outro trabalho a incorporação de até 40% de resíduo de granito em massa cerâmica para a fabricação de telhas na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil, não alterou a resistência mecânica e possibilitou uma maior densificação da mesma, diminuindo assim a porosidade aberta do material. Este resultado foi comprovado por microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio (Soares, 2004).

Catarino *et al.* (2003) utilizaram o resíduo proveniente de corte de ardósia como matéria-prima única para a fabricação de telhas, sendo feito testes tanto em escala laboratorial como industrial. Foram realizadas caracterizações físicas, químicas e morfológicas do material prensado e queimado em temperaturas entre 1150 e 1170°C. Os resultados mostraram uma composição química de 50-60% de SiO₂, 20-25% de Al₂O₃ e 5-7% de Fe₂O₃. Por difração de raios-X verificou-se a seguinte constituição: quartzo, hematita, clorita e muscovita. Por microscopia eletrônica de varredura foi observada a formação de fase vítrea, com a presença de mulita e zonas com fases de ferro e alumínio. Através dos testes realizados foi verificado que as telhas feitas de resíduo de ardósia obtiveram propriedades melhores do que as feitas de argila (Catarino *et al.*, 2003).

O minério de ferro, bem como os resíduos gerados na etapa de pelotização da Samarco foram estudados por Ferreira *et al.* (2003), visando à obtenção de um concentrado com teor de sílica inferior a 1,0%. O resíduo proveniente desta etapa foi objeto de estudo neste trabalho.

Na Tabela 4.18 Ferreira *et al.* (2003) apresentam a análise mineralógica quantitativa das frações descritas na análise granulométrica da amostra do concentrado da flotação mecânica da Samarco.

Tabela 4.18. Análise granulométrica e mineralógica por faixa granulométrica da amostra do concentrado da flotação mecânica (Ferreira et al, 2003).

Fração granulométrica		Teor (% peso)							
Tyler	µm	Hematita especular	Hematita porosa	Goetita	Magnetita	Quartzo liberado	Quartzo misto	Outros	Total
48	297	13,48	21,74	41,38	2,03	19,37	1,73	0,28	100,00
65	210	21,26	30,91	34,21	4,34	8,22	0,94	0,12	100,00
100	149	24,52	40,43	28,11	3,99	2,52	0,43	0,00	100,00
150	105	26,83	48,92	20,11	2,97	0,73	0,30	0,14	100,00
200	74	31,03	51,33	12,88	3,08	1,27	0,41	0,00	100,00
270	53	34,70	50,94	11,38	2,65	0,31	0,02	0,00	100,00
325	44	46,58	42,01	10,37	0,62	0,31	0,11	0,00	100,00
-325	-44	52,42	39,20	8,11	0,16	0,09	0,02	0,00	100,00
Cabeça		37,85	43,24	15,85	1,74	1,21	0,11	0,00	100,00

A hematita especular citada na Tabela 4.18 é o minério de ferro cristalino e com brilho metálico e a hematita porosa apresenta uma coloração avermelhada, sendo conhecida como hematita terrosa.

O quartzo liberado citado na Tabela 4.18, é aquele no qual se encontra a sílica na forma mineralógica livre enquanto o quartzo misto é aquele no qual se encontra a sílica na rede das goetitas e pela presença de lama residual, nos poros da hematita porosa.

Na Tabela 4.18, a maior presença de quartzo nas malhas mais grosseiras fica bem clara. Nota-se também que, nessas malhas, a presença de quartzo liberado é bem superior à de quartzo misto. Isso sugere que uma boa parte do conteúdo de SiO₂ nas malhas mais grosseiras é provavelmente devido ao tamanho da partícula. Nas malhas abaixo de 53µm, a presença de quartzo misto, apesar de existente, é consideravelmente baixa.

Utilizando imagens no microscópio eletrônico de varredura e microssonda eletrônica (Ferreira *et al*, 2003), foi feita uma análise química pontual nas partículas da hematita porosa. Percebendo-se um teor relativamente alto de sílica e alumina nos poros dessas partículas da ordem de 18%, conforme mostra a Figura 4.10.

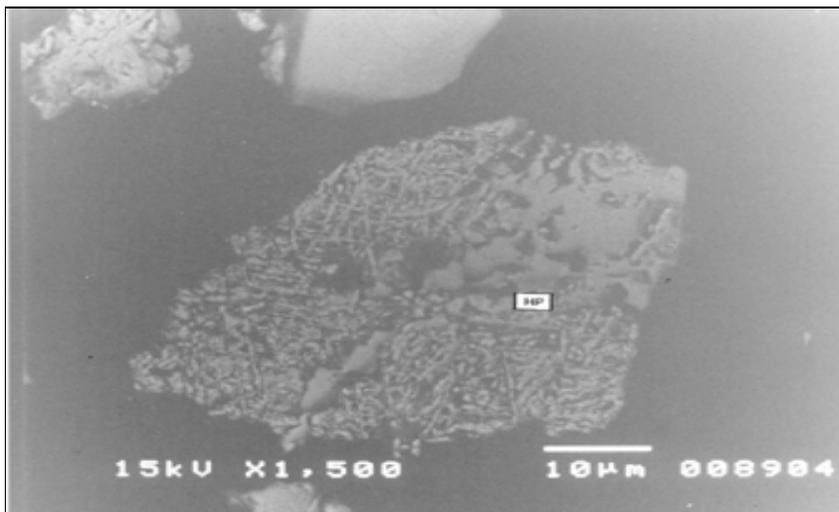


Figura 4.10. Fotomicrografia da fração -105µm (Ferreira *et al.*, 2003).

Ferreira *et al.* (2003) mostraram que na caracterização mineralógica realizada no concentrado da flotação mecânica da Samarco, a sílica e a alumina estiveram presentes em altas proporções nas malhas de abertura maior que 53µm. Sendo que o quartzo e a caulinita são os minerais que apresentam a maior fração desses elementos.

Segundo o trabalho de Ferreira *et al.* (2003) e os testes de solubilização e lixiviação de Pires *et al.* (2003), o resíduo de minério de ferro da Samarco seria um componente ecologicamente e economicamente viável para a sua incorporação na massa cerâmica.

Tendo em vista a revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, fica evidente que um estudo mais aprofundado sobre a incorporação de resíduo de minério de ferro em cerâmica vermelha é de interesse tanto científico quanto tecnológico. Cientificamente a avaliação da natureza do resíduo permitirá interpretar sua afinidade com a argila e contribuição ao processo de sinterização da cerâmica. Tecnicamente o estudo identificará as vantagens que o resíduo pode trazer para as propriedades da cerâmica bem como o possível limite quantitativo para a sua incorporação.

CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados nesse trabalho. O fluxograma da Figura 5.1 descreve a seqüência experimental do trabalho.

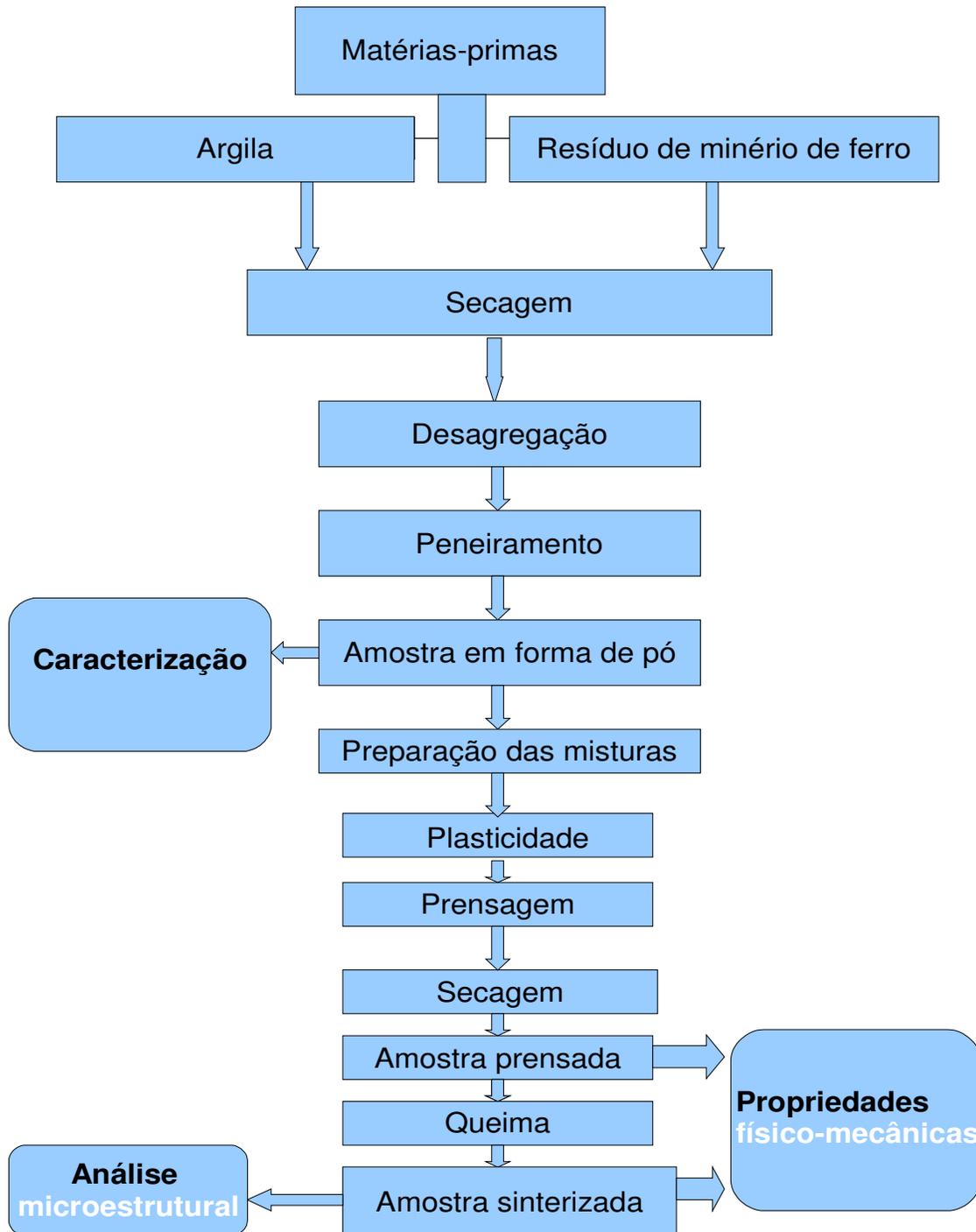


Figura 5.1. Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.

5.1- Materiais

Os materiais utilizados nesta investigação foram tipicamente uma massa de cerâmica argilosa: composta da mistura de duas argilas cauliníticas, provenientes do município de Campos dos Goytacazes no estado Rio de Janeiro, e o resíduo de minério de ferro, proveniente do beneficiamento da polpa de minério, numa unidade industrial de pelotização de minério de ferro.

5.2- Métodos

As matérias-primas foram inicialmente secas em estufa a 110°C e peneiradas manualmente 20 mesh (0,840mm). As matérias-primas foram submetidas às seguintes técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), análise termo-diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), fluorescência de raios-X (FRX) e granulometria (sedimentação e peneiramento).

5.2.1- Caracterização das matérias-primas

5.2.1.1- Caracterização química

A composição química das matérias-primas foi realizada por fluorescência de raios-X em equipamento Philips, modelo PW 2400, na qual os elementos foram apresentados na forma de óxidos.

5.2.1.2- Caracterização mineralógica

A determinação da composição mineralógica das matérias-primas foi realizada por meio de análises de DRX e ATD/TG. Foram utilizadas amostras em forma de pó, utilizando para as análises de DRX um difratômetro de marca SEIFERT, modelo URD 65, operando com radiação de Cu-K_α e 2θ variando de 20° a 50° usada na Figura 6.2 e com radiação de Co-K_α e 2θ variando de 10° a 50° usada nas demais figuras. Para identificar os argilominerais e minerais presentes tanto na argila, quanto no resíduo de minério de ferro, os resultados obtidos foram comparados com padrões tabelados pelo JCPDS (Joint Comite of Powder Diffraction Standards).

As análises térmica-diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foram realizadas num módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos. A taxa de

aquecimento empregada foi de 10°C/min com atmosfera de ar e temperatura máxima de 1100°C.

5.2.1.3- Caracterização morfológica

As análises morfológicas foram realizadas por MEV e MO. Para as análises de MEV foi utilizado um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com detector de elétrons secundários (EDS) acoplado, da COPPE/UFRJ. Para as análises de MO foi utilizado um microscópio Motic, modelo 3230, do LAMAV/UENF.

5.2.1.4- Caracterização física

A distribuição de tamanhos de partículas foi realizada pelo método combinado de peneiramento via úmido e sedimentação, de acordo com a norma NBR-7181 (ABNT, 1984). Este procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho das partículas que ficarem retidas na peneira de 10 mesh (2mm), por meio de um conjunto de peneiras. As partículas com diâmetro menor que 2mm, que passam pela peneira de 10 mesh foram classificadas através de um método de combinação por peneiramento, usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 mesh (peneiramento fino) e sedimentação. A técnica de sedimentação foi realizada com a dispersão de 70g da amostra em 125mL de água com a adição de 5,71g de hexametáfosfato de sódio e 1g de carbonato de sódio. A solução foi agitada durante 15 minutos e colocada nos tubos de teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas foi calculado através da lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partículas e da viscosidade do fluido.

$$V = g \cdot d^2 (\rho - \rho_f) / 18 \cdot \eta \quad (1)$$

Onde V significa a velocidade terminal de sedimentação, d é o diâmetro esférico equivalente, ρ é a massa específica do material, ρ_f é a massa específica do fluido, g é a gravidade local e η é a viscosidade do meio fluido.

5.3- Formulação e preparação das amostras

Foram preparadas massas utilizando argila com as seguintes adições de resíduo de minério de ferro 0, 5, 10, 20 e 30% (em peso), que foram homogeneizadas a seco em um misturador de pista lisa. Na Tabela 5.1 são mostradas as formulações que foram investigadas.

Tabela 5.1. Composição das formulações investigadas.

Materiais (% em peso)		
Formulações	Argila	Resíduo de Minério de Ferro
M0R	100	0
M5R	95	5
M10R	90	10
M20R	80	20
M30R	70	30

Corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial sob 20MPa, com 8% de umidade, nas dimensões de 11,5 x 2,5 x 1,0cm, sendo secos em estufa a 110°C por 24h. Em seguida foram queimados a 700, 900 e 1100°C em um forno elétrico de laboratório, com taxa de aquecimento/resfriamento de 3°C/min e 1 hora de permanência na temperatura de patamar. Cinco corpos de prova de cada composição foram testados para se obter as propriedades tecnológicas de queima.

5.4- Ensaios físico-mecânicos das amostras

5.4.1- Plasticidade

A plasticidade foi obtida de acordo com as normas NBR-7180 (ABNT, 1984a) e NBR-6454 (ABNT, 1984b), através da determinação dos limites de Atterberg.

O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (2)$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada em cilindros, com cerca de 3 a 4mm de diâmetro e 15cm de comprimento. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa.

5.4.2- Densidade aparente

A determinação da densidade aparente das peças secas e queimadas foi realizada de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). A densidade aparente é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = M/V \quad (3)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente da peça seca ou queimada (em g/cm³); M e V são respectivamente a massa (em g) e o volume (em cm³) do corpo-de-prova, seco ou queimado.

5.4.3- Retração linear

A retração linear (R_L) das peças que foram queimadas foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01$ mm), através da seguinte expressão:

$$R_L(\%) = (L_s - L_q) \cdot 100 / L_s \quad (4)$$

Onde L_s e L_q representam os comprimentos dos corpos-de-prova após secagem a 110°C e após a queima, respectivamente.

5.4.4- Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977a) com o auxílio de uma máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582. Utilizou-se uma velocidade de aplicação da carga de 0,1mm/min e largura entre cutelos de 90 mm. A tensão foi calculada pela expressão:

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (5)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão, em MPa; P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, em Newton; L é a distância entre os cutelos de apoio, em mm; b é a largura do corpo de prova, em mm; d é a espessura do corpo de prova, em mm.

5.4.5- Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). Após os corpos-de-prova serem submetidos ao ensaio de ruptura de três pontos, foram secos em estufa a 110°C durante 24 horas, resfriados em dessecador e pesados. Posteriormente, foram colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervendo por 2 horas, sendo resfriados submersos em água. Em seguida foi retirada a água superficial de cada peça, registrando-se a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão.

$$AA\% = (P_u - P_s) \cdot 100 / P_s \quad (6)$$

Onde P_u e P_s são as massas (em g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas, respectivamente.

5.5- Análise microestrutural

A microestrutura da superfície de fratura das amostras queimadas selecionadas foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), difração de raios-X (DRX) e porosimetria de mercúrio.

5.5.1- MEV

A região de fratura dos corpos-de-prova foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi da marca Jeol, modelo JSM 6460 LV, com EDS acoplado, da COPPE/UFRJ.

5.5.2- MO

As análises por microscopia ótica foram realizadas em microscópio Neophot, modelo 32, da superfície dos corpos de prova da composição **M30R** queimada a 1100°C.

5.5.3- DRX

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinação das fases presentes nas cerâmicas queimadas e no resíduo puro.

Os métodos de preparo de amostras, bem como o equipamento e a técnica empregada foram às mesmas descritas anteriormente neste capítulo.

5.5.4- Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho de poros, entre 0,00648 a 8,8884 μm foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio, usando um ângulo de contato de 140°, em um porosímetro Autoscan 33 Quantachrome, do INT-RJ.

Esta técnica consiste em secar o material em estufa a 105°C por 1 hora, pesar o material em balança analítica, colocar no receptáculo do aparelho, produzir vácuo e introduzir mercúrio aumentando a pressão até o fim do ensaio para que o mercúrio penetre nos poros do material.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1- Características das matérias-primas

6.1.1- Composição mineralógica

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam os difratogramas de raios-X da massa cerâmica e do resíduo de minério de ferro, respectivamente. Observa-se na Figura 6.1 que a massa cerâmica apresenta picos de difração predominantes correspondentes da caulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do quartzo – SiO_2 . Outros minerais identificados são a montmorilonita – $(\text{Al}_{1,67} \cdot \text{Na}_{0,33} \cdot \text{Mg}_{0,33}) \cdot (\text{SiO}_5)_2(\text{OH})_2$, gibsita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, goetita – $\text{FeO}(\text{OH})$, e mica muscovita – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A caulinita e a montmorilonita são os minerais responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade da argila em mistura com água. A caulinita é um argilomineral que apresenta um maior tamanho de partícula em comparação com outras classes de argilominerais (Abajo, 2000). Argilas caulínicas, predominantes em Campos dos Goytacazes (Vieira *et al.*, 2004; Vieira *et al.*, 2005), apresentam um comportamento de queima refratário. Temperaturas máximas da ordem de 1200 a 1350°C são consideradas normais para estas argilas (Abajo, 2000). O quartzo se constitui na principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A montmorilonita é um argilomineral que apresenta uma grande tendência de rehidratação, o que pode acarretar problemas de processamento. Na massa cerâmica utilizada neste trabalho foram identificados picos de difração de baixa intensidade o que indica a presença de montmorilonita nas argilas da região.

Pode-se observar na Figura 6.2, correspondente ao DRX do resíduo, picos de quartzo, hematita - Fe_2O_3 , e goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$. Estes resultados estão de acordo com a composição mineralógica encontrada na literatura (Klein, 2002). O quartzo está presente em grande quantidade na jazida em mistura com o minério de ferro. A goetita proporciona

uma perda de massa no resíduo, quando queimado, em temperaturas ao redor de 300°C, conforme será visto mais adiante.

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 óxido de ferro mantenha-se em estado de oxidação como Fe^{3+} (Abajo, 2000). Caso, o óxido de ferro seja quimicamente reduzido pode acarretar a aparição de um defeito denominado de coração negro (Barba *et al.* 1997). Além disso, o óxido ferroso atua como fundente, reagindo com a sílica para formar a faialita, composto que forma fase amorfa, vítrea, muito fluida. O vidro formado pode impermeabilizar a peça impedindo a saída de gases. Isto pode acarretar o inchamento da peça com redução da resistência mecânica.

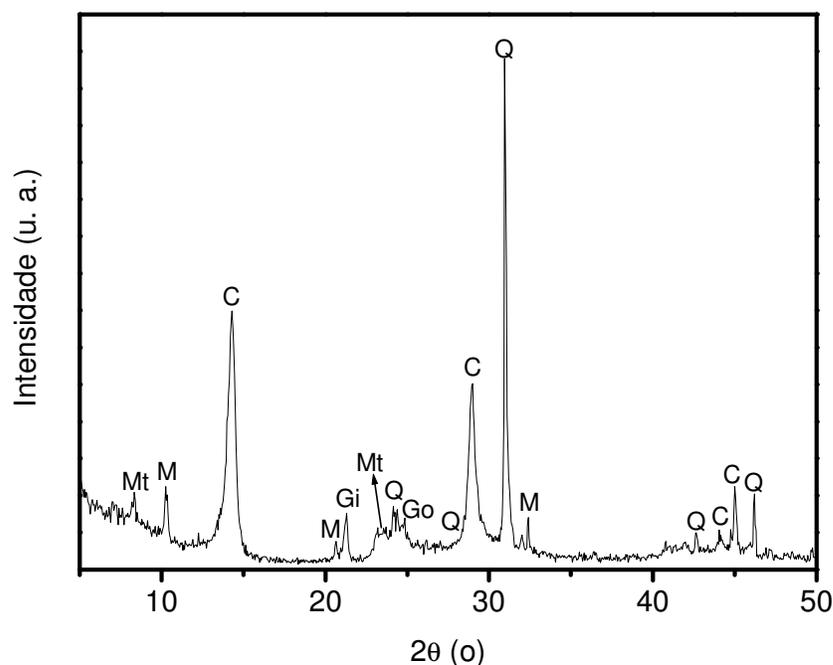


Figura 6.1. Difratograma de raios-X da massa cerâmica. **C** = caulinita; **Gi** = gibsitita; **M** = mica muscovita; **Q** = quartzo, **Mt** = montmorilonita e **Go** = goetita.

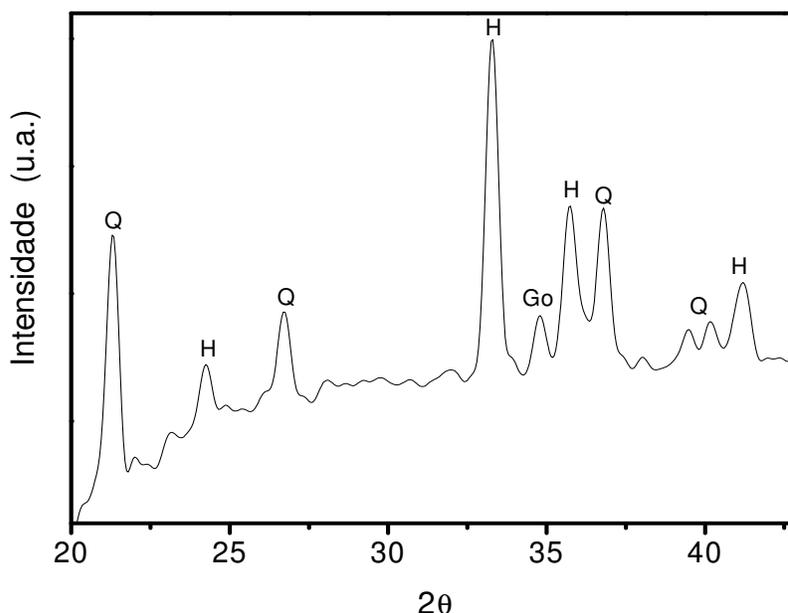


Figura 6.2. Difratograma de raios-X do resíduo de minério de ferro. **Go** = goetita; **H** = hematita; **Q** = quartzo.

6.1.2- Composição química

A Tabela 6.1 apresenta a composição química das matérias-primas. Pode-se observar que a massa cerâmica é predominantemente constituída por SiO_2 e Al_2O_3 . Em argilas, a sílica, SiO_2 , normalmente apresenta-se tanto na forma livre, como quartzo, quanto na forma combinada com a alumina, Al_2O_3 , para formar os aluminossilicatos. Por sua vez, a alumina, Al_2O_3 , quase na sua totalidade, encontra-se formando a estrutura dos aluminossilicatos como a caulinita e minerais micáceos. Cabe ressaltar, entretanto, que na massa cerâmica foi observado por DRX, Figura 6.1, a presença de gibsita – $\text{Al}_2(\text{OH})_3$. Com isso, nem toda a alumina presente estaria associada aos aluminossilicatos.

Observa-se na Tabela 6.1 que o teor de Fe_2O_3 da massa cerâmica é de 6,00%. Este óxido é o responsável pela coloração avermelhada da cerâmica. Os compostos de Fe estão predominantemente presentes nas argilas constituintes da massa cerâmica na forma de hidróxidos. Ainda, um menor percentual de Fe pode estar na rede cristalina dos aluminossilicatos em substituição parcial ao Al.

Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) presentes em argilas normalmente estão associados a carbonatos como calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e dolomita

MgCa(CO₃)₂. Observa-se na Tabela 6.1 que os teores de óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) para a massa cerâmica são baixos. Portanto, isto comprova a ausência de carbonatos nas argilas estudadas.

O teor de K₂O da massa cerâmica é de 1,24%. Este percentual é relativamente baixo e típico de argilas caulínicas. Nas argilas, os óxidos de sódio (Na₂O) e potássio (K₂O) encontram-se formando compostos como os feldspatos e a mica. Estes óxidos alcalinos também existem como parte do retículo cristalino de determinados argilominerais, como a illita, ou ainda como sais solúveis. Os óxidos de Na e K também são fundentes muito ativos e têm como principal finalidade, a formação de fase líquida que é necessária para uma densificação acentuada do corpo cerâmico à base de argilas. A formação de fase líquida do sistema K₂O-Al₂O₃-SiO₂ inicia-se a 695°C com composição de 30% de K₂O, 4% de Al₂O₃ e 66% de SiO₂ (Emiliani e Corbara, 1999).

A composição química do resíduo de ferro na Tabela 6.1 mostra valores relativamente altos de óxido de ferro e baixos de sílica. De acordo com a Figura 6.2, o ferro encontra-se na forma de óxido e hidróxido. O teor de SiO₂ de 4,78% está associado predominantemente às partículas de quartzo. A perda ao fogo de 7,17% é atribuída, sobretudo, à eliminação de água da goetita conforme verificado pelas curvas de ATD/TG, posteriormente apresentadas.

Tabela 6.1. Composição química do resíduo de minério de ferro (% peso), com temperatura de queima de 1000°C.

Massa cerâmica	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	K₂O	P₂O₅	ZrO₂	PF
	50,20	27,88	6,00	1,06	0,24	0,74	1,24	0,18	0,03	12,43
Resíduo de minério de ferro	4,78	3,81	83,55	-	0,20	-	-	-	-	7,17

6.1.3- Distribuição de tamanhos de partículas

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam as curvas de distribuição de tamanhos de partículas da massa cerâmica e do resíduo de minério de ferro, respectivamente. Nota-se

que a massa cerâmica apresenta um teor de argilomineral de 58,2% em peso associado com tamanho de partícula inferior a $2\mu\text{m}$. O teor de silte, partículas com tamanho compreendidos entre 2 e $20\mu\text{m}$, de 22,2%. Já o teor de areia, correspondente a partículas maiores que $20\mu\text{m}$, é de 19,6%. O elevado percentual de argilomineral confere à massa cerâmica alta plasticidade, o que requer quantidades apreciáveis de água, ao redor de 30% em peso, para conformar as peças por extrusão, que é a técnica utilizada industrialmente.

De acordo com a Figura 6.4 o resíduo de minério de ferro apresenta uma distribuição de tamanho de partícula favorável ao processamento da cerâmica vermelha, que geralmente usa abertura de laminadores entre 2 a 3mm. Observa-se que 96% do resíduo está com tamanho de partícula abaixo de 2mm. A maior fração situa-se na faixa de 49,4 e $74\mu\text{m}$.

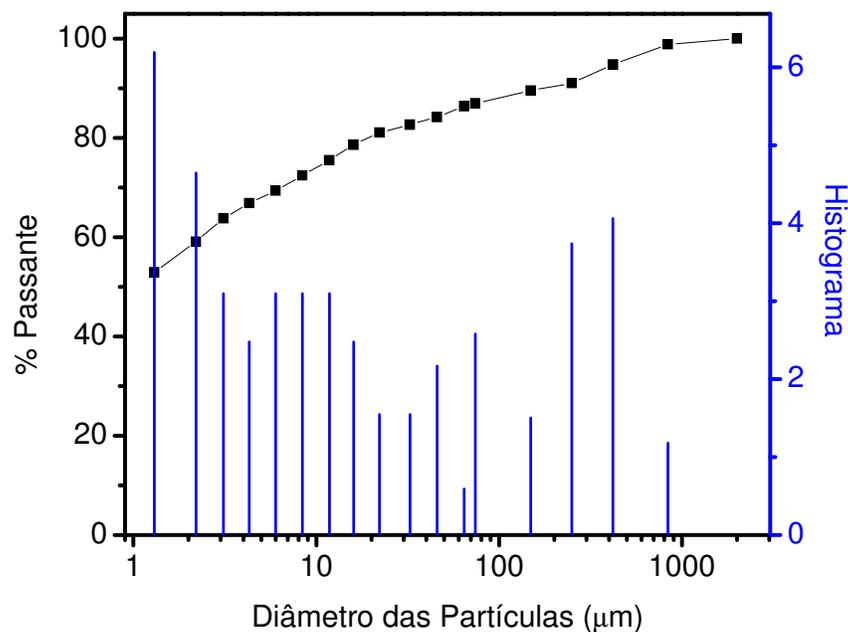


Figura 6.3. Distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica.

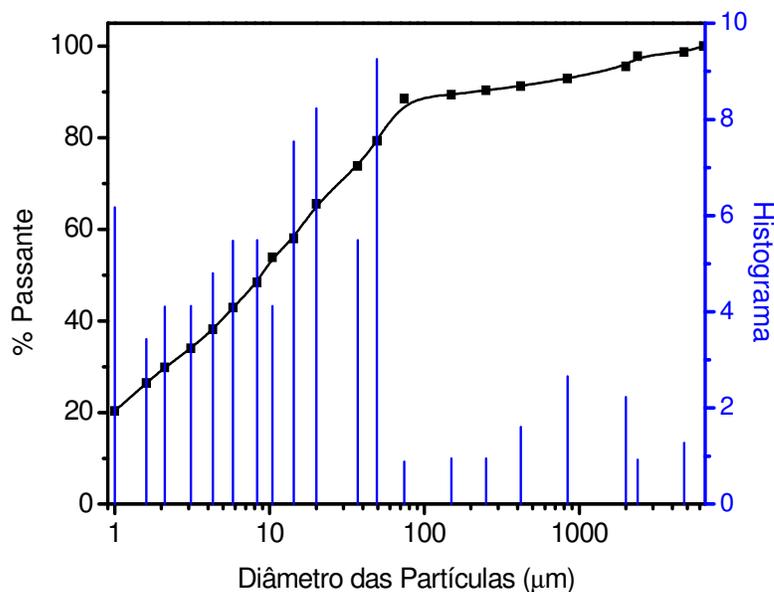


Figura 6.4. Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de minério de ferro.

A Figura 6.5 mostra a localização das composições **M0R**, **M10R** e **M30R** dentro do Diagrama de Winkler (Winkler, 1954). Nele estão delimitadas regiões apropriadas para a fabricação de determinados produtos tais como tijolo maciço, região **1**, blocos vazados, região **2**, telhas, região **3** e produtos com dificuldade de produção, região **4**. Como se pode observar, a massa cerâmica localiza-se próxima das regiões delimitadas, com excessiva quantidade de partículas com tamanho $< 2\mu\text{m}$, associadas, sobretudo, à caulinita. A incorporação de resíduo, na quantidade de 10 e 30% em peso, na massa cerâmica possibilitou seu reposicionamento para a região apropriada para fabricação de telhas. Este resultado é positivo e mostra que a incorporação do resíduo de minério de ferro investigado neste trabalho ajusta a granulometria da massa cerâmica, otimizando a relação de materiais plásticos e não plásticos.

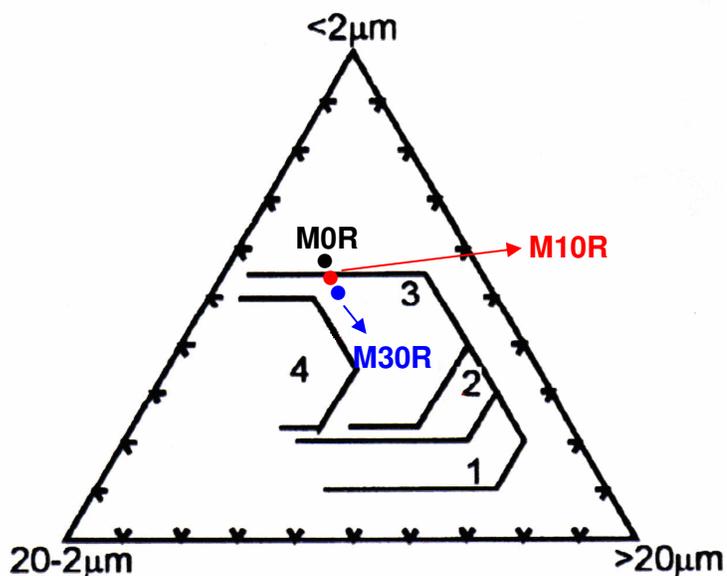


Figura 6.5. Diagrama de Winkler com localização das composições **MOR**, **M10R** e **M30R**.

6.1.4- Morfologia do resíduo na forma de pó

As Figuras 6.6 a 6.8 mostram diferentes aspectos da morfologia e da composição das partículas do resíduo de minério de ferro. Nas micrografias destas figuras é possível observar partículas de variados tamanhos, desde $1\mu\text{m}$ até cerca de $1000\mu\text{m}$ (1mm). As Figuras 6.6(e) e 6.6(f) correspondem a micrografias de uma partícula de elevado tamanho. É possível notar que em sua superfície existem outras partículas menores, possivelmente aglomeradas por fracas forças de ligação química. Estas partículas são quase que essencialmente constituídas de hematita, conforme mostra a Figura 6.7.

A Figura 6.8 mostra pelo mapeamento por EDS de Fe, Si e Al, que o resíduo também apresenta traços de partículas de aluminossilicatos, não identificados por DRX, pois precisaria de varredura em ângulos 2θ menores que 6° para radiação Co. Entretanto, as micrografias obtidas com microscópio ótico, Figura 6.9, mostram que os aluminossilicatos correspondem às partículas de mica muscovita de pequeno tamanho.

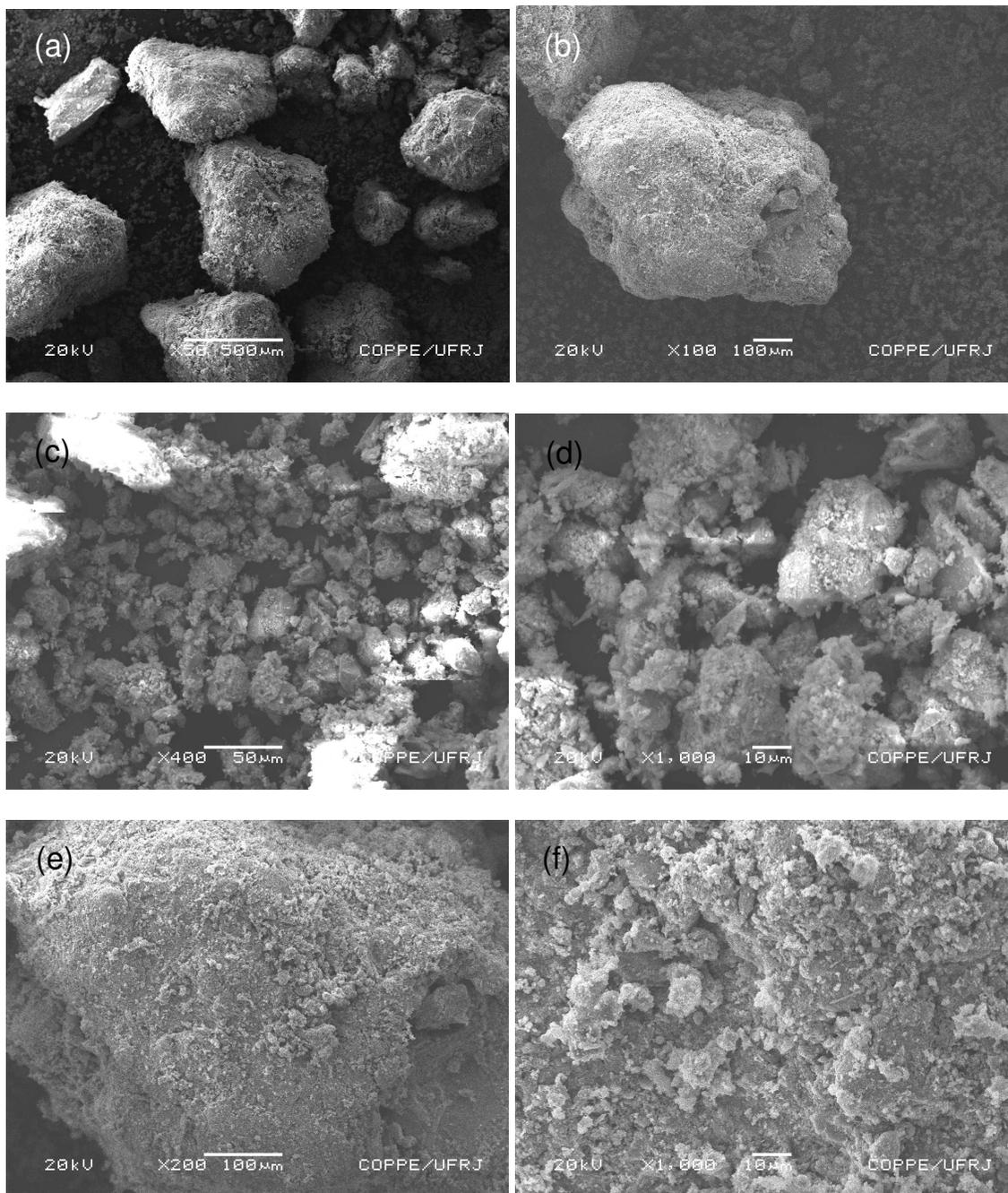
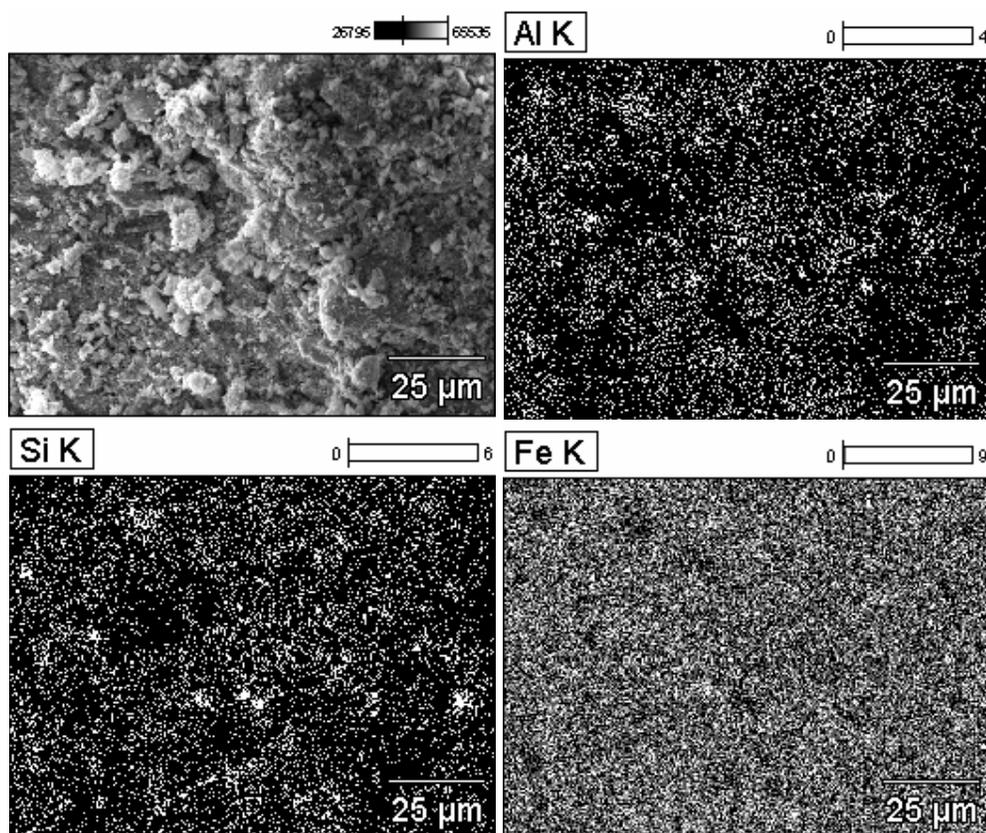


Figura 6.6. Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro na forma de pó.



<i>Elemento</i>	<i>% em peso</i>	<i>% atômico</i>
<i>C</i>	5.93	14.91
<i>O</i>	27.64	52.16
<i>Al</i>	2.33	2.61
<i>Si</i>	1.76	1.90
<i>Fe</i>	48.74	26.35
<i>Fe</i>	---	---
<i>Au</i>	13.60	2.08
<i>Total</i>	100.00	100.00

Figura 6.7. Micrografia obtida por MEV de uma partícula de elevado tamanho do resíduo de minério de ferro com análise quantitativa e mapeamento de Al, Si e Fe.

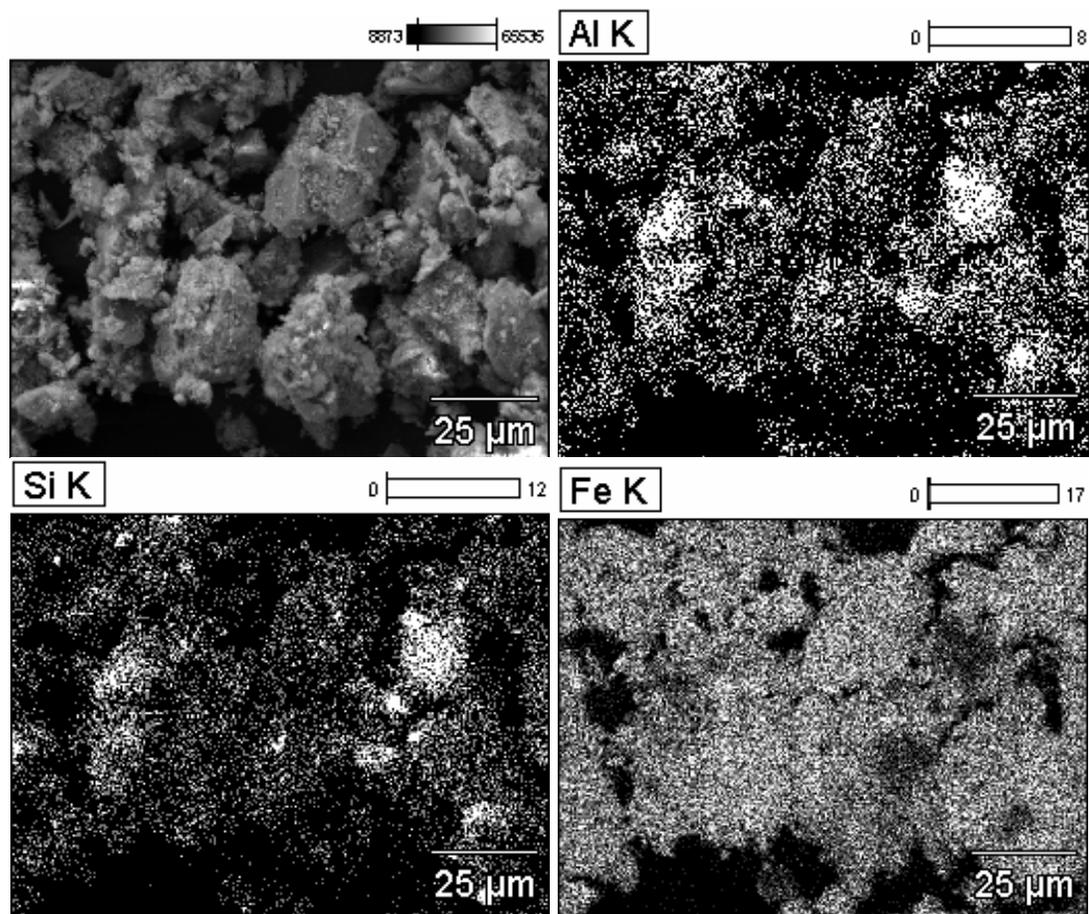


Figura 6.8. Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro com mapeamento de Al, Si e Fe.

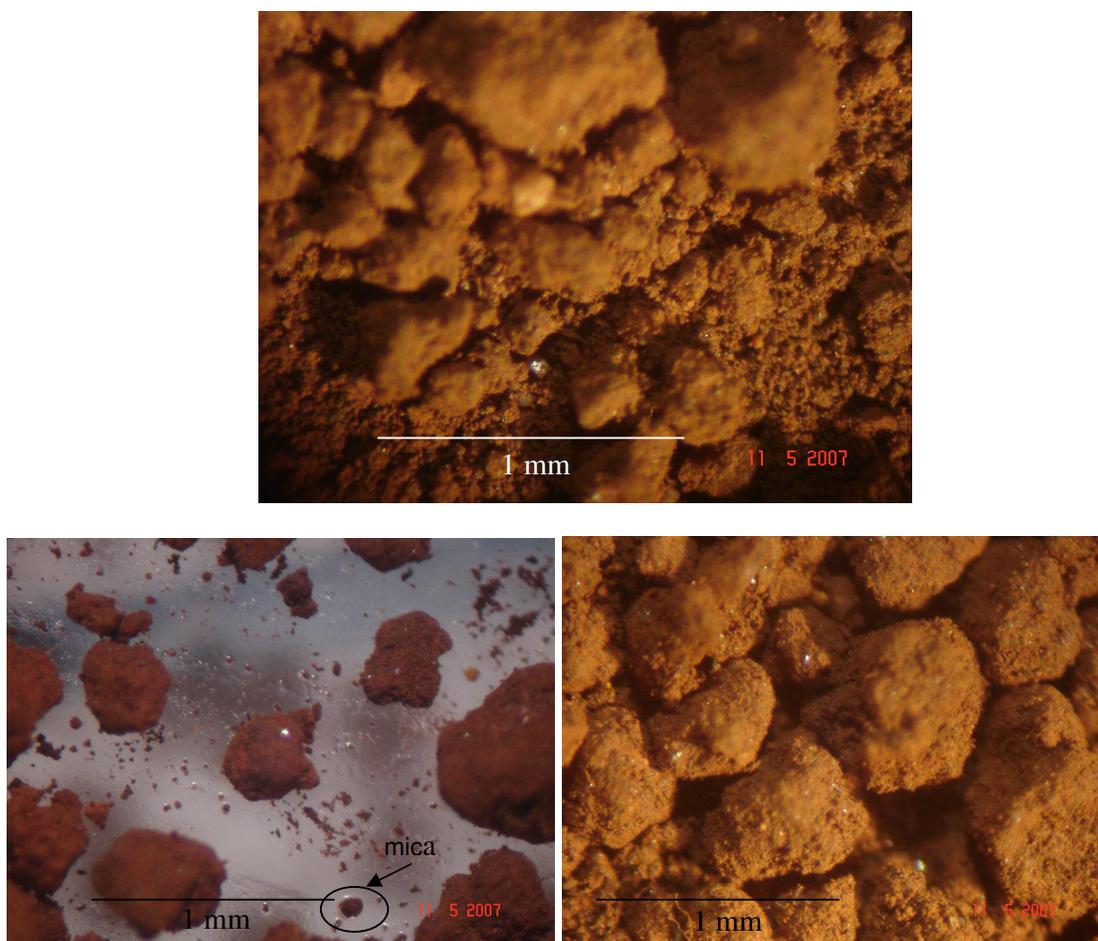


Figura 6.9. Micrografias óticas do resíduo de minério de ferro na forma de pó.

6.1.5- Comportamento térmico das matérias-primas

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam o comportamento térmico das matérias-primas investigadas por meio de ATD/TG/DTG. A Figura 6.10 da massa cerâmica, mostra inicialmente um pequeno pico endotérmico na temperatura de 48,8°C. Este pico está associado à perda de umidade higroscópica. O pico endotérmico observado na temperatura de 263,1°C pode ser atribuído à desidratação da gibsita, hidróxido de Al, bem como da goetita, hidróxido de ferro (Monteiro e Vieira, 2002), conforme identificados na Figura 6.1. A desidroxilação da caulinita ocorre na temperatura de 486,0°C. Finalmente, a 926°C, observa-se a ocorrência de um pequeno pico endotérmico, seguido de um pico exotérmico. Este comportamento está associado à formação de novas fases, tais como mulita ortorrômbica, espinélio de aluminossilicato e sílica amorfa, a partir da decomposição da metacaulinita e da desidratação da mica muscovita que ocorre a 800°C (Barba *et al.*, 1997). Desconsiderado a perda de massa associada à umidade higroscópica, a massa

cerâmica argilosa apresenta uma perda de massa total de 11,3%. Deste total, 8,5%, ou seja, aproximadamente 75%, correspondem à perda de água de constituição da caulinita. Isto pode ser também associado à perda ao fogo após sinterização.

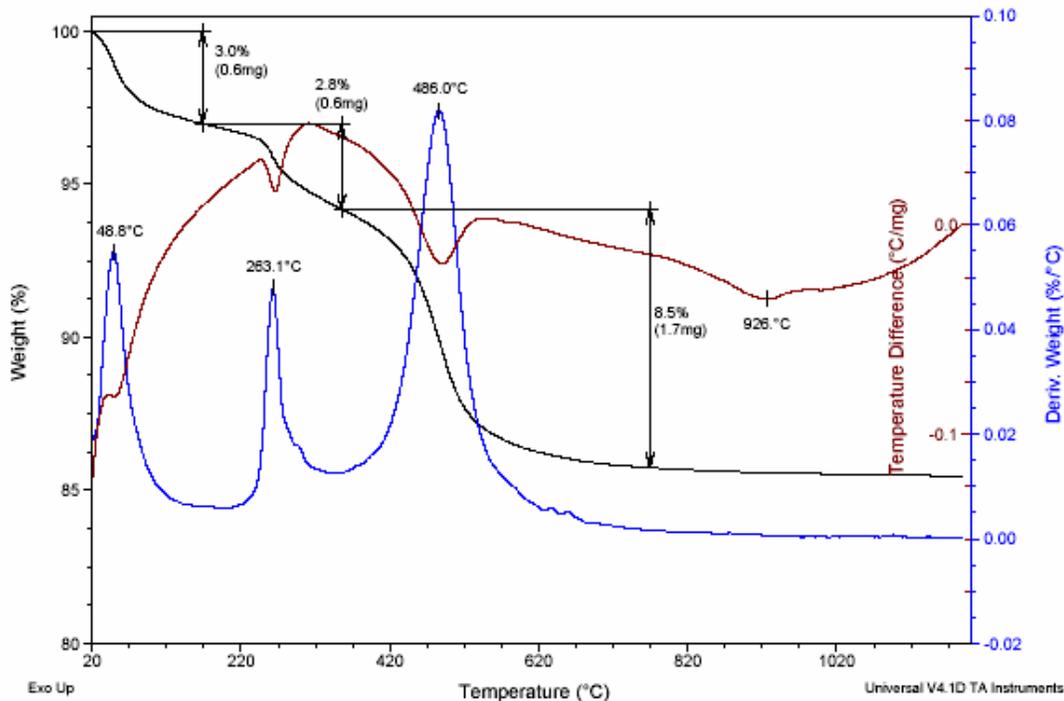


Figura 6.10. Curvas de ATD/TG/DTG da massa cerâmica.

A Figura 6.11 mostra as curvas termodiferencial e termogravimétrica do resíduo. É possível observar um pico endotérmico à 331°C, associado à perda de água de constituição da goetita. A perda de massa desta reação é de 5,65%. Em torno de 800°C, nota-se um pequeno ganho de massa, de 0,13%, seguido de uma perda de massa de 0,81%. O ganho de massa pode estar associado à oxidação de compostos de ferro. Já a perda de massa é devido à decomposição de carbonato alcalino K.Ca.Mg (CO₃)₂, identificado no difratograma de raios-X ou ainda à eliminação de água remanescente da goetita.

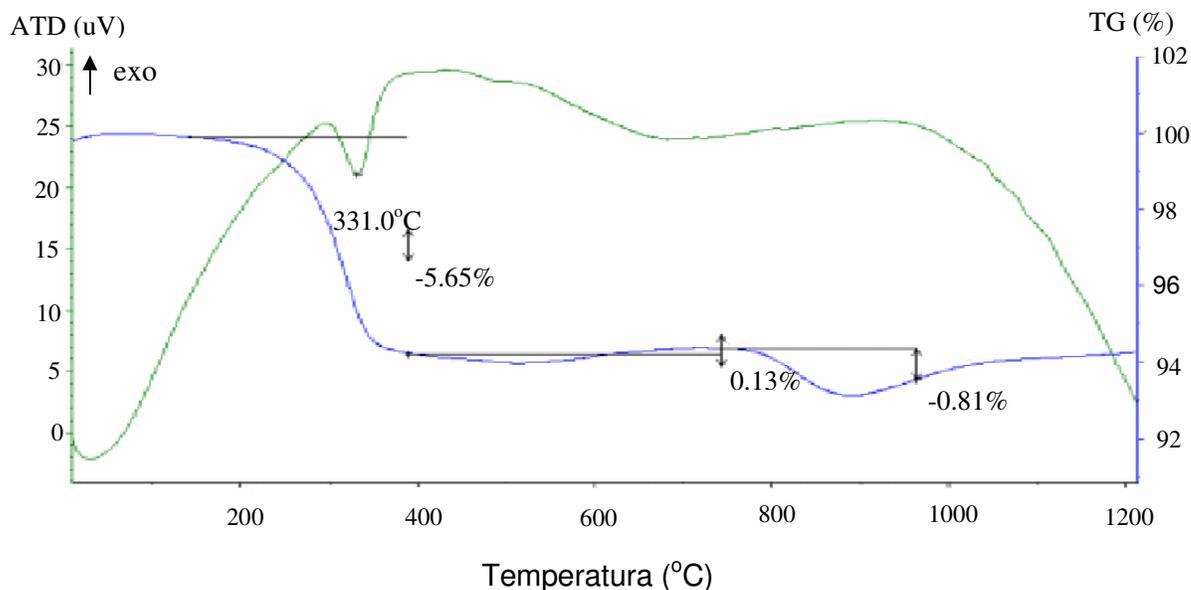


Figura 6.11. Curvas de análise térmica (ATD/TG) do resíduo de minério de ferro.

A Figura 6.12 apresenta os difratogramas de raios-X do resíduo de minério de ferro queimado a 700, 900 e 1100°C. Na Figura 6.2 observou-se que os principais constituintes cristalinos do resíduo são a hematita, a goetita, o carbonato e o quartzo. Por microscopia, observou-se que o resíduo também apresenta traço de mica muscovita. A Figura 6.12 mostra que na temperatura de 700°C não existem picos de difração correspondentes a goetita, pois este hidróxido de ferro já perdeu as moléculas de água transformando-se em hematita. Por outro lado, tanto a hematita quanto o quartzo permanecem presentes no resíduo. Nota-se que não ocorre mudança na composição mineralógica do resíduo queimado com o aumento da temperatura. Desta forma, espera-se que o resíduo investigado atue como inerte durante a queima da cerâmica, contribuindo assim para a redução da retração linear da cerâmica. Materiais inertes também podem contribuir para a redução da porosidade, atuando como material de enchimento, e ainda para o aumento da resistência mecânica, inibindo a propagação de trincas. Entretanto, para o incremento da resistência mecânica, o tamanho de partícula do quartzo, por exemplo, deve ser extremamente pequeno, da ordem de 10 a 30µm (Mattyasovsky e Zolsnay, 1957).

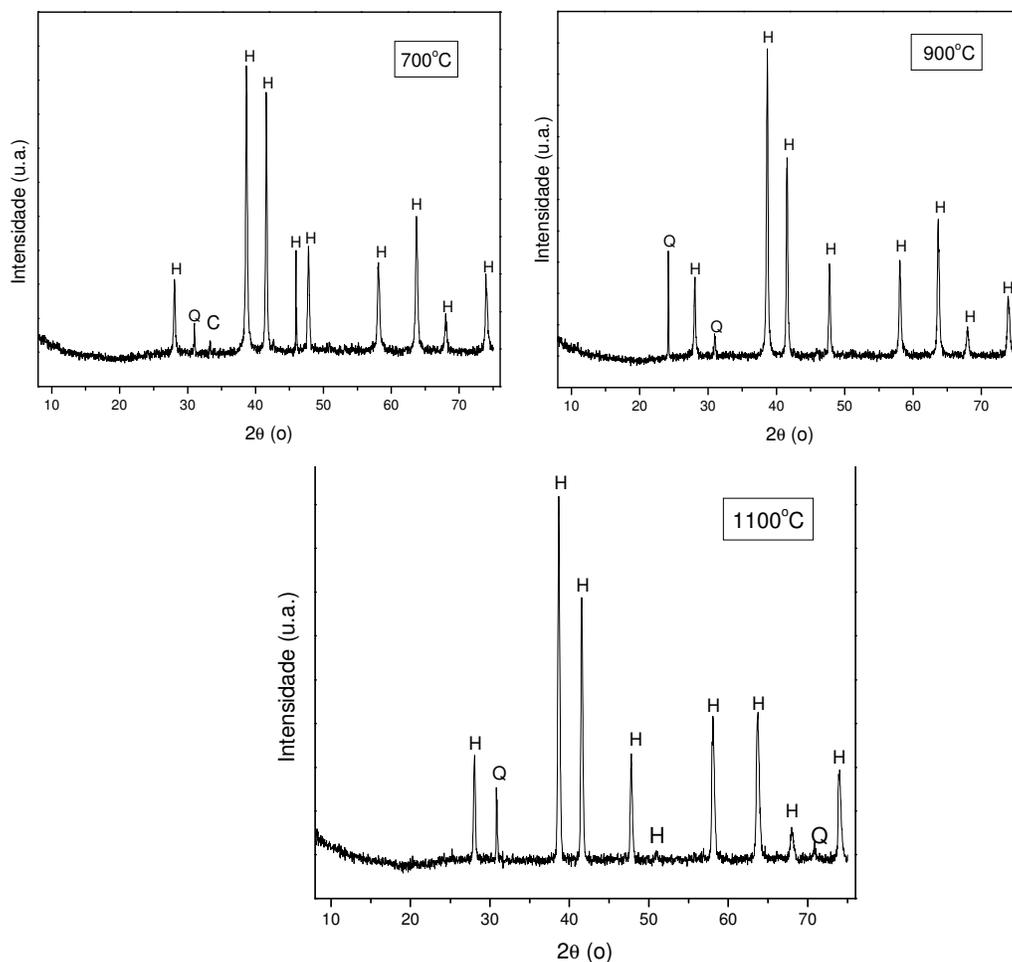


Figura 6.12. Difratogramas de raios-X de queima a 700, 900 e 1100°C do resíduo de minério de ferro.

6.2- Ensaios físicos e mecânicos das composições

6.2.1- Densidade aparente a seco, absorção de água, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão após a queima.

A Figura 6.13 apresenta a densidade aparente a seco da cerâmica em função da quantidade de resíduo de minério de ferro incorporada. É possível notar que a adição de minério de ferro em quantidades superiores a 5% em peso aumenta a densidade aparente a seco da cerâmica argilosa. Este comportamento é devido à maior densidade real do resíduo, obtida por picnometria, de 4,14g/cm³, em comparação com a massa argilosa, de 2,67g/cm³, bem como ao maior empacotamento ocasionado pela adição de partículas grosseiras. Este aumento de densidade aparente a seco é benéfico ao

processo de sinterização, desde que ocorra realmente uma redução da porosidade da cerâmica antes da queima. Por outro lado, a adição de um material mais denso em comparação com a argila acarreta aumento de peso na cerâmica queimada. Este aumento pode ser da ordem de 13% para a adição de 30% do resíduo.

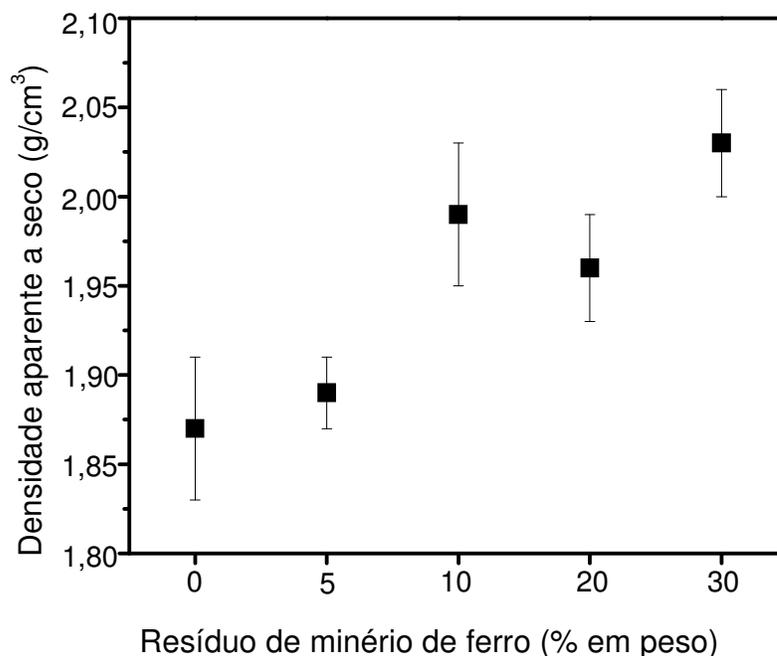


Figura 6.13. Densidade aparente a seco da cerâmica em função da quantidade de resíduo de minério de ferro incorporada.

A Figura 6.14 mostra a absorção de água em função da temperatura de queima das composições investigadas. É possível observar que nas temperaturas de 700 e 900°C, ocorre pouca variação nesta propriedade. A absorção de água das composições queimadas a 700°C é relativamente menor que a 900°C. Embora a maior temperatura possibilite uma melhor sinterização, comprovada pelos valores de resistência mecânica, o maior valor da absorção de água das composições queimadas a 900°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, observa-se uma brusca redução da absorção de água para todas as composições. Nesta temperatura, os mecanismos de sinterização, sobretudo, a formação de fase líquida, são bastante pronunciados.

Com relação ao efeito da variação na quantidade de resíduo incorporado na absorção de água da cerâmica, observa-se que até 10% de incorporação, ocorre uma redução na absorção de água. Acima dessa porcentagem tem-se um acréscimo nos

valores de absorção para todas as temperaturas investigadas. O resíduo investigado 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. Acima de uma determinada quantidade, neste caso 10%, o resíduo passa a prejudicar a sinterização da cerâmica. O fato é que o excesso de material não-plástico no resíduo atua como mecanismo oposto durante a queima e que, a partir de determinado percentual, este mecanismo passa a ser predominante sobre o outro.

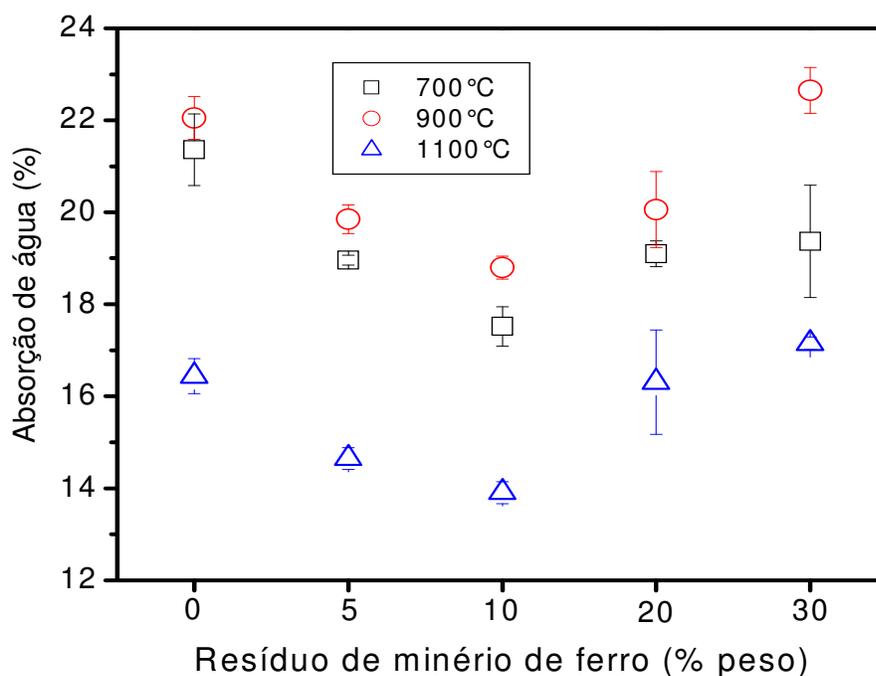


Figura 6.14. Absorção de água das composições em função da temperatura de queima.

A Figura 6.15 mostra a retração linear das composições em função da temperatura de queima. Observa-se que em todas as massas ocorre um aumento da retração em função da temperatura de queima. Este aumento é ainda mais significativo a 1100°C, como consequência das reações de sinterização. Observa-se também que a variação na quantidade de resíduo incorporado não provocou grande alteração na retração linear da massa cerâmica nas temperaturas investigadas.

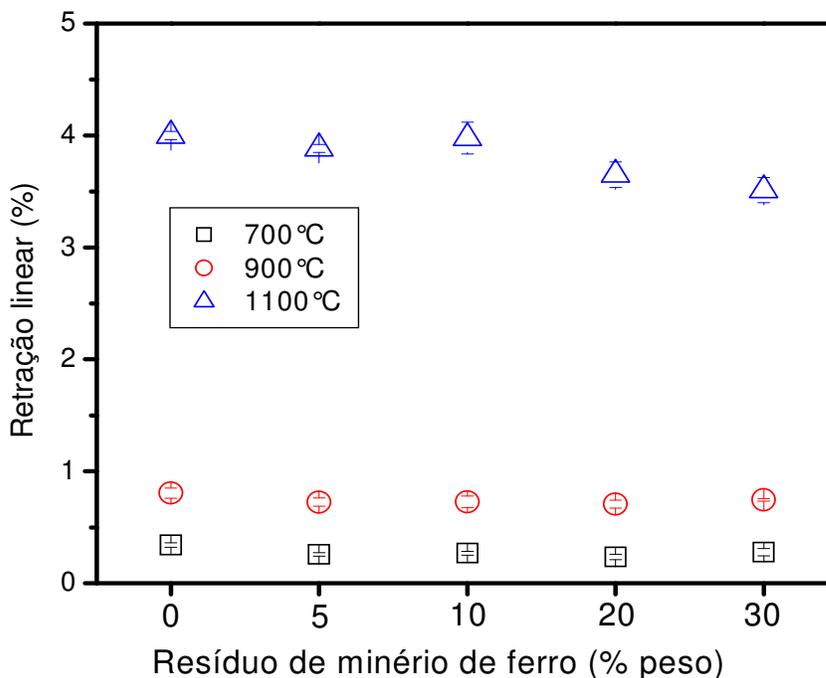


Figura 6.15. Retração linear das composições em função da temperatura de queima.

A Figura 6.16 apresenta a tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima. De acordo com esta figura, ocorre um incremento 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. Com relação ao efeito da incorporação do resíduo nesta propriedade, pode-se notar que, com 5% de resíduo incorporado, ocorre um aumento da resistência da massa cerâmica. Com 10% de incorporação, a resistência mecânica é ligeiramente reduzida, permanecendo com valores similares à massa cerâmica pura nas temperaturas de 700 e 900°C. Com incorporações de resíduo na massa cerâmica em quantidades superiores a 10%, ocorre um efeito deletério na tensão de ruptura à flexão. Isto também é consequência da ação inerte do resíduo que dificulta as reações de sinterização.

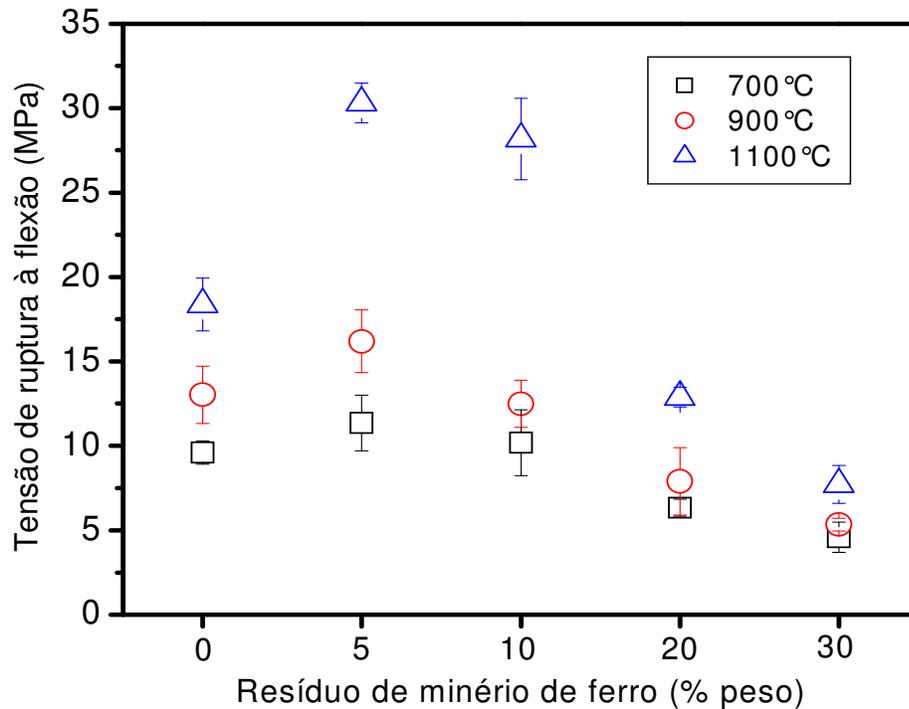


Figura 6.16. Tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima.

A Figura 6.17 apresenta fotografias dos corpos de prova das composições **MOR**, **M10R** e **M30R** queimadas a 700, 900 e 1100°C. Nota-se que a incorporação do resíduo enaltece ligeiramente a coloração avermelhada da cerâmica. Entretanto, na temperatura de 1100°C com 30% de resíduo incorporado é possível observar, sem muita nitidez, uma região defeituosa, com muitas trincas ao redor das partículas de quartzo e da hematita. A 1100°C, os mecanismos de sinterização da cerâmica argilosa de Campos são bastante pronunciados (Monteiro e Vieira, 2004; Vieira *et al.*, 2005) acarretando retração. Neste caso, partículas inertes que contribuem para a redução da retração podem ser pontos de concentração de tensão acarretando o aparecimento de trincas.

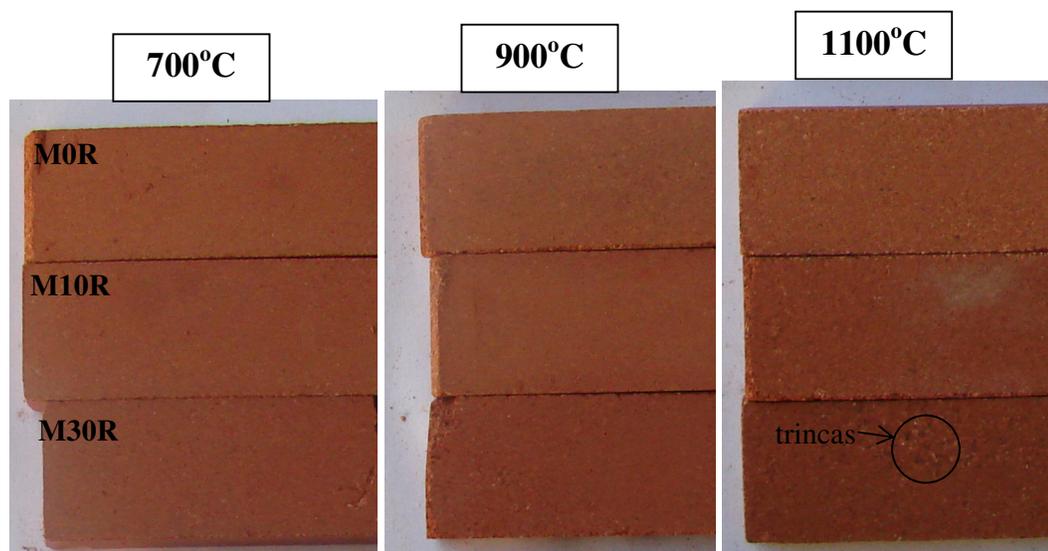


Figura 6.17. Corpos de prova das formulações **M0R**, **M10R** e **M30R** queimados a 700, 900 e 1100°C.

6.2.2- Plasticidade

A Figura 6.18 apresenta a localização das formulações com 0%, **M0R**, e 10%, **M10R**, de resíduo incorporado na massa argilosa num gráfico, conhecendo com prognóstico elaborado a partir dos limites de plasticidade de Atterberg que delimita regiões de extrusão ótima e aceitável (Marsigli e Dondi, 1997). O limite de plasticidade **LP** indica a quantidade de água mínima necessária para que o estado de consistência plástico seja alcançado. O limite de liquidez **LL** está associado à quantidade de água em que o material apresenta uma consistência de lama, ultrapassando, portanto, a faixa de consistência plástica. Já o índice de plasticidade **IP** é a diferença entre **LL** e **LP**, indicando a faixa de consistência plástica. É possível observar na Figura 6.18, que ambas as formulações localizam-se em região de extrusão aceitável. Observa-se também que ocorreu uma redução do limite de plasticidade bem como do índice de plasticidade da massa argilosa pura, **M0R**, com a incorporação de 10% do resíduo de minério de ferro, deslocando a composição **M10R** para próximo da região de extrusão ótima. Este resultado mostra que a incorporação deste resíduo na massa argilosa contribui para otimizar a etapa de conformação. Este resultado indica também que a massa argilosa suporta a incorporação de quantidades maiores de resíduo, que neste caso, seria até benéfica para a extrusão. Por outro lado, foi mostrado que a incorporação de resíduo em

quantidades maiores que 10% em peso é deletéria para as propriedades físicas e mecânicas.

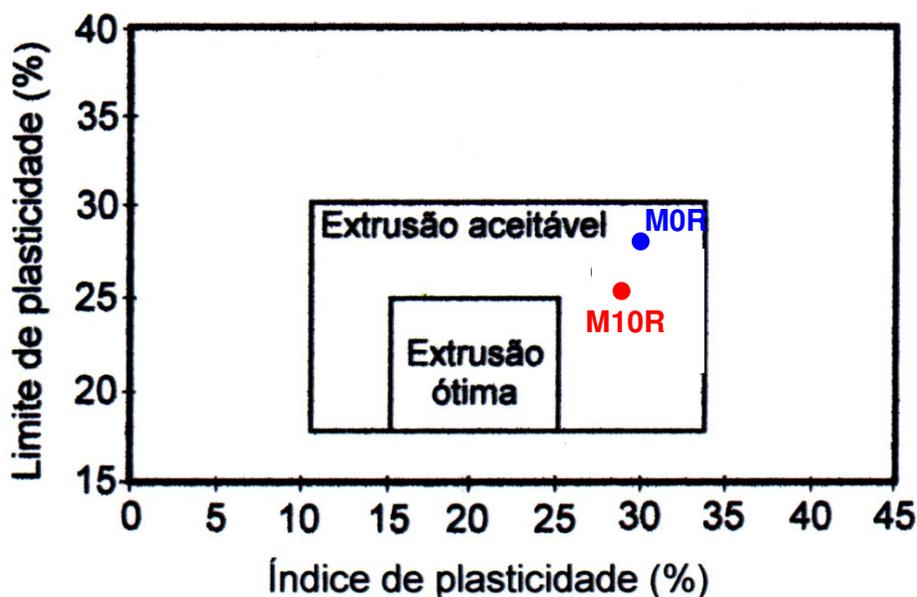


Figura 6.18. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das formulações.

6.3- Microestrutura das cerâmicas queimadas

As Figuras 6.19 e 6.20 mostram as micrografias eletrônicas da superfície de fratura da argila pura, **MOR**, e incorporada com 30% de resíduo, **M30R**, queimadas à 700°C, respectivamente. Foram realizados também mapeamentos, por meio de microsonda eletrônica, de Al, Si e Fe. Ambas as cerâmicas apresentam uma superfície de fratura rugosa com muita porosidade. Isto é típico de uma sinterização ineficiente. O mapeamento de elementos mostra um predomínio de Al e Si, os quais estão em sua maior parte combinados, formando a matriz amorfa de metacaulinita. São observados também em ambas as cerâmicas, partículas de quartzo dispersas na matriz amorfa. Na cerâmica pura, é possível notar uma partícula lamelar de mica, rica em ferro.

A micrografia da cerâmica incorporada com a maior porcentagem de resíduo, **M30R**, Figura 6.20, mostra uma diferença importante na sua microestrutura quando comparada com a cerâmica pura. Esta diferença corresponde à presença significativa de aglomerados de hematita, regiões com elevadas concentrações de ferro. A hematita está atuando como um material inerte sem interação química com a matriz de aluminossilicato. A análise microestrutural revela que uma quantidade excessiva de resíduo de minério de

ferro pode provocar o aparecimento de defeitos e ainda, devido a sua ação inerte, prejudicar a consolidação das partículas. Como consequência, ocorre um decréscimo da resistência mecânica da cerâmica.

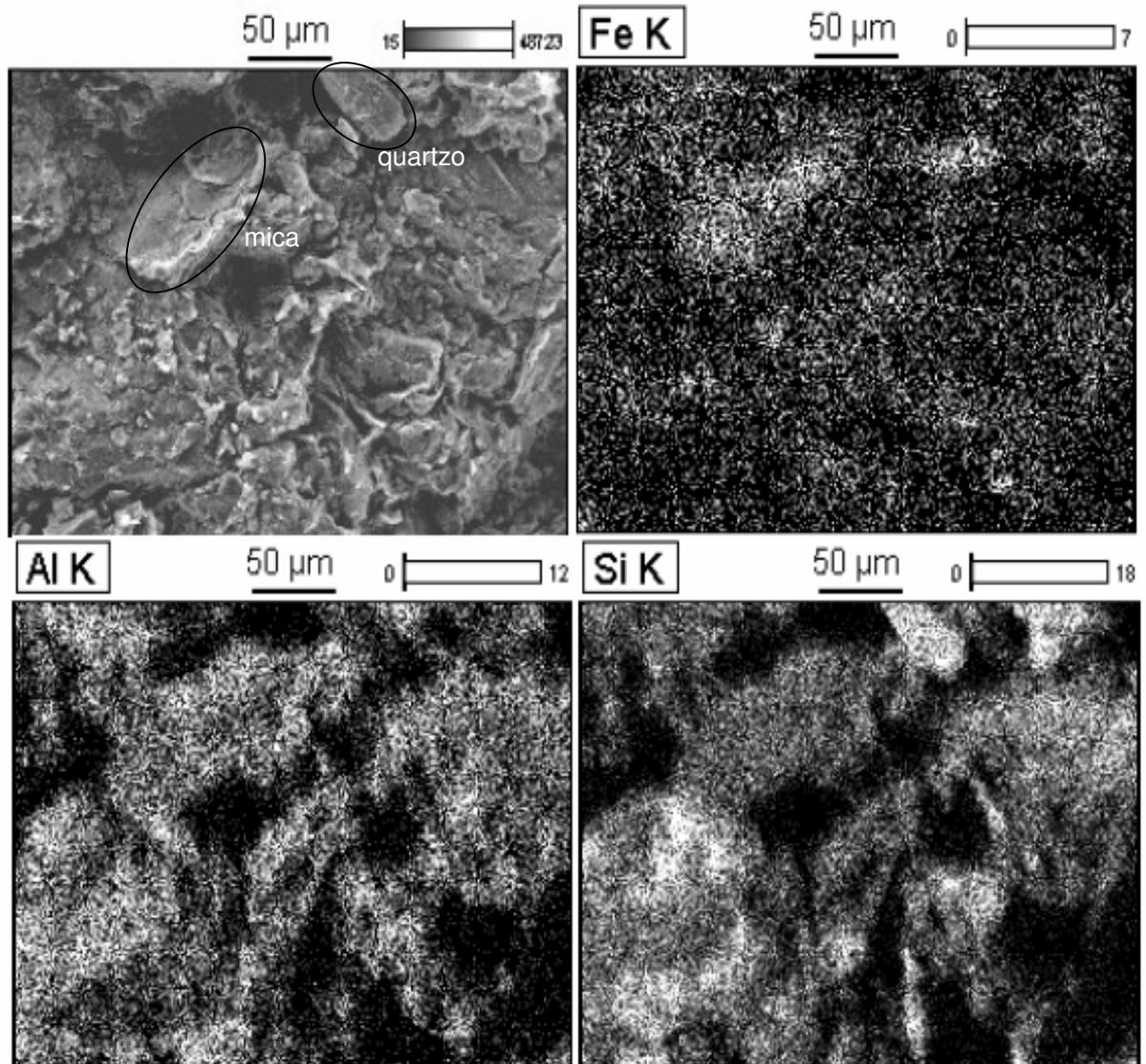


Figura 6.19. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa pura com mapeamento de Al, Si e Fe queimada a 700°C.

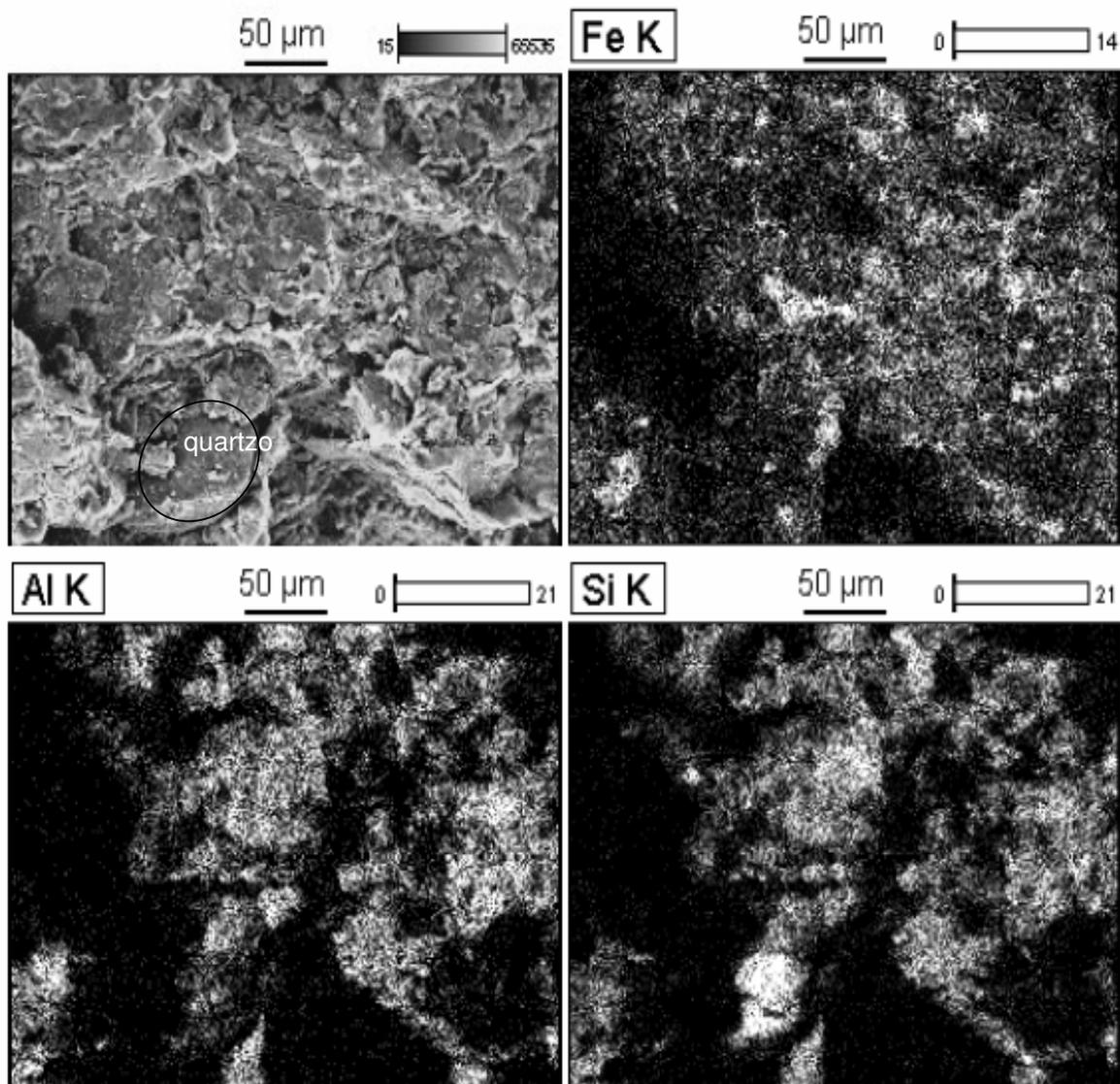


Figura 6.20. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa incorporada com 30% em peso do resíduo de minério de ferro com mapeamento de Al, Si e Fe queimada a 700°C.

A Figura 6.21 apresenta micrografias obtidas por MEV da região de fratura da massa argilosa pura, **MOR**, queimada a 900°C. É possível observar que nesta temperatura a cerâmica ainda apresenta uma microestrutura rugosa, com muitos defeitos. As micrografias evidenciam que ocorreu um desprendimento de material durante o ensaio mecânico, o que está associado a uma sinterização ineficaz.

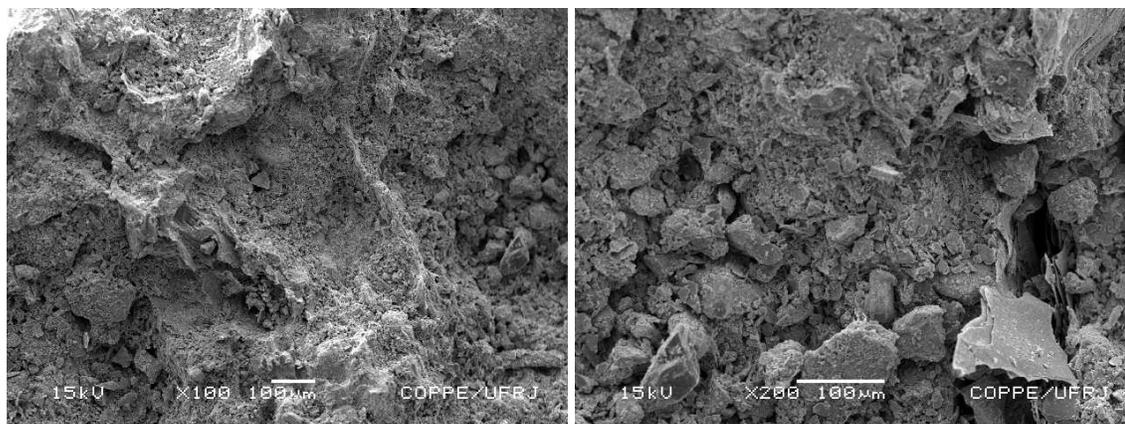
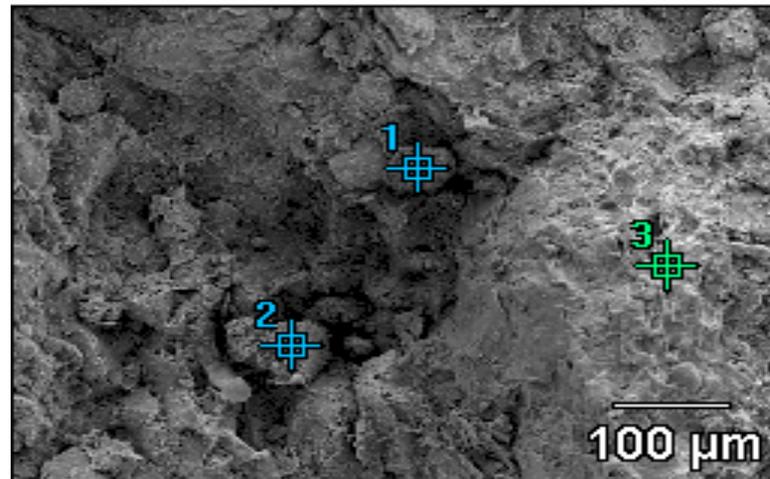


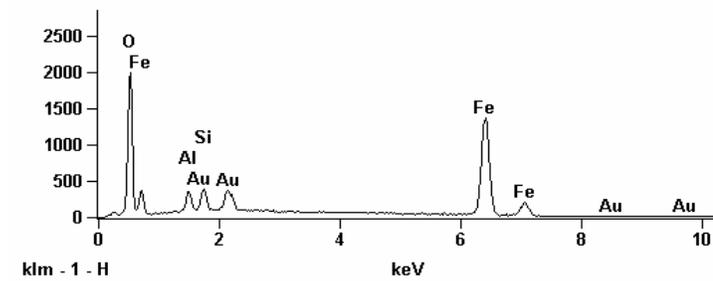
Figura 6.21. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa pura, **M0R**, queimada a 900°C.

A Figura 6.22 mostra uma micrografia de MEV da região de fratura da cerâmica incorporada com 10% de resíduo, **M10R**, queimada a 900°C, bem como análise pontual com microsonda eletrônica em três locais distintos. Na região de fratura são observados aglomerados de hematita desprendidos nos pontos 1 e 2, circundados por matriz de aluminossilicato, indicado pelo ponto 3. Embora esta micrografia indique que os aglomerados de hematita, possivelmente provenientes do resíduo, possam contribuir para a ruptura da cerâmica, os valores de tensão de ruptura à flexão obtidos e as curvas de porosimetria, Figura 6.24, mostram que a incorporação de 10% do resíduo é benéfica para a qualidade da cerâmica. Neste caso, estes defeitos não devem ser críticos e, portanto, possuem importância secundária em comparação com a interconectividade de poros inerente ao processamento cerâmico.

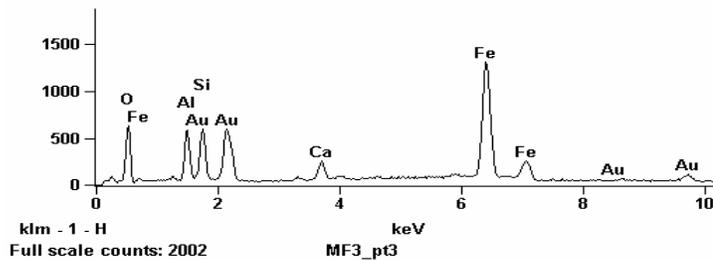


Full scale counts: 2000

MF3_pt1



MF3_pt2



MF3_pt3

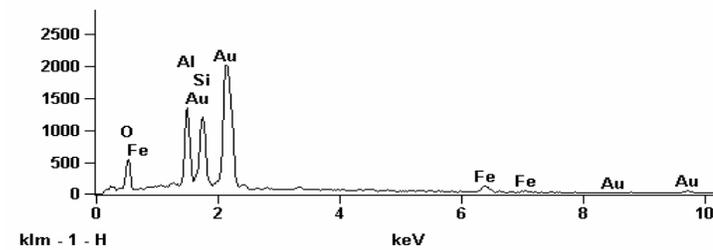


Figura 6.22. Micrografia de MEV da superfície de fratura da cerâmica incorporada com 10% do resíduo de minério de ferro, **M10R**, queimada a 900°C, bem como os espectros dos pontos 1,2 e 3.

A Figura 6.23 mostra micrografias, obtidas por microscopia ótica, da superfície do corpo-de-prova da composição **M30R** queimada a 1100°C. É possível observar uma superfície defeituosa com muitas trincas. A 1100°C a cerâmica argilosa apresenta uma sinterização bastante pronunciada, o que acarreta retração. Partículas inertes, como a hematita, podem atuar como pontos de concentração de tensão ocasionando o aparecimento de trincas, conforme mostradas na Figura 6.23. Nesta figura é possível notar trincas ao redor das partículas de hematita. Deve-se ressaltar que trincas com esta magnitude não foram observadas nas temperaturas mais baixas, mesmo nas composições com 30% de resíduo. Isto evidencia que a temperatura exerce uma influência significativa para o aparecimento deste tipo de trincas.

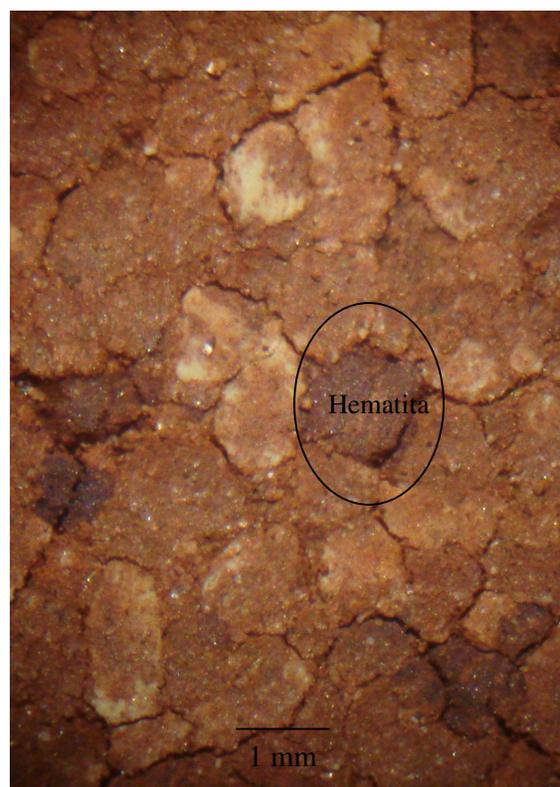
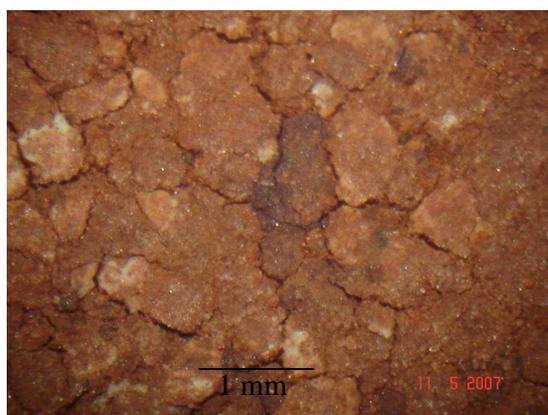


Figura 6.23. Micrografias óticas da cerâmica incorporada com 30% de resíduo de minério de ferro, **M30R**, queimada a 1100°C.

Para a confirmação que as partículas mencionadas na Figura 6.23 são de hematita, foram separadas várias partículas semelhantes com o uso de pinça, nas peças contendo 30% peso de resíduo e queimadas a 1100°C, as mesmas foram analisadas por

DRX. Como resultado foi encontrado picos de hematita, verificado através da Figura 6.24, confirmando a afirmação apresentada na Figura 6.23.

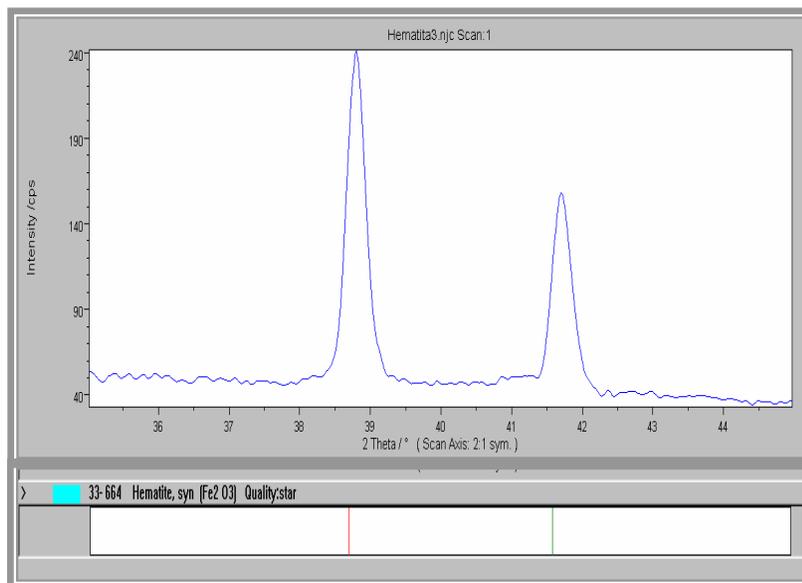


Figura 6.24. Difratograma de raios-X das partículas de hematita das composições **M30R**, queimadas a 1100°C.

A Figura 6.25 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das cerâmicas queimadas à 900°C. É possível observar que a incorporação de até 10% em peso do resíduo de minério de ferro reduz tanto a porosidade aberta da cerâmica quanto o tamanho máximo de poros. Por outro lado, maiores quantidades de resíduo aumentam a porosidade da cerâmica argilosa. Estes resultados, associados ao MEV, indicam que pequenas quantidades de resíduo atuam como um material de preenchimento na cerâmica, contribuindo para a redução da porosidade tanto durante a etapa de compactação quanto na queima, pois o resíduo apresenta uma perda de massa inferior à massa argilosa. Por outro lado, quantidades maiores de resíduo devem dificultar a sinterização das lamelas do mineral argiloso, que ocorre por formação de fase líquida e por difusão no estado sólido. Uma excessiva quantidade de resíduo, contendo hematita e quartzo, que são materiais inertes, cria pontos de descontinuidade na cerâmica que sobressaem se comparados ao seu efeito de material de enchimento.

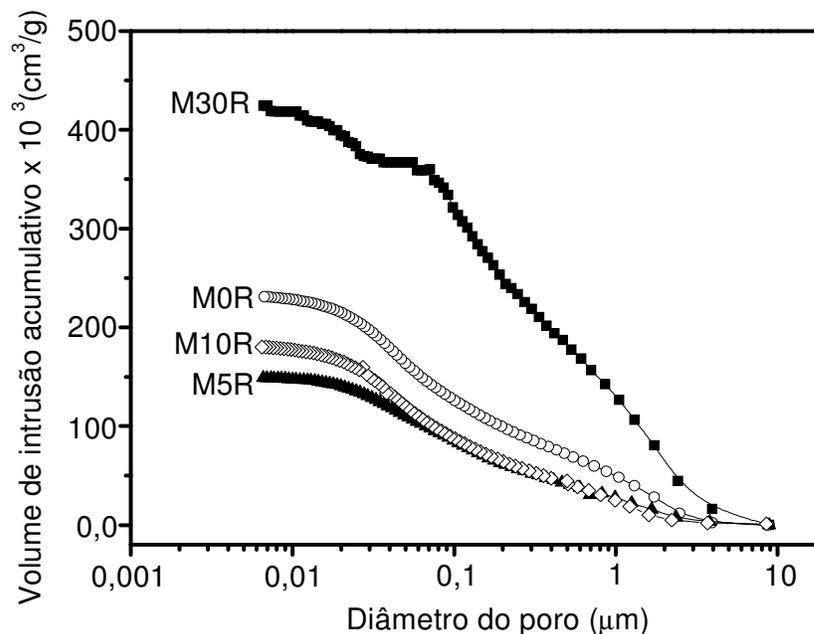


Figura 6.25. Curvas de porosimetria de mercúrio das composições **M0R**, **M5R**, **M10R** e **M30R** queimadas à 900°C .

A Figura 6.26 mostra as derivadas das curvas de porosimetria da Figura 6.25. Através da derivada é possível notar mais claramente o comportamento da distribuição de tamanho de poros com a adição do resíduo de minério de ferro. Observa-se que as composições com 5 e 10% de resíduo, **M5R** e **M10R**, apresentam uma menor quantidade de poros de maior tamanho em relação à composição sem resíduo, **M0R**, que apresenta uma maior concentração de poros de menor diâmetro. Por outro lado, a incorporação de 30% de resíduo, composição **M30R**, aumenta a quantidade de poros em toda a faixa de tamanho.

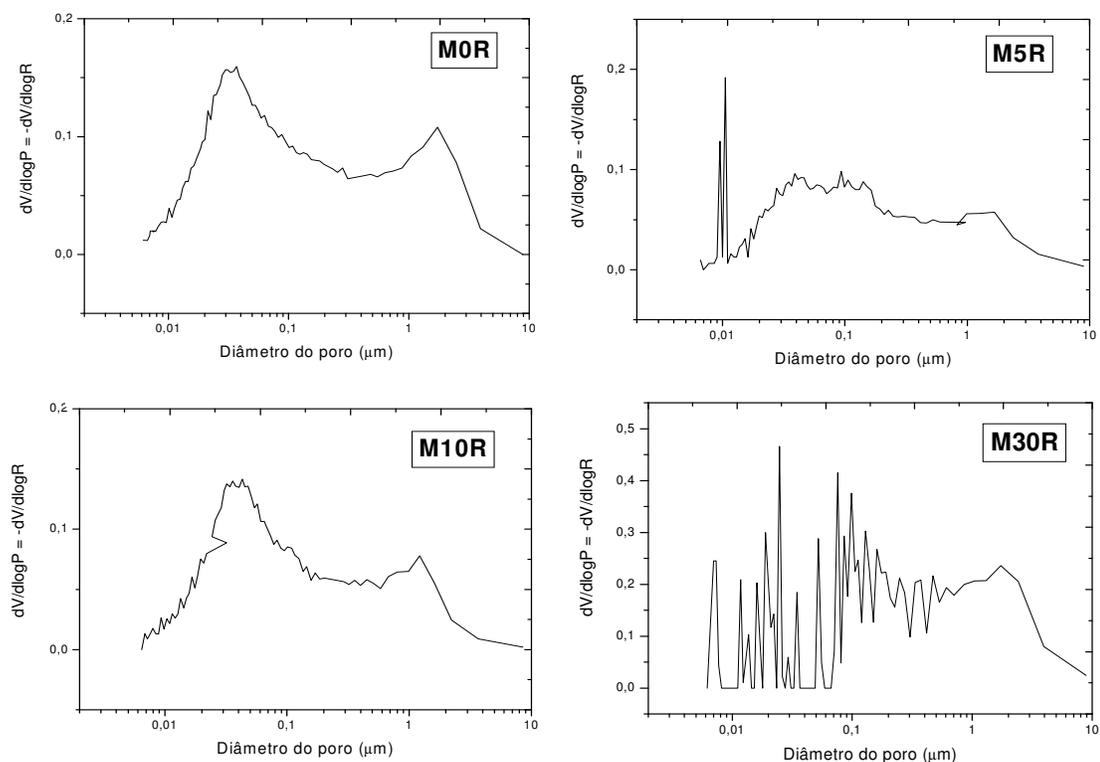


Figura 6.26. Derivadas das curvas de porosimetria.

A Figura 6.27 mostra os difratogramas de raios-X da massa cerâmica argilosa sem resíduo, **MOR**, queimada nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. Observa-se a 700°C a presença de quatro fases cristalinas em sua constituição: a mica muscovita, o quartzo, a hematita e a microclina. A mica, microclina e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes (Monteiro e Vieira, 2002). A 900°C não ocorre alterações nas fases cristalinas de queima. Entretanto, a 1100°C, observa-se a presença da mulita e a diminuição dos picos de difração da mica muscovita devido a sua desidratação entre 900 e 1100°C. A mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita.

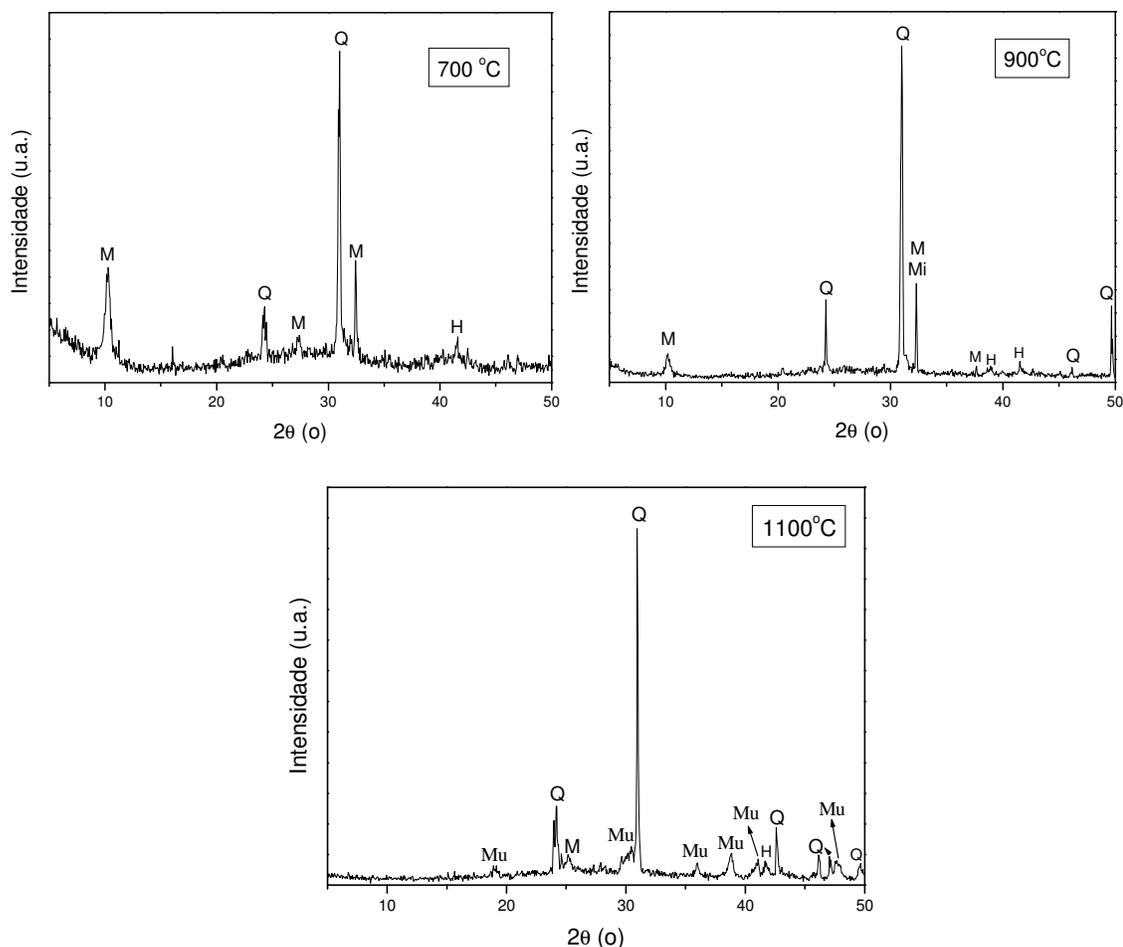


Figura 6.27. Difratomogramas de raios-X da cerâmica pura, **M0R**, queimada a 700, 900 e 1100°C. **H** = hematita; **M** = mica muscovita; **Mi** = microclina; **Mu** = mulita; **Q** = quartzo.

A Figura 6.28 mostra os difratogramas de raios-X da massa cerâmica argilosa incorporada com 30% em peso de resíduo de minério de ferro, **M30R**, e queimada nas temperaturas de 700, 900 e 100°C. Em comparação com o difratograma da Figura 6.27, a diferença mais significativa é o aumento na intensidade dos picos de difração da hematita. A maior presença de hematita na cerâmica contribui para enaltecê-la a coloração avermelhada da cerâmica. Conforme já discutido, a hematita em excesso, por ser um material refratário, pode ainda dificultar as reações de sinterização acarretando um aumento da porosidade na cerâmica.

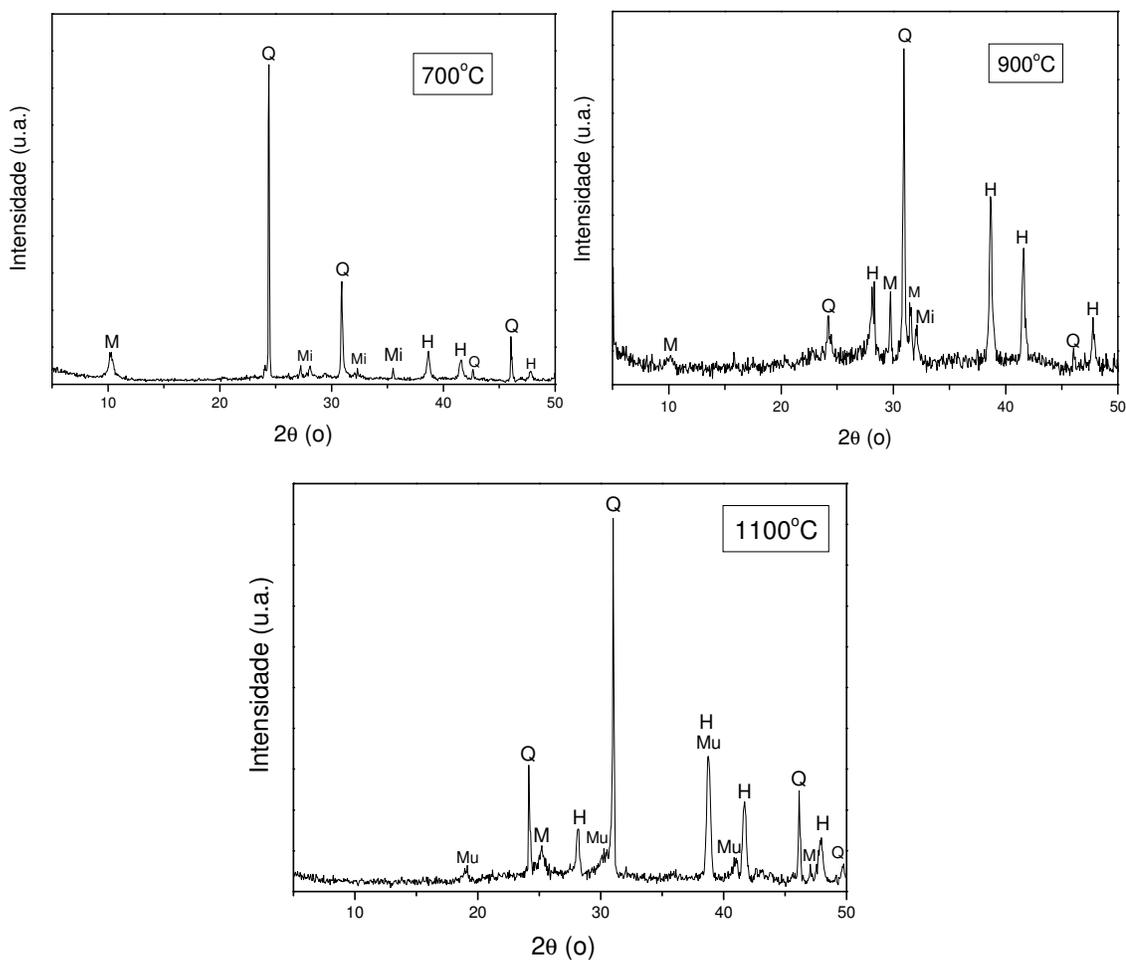


Figura 6.28. Difratogramas de raios-X da cerâmica com 30% em peso de resíduo, **M30R** queimada a 700, 900 e 1100°C. **H** = hematita; **M** = mica muscovita; **Mi** = microclina; **Mu** = mulita; **Q** = quartzo.

Os resultados discutidos neste capítulo revelam que o resíduo de minério de ferro proveniente do processamento de pelotas tem características que torna vantajoso sua incorporação em massa argilosa caulínica para fabricação de cerâmicas vermelhas. Esta incorporação, no entanto, deve ser limitada quantitativamente em virtude dos problemas acarretados, sobretudo nas propriedades da cerâmica. As conclusões do próximo capítulo detalham todos estes aspectos investigados.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, que teve como objetivo caracterizar um tipo de resíduo de minério de ferro e avaliar a sua influência nas propriedades físicas e mecânicas e também na microestrutura de uma típica massa de cerâmica vermelha, pode-se concluir que:

√ O resíduo de minério de ferro é constituído principalmente de hematita. As fases cristalinas secundárias estão associadas a goetita, quartzo e mica muscovita. Sua granulometria é adequada para incorporação em cerâmica vermelha, apresentando 96% das partículas com diâmetro esférico equivalente abaixo de 2mm. A granulometria mais grosseira do resíduo em comparação com a argila contribui para reduzir a fração fina das partículas, permitindo enquadrar a massa cerâmica em região apropriada para fabricação de telhas, de acordo com o Diagrama de Winkler.

√ O resíduo melhora a trabalhabilidade da massa cerâmica reduzindo sua plasticidade excessiva, conforme verificado em massa cerâmica com 10% de resíduo incorporado no prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das formulações.

√ Nas propriedades físicas e mecânicas avaliadas, verificou-se que não ocorreu alteração na retração linear da cerâmica com o resíduo incorporado nas temperaturas investigadas, 700, 900 e 1100°C. O resíduo incorporado na quantidade de 5% em peso melhora a absorção de água e a resistência mecânica da cerâmica. Com 10% de incorporação a absorção de água e a resistência mecânica diminuem, embora ainda apresente valores satisfatórios em comparação com a cerâmica sem resíduo, verificados através dos gráficos de absorção de água e resistência mecânica das composições em função da temperatura de queima. Quantidades de resíduo incorporadas acima de 10% acarretam um efeito deletério tanto na absorção de água quanto na tensão de ruptura à flexão da cerâmica.

√ A alteração mais significativa da incorporação do resíduo de minério de ferro nas fases cristalinas de queima da cerâmica argilosa foi o incremento da hematita, o qual contribui para conferir à cerâmica uma coloração mais avermelhada.

√ O resíduo de minério de ferro contribuiu para reduzir a porosidade da cerâmica quando incorporado em até 10% em peso. Quantidades maiores causaram efeito contrário, verificado através dos gráficos de retração linear, absorção de água, tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima e através de micrografias da superfície de fratura da cerâmica pura e incorporada, e micrografias óticas da cerâmica incorporada com 30% de resíduo, queimada a 1100°C.

√ A avaliação da superfície de fratura mostrou que embora a cerâmica apresente uma grande quantidade de defeitos, como poros e trincas, o resíduo de minério de ferro incorporado em até 10% em peso atua como um material de preenchimento reduzindo a porosidade da cerâmica. Por outro lado, incorporações em maiores quantidades acarretam o aparecimento de defeitos críticos dificultando a sinterização das lamelas de aluminossilicatos tanto por fase líquida quanto por difusão no estado sólido.

SUGESTÕES

- Avaliar a influência do resíduo de minério de ferro nas propriedades e na microestrutura da cerâmica argilosa.
- Investigar outras temperaturas de queima e outras composições.
- Realizar um teste industrial para verificar o efeito benéfico do resíduo na cerâmica argilosa, quando incorporado em até 10% em peso.

REFERÊNCIAS

- Abajo, M. P. (2000). Manual Sobre Fabricación de Baldosas Tejas y Ladrillos, ed. Beralmar S. A., Terrassa, Espanha, p.360.
- Alleman, J.E. (1989). Beneficial use of sludge in building components - Full-scale production of sludge-amended brick. *Interbrick*, Freiburg, 5 (11): 28-32.
- American Society for Testing and Materials (1977a). Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products, ASTM: C 373-72:2.
- American Society for Testing and Materials (1977b). Flexural properties of ceramic whiteware Materials, ASTM: C 674-77.
- Andrés, A., Diaz, M.C., Coz, A., Viguri, J.R., Irabien, A. (2004). Utilisation of waste materials in clay building bricks. Anais do Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS , Madrid, p.171-181.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987). Classificação dos resíduos sólidos, NBR-10004, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987). Lixiviação dos resíduos sólidos, NBR-10005, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987). Solubilização dos resíduos sólidos, NBR-10006, Rio de Janeiro.
- Barba, A., Beltrán, V., Feliu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas (1997), Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE 1ª ed., Castellón-Espanha, p.239-255.
- Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I. (2000). Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glas-ceramics from municipal and industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam, 20: 2477-2483.
- Blake, R.L. (1966), Refinement of the hematite structure. *Amer. Mineral.*, (51): 123-129, 1966.

Brasil Mineral (1996). Brazil, The Fifth Producer of the Largest Mineral Western World Brasil, special issue, p.6-27.

Cabral Jr. M; Motta, J.F.M.; Serra, N.; Machado, S.; Tanno, L. C.; Sintoni, A; Cuchieratto, G (2002). Assessoria técnico-gerencial para implantação de um pólo cerâmico no estado da Bahia, IPT (Rel. IPT n. 59 523), São Paulo, p.99.

Cabral Jr. M; Sintoni, A.; Obata, O.R. (2005), Minerais industriais: orientação para regularização e implantação de empreendimentos, IPT 3000, São Paulo, p.96.

Catarino, L., Sousa, J., Martins, I.M., Vieira, M.T., Oliveira, M.M. (2003), Ceramic products obtained from rock wastes, *Journal of Materials Processing Technology*, 143: 843-845.

Cherem, C.A. (2003). *Metalurgia & Materiais*, ed. Setembro, 536-538.

Domínguez, E.A., Ullmann, R. (1996). "Ecological bricks" made with clay and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, Amsterdam, 11 (2-4): 237-249.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review. *Tile & Brick International*, 13 (3): 218-225.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review (Part 2). *Tile & Brick International*, 13 (4): 302-308.

Dondi, M.; Fabbri, B; Marsigli, M. (1998). Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. *Cerâmica Informação*, Faenza, 1 (1): 17-30.

Emiliani, G. P., Corbara, F. (1999). *Tecnología Cerámica – La Lavorazione*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, p.97.

Fabbri, B., Dondi, M. (1995). Caratteristiche e difetti del laterizio. La produzione del laterizio in Italia (Parte a). *Faenza Editrice*, 144.

Ferreira, J.M.F., Torres, P.M.C., Silva, M.S., Labrincha, J.A. (2001). Recycling of granite sludges in brick-type and floor tile-type ceramic formulations. *Euroceram News*, (14): 1-4.

Ferreira, V.M., Donda, J.D., Peres, A.E.C. (2003). Avaliação da produção de um super-concentrado de minério de ferro. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 56 (3): 2003.

Gualtieri, A.F.; Tartaglia, A. (2000). Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. *Journal of the European Ceramic Society, Amsterdam*, 20: 1409-1418.

Jordan, M.M., Boix, A., Sanfeliu, T. (1995). Minería de arcillas y su impacto ambiental, *Técnica Cerâmica, (241)*: 129-139.

Klein, C. (2002). *Mineral Science*, 22 ed., John Wiley & Sons, New York, 641p.

Knight, J.C., Wagh, A.S., Reid W.A. (1986). The mechanical properties ceramics from bauxite waste. *Journal of Materials Science*, 21 (6): 2179-2184.

Lamoso, L.P. (2001). A exploração de minério de ferro no Brasil e no Mato Grosso do Sul. Tese (Doutorado em Geografia), São Paulo - SP, Universidade de São Paulo – USP, 77-103/108-110p.

Luz, A.B., Lins, F.F. (2005). Rochas e minerais industriais – usos e especificações. CETEM, Rio de Janeiro, 11-28/583-601p.

Luz, A.B., Sampaio, J.A., Almeida, S.L.M. (2004). Tratamento de minérios. CETEM, Rio de Janeiro, 707p.

Marms, W.; Schmeider, H.; Eichler, W. (1997). Potentialities for the utilization of metal hydroxide slurry for masonry brick production. *Ziegelindustrie Int, Innsbruck*, (3): 110-126.

Marsigli, M., Dondi, M., (1997). Plasticità delle Argille Italiane per Laterizi e Previsione Del Loro Comportamento in Foggatura. *L'Industria dei Laterizi* 46: 214-222.

Menezes, R.R., Neves, G.A; Ferreira, H.C. (2002). O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 6: 303-313.

Montano, L.; Bianchini, N.; Rincón, J.M.; Romero, M. (2001). Sintering behavior of pressed red wastes from zinc hydrometallurgy. *Ceramics International, Oxford*, 27: 29-37.

Monte, M.B.M, Sampaio, J.A; Schnellrath, J; Ladeira, W.; Galinari, C. (2001). Samarco, usinas de beneficiamento de minérios no Brasil. CETEM, Rio de Janeiro, 329-339p.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. (2002). Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State. *Tile & Brick Int.*, 18 (3): 152-157.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. (2004). Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science*, 27: 229-234.

Morris, R.C. (1985). Genesis of ore in banded iron-formation by supergene metamorphic processes- a conceptual model. In: Wolf, K.H. handbook of strata-bound and straliform ore deposits, Netherlands. *Elsevier Science Publishers' B.V.*, 13: 73-235.

Motta, J.F.M.; Zanardo, A.; Junior, M.C. (2001). As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, 6 (2): 28-38.

Motta, J.F.M; Junior, M.C.; Tanno, L.C.; Zanardo, A. (2002). As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, 7 (1): 33-39.

Neves, G. A. (2002). Reciclagem de resíduos da serragem de granito para uso como matéria-prima cerâmica. Tese (Doutorado), Campina Grande - PB, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 252p.

Neves, G.A.; Patrício S.M.R.; Ferreira H.C. (2000). Utilização de resíduos da serragem de granito para confecção de tijolos cerâmicos. *Interação*, Campina Grande, 1: 3-8.

Níquel, C. (2004). ABNT modifica normas para classificação de resíduos. *Química e Derivados*, ed. QD, (5): 5-8.

Nriagu, J.O. (1990). A history of global metal pollution, *Science*, 272: 223-224.

Palmonari, C.; Tenaglia, E. (1985). Manufactory of heavy-clay products with addition of residual sludge from other ceramic industries. *Mineral Petrografia. Acta*, London, 29/A: 547.

Pires, J.M.M., Lena, J.C., Machado, C.C., Pereira, S.P. (2003). Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem de Germano. *Revista Árvore*, 27 (3): 1-8.

Pontífice Universidade Católica (PUC) - RJ, [http:// www.puc-rj.com.br /](http://www.puc-rj.com.br/), em 10/09/2006, página mantida pela Pontífice Universidade Católica - RJ.

Ramdohr, P. (1980). The ore minerals and their intergrowths, 2 ed., Oxford; Pergamon Press Ltd, 1202p.

Ribeiro, M.F., Ferreira, J.M.F., Ladrincha, J.A. (2003). Incorporation of clay-based ceramic formulations containing different solid wastes. *Euroceram News*, 14: 1-4.

Sabrah, B.A; Ebied, E.A.(1987). Utilization of cement-dust a substitute of some clay content in clay-sand. *Freiburg*, 1: 5129-5137.

Samarco mineração S.A - MG, [http:// www.samarco.com.br /](http://www.samarco.com.br/), em 10/09/2006, página mantida pela Samarco mineração S.A - MG.

Sánchez, L.E. (1987). Avaliação do impacto ambiental na mineração. *Brasil Mineral*, 46: 116-121.

Sánchez, L.E. (2001). O passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais, editora USP, São Paulo, 8p.

Santos, P.S. (1989). Tecnologia das argilas, 2ª ed. São Paulo, ed. Edgard Blucher, v.1, 408p.

Santos, P.S. (1989). Argila plásticas para cerâmica vermelha ou estrutural, in : Ciência e Tecnologia de Argilas, editora Edgard Blucher 2ª ed.,v.1, p.393-408p.

Santos, L.D., Brandão, P.R.G. (2003). Morphological varieties of goethite in iron ores from Minas Gerais – Brazil. *Minerals Engineering*, 16: 1285-1289.

Satapathy, A., Mishra, S.C., Anathapadmanabhan, P.V., Sreekumar, K.P. (2006). Development of Ceramic coatings using red mud, a solid waste of alumina plants, Proceedings of the 21st International conference on solid waste technology and management, Widener University, Chester, USA, 26-29 de Março.

Segadães, A.M., Kniess, C., Acchar, W., Kuhnen, N.C., Hotza, D. (2004). Pre-laboratory of the reuse-potential of industrial wastes in clay-based products. *Ceram. Int.*, 503-510.

Sglavo, V.M., Campostrini, R., Maurina, S., Carturan, G., Monogheddu, M., Budroni, G., Cocco, G. (2000). Bauxite "red mud" in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, 20: 235-244.

Skoog, D. A, Holler, F. J., Nieman, T. A. (2002). Princípios de análise instrumental, editora Bookman, 5ª ed., Rio Grande do Sul, 704-709p.

Sinferbase (2000). Minério de ferro: exportações brasileiras – relatório anual de 1999, RJ.

Soares, T.M., Vieira, C.M.F., Sanches, R., Monteiro, S.N. (2004). Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 373: 115-121.

Souza, W.T. (1996). Considerações sobre a ocorrência e produção de minério de ferro. In simpósio brasileiro de minério de ferro: caracterização, beneficiamento e pelotização, Minas Gerais, Anais de Ouro Preto, Associação Brasileira de Metalurgia e Metais, 619-628p.

Universidade Nacional de Brasília (UNB) – DF, <http://www.unb.gov.br/>, em 11/09/2006, página mantida pela Universidade Nacional de Brasília – RJ.

Vieira, M.T.; Catarino, L.; Oliveira, M.; Souza, J.; Torralba, J.M.; Cambroner, L.E.G.; Mesones, F.L.G.; Victoria, A. (1999). Optimization of the sintering process of raw materials wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, Lausanne, 92-93: 97-101.

Vieira, C.M.F., Sanches, R.J., Monteiro, S.N (2005). Microstructure Evolution in Kaolinitic Clay as a Function of Firing Temperature. *Interceram. Freiburg*, 24 (4): 268 - 271.

Wender, A.A; Baldo, B.B. (1999). O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico- Parte II. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, 3 (1-2): 34-36.

Winkler, H. G. F. (1954) *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 31: 337.

Yalçın, N., Sevinç, V. (2000). Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International*, 26: 485-493.

Zolsnay, M. (1957). Mechanical Strength of Porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40: 299-306.

O material da pilha reguladora segue para o peneiramento secundário a úmido, também realizado em três faixas granulométricas.

A primeira, acima de 30mm, alimenta a britagem primária, realizada em britadoras. A operação é feita em circuito fechado com peneira vibratória de abertura de 30mm diâmetro.

A segunda fração, de 30 até 8mm, alimenta a britagem secundária, trabalhando em circuito fechado com peneiras de 8mm de diâmetro.

A terceira fração, com granulometria abaixo de 1mm, constitui a alimentação parcial da etapa de ciclonagem, realizada em uma bateria de ciclones.

A descarga dos britadores secundários é também separada em três frações utilizando peneiras vibratórias com classificação a úmido. A primeira fração com granulometria acima de 8mm, retorna à britagem secundária, fechando o circuito.

A segunda fração entre 8,0 e 1,0mm, passa por uma nova separação numa peneira vibratória de 0,8mm, cuja a fração grossa é estocada na pilha *tripper-car* (carro disparador) e a fração fina segue para a ciclonagem juntamente com a fração de mesma granulometria proveniente do peneiramento secundário.

2- Moagem pré-primária

A moagem pré-primária é realizada a úmido, em dois moinhos de bolas FULLER em circuito aberto. O minério com granulometria abaixo de 12,5mm é conduzido a cada linha de circuito de moagem pré-primária, através de transportadores de correia. O produto da moagem, com 100% do material abaixo de 9,5mm e 70% abaixo de 149µm alimenta a moagem primária na mesma percentagem de sólidos (80%) utilizada no estágio anterior.

3- Moagem primária

A moagem primária é feita em circuito fechado reverso através de quatro linhas paralelas, constando cada uma, de um moinho *Koppers* e seis hidrociclones *Krebs*. Cada linha tem capacidade de 556t/h e é alimentada pelo produto da moagem primária (O *overflow* (transbordo) dos hidrociclones, produto final das etapas de deslamagem). O fluxograma da usina da SAMARCO com o balanço de massas está apresentado na Figura 2a.

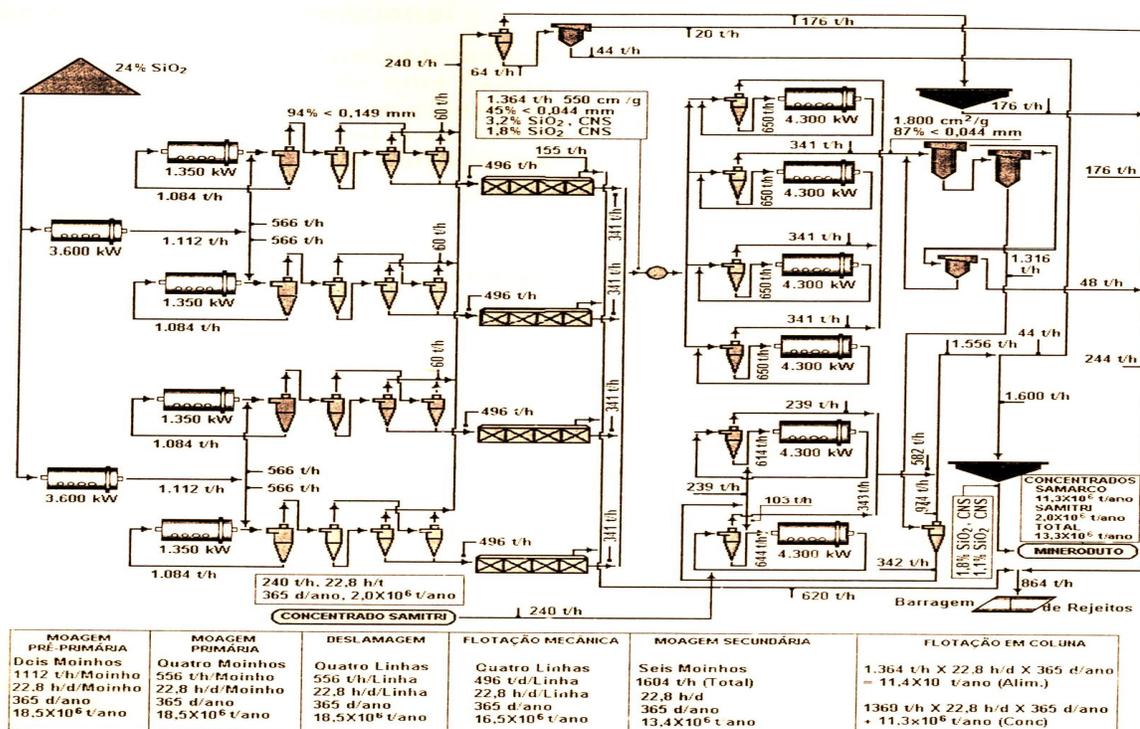


Figura 2a: Fluxograma de beneficiamento de minério de ferro da usina de Germano, SAMARCO (Monte *et al.*, 2001).

4- Deslamagem

O produto final da moagem primária, com 94% abaixo de 149 μ m, segue para o primeiro estágio de classificação de hidrociclones, também denominados "raspadores", onde a fração mais grossa e mais densa alimenta os ciclones "limpadores" e a fração mais fina e grande parte da fase líquida alimenta o estágio de ciclones deslamadores. Assim a fração acima de 10 μ m (*underflow* dos ciclones "limpadores" e deslamadores) alimenta por gravidade a flotação convencional, isto é, o primeiro estágio de flotação, constituído de quatro células *Wemco*. O *overflow* dos ciclones limpadores e dos deslamadores é bombeado para o circuito de flotação de finos, realizada em células de coluna. Cada linha é composta pelos seguintes ciclones:

- Limpadores: bateria de oito hidrociclones de 380mm de diâmetro;
- Raspadores: bateria de treze hidrociclones de 254mm de diâmetro;
- Deslamadores: bateria de setenta e dois hidrociclones de 100 mm de diâmetro.

5- Concentração por flotação convencional

O método de concentração utilizado na usina de Germano é a flotação reversa dos minerais de ferro. O circuito é constituído de uma bateria de quatro células *rougher* (desbastadoras), uma bateria de três células *cleaner* (limpadoras), uma bateria de quatro células *scavenger* (recuperadoras) primárias e uma bateria de três células *scavenger* secundárias. Todas as células apresentam a mesma capacidade, 14 m³. A Figura 3a apresenta o fluxograma de flotação convencional.

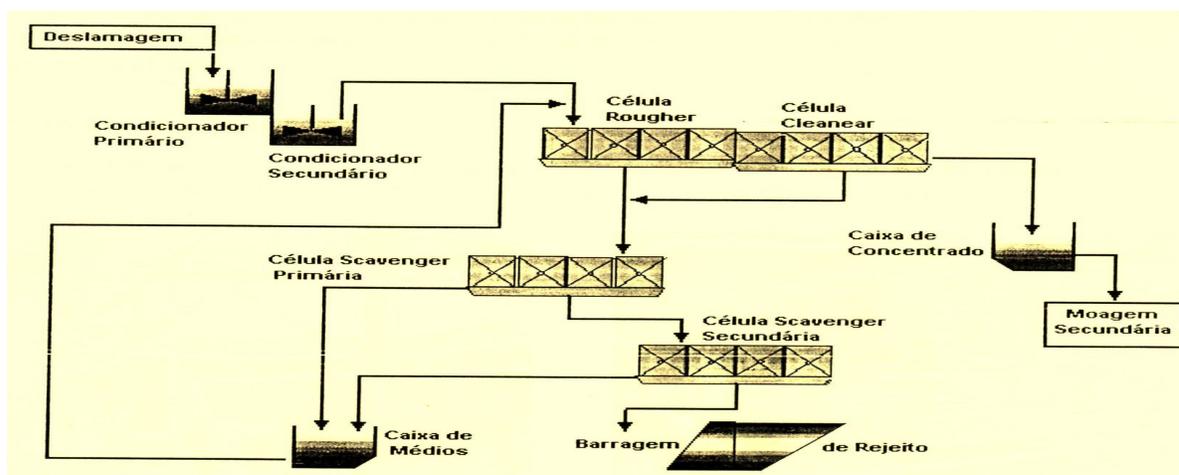


Figura-3a: Fluxograma de flotação convencional da usina de Germano, SAMARCO (Monte *et al.*, 2001).

O minério moído e deslamado (fração acima de 10 µm) segue por bombeamento para o primeiro condicionador (15 m³), onde é adicionado hidróxido de sódio, para controle de pH, e amido gelatinizado para deprimir os óxidos e hidróxidos de ferro. O pH de flotação é 10,5. Na segunda etapa de condicionamento é adicionado o coletor, acetato de eteramina, e ajustada a percentagem de sólidos de flotação (40-50%), através da adição de água de diluição. Os produtos flotados nas células *rougher* e *cleaner* são reprocessados no circuito das células *scavenger*, em dois estágios, primário e secundário. O deprimido ou misto das células *scavenger* retorna ao circuito *rougher*. O flotado do segundo estágio das células *scavenger* constitui o rejeito (13% de Fe) que segue por gravidade para a barragem de rejeitos.

O deprimido da operação *cleaner*, que constitui o concentrado da flotação, passa por uma classificação secundária em hidrociclones de 254 mm, com capacidade de 1.364t/h.

6- Classificação secundária

O concentrado *cleaner* da flotação convencional (1.364t/h) alimenta os hidrociclones secundários. O *overflow* destes (87% < 44 μ m) alimenta o circuito de flotação de colunas. O material acima de 44 μ m fecha o circuito, retornado à moagem secundária. Após a flotação em colunas, o concentrado é submetido a uma nova etapa de classificação, denominada dupla classificação, em hidrociclones (\varnothing 254 mm). O *underflow* dessa classificação é alimentado a dois moinhos. O *overflow* é produto final e alimenta os espessadores de concentrado. O balanço de massas é apresentado no fluxograma da Figura 2a.

7- Moagem secundária

Duas razões justificam a remoagem do concentrado:

- a) possibilitar o transporte através do mineroduto;
- b) obter a superfície específica (1.800cm²/g) adequada ao processo posterior de pelotização.

A moagem secundária é constituída por seis linhas, constando cada de um moinho cilíndrico *Fuller* em circuito fechado de dez hidrociclones (\varnothing 254mm). A descarga do moinho é bombeada para esses ciclones, fechando o circuito. Cada moinho tem capacidade para processar 343t/h, possibilitando a obtenção de um produto com 87% abaixo de 44 μ m.

Um dos moinhos da lista é utilizado para remoer o concentrado proveniente da SAMITRI. Nesta etapa são remoídas 240t/h de concentrado em circuito fechado e parte do material de dupla classificação. Após a remoagem, o concentrado SAMITRI alimenta o espessador de concentrado.

Uma das linhas do circuito de moagem secundária é utilizada na remoagem de parte do concentrado da coluna de flotação (limpadora). Mais detalhadamente, o concentrado da coluna limpadora passa por hidrociclones da dupla classificação em 46 ciclones (\varnothing 254mm) e, então, o material que apresenta uma granulometria acima de 44 μ m, é remoído em duas linhas do circuito de moagem secundária.

8- Circuito de flotação em coluna

A fração proveniente da remoagem, com 86% abaixo de 44 μ m alimenta a primeira bateria de células de flotação em coluna (Figura 3). Esse circuito é constituído de três colunas *rougher*, retangulares, de 13,6m de altura e seção de 6 x 3m; duas colunas *scavenger*, retangulares, de 13,6m de altura e seção circular de 3,66m de diâmetro.

Nesse circuito é adicionado apenas o amido, diretamente nas células *rougher* e *scavenger*. O pH na polpa de flotação varia entre 10,2 e 11,2 e sua percentagem de sólidos, entre 30 e 45%.

Os produtos flotados nas células *rougher* e *cleaner* são reprocessados no circuito das células *scavenger*. O deprimido *scavenger* retorna ao circuito de células *rougher*. O flotado *scavenger* constitui o rejeito final (13% de Fe), seguindo para a barragem de rejeitos.

O não-flotado *cleaner* constitui o concentrado final, a seguir submetido à classificação em ciclones de dupla classificação (ϕ 254mm). A fração acima de 44 μ m é bombeado para o espessador de concentrado.

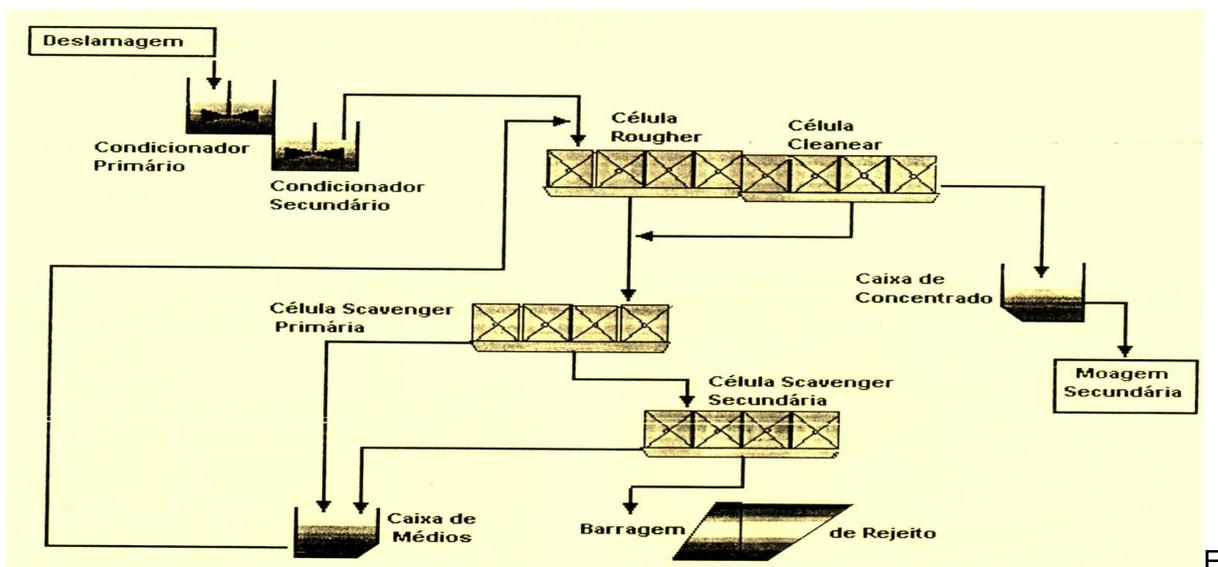


Figura 8: Fluxograma de flotação convencional da usina de Germano, SAMARCO (Monte *et al.*, 2001).

9- Circuito de flotação de finos em coluna

Este circuito tem por finalidade recuperar os finos presentes nas lamas (<44 μ m) geradas na deslamagem da moagem primária, ou seja, *overflow* dos ciclones limpadores e

deslamadores, juntamente com os finos de rebritagem. O produto final é concentrado por flotação em coluna.

Este circuito conta com trezentos e sessenta ciclones ($\varnothing = 100\text{mm}$) que recebem 240t/h de finos, 40% dos quais provenientes da unidade de britagem e o restante da deslamagem. A flotação em coluna recebe como alimentação o *underflow* dos ciclones. O overflow desses ciclones é encaminhado por gravidade, para o espessador de lamas.

Um condicionador de 400m^3 recebe o *underflow* (64t/h) dos ciclones ao qual é adicionado amido gelatinizado na proporção de 650 g/t de minério. Do condicionador, a polpa é bombeada para o distribuidor de alimentação da coluna *rougher*. No recalque do bombeamento é feito o ajuste da porcentagem de sólidos (35%), através da introdução controlada de água na tubulação. Nesse mesmo ponto é adicionado, também, o coletor de amina, sendo a dosagem (100g/t) controlada por uma bomba dosadora. O pH da polpa é igual a 10,5.

A coluna *rougher* é alimentada por gravidade, a partir do distribuidor. Trata-se de uma coluna de seção retangular (3 x 4m) e 12m de altura, dividida em quatro compartimentos, cada um alimentado individualmente, em correspondência às saídas do distribuidor (Figura 4a). O rejeito desse estágio é considerado rejeito final e encaminhado, por gravidade, para o espessador de lamas.

O concentrado da célula *rougher* é bombeado para o distribuidor de alimentação do estágio *cleaner*. Neste estágio, a coluna também é retangular (2 x 3m) e 12m de altura, dividida em quatro compartimentos, cada um alimentado individualmente, de acordo com a vazão de saída do distribuidor. O concentrado final (*cleaner*) é bombeado para os espessadores de concentrado. O rejeito *cleaner* é recirculado para a alimentação da coluna *rougher*. A faixa de vazão nominal de ar é de 80 a $100\text{Nm}^3/\text{h}/\text{coluna cleaner}$. A pressão de operação varia entre 6 e $7\text{Kgf}/\text{cm}^2$.

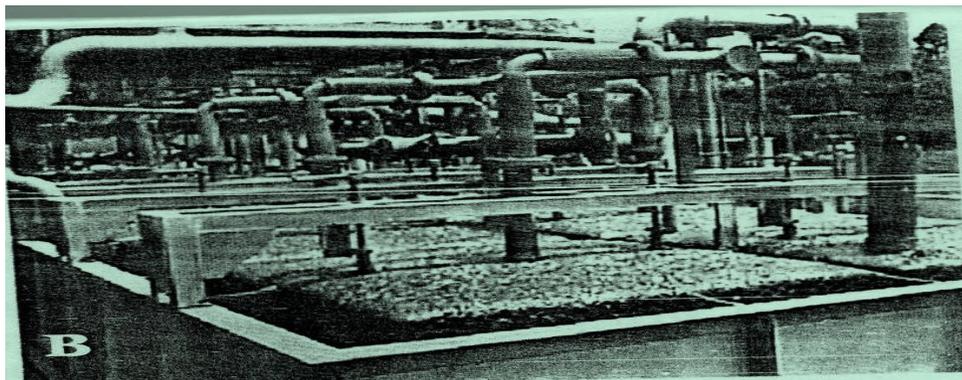


Figura 4a: Topo da coluna retangular (Monte *et al.*, 2001).

10- Espessamento do concentrado

O *overflow* dos hidrociclones da dupla classificação, o concentrado *cleaner* do circuito de flotação de finos, o concentrado SAMITRI remoído e o *underflow* da dupla classificação remoído alimentam os espessadores de concentrado (duas unidades) de 41 m de diâmetro. A capacidade nominal de cada espessador de concentrado é de 800t/h. O produto final, com 66% de sólidos, tem uma velocidade de sedimentação igual a 120 cm/h. Para acelerar o processo de sedimentação são utilizados como flocculantes o amido e um polímero de alto peso molecular. O *overflow* do espessador constitui a água de recirculação do processo.

O concentrado é transportado em forma de polpa com 66% de sólidos. O bombeamento é monitorado da sala de controle, em Germano. O mineroduto apresenta uma disponibilidade de 99% de impacto ambiental menor dos que as outras formas de transporte. A tubulação passa por 21 municípios, vencendo distâncias e relevos acidentados. Duas estações de bombas e duas válvulas regulam o fluxo dentro do mineroduto. O concentrado atinge uma velocidade média de 6Km/h e vazão de 1.200m³/h. A Figura 5a apresenta detalhes da operação de espessamento da usina.

11- Espessamento de lamas

O *overflow* dos ciclones da unidade de processamento de finos é bombeado para os espessadores de rejeito. O sistema de reagentes utilizados na floculação é o mesmo utilizado no espessamento do concentrado, a água recuperada no *overflow* também é recirculada, sem tratamento adicional.



Figura-5a: Detalhes do circuito de flotação e espessamento das lamas e, ao fundo, vista parcial da barragem de rejeitos (Monte *et al.*, 2001).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)