



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE
MANGANÊS E DE FINOS DE ESTEATITO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Autora: **Tiany Guedes Cota**

Orientadora: **Profa. Dra. Érica Linhares Reis**

Ouro Preto

2017

Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

Tiany Guedes Cota

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE
MANGANÊS E DE FINOS DE ESTEATITO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios

Orientadora: Érica Linhares Reis

**Ouro Preto
2017**

C843i

Cota, Tiany Guedes.

Incorporação de resíduos da fabricação de ferro-ligas de manganês e de finos de esteatito na produção de cerâmica vermelha [manuscrito] / Tiany Guedes
Cota. - 2017.
x, 74f.:

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Érica Linhares Reis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Engenharia Mineral.

1. Lodo. 2. Rejeitos. 3. Ferroligas. 4. Cerâmica. I. Reis, Érica Linhares. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.79

Catálogo: www.sisbin.ufop.br

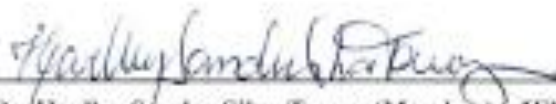
**“INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DA FABRICAÇÃO DE FERRO-
LIGAS DE MANGANÊS E DE FINOS DE ESTEATITO NA
PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA”**

AUTORA: TIANY GUEDES COTA

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 30 de agosto de 2017, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



Prof.ª Dr.ª Erica Linhares Reis (Orientadora) – UFOP



Prof. Dr. Hartley Sander Silva Torres (Membro) – IFMG



Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria (Membro) – UFOP

*Aos meus pais, Maria Inês e Giovani, por todo amor
e esforço investidos em minha educação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desse trabalho.

Agradeço especialmente:

A Deus, pelo dom da vida e por me dar força para concluir este trabalho.

Aos meus pais, Giovani e Maria Inês, pela estrutura familiar alicerçada no amor e no respeito. Em especial, à minha mãe, por ser meu maior exemplo de força e não medir esforços para que meus sonhos se realizem. Às minhas irmãs, Maisa, Júlia e Carol, por serem luz na minha vida.

Ao Wagner, pelo carinho e paciência nos momentos mais difíceis.

À professora e amiga Érica Linhares Reis, por ser muito mais que uma orientadora e sempre acreditar que eu seria capaz. Obrigada pelos ensinamentos transmitidos e agradáveis conversas sobre a vida.

Aos membros da banca de qualificação e da defesa, Profa. Rosa Malena Fernandes Lima, Prof. Geraldo Lúcio de Faria e Prof. Harlley S. Silva Torres, pelas contribuições ao trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de Difração de Raios X, TG e Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP, Flávio Luiz Martins e Luiz Cláudio do Sacramento, e aos técnicos dos laboratórios da REDEMAT/UFOP, Paulo Sérgio Moreira e Sidney Cardoso de Araújo, por toda a ajuda e disponibilidade para realização dos ensaios. Ao professor Ricardo Scholz Cipriano, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Ao Laboratório de Geoquímica do DEGEO/UFOP e ao técnico Antônio Celso Torres pela realização das análises químicas.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da UFOP.

Aos amigos do PPGEM, por compartilharem diariamente os desafios desta jornada. Em especial, Tamiris, Leandro, Geriane, Karla, Guilherme, Carol, Ana Luiza, Gizele, Fábio, Marcus, Kennedy e Jonathan. À minha família e amigos, pela torcida.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A produção de rejeitos provenientes do setor minero-metalúrgico é um dos fatores de contaminação ambiental e tem despertado a atenção no sentido de seu reaproveitamento. Durante o processo de fabricação de ferro-ligas de manganês é gerada grande quantidade de rejeitos inerentes ao processo, dentre estes, o lodo dos tanques de decantação que recebem os efluentes líquidos. O processo de fabricação das peças artesanais de pedra-sabão também gera uma grande quantidade de resíduos, como os finos, dispostos muitas vezes próximo às oficinas sem nenhuma forma de controle. Este trabalho teve como objetivo caracterizar o lodo proveniente de tanques de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto - MG. Posteriormente, foram confeccionados e caracterizados corpos de prova cerâmicos com substituição de parte da massa argilosa por lodo e avaliada a eficiência da incorporação na fabricação de cerâmica. Com a utilização de técnicas de planejamento estatístico de experimentos foram avaliadas se as variáveis pressão de compactação (14 e 28MPa), substituição do solo por resíduo (5 e 10%) e temperatura de queima (850 e 1000°C) têm influência nas propriedades de retração linear de secagem e queima, absorção de água, massa específica aparente e resistência à compressão dos corpos queimados. Como trabalhos anteriores com substituição somente por finos de pedra-sabão demonstraram resultados satisfatórios, realizou-se substituição do solo por lodo e esteatito em um mesmo corpo de prova, na melhor condição analisada, a fim de se obter uma resposta otimizada do processo. Baseado nas investigações foi possível concluir que o lodo é composto por quartzo, calcita, muscovita e caulinita, com presença de liga de manganês e escória. Analisando os resultados com substituição do solo por lodo do tanque de decantação, observou-se que a melhor condição para fabricação de cerâmica seria com temperatura de queima de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição de 5%. Em relação aos corpos de prova com substituição do solo por lodo e esteatito, percebeu-se que com a adição de esteatito ocorreu uma melhora nas propriedades de retração linear de secagem e queima e absorção de água. Os melhores resultados foram obtidos para os corpos de prova com substituição de solo por lodo e esteatito, com formação das novas fases cristalinas, espinélio e enstatita, sendo que os parâmetros analisados se apresentaram dentro do estabelecido para aplicações tecnológicas. O resíduo do corpo de prova foi classificado como não perigoso e não inerte.

Palavras-chave: lodo, finos de pedra-sabão, reaproveitamento, cerâmica vermelha.

ABSTRACT

The production of waste from the mining-metallurgical sector is one of the factors of environmental contamination and has aroused the attention of its reuse. In the production units of ferromanganese alloys are generated a large amount of waste, for example, the sludge formed in the settling tanks that receive the liquids effluents. The process of manufacturing the soapstone handmade pieces also generates a great amount of waste generated during the process, such as soapstone powder, that are normally discarded in inadequate places, without any form of control. The aim of this work was to characterize the sludge from settling tanks of a ferromanganese alloy manufacturing plant in Ouro Preto region. Subsequently, ceramic bricks were prepared and characterized with replacement of part of the clay mass by sludge and the efficiency of the incorporation in the ceramic production was evaluated. It was designed a factorial experimental design for the ceramics bricks prepared with composition of clay plus sludge to investigate whether the variables: replacement of soil for sludge (5 and 10%), compaction pressure (14 and 28MPa) and firing temperature (850 and 1000°C) had an influence on the responses (linear shrinkage, water absorption, firing specific weight and compressive strength). As previous work with replacement by soapstone powder showed satisfactory results, tests were carried out with replacement of part of the clay mass by sludge and steatite in the same brick, in the best condition analyzed, in order to obtain an optimized response of the process. Based on the investigations, it was possible to conclude that the sludge is composed of quartz, calcite, muscovite and kaolinite, with the presence of manganese alloy and slag. It can be seen that the best condition for ceramic production would be with a firing temperature of 1000°C, compaction pressure of 28MPa and 5% of replacement. In relation to the bricks with soil replacement by sludge and steatite, it was observed that with the addition of steatite an improvement in the linear shrinkage of drying and firing and water absorption properties. The best results were obtained for the bricks with soil replaced by sludge and steatite, with formation of the new crystalline phases, spinel and enstatite. The parameters analyzed were within the established for technological applications. The residue was classified as non-hazardous and not inert.

Keywords: sludge, soapstone powder, reuse, red ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Processo de produção de ferro-ligas de manganês - Forno Elétrico de Redução (SANTOS, 2013).....	17
Figura 4.1 Fluxograma de caracterização do lodo proveniente do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês	33
Figura 4.2 Fluxograma de construção dos corpos de prova cerâmicos com substituição de solo por lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês	37
Figura 4.3 Desenho esquemático de ensaio de resistência à compressão	40
Figura 4.4 Fluxograma de construção dos corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito em um mesmo corpo de prova	41
Figura 4.5 Esquema do ensaio de resistência à flexão por três pontos.....	42
Figura 5.1 Difratograma da amostra de lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês	44
Figura 5.2 Imagem de elétrons secundários do MEV para a amostra de lodo	45
Figura 5.3 Composição química pontual por EDS da amostra de lodo.....	46
Figura 5.4 Imagem de elétrons retroespalhados do MEV para a amostra de lodo E – escória; FL – finos de liga; K – caulinita; M – muscovita; Q – quartzo.....	47
Figura 5.5 Análise termogravimétrica da amostra de lodo.....	48
Figura 5.6 Curva de distribuição granulométrica da amostra de lodo.....	50
Figura 5.7 Gráfico de cubo para retração linear de secagem dos corpos de prova com substituição do solo por lodo.....	52
Figura 5.8 Gráfico de cubo para retração linear de queima dos corpos de prova com substituição do solo por lodo.....	53
Figura 5.9 Gráfico de Pareto da retração linear de queima para os efeitos normalizados dos corpos de prova com substituição do solo por lodo ($\alpha = 0,05$)	54
Figura 5.10 Gráfico de cubo para absorção de água dos corpos de prova com substituição do solo por lodo.....	55
Figura 5.11 Gráfico dos efeitos principais para absorção de água dos corpos de prova com substituição do solo por lodo.....	56
Figura 5.12 Gráfico de cubo para massa específica aparente dos corpos de prova com substituição do solo por lodo.....	57

Figura 5.13 Gráfico dos efeitos principais para massa específica aparente dos corpos de prova com substituição do solo por lodo	57
Figura 5.14 Gráfico de Pareto da massa específica aparente para os efeitos normalizados dos corpos de prova com substituição do solo por lodo ($\alpha = 0,05$)	58
Figura 5.15 Gráfico de cubo para resistência à compressão dos corpos de prova com substituição do solo por lodo	59
Figura 5.16 Gráfico dos efeitos principais para a resistência à compressão dos corpos de prova com substituição do solo por lodo	60
Figura 5.17 Corpos de prova confeccionados a pressão de compactação de 28MPa e queimados a 1000°C (a) solo puro, (b) solo + lodo, (c) solo + lodo + esteatito	64
Figura 5.18 Resultados do ensaio de resistência à flexão para as diferentes composições	65
Figura 5.19 Difratoograma do corpo de prova composto por solo e lodo , após a queima a 1000°C	66
Figura 5.20 Difratoograma do corpo de prova composto por solo, lodo e esteatito, após a queima a 1000°C.....	66
Figura 5.21 Fotomicrografias gerados por elétrons secundários dos corpos de prova (a) solo + lodo, (b) solo + lodo + esteatito	68
Figura 5.22 Fotomicrografias gerados por elétrons secundários dos corpos de prova (a) solo + lodo, (b) solo + lodo + esteatito. Cl: clorita; E: escória; En: enstatita; FL: ferro-liga; Q: quartzo; M: muscovita; Mu: mulita; T: talco.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Exemplos de análises químicas da lama gerada da produção de SiMn e FeMn.....	18
Tabela 3.2 Composição granulométrica de alguns produtos da cerâmica vermelha.....	23
Tabela 4.1 Composição química do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo.....	31
Tabela 4.2 Características físicas e mineralógicas do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo	31
Tabela 4.3 Composição granulométrica do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo.....	32
Tabela 4.4 Análise termogravimétrica da amostra de solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo	32
Tabela 4.5 Composição química do resíduo de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais.....	35
Tabela 4.6 Características físicas e mineralógicas do resíduo de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais	35
Tabela 4.7 Análise termogravimétrica da amostra de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais.....	35
Tabela 4.8 Variáveis experimentais	38
Tabela 4.9 Planejamento fatorial completo 2^3 com duplicata	38
Tabela 5.1 Análise química da amostra de lodo, em porcentagem	47
Tabela 5.2 Análise química da amostra de lodo, em ppm.....	48
Tabela 5.3 Umidade, área superficial e densidade específica da amostra de lodo	50
Tabela 5.4 Resultados dos ensaios realizados com corpos de prova com substituição do solo por esteatito em 15% e lodo em 5%, para temperatura de 1000°C e pressão de compactação de 28MPa.....	61
Tabela 5.5 Resultado das análises químicas dos ensaios de lixiviação e solubilização para os corpos de prova com substituição de solo por lodo e esteatito e limite máximo estabelecido pela norma NBR10004	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
	2.1 Objetivo Geral	15
	2.2 Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Fabricação de ferro-ligas de manganês e resíduos gerados no processo	16
	3.2 Fabricação de artesanato de pedra sabão e resíduos gerados no processo	19
	3.3 Fabricação de cerâmica.....	21
	3.4 Utilização de resíduos na fabricação de materiais cerâmicos.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
	4.1 Solo para confecção dos corpos de prova cerâmicos	31
	4.2 Caracterização do lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês	32
	4.3 Resíduo de esteatito	34
	4.4 Conformação dos corpos de prova.....	36
	4.5 Planejamento experimental	37
	4.6 Ensaios tecnológicos para cerâmica	38
	4.6.1 Retração linear	39
	4.6.2 Absorção de água.....	39
	4.6.3 Massa específica aparente	40
	4.6.4 Resistência à compressão uniaxial	40
	4.7 Corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito	41
	4.8 Ensaios adicionais para as melhores composições.....	41
	4.8.1 Módulo de ruptura à flexão	41
	4.8.2 Caracterização química-estrutural	42
	4.8.3 Classificação dos corpos de prova.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
	5.1 Caracterização do lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês	44
	5.2 Ensaios tecnológicos para cerâmica	51
	5.2.1 Retração linear de secagem e queima.....	51
	5.2.2 Absorção de água.....	54

5.2.3	Massa específica aparente	56
5.2.4	Resistência à compressão uniaxial	58
5.3	Corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito	61
5.4	Ensaio adicionais para as melhores composições.....	62
5.4.1	Cor	62
5.4.2	Módulo de ruptura à flexão	64
5.4.3	Difração de raios X.....	65
5.4.4	MEV-EDS	67
5.4.5	Classificação dos corpos de prova.....	70
6	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável tem sido uma preocupação mundial e, dentro deste contexto, há uma busca coletiva pela melhoria de processos e produtos, visando a otimização do uso de recursos naturais.

Os resíduos do setor minero-metalúrgico representam porcentagens não desprezíveis das rejeições de processos produtivos industriais. A redução no volume de resíduos produzidos nas indústrias vem se tornando uma exigência constante em todos os setores. Fatores como a falta de espaço físico para a disposição destes resíduos, a contaminação ambiental causada por eles, além da necessidade de preservação dos recursos naturais não renováveis, tornam o aproveitamento de resíduos uma alternativa atraente e necessária.

Durante o processo de fabricação de ferro-ligas é gerada grande quantidade de resíduos inerentes ao processo, como por exemplo, o lodo formado nos tanques de decantação que recebem os efluentes líquidos através das calhas de drenagem hídrica dos pátios de estocagem de matéria-prima, produtos, rejeitos e da água do resfriamento de escória. Segundo Reis (2011), na empresa em estudo existem dois tanques de decantação de 1200m² cada, sendo que a limpeza ocorre quando a espessura do resíduo sólido presente no fundo do tanque é igual a 0,4m. Esses sólidos são transportados para um leito de secagem, com área aproximada de 300m², porém a contabilização do lodo gerado não tem sido feita nos últimos anos.

Segundo Brasil (2016), a produção de ferro-ligas de manganês foi de 303 mil toneladas no ano de 2014, sendo que Castro (2011) afirma que são gerados cerca de 50kg de lama para cada tonelada de liga produzida.

De acordo com Silva *et al.* (2014), o lodo gerado na fabricação de ferro-ligas de manganês é geralmente composto por silicatos, como quartzo, muscovita, caulinita e albita. Esses minerais são usualmente encontrados nas argilas para produção de cerâmica, neste sentido o lodo poderia ser usado como substituto desta matéria-prima. Um lodo deste tipo foi enquadrado por Silva *et al.* (2014) como resíduo não perigoso e não inerte. Sendo importante ressaltar o potencial das argilas em isolar contaminantes, diminuindo a toxicidade de vários tipos de materiais.

O esteatito, conhecido como pedra sabão, tem grande aplicabilidade na produção do artesanato, porém, em termos ambientais, o sistema produtivo do artesanato é extremamente

rudimentar, em função da grande quantidade de resíduos gerados durante o processo, como os finos de pedra-sabão, dispostos muitas vezes próximo às oficinas sem nenhuma forma de controle. Segundo Almeida (2006), apenas 10% da matéria-prima são aproveitadas e 90% são transformadas em resíduo. Pode-se estimar que 146 toneladas de resíduo sejam gerados por mês na região de Santa Rita de Ouro Preto, sendo este resíduo disposto sem destinação específica.

O esteatito em estudo foi caracterizado previamente por Rodrigues (2010), Ferreira (2013) e Souza (2016) e possui o talco como fase mineralógica principal. Segundo Van Vlack (1973), o talco possui características importantes na fabricação de cerâmica, como alta resistência mecânica, resistência ao choque térmico, ao ataque de álcalis e resistência elétrica em altas temperaturas. Por outro lado, diminui a retração de queima, a temperatura de maturação de massa, a expansão por absorção de água e a perda dielétrica.

Segundo Torres (2015), apesar de Minas Gerais ser um dos principais estados produtores da caulinita no Brasil, a região de Ouro Preto e Mariana possui grandes depósitos de argila caulínica ainda sem destinação industrial.

Desta forma fazem-se necessários estudos de utilização tecnológica de resíduos como o lodo de tanques de decantação de usinas de ferro-ligas manganês e finos da fabricação de artesanatos de pedra-sabão. Este trabalho propõe a utilização desses resíduos gerados na região de Ouro Preto – MG na fabricação de cerâmica. A alternativa proposta parece ser uma forma prática e de baixo custo para utilização desses tipos de resíduos que apresentam baixo valor agregado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a utilização do lodo da fabricação de ferro-ligas de manganês e de finos de pedra-sabão gerados em oficinas de artesanato, ambos da região de Ouro Preto, na composição de massa para fabricação de cerâmica vermelha.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o lodo proveniente dos tanques de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto.
- Realizar planejamento experimental fatorial com intuito de investigar se as variáveis (substituição de solo por lodo, pressão de compactação e temperatura de queima) e as interações entre elas tem influência significativa nas diferentes respostas de interesse (retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência à compressão).
- Analisar os resultados anteriores e, com os melhores resultados, realizar a substituição do solo por lodo e esteatito em um mesmo corpo de prova. A partir daí, otimizar o processo de incorporação dos resíduos para fabricação de cerâmica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fabricação de ferro-ligas de manganês e resíduos gerados no processo

O manganês é um metal raramente encontrado na sua forma elementar, sendo sua mineralogia variada e complexa. Segundo Lúcio *et al.* (1980), o minério de manganês é uma matéria-prima essencial na siderurgia, pois este pode ser adicionado ao aço melhorando suas propriedades (elevação da dureza e aumento da resistência mecânica (OLSEN *et al.*, 2007)), reduzindo os efeitos prejudiciais do enxofre e atuando como controlador da oxidação do banho durante o refino.

O manganês pode ser introduzido no aço na forma pura, porém, a prática usual, é adicioná-lo na forma de ferro-ligas, devido ao custo ser muito menor. Além disso, a incorporação no aço é facilitada quando o elemento está sob a forma de ferro-liga (LÚCIO *et al.*, 1980).

Ferro-Liga é a denominação de ligas de ferro com outros metais, no qual o teor do ferro é menor do que o teor do outro metal, tendo como principal finalidade a incorporação de elementos de liga ao aço, melhorando suas características finais, como proporcionar ponto de fusão mais baixo, diminuir a densidade e diminuir o custo de produção (LÚCIO *et al.*, 1980).

A fabricação de ferro-liga de manganês pode ser em alto forno ou em forno elétrico de redução, sendo o último mais utilizado por consumir menos carbono, exigir menor qualidade dos agentes redutores e ter melhor flexibilidade para produção de ligas de diferentes teores (OLSEN *et al.*, 2007).

Os fornos elétricos de redução ou fornos elétricos a arco submersos são usados para a produção de ligas de ferro manganês alto carbono (FeMnAC) e de ferro silício manganês (FeSiMn) por meio do processo de redução a altas temperaturas (REIS, 2010). Segundo Tranell (2006), o processo para fabricação das ligas de FeMnAC e de FeSiMn é muito similar, sendo as principais diferenças a composição da matéria-prima e a temperatura.

Para produção da liga FeMnAC, as matérias-primas são o minério de manganês, fundente e agentes redutores. Já para a liga de FeSiMn, além disso, é usado a escória com alto teor de manganês e quartzito. Devido ao processo de redução da sílica, a temperatura para fabricação do FeSiMn é maior do que para o FeMnAC (TRANELL, 2006). Na Figura 3.1 é possível observar uma figura esquemática que resume processo de produção de ligas de manganês.

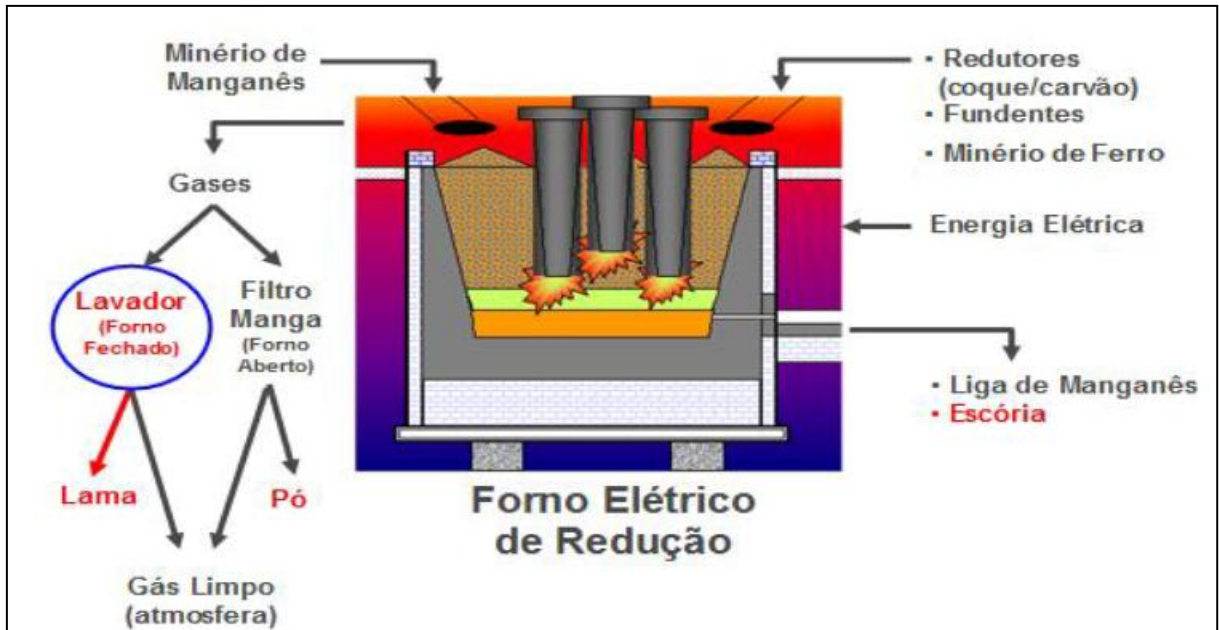


Figura 3.1 Processo de produção de ferro-ligas de manganês - Forno Elétrico de Redução (SANTOS, 2013)

Durante o processo de fabricação de ferro-ligas é gerado grande quantidade de resíduos inerentes ao processo, como emissões de gases, resíduos sólidos e efluentes líquidos (REIS, 2010). Segundo Tranell (2006), são emitidos para o ar poeira e fumos, podendo conter SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , compostos orgânicos voláteis e metais pesados. São gerados resíduos sólidos como a escória, lama e sólidos provenientes do tratamento de gases e efluentes líquidos gerados a partir dos lavadores de gás.

Os resíduos sólidos gerados como o lodo de tanque de decantação, a lama filtrada no processo de lavagem de gás são estocados como passivos ambientais ou em aterros apropriados. A escória do processo de fabricação da liga é parcialmente vendida como subprodutos, reciclados no processo ou em casos de não possuírem valor econômico são transportados para depósitos ou aterros. Por exemplo, a escória com alto teor de óxido de manganês, gerada na produção de liga FeMnAC, é usada como matéria-prima para produção de liga de FeSiMn (TRANELL, 2006).

Segundo Reis (2010), a captação do pó e dos gases gerados no processo de fabricação de ferro-ligas de manganês é utilizada em equipamentos como ciclones, lavadores de gás, precipitadores eletrostáticos, filtros de manga, filtros de cerâmica e metal e queimadores de gases. Esses resíduos são coletados em big bags, estocados a céu aberto e, posteriormente, enviados para as células de deposição de resíduos.

Para o tratamento de efluentes líquidos são utilizados sistemas como a precipitação química de metais solúveis, filtragem e sedimentação. A água recuperada pode ser recirculada na usina ou lançada em corpo de água.

Nos fornos elétricos abertos, os gases gerados são aspirados e direcionados aos filtros de mangas. Esses gases são formados por materiais particulados que condensam nas zonas frias do forno e ficam retidos nos filtros, formando o pó de despoeiramento (SANTOS, 2013).

Nos fornos elétricos fechados, os lavadores de gás são fixados nas torres de lavagem, onde o gás liberado no processo é direcionado. Depois da lavagem, a água utilizada poderá conter sólidos em suspensão e elementos dissolvidos que não podem ser diretamente descartados no meio ambiente. Por esse motivo, a água é encaminhada para uma bacia de decantação, para separação do sólido e do líquido. A água recircula no processo e a polpa é filtrada, gerando a lama (CASTRO, 2011 e SANTOS, 2013).

De acordo com Olsen *et al.* (2007), a composição da lama varia de acordo com o produto e com a composição das matérias-primas. Eles apresentaram exemplos de análises químicas da lama gerada da produção de SiMn e FeMn, conforme Tabela 3.1, podendo-se destacar o $MnCO_3$ como composto principal.

Tabela 3.1 Exemplos de análises químicas da lama gerada da produção de SiMn e FeMn

Lama	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnCO ₃
	(% em massa)					
SiMn	25	3	6	1	6	40
FeMn	5	2	4	2	4	75

Fonte: Olsen *et al.*, (2007)

Segundo Castro (2011), o descarte da lama gerado no tratamento de efluentes gasosos é feito em uma barragem de maneira segura, porém é gerado cerca de 50kg de lama para cada tonelada de liga produzida, sendo produzidas 300 toneladas de liga por dia.

De acordo com Nunes (2004), “o lodo é o material sedimentado e removido do fundo dos decantadores, geralmente constituído de sólidos em suspensão sedimentáveis”. Segundo Silva *et al.* (2014), em uma usina de fabricação de ferro-liga de manganês, os tanques de decantação recebem os efluentes líquidos através das calhas de drenagem hídrica dos pátios de estocagem de matéria-prima, produtos, rejeitos e do resfriamento de escória.

Na empresa em estudo existem dois tanques de decantação de 1200m² cada. O funcionamento destes tanques acontece em três etapas, sendo enchimento, esgotamento e limpeza, que ocorre quando a espessura do resíduo sólido presente no fundo do tanque é igual a 0,4m. Enquanto um tanque está na etapa de enchimento o outro, está na etapa de limpeza (REIS, 2011).

Segundo Reis (2011), os sólidos sedimentados recolhidos no fundo dos tanques são transportados para um leito de secagem, com área de aproximadamente 300m², permanecendo, nesse local, até se obter a umidade adequada para a destinação final.

Silva *et al.* (2014) caracterizou o lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-liga manganês localizada no estado de Minas Gerais e observou que mais de 80% das partículas estavam abaixo de 53µm. O material era composto majoritariamente por quartzo, muscovita, caulinita, calcita e albita. Na classificação como resíduo industrial NBR 10004, o lodo deste tipo foi enquadrado como resíduo classe II-A (não perigoso e não inerte).

Segundo a NBR 11174, os resíduos não inertes podem ter propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Sendo assim, devem ser armazenados de maneira a não possibilitar a alteração de sua classificação e de forma que sejam minimizados os riscos de danos ambientais. De acordo com Sissino (2003), os resíduos não inertes normalmente têm sido encaminhados para disposição final em aterros controlados, resultando em elevado custo para a empresa.

3.2 Fabricação de artesanato de pedra sabão e resíduos gerados no processo

O artesanato de pedra sabão na região de Santa Rita de Ouro Preto, localizada em Ouro Preto-MG, tem papel importante no desenvolvimento socioeconômico do distrito. Segundo Almeida (2006) cerca de 94% da população são beneficiadas de alguma forma com as atividades artesanais.

O esteatito, conhecido como pedra sabão, tem grande aplicabilidade na produção do artesanato devido às suas características físicas, como inércia química e alvura, baixa condutividade térmica e elétrica, resistência ao choque térmico, alto poder lubrificante e suavidade ao tato (Luz e Lins, 2008). Segundo Souza (2016), a aplicabilidade da rocha esteatito é bastante ampla, desde o artesanato, que é bastante significativo na região de Ouro Preto, até a cerâmica de isolamento térmico/elétrico.

De acordo com Almeida (2006), em termos ambientais, o sistema produtivo do artesanato é extremamente rudimentar, em função da grande quantidade de resíduos gerados durante a produção. Apenas 10% da matéria-prima são aproveitadas e 90% são transformadas em rejeito, sendo descartados sem nenhum critério ambiental. Pode-se estimar que 146 toneladas de rejeito sejam gerados por mês, sendo este resíduo disposto sem destinação específica.

O talco é um mineral de origem secundária, formado pela alteração dos silicatos de magnésio, com fórmula química $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ e composição teórica de 31,7% MgO, 63,5% SiO₂ e 4,8% H₂O. É encontrado de maneira mais característica nas rochas metamórficas, onde pode constituir quase toda a massa da rocha, sendo assim, conhecido como esteatito ou pedra sabão (KLEIN E DUTROW, 2012).

Rodrigues e Lima (2012) realizaram a caracterização tecnológica e a purificação de finos de pedra sabão da região de Ouro Preto, com o objetivo de identificar potenciais aplicações para o resíduo. Foi utilizada a separação magnética para purificação da fração maior que 74µm, já para a fração menor, foi utilizada flotação e alvejamento com ácido clorídrico. Os resultados mostraram que cerca de 50% das partículas apresentam granulometria menor que 74µm e que os minerais presentes são talco, caulinita, clorita-serpentina, magnesita, dolomita e nimita. Foi possível concluir que os finos podem ser usados na fabricação de inseticidas, como espalhador na indústria de tintas, como carga na indústria de papel e plástico, e na indústria de plásticos antiaderentes, dependendo das especificações de cada indústria.

Torres *et al.* (2012) investigaram as transformações químicas e mineralógicas de resíduo de esteatito de oficinas artesanais na região de Ouro Preto. Foram realizadas análises mineralógicas por difração de raios X e análises químicas e texturais por espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi possível observar que o talco é o mineral predominante do resíduo e que a calcinação é responsável pela mudança de fase, acelerando o processo de sinterização que se inicia a 1000°C, onde o talco é transformado em enstatita, uma de suas fases polimorfas. Com a formação de enstatita e da fase amorfa há formação da fase líquida que na sinterização vai preenchendo os poros abertos, resultando no aumento da massa específica aparente e na densificação do corpo cerâmico.

3.3 Fabricação de cerâmica

Os materiais dos grupos cerâmicos são geralmente caracterizados por apresentarem elevada dureza, comportamento frágil, reduzida tenacidade e ductibilidade, características isolantes térmicas, resistência ao desgaste, resistência química e grande resistência mecânica em altas temperaturas (BOGAS, 2013).

Na indústria de cerâmica vermelha, as argilas utilizadas abrangem uma grande variedade de substâncias minerais de natureza argilosa. Segundo Luz e Lins (2008), as argilas são sedimentos pelíticos consolidados e inconsolidados que queimam em cores avermelhadas em temperaturas entre 800 e 1250°C.

A argila é um material natural, de textura terrosa e de granulação fina, constituídas predominantemente de argilominerais, como por exemplo, os grupos da caulinita, illita e esmectita. Ocorrem associados outros minerais, de maior granulometria, como o quartzo, as micas, feldspatos, minerais opacos, matéria orgânica e outras impurezas (SANTOS, 1989).

Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, que possuem estrutura na forma de folhas e apresentam granulometria menor que 2µm (CARTER e NORTON, 2007).

A maioria destes silicatos hidratados tem estruturas acamadas, com propriedades únicas, em parte devido ao seu pequeno tamanho de grão e sua grande relação de área superficial e volume. Possuem superfícies altamente reativas e alta capacidade de troca de cátions (KLEIN e DUTROW, 2012).

Segundo Bogas (2013), as cerâmicas tradicionais estão associadas aos materiais silicatados, sendo constituídos por três componentes básicos, sendo estes, a argila, a sílica e o feldspato. A argila é responsável pela plasticidade necessária a moldagem do material. A sílica é o esqueleto não deformável e o feldspato tem a função de reduzir a temperatura de fusão da mistura.

De acordo com Santos (1989) a argila adquire certa plasticidade após ser suficientemente pulverizada e umedecida, rigidez após a secagem e alta dureza após a queima em uma temperatura adequadamente elevada.

Segundo dados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo do ano de 2003, a argila para cerâmica vermelha deve ser processada e consumida nas imediações dos jazimentos, devido ao seu baixo valor unitário. Geralmente são empregadas na fabricação de tijolos, blocos cerâmicos, telhas, tubos cerâmicos e revestimentos. Na ordem citada, uma melhor qualidade da matéria-prima argilosa é exigida (TANNO e SINTONI, 2003).

Dependendo das características das matérias-primas elas podem ser usadas para fabricação de diferentes produtos industriais, como: tijolos de alvenaria, telhas, pisos. Assim, a partir das características das cerâmicas, comparam-se os valores medidos na caracterização tecnológica com os valores requeridos para cada uso.

Para o setor de cerâmicas o conhecimento da mineralogia e do diagrama de mudanças de fases durante queima da rocha permite a previsão de características estruturais determinantes na qualidade de seus produtos.

Segundo Santos (1975), o processo de fabricação de cerâmica envolve a preparação da matéria-prima, conformação, processamento térmico e acabamento, sendo que cada uma destas etapas possuem variáveis determinantes na qualidade do processo. Busca-se por meio da composição da mistura, uma massa que tenha funções tecnológicas essenciais, tais como: plasticidade, resistência mecânica a massa verde e crua, fusibilidade, drenagem e coloração (LUZ e LINS, 2008).

O processo de fabricação e as propriedades finais dos produtos cerâmicos estão estreitamente relacionados com a composição química e mineralógica das matérias-primas, assim como com a estrutura cristalina e granulometria das partículas.

Segundo Pracidelli e Melchiades (1997) uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, sendo assim, uma solução é dosar grãos finos, médios e grossos, fazendo uma composição granulométrica adequada. O Diagrama de Winkler auxilia no estudo da composição granulométrica ótima, indicando a dosagem de partículas finas, médias e grossas que possibilitariam obter as melhores propriedades do produto final. Na Tabela 3.2 são apresentadas as composições granulométricas dos produtos, de acordo com o Diagrama de Winkler.

Tabela 3.2 Composição granulométrica de alguns produtos da cerâmica vermelha

Tipo de produto	Composição granulométrica (%)		
	<2 μm	2 a 20 μm	>20 μm
A - Materiais de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
B - Telhas, capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
C - Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
D - Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	25 a 55

Fonte: Pracidelli e Melchiades (1997)

A plasticidade é a propriedade que o sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força é retirada. Segundo Santos (1975), a plasticidade é resultante da ação lubrificante da água entre as partículas e das forças de atração entre as partículas de argilominerais.

A mecânica dos solos apresenta uma classificação a respeito dos estados de consistência, sendo que, se a umidade de um solo for muito elevada, ele se apresenta em um estado líquido, como um fluido denso. À medida que a água evapora e ele endurece, para certo limite de liquidez (LL), perde sua capacidade de fluir, porém pode ser moldado e conserva sua forma. Nesse momento, o solo encontra-se no estado plástico. Esse estado desaparece no momento em que o solo se desmancha ao ser trabalhado, ou seja, continua a perda de umidade até o limite de plasticidade (LP). Continuando a secagem, ocorre a passagem gradual para o estado sólido. O limite entre os dois estados é o teor de umidade ou limite de contração (LC) (CAPUTO, 1988). A Figura 3.2 ilustra esquematicamente os estados físicos do solo e suas fronteiras (limites de consistência).

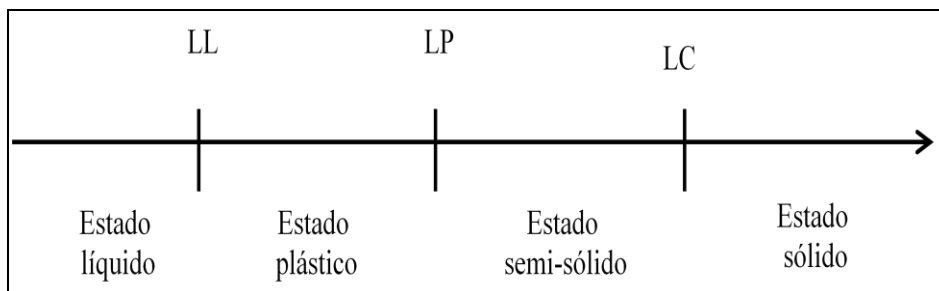


Figura 3.2 Estados físicos do solo e suas fronteiras (Caputo, 1988)

O índice de plasticidade é a diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade, sendo que este define a zona em que o solo encontra-se no estado plástico, fornecendo um critério para definir o caráter argiloso de um solo. As argilas são tanto mais compressíveis quanto maior o índice de plasticidade (IP). De acordo com Jenkins apud Caputo (1988), os solos podem ser

classificados em: fracamente plásticos ($1 < IP < 7$), medianamente plásticos ($7 < IP < 15$) e altamente plásticos ($IP > 15$).

Em relação ao processo de secagem, por razões econômicas, este deve ser o mais rápido possível. Porém, a taxa de secagem é limitada pelo risco de deformações indesejáveis e fraturas resultantes da remoção excessivamente rápida da água (HLAVAC, 1983).

Segundo Hlavac (1983), a secagem reduz gradualmente a quantidade de água no material e simultaneamente muda sua distribuição ao longo do objeto. Se a eliminação da água não ocorrer uniformemente ao longo do corpo surgem tensões na zona de secagem e quando essas excedem a resistência à ruptura à tração, fissuras formam-se na direção do gradiente de umidade (geralmente perpendicular à superfície).

De acordo com Hlavac (1983), a etapa de secagem ocorre em três estágios (Figura 3.3). Em um primeiro momento (A), a água forma camadas contínuas que separam mutuamente as partículas, ocorrendo aproximação gradual e contração da massa como um todo. No segundo estágio (B), as camadas de água se contraem tanto que as partículas passam a ter contato entre si, sendo que a água somente preenche os poros entre elas. Finalmente (C), um filme fino de água restante é ligado por força de adsorção à superfície das partículas, ocorrendo a expulsão desta apenas na etapa final de secagem. A pequena quantidade de água restante fica fortemente ligada nos pontos de contato entre as partículas e nos pequenos poros restantes (D).

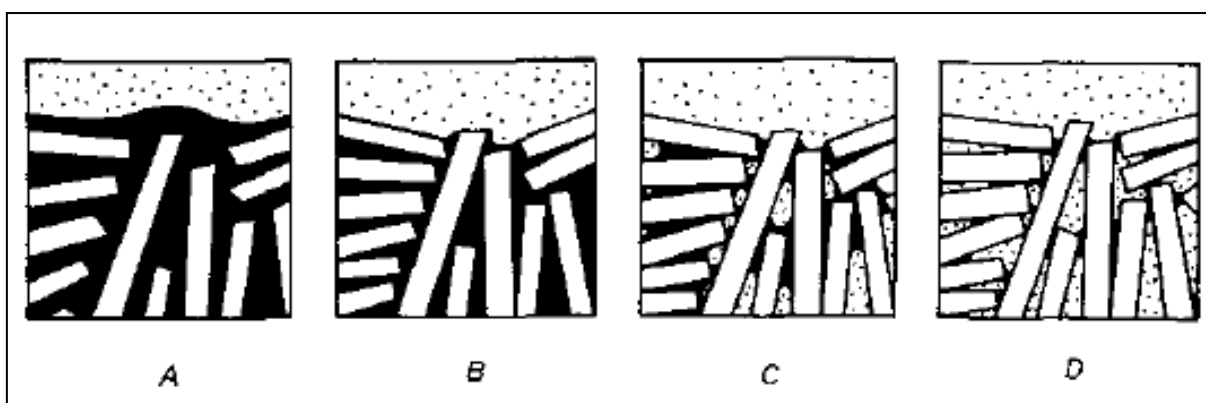


Figura 3.3 Distribuição de água durante a secagem em um corpo cerâmico (Hlavac, 1983)

Segundo Bogas (2013), os vazios deixados pela água vão contrair-se de forma não uniforme podendo provocar deformações diferenciais nas peças. O nível de contração depende da composição da massa, da umidade e da compacidade da mistura.

Durante a etapa de secagem, a contração volumétrica é diretamente proporcional ao volume de água interpartículas que foi removida. Quando a água é removida, as partículas entre camadas movem-se uma para próximo da outra e a contração se torna notória no produto formado. O cuidado principal é estabelecer uma tolerância de contração que permitirá ao produto tomar as formas finais desejadas (VAN VLACK, 1973).

De acordo com Van Vlack (1973), quando a temperatura de um material varia, sua energia interna também varia, podendo ocasionar variação dimensional. A variação de volume que acompanha a variação de temperatura ocorre porque a distribuição de energia para os espaçamentos interatômicos é assimétrica, sendo o coeficiente de dilatação térmica maior para temperaturas mais elevadas.

Uma das propriedades mais importantes em produtos cerâmicos é sua densificação, conseqüentemente diminuição da porosidade, levando a uma menor absorção de água e maior resistência mecânica. Esses requisitos são alcançados através da sinterização ou queima.

De acordo com Hlavac (1983), a sinterização é o processo de fortalecimento espontâneo de corpos porosos através do efeito da elevação da temperatura. No processo de sinterização, reações químicas podem ocorrer e levar a formação de novas fases cristalinas, possivelmente com formação de fase líquida. Assim como, o produto adquirir sua forma e propriedades finais, sem precisar atingir seu ponto de fusão.

O processo de sinterização envolve a redução do volume e densificação do corpo, ou seja, diminuição da porosidade. O processo ocorre na tentativa do sistema de reduzir sua área superficial, nesse sentido, a energia livre do sistema diminui como resultado da eliminação da interface sólido/gás (HLAVAC, 1983).

A sinterização envolve o processo no qual as partículas de um material se ligam por difusão no estado sólido, onde as partículas vão coalescer em temperaturas elevadas, mas abaixo do ponto de fusão, conduzindo à densificação do corpo cerâmico e ao incremento da resistência. Com a coalescência, vão se formando partículas maiores que as iniciais, acarretando na diminuição da porosidade e atingindo um tamanho de grão em equilíbrio, como na Figura 3.4 (CARTER e NORTON, 2007).

Segundo Carter e Norton (2007), o processo de coalescência ocorre quando as partículas se movem em direção uma da outra, começando a formar o pescoço. Assim, acontece a mudança

no tamanho e forma do grão e dos poros. À medida que a sinterização avança, as partículas se movem juntas, sendo este movimento o passo essencial da densificação.

Segundo Hlavac (1983), o pescoço é uma área de ligação expandida entre as partículas que estavam originalmente em contato pontual. No processo de queima, após a formação do pescoço, as partículas formam um poro que tende a contrair-se e ser eliminado pelo efeito da tensão superficial. A contração adicional dos poros prosseguirá a uma taxa mais lenta correspondente àquela em que os gases são libertados dos poros por efeito da difusão.

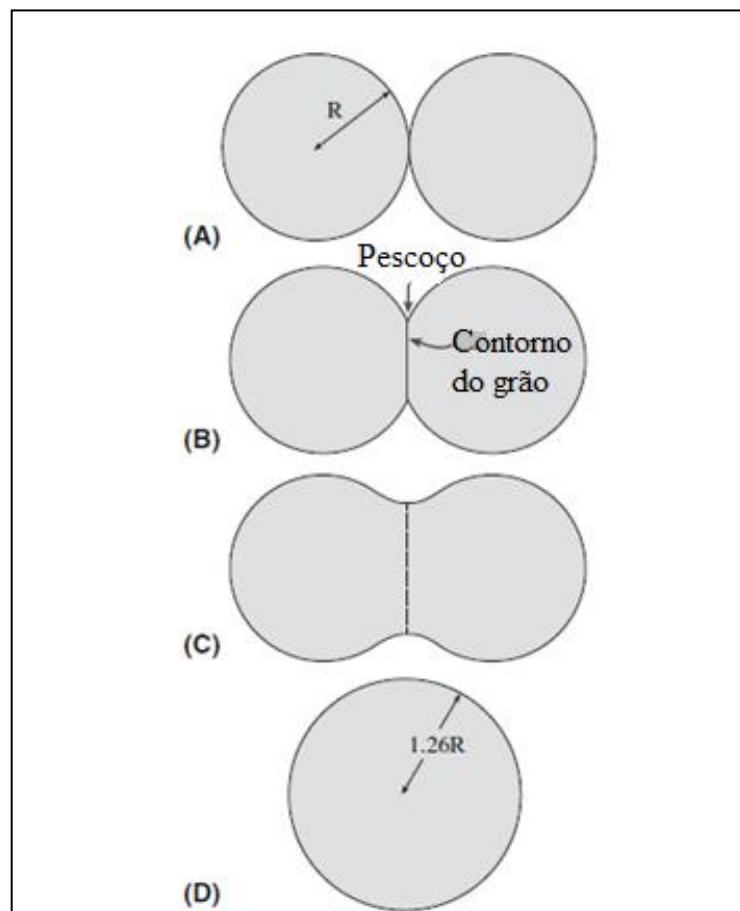


Figura 3.4 Coalescência entre partículas (Carter e Norton, 2007)

As fases finais de sinterização são usualmente complicadas pelo crescimento de grãos, isto é, o tamanho médio das partículas aumenta. Através do crescimento de grão excessivamente rápido, os poros restantes ficam isolados do limite intercrystalino e não podem ser eliminados por difusão de modo que o produto exibe alguma porosidade final (HLAVAC, 1983).

3.4 Utilização de resíduos na fabricação de materiais cerâmicos

A incorporação dos mais variados tipos de resíduos em matrizes cerâmicas vem sendo uma prática comum nos últimos anos. Assim, com a escassez dos recursos naturais cresce o potencial uso de resíduos industriais como matéria-prima alternativa para as cerâmicas tradicionais.

De um modo geral, todos os tipos de indústrias buscam por alternativas mais baratas e buscam otimizar seu processo para aproveitar ao máximo o que está disponível para eles, produzindo menos resíduos possíveis, sendo crescente os estudos que visam a substituição da matéria-prima convencional por rejeitos industriais.

Segundo Luz e Lins (2008) não há substitutos naturais às argilas pelas suas propriedades, no entanto, a incorporação de resíduos nas massas de cerâmica vermelha se apresenta como uma importante tendência tecnológica nos últimos anos. Pode-se resultar em ganhos, tanto de natureza ambiental, promovendo o uso de materiais com problemas de destinação, como também econômicos, para os fornecedores de resíduos e a indústria cerâmica consumidora. Dependendo da composição mineralógica e química, as substâncias são misturadas às argilas em determinadas proporções, de forma que não haja prejuízos no processo cerâmico e na qualidade do produto final.

Dondi *et al.* (1997) e Menezes *et al.* (2002) classificaram os resíduos em categorias baseadas em seus principais efeitos quando incorporado a cerâmica, sendo elas: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis e cinzas volantes. Menezes *et al.* (2002) ressalta que uma classificação sistemática dos resíduos é muito complexa, em virtude da grande variabilidade de suas propriedades e de sua influência nas formulações de corpos cerâmicos.

Os resíduos redutores de plasticidade geralmente possuem composição silicatada, são mais refratários, dão consolidação estrutural a massa antes da queima, facilitam a remoção de água durante a secagem e diminuem a plasticidade da massa (DONDI *et al.*, 1997). De acordo com Menezes *et al.* (2002), é importante ressaltar que esses resíduos podem atuar também como formadores de fase vítrea, podendo atuar preenchendo os poros do material, ou como matriz vítrea ligante de grãos cristalinos.

Os fundentes são resíduos provenientes, geralmente, das indústrias cerâmicas, metalúrgicas e mecânicas. O material fundente sofre fusão em temperaturas mais baixas, permitindo acelerar

o processo de queima, com consolidação da estrutura das peças em temperatura ou tempo menores, gerando redução do consumo energético (ACCHAR, 2006). Conforme Dondi *et al.* (1997), quando adicionados, geralmente ocorre a redução da porosidade do corpo cerâmico.

Os resíduos combustíveis são provenientes de processos industriais que possuem alto teor de matéria orgânica, gerando alto poder calorífico. A utilização desse resíduo na indústria cerâmica pode ser feito tanto por incorporação à massa cerâmica quanto por mistura com os combustíveis responsáveis pela queima, sendo que, em ambos os casos, é utilizado o poder calorífico dos resíduos para auxiliar no processo de queima (MENEZES *et al.*, 2002).

As cinzas volantes são resíduos sólidos provenientes das centrais termoeletricas que utilizam carvão como combustível ou incineradores, chegando a conter 16% de carbono incombustível. Esses resíduos têm sido utilizados como matéria-prima para produção de vidros, vitrocerâmicas e compósitos com matriz vítrea, pois podem transformar composições químicas complexas, contendo metais pesados, em produtos não danosos ao meio ambiente (MENEZES *et al.*, 2002).

Segadães *et al.* (2005) avaliaram as mudanças das propriedades de uma cerâmica industrial com a adição de rejeitos de rochas ornamentais (granito e mármore). A substituição de 30% em peso do rejeito mostram resultados promissores, uma vez que, há possibilidade de utilização de temperaturas de queima menores do que 1150°C, trazendo significativa economia de energia, sem prejudicar a qualidade do produto final.

Acchar *et al.* (2006) estudaram a incorporação de resíduos de rochas ornamentais, granito e mistura de granito e mármore, em argila com características ruins de queima. A mistura foi realizada com 70% de argila e 30% de rejeito, pressão de compactação de 20MPa e temperaturas de queima de 950 a 1150°C, por 2 horas. Foi observado que a adição desses rejeitos ajuda no processo de sinterização e, ao mesmo tempo, controlam a plasticidade e retração dos corpos cerâmicos.

Torres (2015) investigou o uso de resíduos de esteatito da região de Ouro Preto e Mariana, Minas Gerais como componentes de cerâmicas em combinação com argilas caulínicas. Os corpos de prova foram preparados com misturas de 2,5 a 97,5% de esteatito em peso, sendo queimados a temperaturas de 500, 1000 e 1200°C, por duas horas. Foi possível observar que o talco e a caulinita são os minerais predominantes na composição dos corpos de prova, sendo

que, em temperaturas mais elevadas, a fusão parcial do talco promove um aumento da fase líquida que diminui a porosidade e, desta forma contribui para redução da absorção de água e, principalmente para o aumento sinterização. As amostras contendo 85% de esteatito na mistura apresentam os melhores resultados, com propriedades adequadas para possíveis aplicações tecnológicas.

Souza *et al.* (2016) avaliaram a aplicabilidade do resíduo de pedra sabão da fabricação de artesanato como agente sorvente de óleo diesel e posterior aplicação como matéria-prima para fabricação de cerâmica vermelha. Foram estudadas a influência da pressão de compactação (14 e 28MPa), temperatura de queima (850 e 1000°C) e composição da mistura (argila pura, resíduo de pedra sabão e resíduo de pedra sabão adsorvido com óleo, com substituição de 5 e 15%). Os resultados de melhor retração linear de queima, absorção de água e resistência a compressão foram obtidos para uma substituição de 15%, temperatura de queima de 1000°C e 28MPa de pressão de compactação. Observou-se que a presença de óleo não afetou as características da cerâmica.

Silva *et al.* (2014) realizaram a incorporação de rejeito de minério de ferro como aditivo na indústria cerâmica que indicam alta viabilidade técnica e econômica para uso industrial. A substituição de 5% em massa e temperatura de queima de 950°C, aumentaram a resistência a flexão e a porosidade, diminuíram a densidade e a absorção de água, resultados desejáveis na indústria cerâmica.

Teo *et al.* (2016) caracterizaram a escória de um forno de aciaria e observaram que a composição química é semelhante a das matérias-primas para cerâmica tradicional, que o resíduo é não perigoso, indicando grande potencial para fabricação de cerâmica. Ainda foi possível inferir que a escória começa a fundir a 1250°C e, portanto a temperatura máxima de queima para produção de cerâmica incorporada com esse resíduo é de 1200°C.

Castro (2011) realizou estudos de caracterização da lama do lavador de gases de uma usina de fabricação de ferro-liga manganês e sua posterior utilização como parte da matéria-prima para fabricação de tijolos para construção civil. Foram formuladas diferentes massas cerâmicas com teores de 0; 2,5; 5 e 10% em peso do resíduo, pressão de compactação de 40MPa e temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Segundo seus estudos, a lama apresenta 90% da granulometria passante em 37µm, sendo formada majoritariamente por manganês e sílica. A adição de lama de manganês, de granulometria fina, favorece o mecanismo de sinterização no

estado sólido, pela maior área superficial e pelas menores distâncias de difusão, o que contribui para uma maior consolidação entre os grãos da cerâmica, tornando-a conseqüentemente mais resistente. Concluiu-se que com a adição de 10% de lama à massa cerâmica, na queima a 1050°C mostrou-se altamente eficiente na melhora das propriedades mecânicas da cerâmica vermelha.

Santos (2013) estudou a influência de incorporação de pó de despoeiramento da produção de ferro-liga de manganês para fabricação de bloco intertravado cerâmico. Foram preparados corpos de prova por pressão uniaxial de 30MPa, com substituição de 0 a 20% e sinterização nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. Os resultados mostraram viabilidade para utilização dos resíduos para fabricação de bloco intertravado, porém faz-se necessário a realização de estudos de impactos ambientais para incorporação do pó de despoeiramento com substituições superiores a 10%.

Cruz *et al.* (2016) estudaram a incorporação de lama proveniente de estação de tratamento de água com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do corpo cerâmico. Foram preparados corpos de prova com substituição de 0 a 15% a uma temperatura de queima de 1000°C. Observou-se que a lama possui composição mineralógica muito semelhante à argila usada como matéria-prima, mas com um teor mais alto de metais pesados. Os resultados confirmaram a qualidade dos tijolos modificados, sendo que a incorporação do resíduo não afetou o teor de metais pesados no corpo cerâmico. Vale ressaltar que materiais cerâmicos podem ser fabricados com adição desse resíduo, de acordo com regulamentações ambientais de solo e água do estado de São Paulo.

Cota *et al.* (2016) avaliaram os efeitos da adição de pó de despoeiramento da fabricação de ferro-liga de manganês em corpos de prova cerâmicos. Os ensaios foram realizados segundo planejamento estatístico de experimentos, onde foram avaliadas as variáveis: adição de pó (5 e 10%), pressão de compactação (20 e 40MPa) e temperatura de queima (750 e 1000°C). Observou-se que a temperatura pareceu ser a variável que mais influenciou nos resultados de densidade e retração de queima e que a pressão de compactação não foi uma variável significativa para as respostas analisadas. Sendo assim, a condição ótima para fabricação dos corpos cerâmicos foi com incorporação de 10% de pó de despoeiramento em substituição ao solo argiloso utilizado e temperatura de queima de 1000°C.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Solo para confecção dos corpos de prova cerâmicos

O solo utilizado para a confecção dos corpos de prova foi coletado no Morro do Caxambu que se situa a 5km da cidade de Cachoeira do Campo, Minas Gerais. O ponto de coleta tem localização geográfica de latitude: $-20^{\circ} 24.517'$ e longitude: $-43^{\circ} 40.387'$. Foram coletadas 110kg de solo, utilizando picaretas. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentados os parâmetros de caracterização do solo, previamente determinados por Ferreira (2013).

Peralta-Sánchez *et al.* (2011) realizaram a caracterização de amostras provenientes do depósito do Morro do Caxambu e constataram que o solo é composto, majoritariamente, por argilas cauliníticas, o que demonstrou a viabilidade de sua utilização para a fabricação de cerâmica vermelha.

Tabela 4.1 Composição química do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo

Teores (% em peso)						ppm	
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	As	Zn
28,91	5,96	0,143	1,48	0,64	62,62	5,38	36,70

Fonte: Ferreira (2013)

Tabela 4.2 Características físicas e mineralógicas do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo

Parâmetro	Solo
Área superficial (m ² /g)	32,414
Densidade (g/cm ³)	2,593
Porosidade (%)	1,6
PPC (%)	12,05
Composição mineralógica	Quartzo (SiO ₂) Caulinita (SiO ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄) Muscovita (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂)

Fonte: Ferreira (2013)

De acordo com Ferreira (2013) o solo é classificado como alteração de rochas, areias finas, siltosas ou argilosas, descrito como siltes orgânicos e areias muito finas. Cota *et al.* (2016) determinou a umidade do solo e encontrou valor de 7%.

A amostra de solo foi cominuída por Souza (2016), conforme Tabela 4.3, para adequação da amostra a composição granulométrica padrão de confecção de cerâmica vermelha. O processo de cominuição foi realizado até que 60% da amostra apresentasse granulometria inferior a 74 μ m. A distribuição granulométrica do solo, após a moagem, apresentou um d₈₀ de 90 μ m.

Tabela 4.3 Composição granulométrica do solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo

Distribuição granulométrica (%)		
2 μ m	2 a 20 μ m	>20 μ m
8	36,7	55,3

Fonte: Souza (2016)

Souza (2016) realizou as análises termogravimétricas das amostras de solo, conforme Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Análise termogravimétrica da amostra de solo coletado no Morro do Caxambu, Cachoeira do Campo

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Solo	30-100	3,1
	100-400	5,0
	400-600	5,37
	600-1000	4,42

Fonte: Souza (2016)

De acordo com Souza (2016), a perda de massa da amostra de solo nos intervalo de temperatura de 30-100°C pode estar associada a perda de umidade e no intervalo de 100 a 400°C a perda de água estrutural e de matéria orgânica. Já no intervalo de 400-600°C, ocorre a maior perda de massa que pode estar associada a desidroxilação da caulinita e no intervalo de 600 a 1000°C a desidroxilação da muscovita.

4.2 Caracterização do lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês

O lodo que será utilizado para a confecção dos corpos de prova foi proveniente do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês situada na região de Ouro Preto, Minas Gerais. A caracterização foi realizada conforme resume a Figura 4.1.

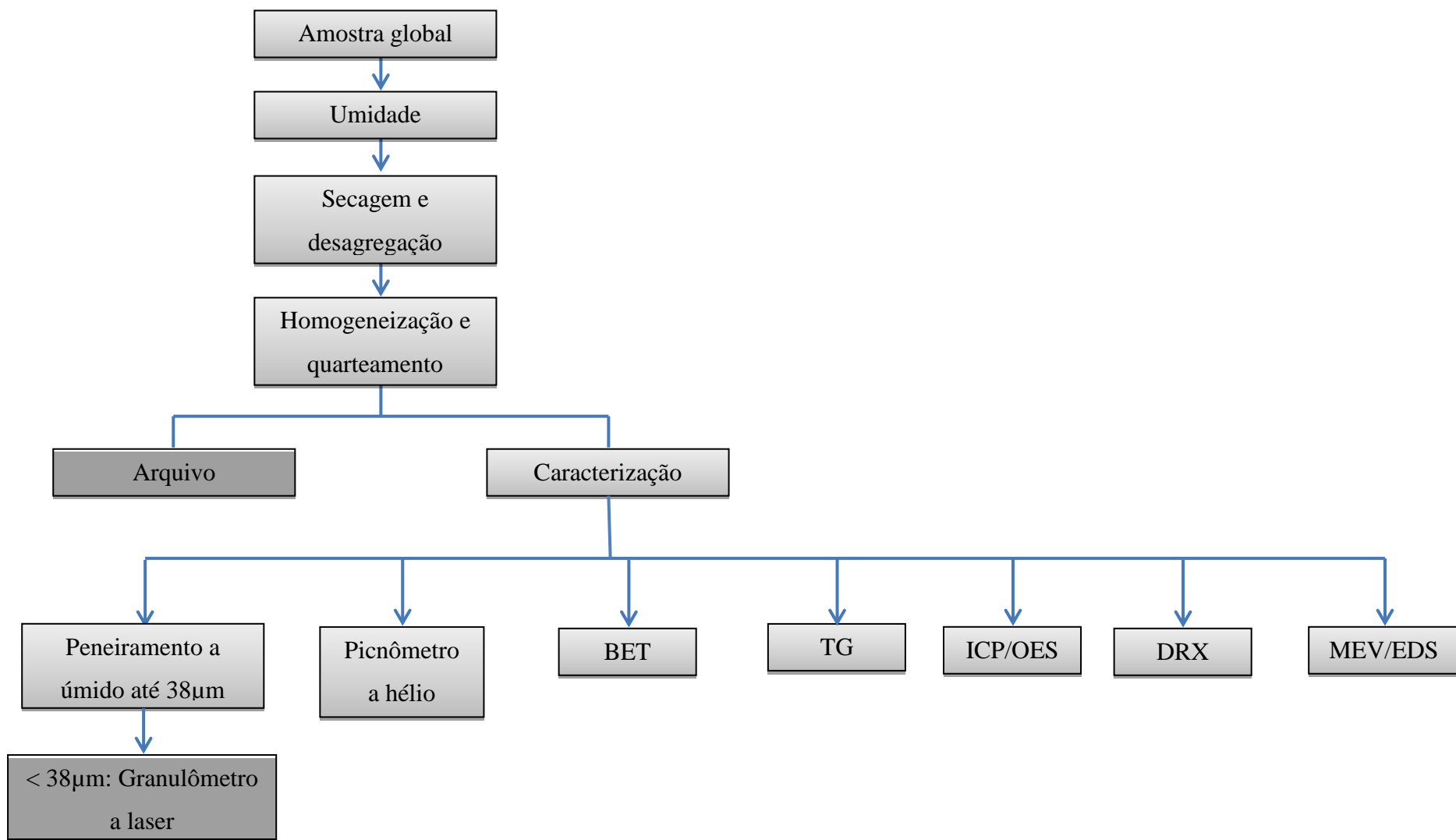


Figura 4.1 Fluxograma de caracterização do lodo proveniente do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês

Da amostra global, a partir do processo de homogeneização e quarteamento, foram retiradas duas alíquotas para análise convencional de umidade em estufa.

O peneiramento foi realizado a úmido, segundo a série Tyler de peneiras de -300 a +38 μ m, no Laboratório de Tratamento de Minérios (DEMIN/UFOP). A fração passante em 38 μ m foi analisada via granulômetro a laser Cilas 1064, no Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN/UFOP).

Para determinação da densidade específica do material foi utilizado o picnômetro a hélio, modelo Ultrapyc 1200e, sendo a análise realizada no Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN/UFOP). A área superficial específica foi determinada através do método de adsorção no BET modelo 1200e no Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN/UFOP).

Para realização da análise termogravimétrica das amostras foi utilizado o equipamento TA Q50 (TA *Instruments*), localizado no Laboratório de Espectroscopia Infravermelha e Análise Termogravimétrica (DEMIN-UFOP).

A análise química foi realizada no espectrofotômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES, marca Agilent 725) no Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP). A análise da sílica foi determinada por via úmida e a análise de perda por calcinação (PPC) foi obtida utilizando forno mufla, também no Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP).

A composição mineralógica foi determinada qualitativamente via difração de raios X, pelo método do pó, sendo o equipamento o difratômetro com tubo de cobre (PanAnalytical, modelo X'Pert³ Powder) do Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios X (DEMIN/UFOP). Para a identificação de finos de liga e escória no lodo, foi utilizado o MEV/EDS Modelo Jeol JSN6010la do Laboratório de Microsonda e Microscopia Eletrônica (DEGEO/UFOP).

4.3 Resíduo de esteatito

O resíduo de esteatito utilizado foi proveniente das fábricas de artesanato de Santa Rita de Ouro Preto, distrito de Ouro Preto, Minas Gerais. A caracterização foi realizada por Rodrigues (2010) e Ferreira (2013) e os parâmetros determinados estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 Composição química do resíduo de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais

Teor								
%					ppm			
Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	As	Cu	Mn	Pb
2,30	27,80	0,07	4,99	58,91	2,32	16,30	298	25,82

Fonte: Rodrigues (2010)

Tabela 4.6 Características físicas e mineralógicas do resíduo de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais

Parâmetro	Resíduo de esteatito
Área superficial (m ² /g)	3,430
Densidade (g/cm ³)	2,960
Porosidade (%)	0,2
Umidade (%)	0,340
d80 (µm)	48
PPC (%)	5,05
Composição mineralógica	Talco (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂) Clorita (H ₁₆ Al _{2,78} Fe _{0,94} Mg _{11,06} O ₃₆ Si _{5,22})

Fonte: Ferreira (2013) e Rodrigues (2010)

O esteatito é composto majoritariamente por talco, confirmando os maiores teores de óxido de magnésio e sílica. A granulometria do material é relativamente menor do que a do solo em estudo, com baixa umidade.

Souza (2016) realizou as análises termogravimétricas das amostras de esteatito, conforme Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Análise termogravimétrica da amostra de esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Esteatito	30-100	0,57
	100-500	2,0
	500-600	2,24
	600-800	1,0
	800-900	3,0

Fonte: Souza (2016)

Segundo Souza (2016), a perda de massa no intervalo de temperatura de 30-100°C pode estar associada a perda de umidade e no intervalo de 100 a 500°C a perda de água estrutural. Já no intervalo de 500-600°C, a perda de massa pode estar associada a desidroxilação da clorita e no intervalo de 800 a 900°C ocorre a maior perda de massa que pode estar associada à transformação de fase da clorita em olivina espinélio ou enstatita e a desidroxilação do talco.

4.4 Conformação dos corpos de prova

A conformação dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMIN/UFOP), conforme Figura 4.3. Em um primeiro momento, foi realizada a substituição de parte da massa argilosa apenas por lodo, pois Souza (2016) realizou ensaios com corpos constituídos apenas de argila e corpos constituídos de argila e resíduo de esteatito.

A umidade de prensagem deve ser controlada para evitar trincas, empenamento e falhas no preenchimento dos moldes, sendo que esta deve variar entre 5 e 15% (Paschoal, 2003). Foi aceito para este estudo umidade natural entre 8 e 10%, sendo utilizada a balança analítica Marte ID200 para medida da umidade do material.

Foi realizada a homogeneização do solo com o lodo, de acordo com o planejamento experimental, e a massa foi distribuída em um molde prismático de dimensão 70mm de largura, 10mm de altura e 20mm de espessura. Foi utilizada a prensa C1100 toneladas-força, marca SOLOCAP, localizada no Laboratório de Reologia DEMIN/UFOP.

Após a prensagem, os corpos de prova foram colocados em estufa para secagem. Segundo Hlavac (1983), a eliminação da água na etapa de secagem deve ocorrer de maneira uniforme, para evitar que moléculas de água fiquem presas no interior do corpo, podendo ocasionar trincas no material. Sendo assim, é necessário controlar a temperatura, a taxa de aquecimento e dar tempo suficiente para o corpo secar totalmente.

Foram utilizados a temperatura, o tempo de secagem e queima sugeridos por Souza (2016). Os corpos de prova foram secados em estufa em atmosfera não controlada, a 65°C, por 72 horas. Então, os corpos foram queimados, com temperatura definida em cada teste, por um período de 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera não controlada. Foi utilizado o forno Elektro Linn High Therm CC405 localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMIN/UFOP).

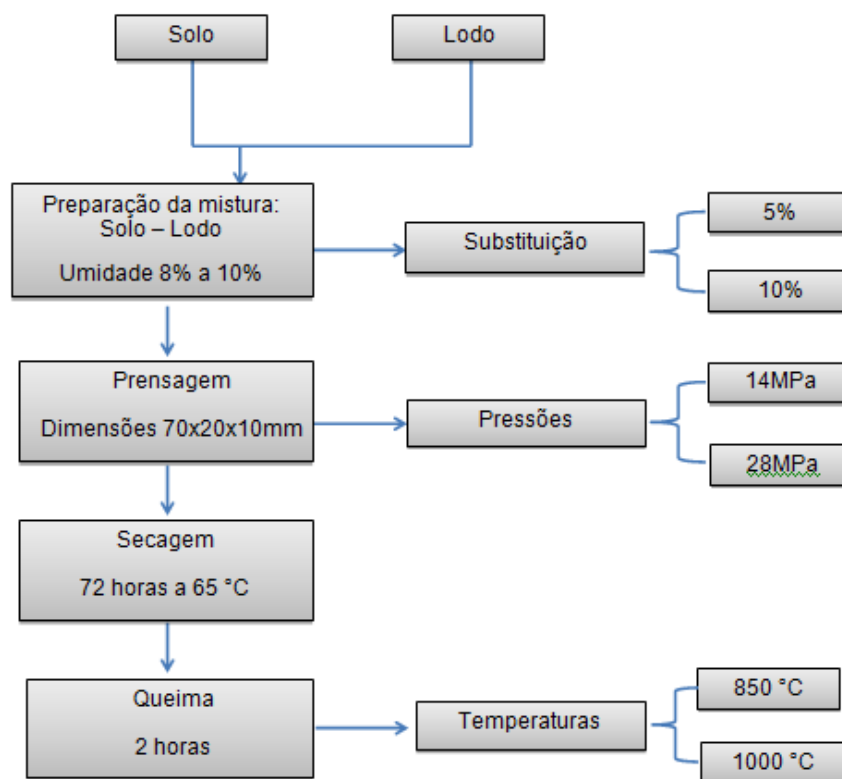


Figura 4.2 Fluxograma de construção dos corpos de prova cerâmicos com substituição de solo por lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês

4.5 Planejamento experimental

O planejamento experimental multivariado é uma técnica que vem sendo utilizada em grande escala. Observando todos os fatores no tempo, podem-se detectar interações entre as variáveis, analisar os resultados de um modelo que permite prever o que acontece para qualquer experimento dentro da faixa estudada, entre outros (SILVA, 2016).

Um experimento para triagem é realizado com o objetivo de determinar as variáveis experimentais e as interações entre elas que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse.

Segundo Teófilo e Ferreira (2006), em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. De acordo com Teófilo e Ferreira (2006), se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Usualmente, é denominado o nível +1 para o valor máximo e o nível -1 para o valor mínimo.

Neste trabalho, optou-se por manter os níveis de pressão de compactação e temperatura de queima estudados por Souza (2016), sendo estes apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Variáveis experimentais

Níveis	Fatores		
	Substituição (% em peso)	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)
-1	5	14	850
+1	10	28	1000

Com auxílio do software estatístico Minitab 16 foi construído um planejamento experimental fatorial (Tabela 4.7) com intuito de investigar se as variáveis: substituição em massa de solo por lodo, pressão de compactação e temperatura de queima, têm influência nas respostas. As respostas analisadas foram retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência à compressão. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 4.9 Planejamento fatorial completo 2^3 com duplicata

Experimento	Ordem	Substituição	Pressão	Temperatura
1	1	-1	-1	-1
2	6	1	-1	1
3	2	1	-1	-1
4	7	-1	1	1
5	3	-1	1	-1
6	15	-1	1	1
7	4	1	1	-1
8	14	1	-1	1
9	9	-1	-1	-1
10	10	1	-1	-1
11	5	-1	-1	1
12	16	1	1	1
13	13	-1	-1	1
14	11	-1	1	-1
15	8	1	1	1
16	12	1	1	-1

(-1) nível mínimo; (+1) nível máximo

4.6 Ensaios tecnológicos para cerâmica

Os ensaios foram realizados de maneira a atender a norma NBR 15270-3, a respeito dos métodos de ensaio para blocos cerâmicos.

4.6.1 Retração linear

A retração linear é definida como sendo a variação dimensional que o corpo cerâmico apresenta após o processo de secagem e de queima. O valor de retração linear de secagem (RLS) é obtido com as medidas dos corpos de prova antes e após a secagem, conforme equação 1.

$$RLS = \frac{L_i - L_s}{L_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde: RLS – Retração linear de secagem (%); L_i – Comprimento do corpo antes da secagem (cm); L_s – comprimento após a secagem (cm).

A retração linear de queima (RLQ) pode ser obtida comparando o comprimento da amostra antes e após a queima, conforme equação 2.

$$RLQ = \frac{L_s - L_q}{L_q} \times 100 \quad (2)$$

Onde: RLQ – Retração linear de queima (%); L_s – Comprimento do corpo após secagem (cm); L_q – comprimento após a queima (cm).

4.6.2 Absorção de água

A capacidade de absorção de água do corpo sintetizado está relacionada à quantidade de água que este absorve após a queima, em porcentagem. Assim, o teste consistiu em manter os corpos de prova em um recipiente com água em ebulição por 2 horas. O fundo da panela foi forrado com bolas de gude, para que os corpos de prova não ficassem em contato direto com a panela. Após as 2 horas, o conjunto foi retirado do fogo e 30 minutos depois foi pesado, após ser levemente secado com papel toalha para retirada do excesso de água na superfície do corpo.

A determinação do índice de absorção de água pode ser obtida com auxílio da equação 3.

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Onde: AA – índice de absorção de água (%); m_u – massa do corpo de prova úmido (g); m_s – massa do corpo de prova seco (g).

4.6.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente é definida como a razão entre a massa do corpo após a queima e seu volume total, e pode ser determinada através da equação 4.

$$MEA = \frac{m_s}{V_{ap}} \times 100 \quad (4)$$

Onde: MEA – massa específica aparente (%); m_s – massa do corpo de prova seco (g); V_{ap} – volume aparente do corpo de prova (cm^3).

4.6.4 Resistência à compressão uniaxial

Para analisar a resistência dos corpos, foi realizado um ensaio de compressão simples, com auxílio de uma prensa hidráulica C1100 toneladas-força, Solocap. O corpo de prova foi colocado no centro da placa de compressão da prensa e a mesma era abaixada até que tocasse o corpo de prova. A prensa era então ligada e anotada a carga no momento de ruptura do corpo. A Figura 4.3 apresenta um esquema do ensaio.

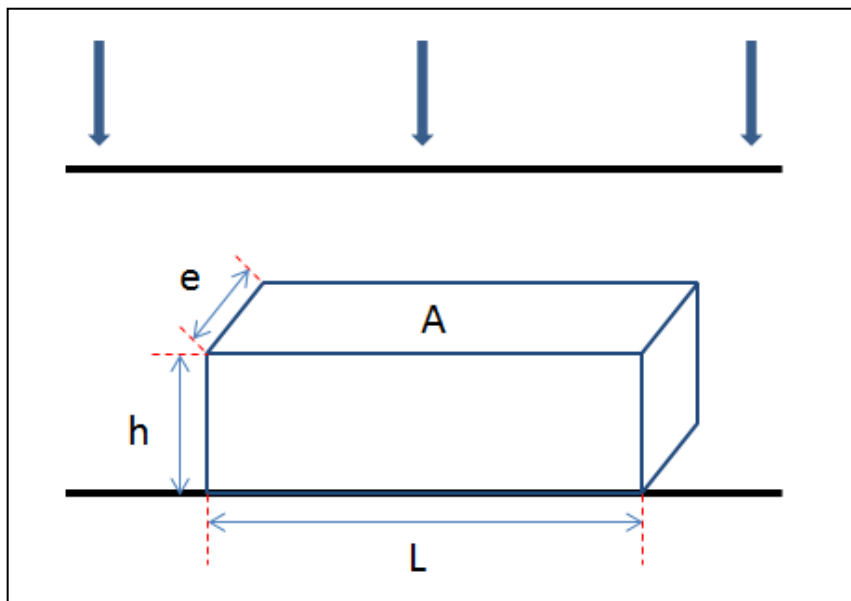


Figura 4.3 Desenho esquemático de ensaio de resistência à compressão

A resistência a compressão pode ser obtida através da equação 5.

$$R_c = \frac{F \times 10}{A} \quad (5)$$

Onde: R_c – resistência a compressão (MPa); F – carga atingida no momento de ruptura do corpo de prova (KN); A – superfície do corpo de prova submetida a tração da prensa (cm^2).

4.7 Corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito

Analisando os resultados dos ensaios tecnológicos com substituição de solo por lodo, foi possível determinar qual condição gerou a melhor resposta, sendo esta a incorporação em massa de 5% de lodo e 15% de esteatito, a uma pressão de compactação de 28MPa e temperatura de queima de 1000°C. A partir daí foram realizados ensaios com substituição de parte da massa argilosa por lodo e esteatito em um mesmo corpo de prova, conforme Figura 4.4. Para análise, foram realizados os mesmos ensaios tecnológicos.

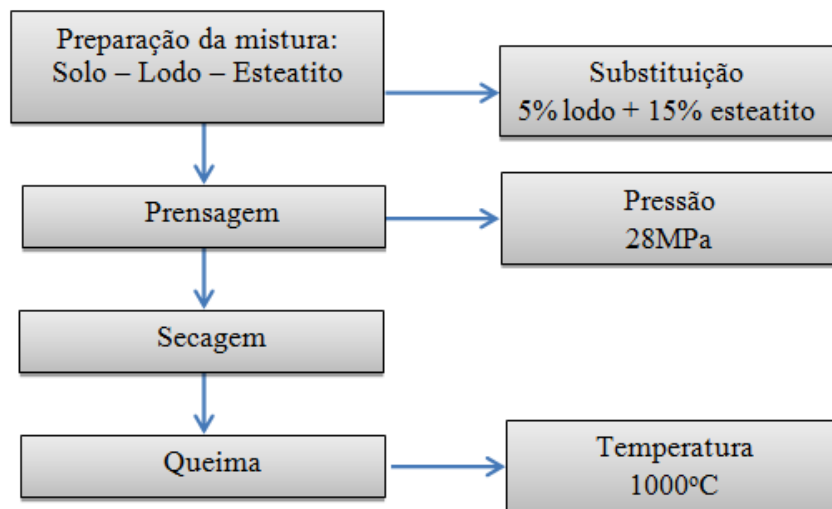


Figura 4.4 Fluxograma de construção dos corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito em um mesmo corpo de prova

4.8 Ensaios adicionais para as melhores composições

Para os melhores resultados, foram realizados ensaios adicionais de resistência à flexão e caracterização química-estrutural, além da classificação do corpo de prova para descarte como resíduo sólido conforme a NBR10004.

4.8.1 Módulo de ruptura à flexão

Para analisar o módulo de ruptura à flexão, foi realizado um ensaio de flexão por três pontos, de acordo com a norma ASTM C1161.

O corpo de prova foi apoiado em dois pontos e a prensa aplicou, através de um terceiro ponto, uma força contrária, com velocidade definida e controlada no centro deste corpo. Quando o corpo se rompeu, o aparelho forneceu o valor da força aplicada, conforme o esquema apresentado na Figura 4.5.

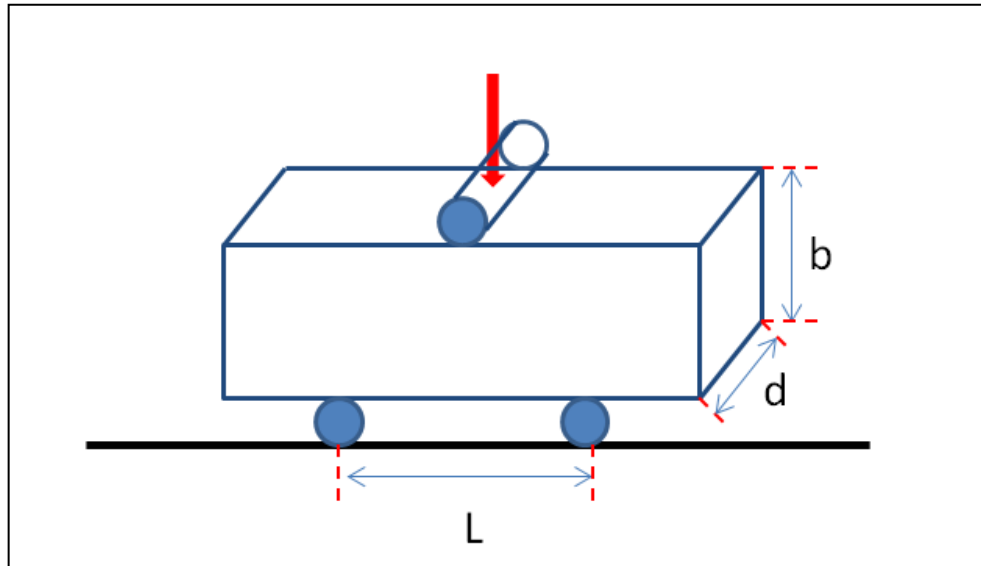


Figura 4.5 Esquema do ensaio de resistência à flexão por três pontos

O módulo de ruptura à flexão pode ser calculado de acordo com a equação 6.

$$S = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (6)$$

Onde: S – módulo de ruptura à flexão (Pa); P – carga de ruptura (N); L – extensão do suporte (m); b – largura do corpo de prova (m); d – espessura do corpo de prova (m).

4.8.2 Caracterização química-estrutural

A caracterização composicional e microestrutural das melhores composições solo-resíduo(s) foram realizadas para possibilitar uma análise a respeito da influência do lodo e/ou finos de pedra-sabão na cerâmica.

A caracterização mineralógica foi determinada via difração de raios X, pelo método do pó, sendo o equipamento o difratômetro com tubo de cobre (PanAnalytical, modelo X'Pert³ Powder) do Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios X (DEMIN/UFOP).

Para caracterização microestrutural foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS Modelo Jeol JSN6010la) do Laboratório de Microsonda e Microscopia Eletrônica (DEGEO/UFOP).

4.8.3 Classificação dos corpos de prova

A NBR 10004 dispõe sobre a classificação dos resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

De acordo com Silva *et al.* (2014), o lodo dos tanques de decantação de usinas de fabricação de ferro-ligas de manganês é tido como resíduo não perigoso, mas não inerte, sendo assim tem-se a necessidade de analisar sua periculosidade quando incorporado à cerâmica. Para isso, com auxílio das normas ABNT-NBR 10005 e ABNT-NBR 10006, foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização para os corpos de prova que apresentaram os melhores resultados para os parâmetros analisados, para posterior avaliação do resíduo conforme a NBR10004.

Para diferenciar o resíduo quanto à classe I (perigoso) ou classe II (não perigoso), foi utilizado a norma NBR 10005 que trata da obtenção do extrato lixiviado. Foram utilizados 100g da amostra do corpo de prova cerâmico (granulometria < 9,5mm), diluídos em uma solução de extração composta por 11,4mL de ácido acético glacial, 128,6mL de hidróxido de sódio, completando o volume com água deionizada para 2L de solução, com pH de $4,93 \pm 0,05$. A solução ficou em agitação na mesa agitadora por 16 horas a temperatura de 25°C. Após esse período, a solução foi filtrada, sendo o filtrado denominado de extrato lixiviado.

Para diferenciar o resíduo quanto à classe IIA (não inerte) ou classe IIB (inerte), foi utilizada a norma NBR 10006 que trata da obtenção do extrato solubilizado. Para isto, a amostra do corpo de prova cerâmico (granulometria < 9,5mm) foi seca a 100°C por 24 horas. Foi utilizado 250g da amostra, completando o volume com água deionizada para 1L de solução, sendo este deixado em repouso por 7 dias em temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi filtrada, sendo o filtrado denominado extrato solubilizado.

Foi determinado o pH do extrato lixiviado e solubilizado e a análise química foi realizada no Espectrofotômetro de Emissão Atômica com fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP/OES), no Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês

A composição mineralógica do lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês é apresentada no difratograma de raios X (Figura 5.2). As principais fases cristalinas identificadas foram quartzo, calcita, muscovita e caulinita, sendo estes minerais comumente associados à composição de argila.

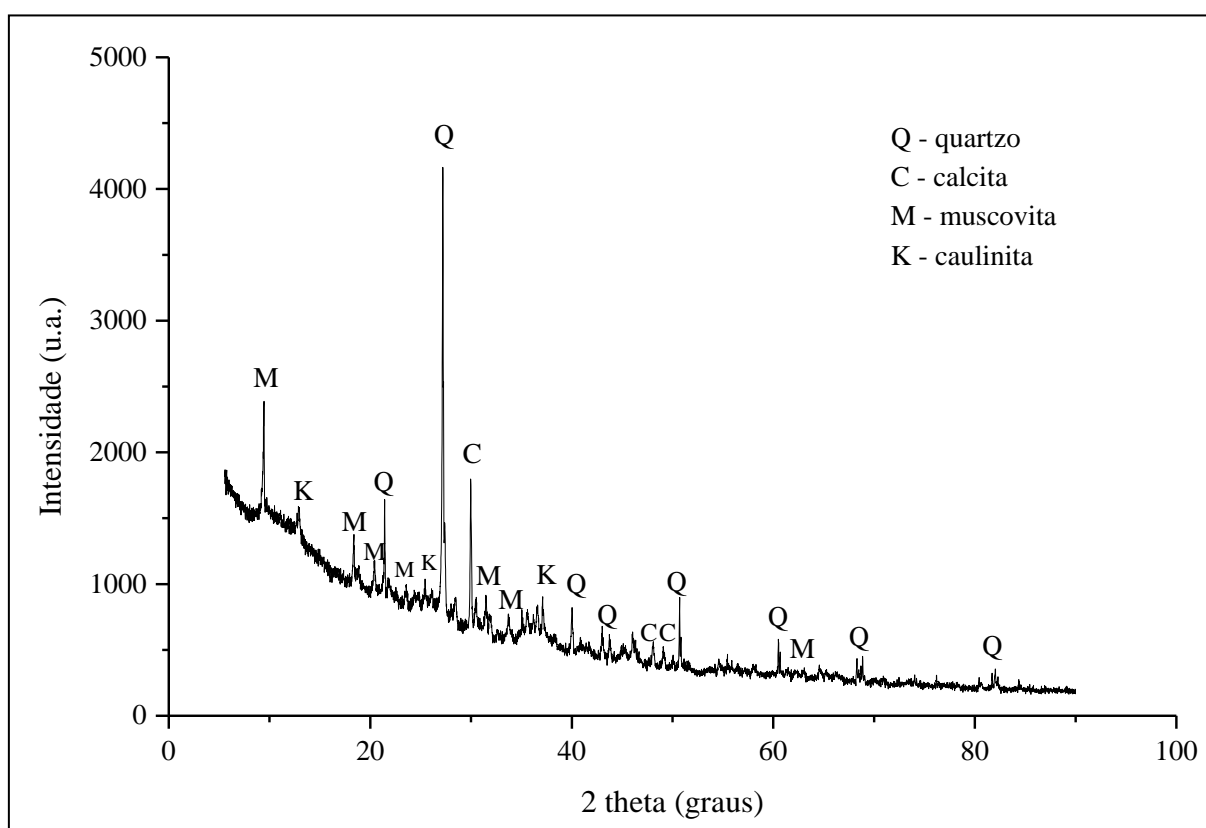


Figura 5.1 Difratograma da amostra de lodo do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês

O quartzo é um mineral do grupo dos tectossilicatos, com fórmula química SiO_2 , sendo o composto químico aproximadamente mais puro. A calcita (CaCO_3) pertencente ao grupo dos carbonatos, com estrutura romboédrica, podendo ocorrer substituição do elemento Ca por Mn^{2+} , Fe^{2+} e Mg. A caulinita é um filossilicato pertencente ao grupo dos argilominerais, com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, esses silicatos hidratados de alumínio tem estruturas acamadas, podendo ocorrer substituição do Al por Fe e Mg. A muscovita ($\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) é um filossilicato pertencente ao grupo das micas, podem ocorrer

substituições menores de Na, Rb, Cs em lugar do K; Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Li, Mn, Ti, Cr substituindo Al e F em lugar do OH (KLEIN e DUTROW, 2012).

Para a identificação de finos de liga e escória, que são fases amorfas, foram realizadas imagens com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS). A Figura 5.2 apresenta a imagem feita por elétrons secundários, sendo possível observar contraste topográfico. A caracterização química pontual foi realizada através do EDS (Figura 5.3).

Segundo Oliveira (2013) os elementos que compõe as ferro-ligas de manganês são, majoritariamente, o manganês, carbono, silício e ferro. Em relação à escória, esta apresenta como compostos principais o MnO, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ e FeO. Sendo assim, os pontos 001, 002 e 005 representam partículas de ferro-liga. Já os pontos 003 e 004, partículas de escória.

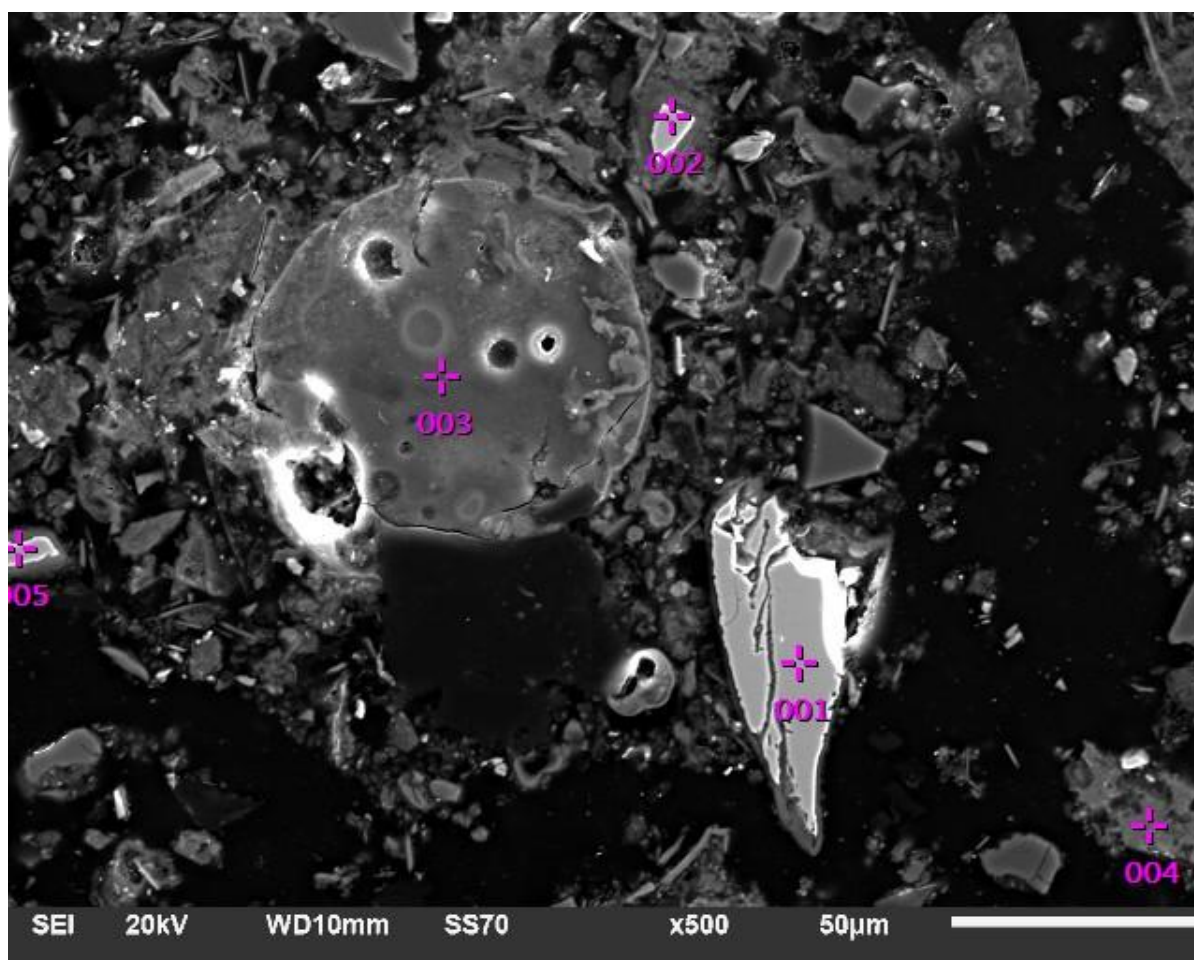


Figura 5.2 Imagem de elétrons secundários do MEV para a amostra de lodo

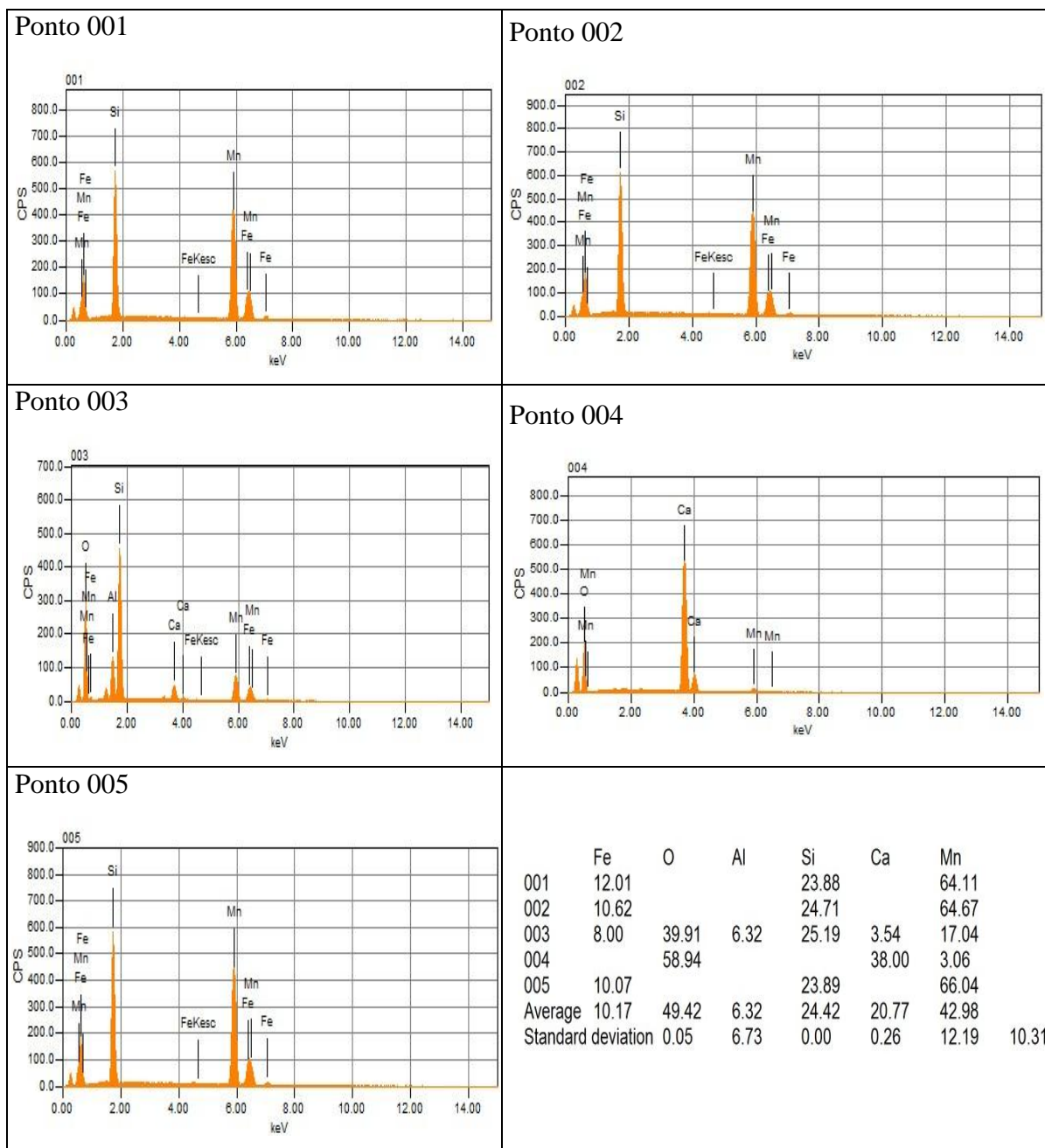


Figura 5.3 Composição química pontual por EDS da amostra de lodo

A Figura 5.4 apresenta a fotomicrografia de elétrons retroespalhados da amostra de lodo, onde se observa o contraste composicional da amostra. Pode-se afirmar que quanto mais escura a imagem, maior a presença de elementos de menor peso atômico. Sendo assim, supõe-se que as partículas mais escuras são de escória, por possuírem teor de ferro e manganês menores e as partículas mais claras a ferro-liga, por possuírem teor mais elevado destes. Observa-se que as partículas apresentam-se individualizadas e de tamanhos variados. Nota-se também a presença de outras fases minerais, como muscovita, caulinita e quartzo, confirmando o resultado da difração de raios X.

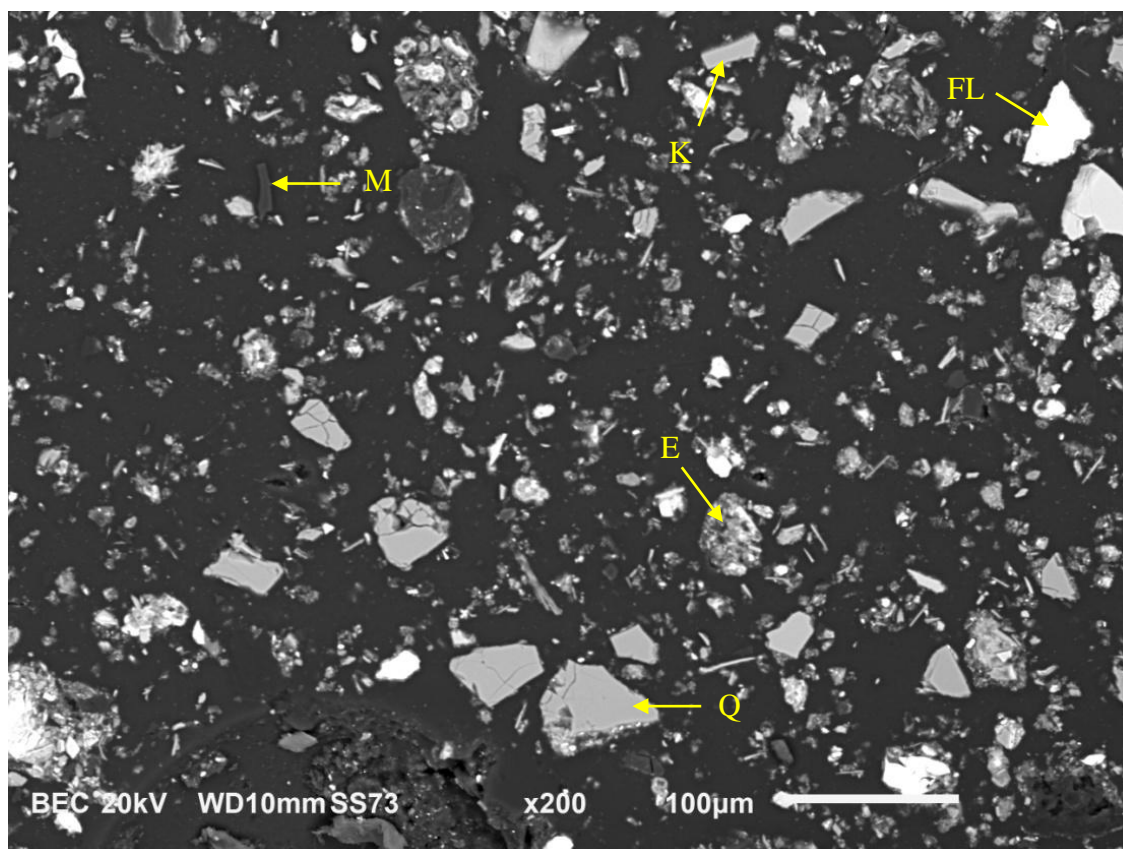


Figura 5.4 Imagem de elétrons retroespalhados do MEV para a amostra de lodo
E – escória; FL – finos de liga; K – caulinita; M – muscovita; Q – quartzo

As análises químicas dos elementos e/ou compostos que constituem o lodo são apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2, mostrando o teor em porcentagem e ppm, respectivamente. Observa-se que o elemento majoritário é a sílica, com valor de 26,21%, seguido pelo manganês, com valor de 17,4%. Em contrapartida, não foi identificado minerais de manganês na análise de difração de raios-x. Sendo assim, pode-se supor que a amostra possui alguma fase cristalina com porcentagem menor que o limite de identificação do equipamento, ou ainda, ocorreu alguma substituição do manganês, como por exemplo, no mineral calcita, em que é comum a substituição do cálcio por manganês ou na muscovita, com substituição do alumínio por manganês (KLEIN e DUTROW, 2012). Porém, a hipótese mais provável é que o manganês presente na amostra seria proveniente da liga de manganês, identificada por MEV/EDS.

Tabela 5.1 Análise química da amostra de lodo, em porcentagem

Teor (% em peso)												
Mn	Fe	Al	Ca	K	Mg	Ba	Zn	Na	S	Ti	SiO ₂	PPC
17,40	6,05	5,66	5,60	1,69	1,43	0,16	0,18	0,23	0,32	0,33	26,21	27

Tabela 5.2 Análise química da amostra de lodo, em ppm

Teor (ppm)							
P	Sr	Ni	Cu	Pb	Co	As	Cd
793	597	202	187	164	127	56,4	5,77

A Figura 5.5 apresenta o comportamento termogravimétrico da amostra de lodo. As análises realizadas apoiaram-se na constituição mineralógica e química da amostra.

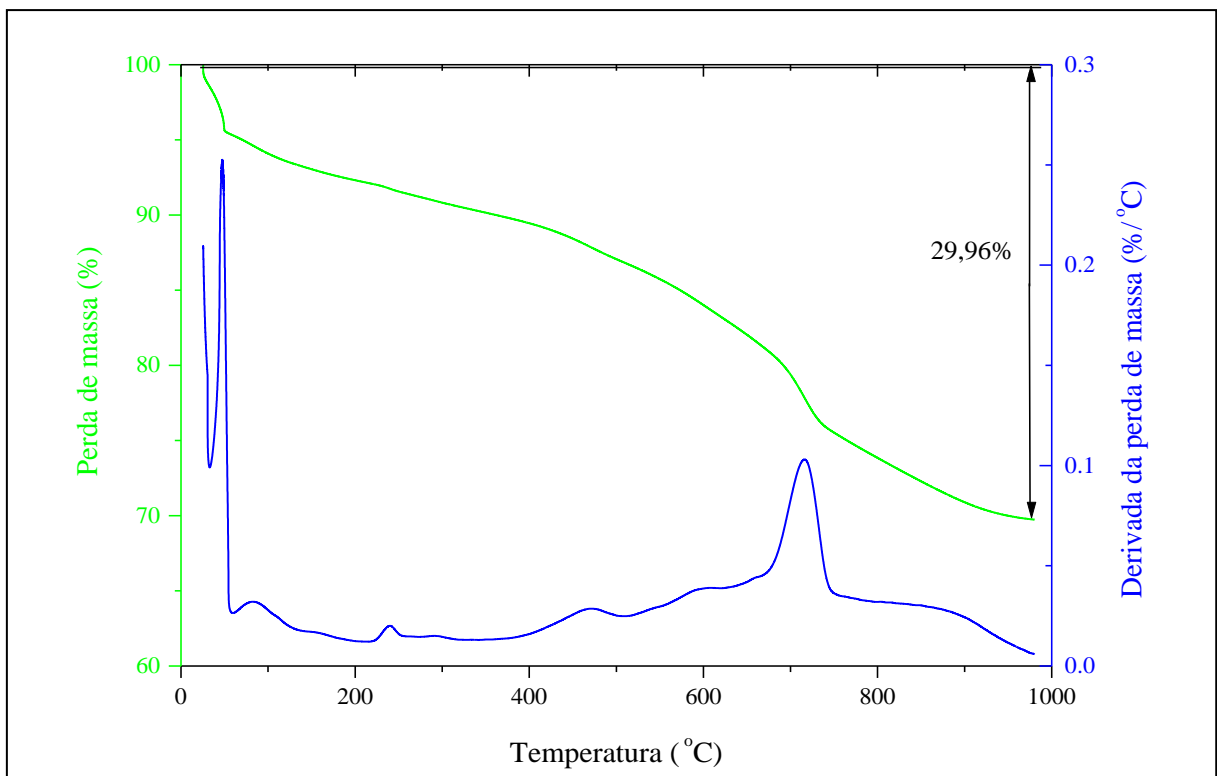


Figura 5.5 Análise termogravimétrica da amostra de lodo

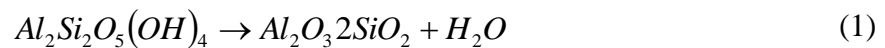
É possível observar uma perda de massa de aproximadamente 5,5% que se inicia em 27°C e se estende até a faixa de 81°C. De acordo com Acchar (2006), para materiais argilosos, ocorre perda de massa até 120°C devido a água distribuída no material. Esse valor de perda de massa é relativamente alto, quando comparado com o esteatito e o solo em estudo, com perda de 0,57% e 3,1%, respectivamente (SOUZA, 2016). O que confirma o valor de umidade de 38% encontrado, fato visto como uma vantagem, uma vez que, segundo Paschoal (2003), para conformação dos corpos cerâmicos é necessário controlar a umidade entre 5 e 15%, compensando o valor mais baixo de umidade do solo.

Entre as temperaturas de 100 e 240°C, tem-se uma perda de massa de aproximadamente 3%. Segundo Santos (1975), essa perda pode estar associada à água adsorvida na superfície

externa dos argilominerais ou representar a perda de matéria orgânica, possivelmente presente na amostra de lodo.

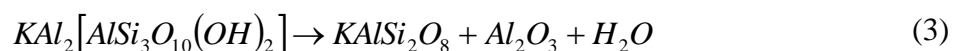
Entre as temperaturas de 240 e 472°C ocorre perda de massa de 3,5%. De acordo com Santos (1975), existe a água que preenche os canais na estrutura cristalina dos argilominerais, chamada de água zeolítica, e produz vários picos entre as temperaturas de 200 e 450°C.

À temperatura de 472°C inicia-se uma perda de massa que se estende até a faixa de 600°C, com valor aproximado de 3,5%. Essa perda ocorre provavelmente devido à desidroxilação da caulinita. Segundo Acchar (2006), em aproximadamente 555°C é comum a quebra da estrutura da caulinita, com libertação da água estrutural. De acordo com Földvári (2011), essa desidroxilação ocorre conforme a equação 1, com formação da metacaulinita amorfa e liberação de água.



Segundo Földvári (2011) e Klein e Dutrow (2012) ocorre a transformação estrutural do quartzo- α em quartzo- β na temperatura de 573°C, sendo esta uma transformação polimórfica envolvendo somente ajustes atômicos de pequena ordem sem quebra de ligações. O arranjo estrutural na forma α é levemente menos simétrico e um pouco mais denso do que na forma β .

Entre 600 e 1000°C a amostra apresenta uma contínua perda de massa de aproximadamente 14,5%. Segundo Földvári (2011), a caulinita, sofre uma transformação de fase cristalina entre 900 e 1000°C, como na equação 2, com formação da mulita primária ou pseudomulita. Földvári (2011) também aponta que a muscovita, em temperaturas de 820 a 920°C, sofre um processo de desidroxilação simples, conforme equação 3. E que a calcita sofre decomposição em temperatura aproximada de 895°C, com formação de óxido de cálcio e liberação de CO₂. A perda de massa ocorrida nesse trecho provavelmente pode estar relacionada a estes processos.



A curva de distribuição granulométrica do lodo é apresentada na Figura 5.6. Pode-se observar que 50% do material está abaixo de 70µm.

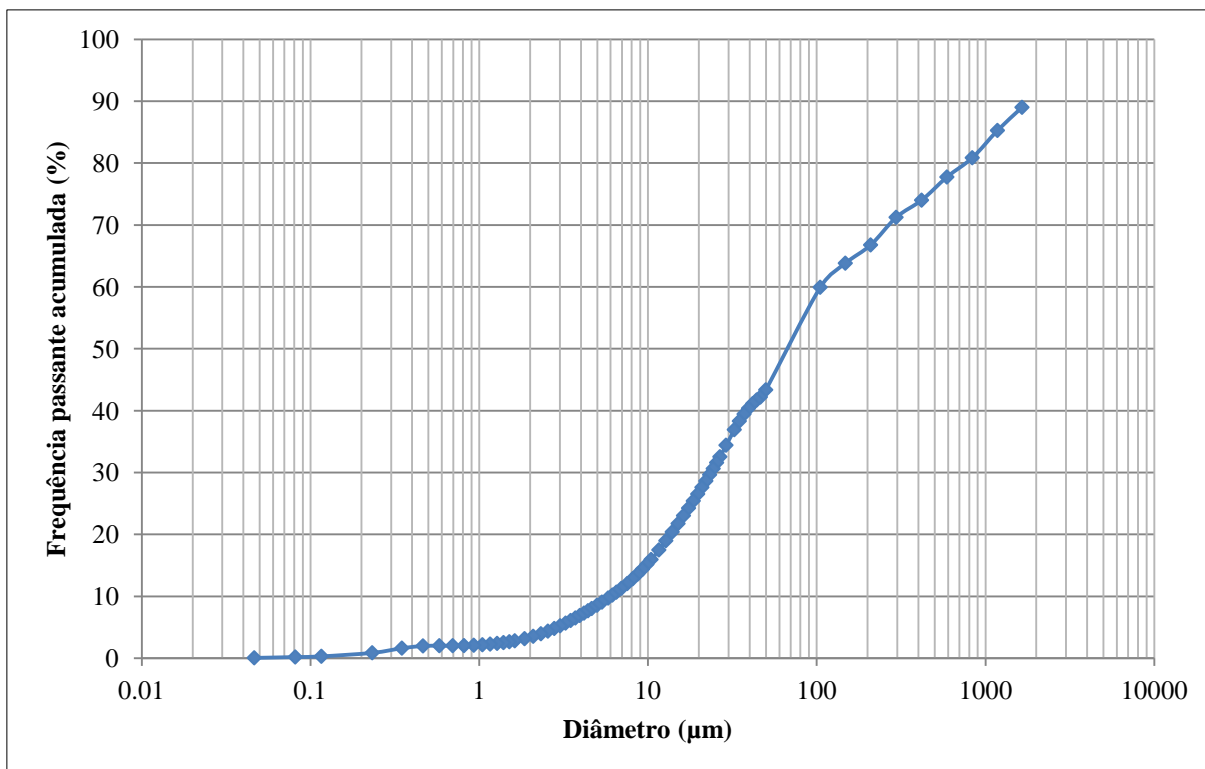


Figura 5.6 Curva de distribuição granulométrica da amostra de lodo

Conforme Pracidelli e Melchiades (1997), o Diagrama de Winkler orienta no estudo da distribuição granulométrica das massas utilizadas para cerâmicas vermelhas, onde são recomendadas diferentes porcentagens de grãos classificados como finos, médios e grossos, para fabricação de cada tipo de produto.

A quantidade de partículas inferiores a 2μm está intimamente relacionada à plasticidade das argilas, podendo afetar diretamente o processamento e as propriedades dos diferentes tipos de produtos. A introdução de materiais com tamanhos consideravelmente maiores que as argilas, reduzem o grau de compactação da massa, com diminuição da plasticidade das argilas, ocorrendo redução das contrações nos processos de secagem e de queima, porém devem ser usados em quantidade moderada (Pracidelli e Melchiades, 1997).

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores referentes à umidade, área superficial e densidade específica da amostra de lodo.

Tabela 5.3 Umidade, área superficial e densidade específica da amostra de lodo

Amostra	Umidade (%)	Área superficial (m ² /g)	Densidade específica (g/cm ³)
Lodo	38,198	86,446	2,470

O valor de umidade encontrado foi de 38,2%, relativamente maior que a do solo de 7%. Sendo assim, o maior valor de umidade do lodo compensa a umidade do solo. De acordo com Hlavac (1983), a água tem a função de lubrificante, sendo que quando adicionada a argila, o ar entre os poros é expulso e substituído pela água, resultando em um melhor empacotamento dos grãos.

A área superficial encontrada foi de $86,4\text{m}^2/\text{g}$ e está dentro da faixa de minerais argilosos de 10 a $100\text{m}^2/\text{g}$. De acordo Boch e Niepce (2007) *apud* Bogas (2013), essa elevada superfície específica dos minerais argilosos permite que a argila forme com a água suspensões coloidais e pastas plásticas.

A densidade específica do lodo foi $2,5\text{g}/\text{cm}^3$, muito próxima da densidade das fases minerais identificadas na difração de raios X, sendo a do quartzo de $2,65\text{g}/\text{cm}^3$, a da calcita de $2,71\text{g}/\text{cm}^3$, a da muscovita de $2,76\text{g}/\text{cm}^3$ e da caulinita de $2,6\text{g}/\text{cm}^3$.

5.2 Ensaios tecnológicos para cerâmica

5.2.1 Retração linear de secagem e queima

A Figura 5.7 apresenta o gráfico de cubo, onde são mostrados os resultados da retração linear de secagem (RLS) para todas as condições testadas. Pode ser observado que para a menor condição de pressão, substituição e temperatura, a retração foi nula, ou seja, não houve expansão nem retração do corpo de prova. Para as outras condições, todas apresentaram valores negativos, indicando um processo de expansão do corpo durante a secagem.

Segundo Melchiades *et al.* (2001), a retração de secagem é nula ou negativa quando as massas cerâmicas possuem teores reduzidos de umidade, de forma que a peça continua a apresentar expansão de extração de maneira lenta e gradual, algum tempo após a retirada das peças dos moldes da prensa.

De acordo com Oliveira (2000) é conveniente manter as variações dimensionais na etapa de secagem entre 0 e 0,3%, para evitar a ocorrência de trincas localizadas principalmente nas bordas das peças cerâmicas.

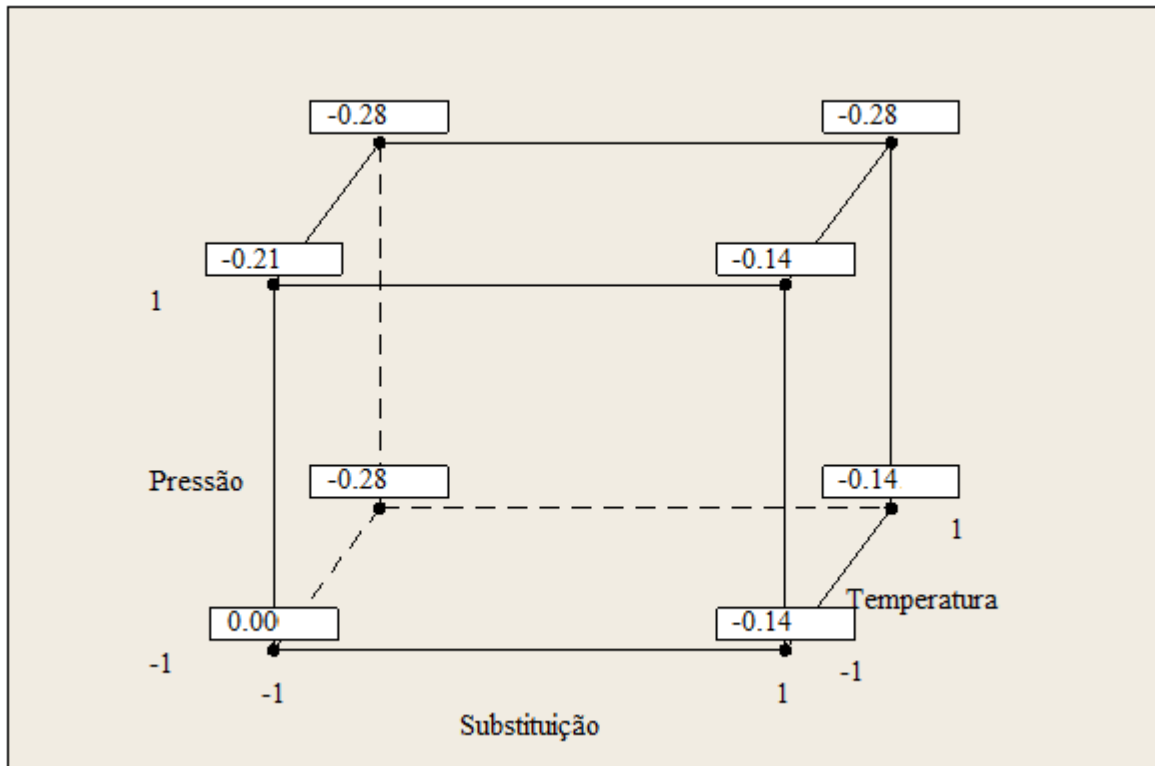


Figura 5.7 Gráfico de cubo para retração linear de secagem dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

A Figura 5.8 apresenta o gráfico de cubo para a retração linear de queima (RLQ). Pode-se observar que o maior valor de retração de queima (3,5%) ocorreu para o maior valor de temperatura, de substituição e de pressão de compactação. Foi possível notar um aumento da retração com o aumento da temperatura de queima.

Souza (2016) realizou ensaios para corpos de prova preparados com solo puro, temperatura de 1000°C e pressão de compactação de 28MPa e obteve uma retração de queima de 3,2%. Neste sentido, a diferença de retração foi pequena entre os corpos de prova com substituição de solo por lodo e os corpos de prova preparados apenas com solo.

De acordo com Van Vlack (1973), os produtos fabricados por prensagem não exibem grandes contrações, pois apresentam pouca ou nenhuma água interpartículas. Segundo Melchiades *et al.* (2001), durante a etapa de queima ocorre a formação de fases líquidas no interior do produto, devido a fusão parcial dos componentes menos refratários. Essas fases líquidas provocam a aproximação das partículas sólidas, resultando na diminuição do volume de poros e, conseqüentemente, na retração da peça.

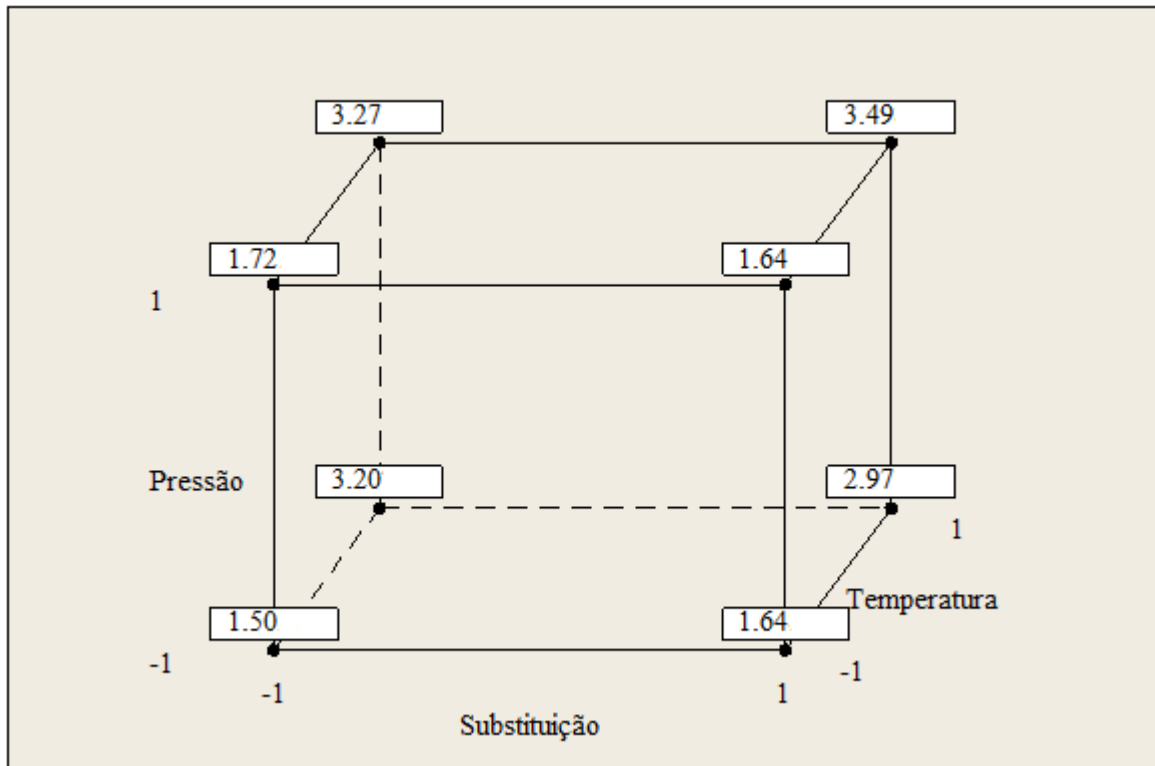


Figura 5.8 Gráfico de cubo para retração linear de queima dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

A Figura 5.9 apresenta o gráfico de Pareto para a retração linear de queima. Nota-se que a variável mais significativa foi a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, maior foi a RLQ. Já a variável substituição não foi significativa, ou seja, a adição do lodo não afetou a retração linear de queima.

Apesar dos valores máximos de retração não serem estabelecidos em norma específica, este resultado é importante na indústria, que precisa manter o dimensionamento padrão dos seus produtos. Para garantir a estabilidade dimensional de um produto geralmente almeja-se que a retração de queima seja pequena e constante ao longo da produção, garantindo uma cerâmica de maior qualidade.

Segundo Acchar (2006) o valor total da retração (secagem + queima) não deve exceder 12%, sob o risco de aparecimento de trincas no produto final. Analisando os resultados, observa-se que estes estão dentro do limite estabelecido.

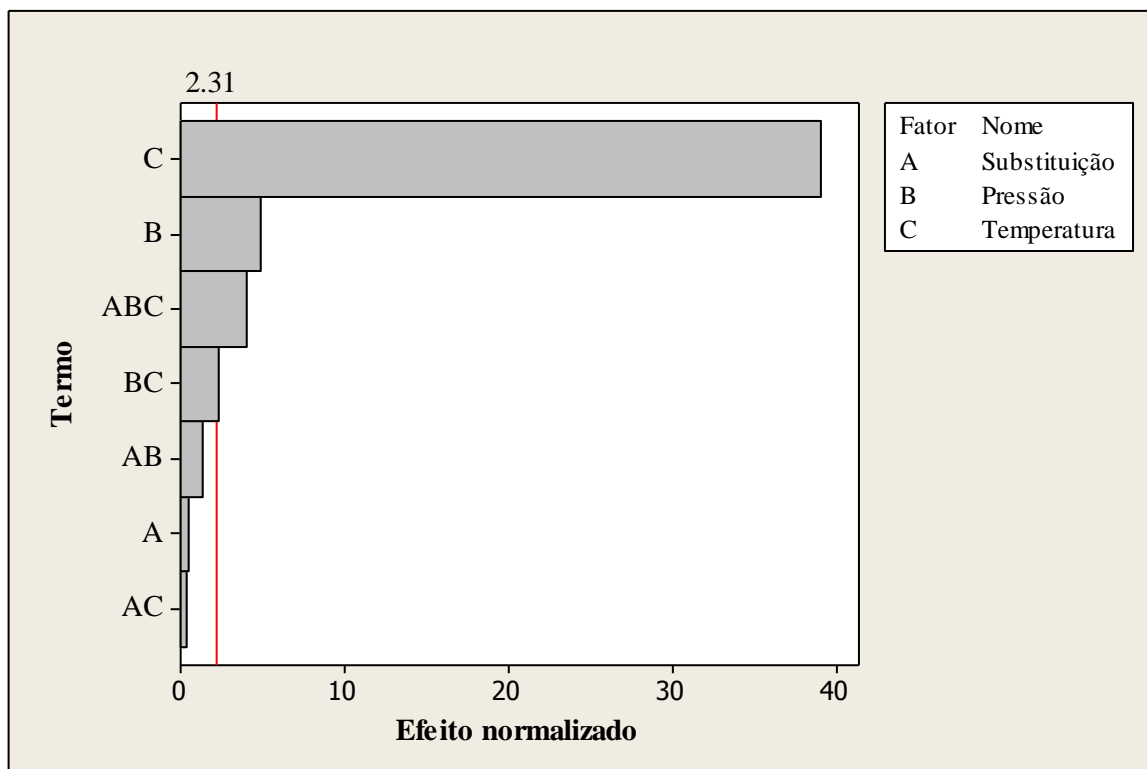


Figura 5.9 Gráfico de Pareto da retração linear de queima para os efeitos normalizados dos corpos de prova com substituição do solo por lodo ($\alpha = 0,05$)

5.2.2 Absorção de água

A Figura 5.10 apresenta o gráfico de cubo para a absorção de água (AA). Observa-se que o menor valor de AA (25,1%) foi obtido para as amostras queimadas na temperatura de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição de 5%. Para as mesmas condições de temperatura e pressão, para os corpos de prova preparados somente com solo, Souza (2016) encontrou valor de 25%. Neste sentido, pode-se considerar que não ocorreu diminuição da absorção em relação aos corpos de prova preparados com solo puro.

Os maiores valores de absorção ocorreram nas condições de temperatura de queima de 850°C e pressão de compactação de 14MPa. De acordo com Souza (2016), provavelmente a pressão de conformação de 14MPa provoca um baixo grau de compactação da massa, não contribuindo para redução da porosidade. Além disso, na temperatura de 850°C, não ocorre a formação de fase líquida suficiente para preenchimento dos poros, o que levaria a aproximação das partículas e, conseqüentemente, reduziria a porosidade e aumentaria a densificação do corpo.

A ABNT 15270-1 e 15270-2 que trata dos componentes cerâmicos para alvenaria de vedação e estrutural estabelece para o índice de absorção de água valores superiores a 8% e inferiores 22%. A ABNT 7170 que dispõe sobre tijolo maciço não limita um valor para esse índice. Santos (1975) expõe que para tijolos furados o valor limite recomendado para absorção de água é de 25%. Sendo assim, os corpos de prova com incorporação de lodo apresentaram absorção de água maior que o determinado na norma dos componentes para alvenaria.

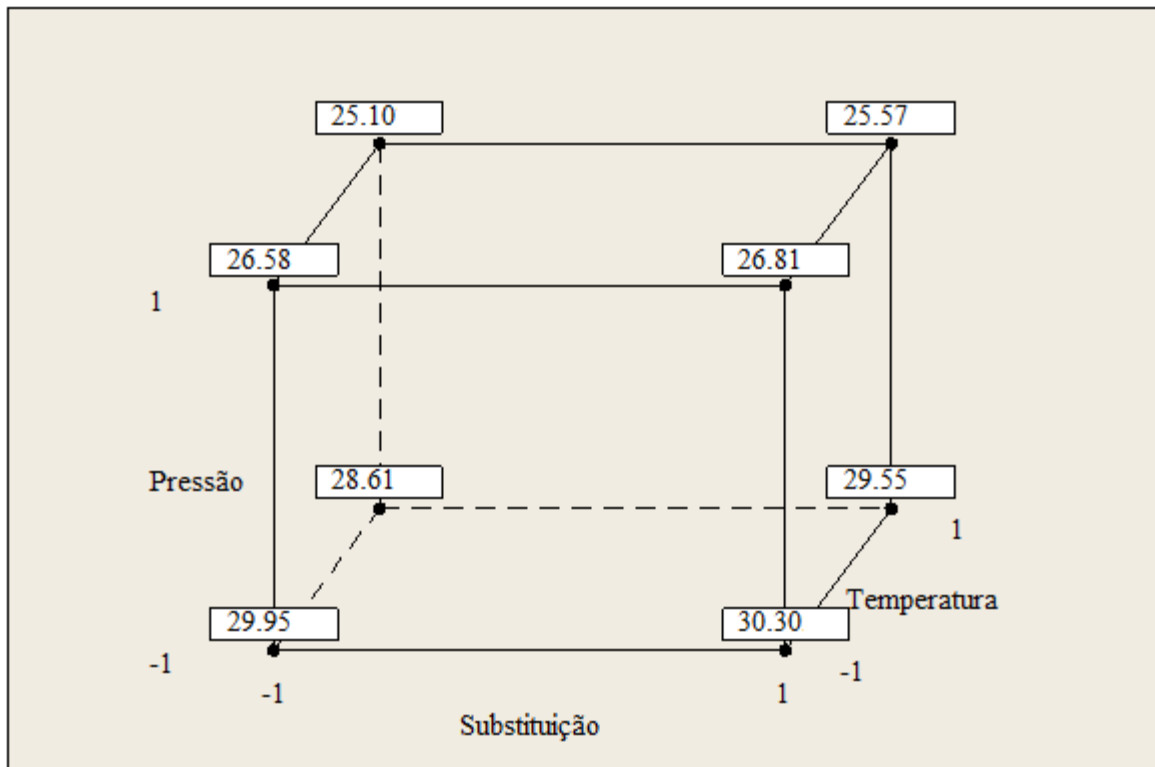


Figura 5.10 Gráfico de cubo para absorção de água dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

A Figura 5.11 apresenta o gráfico de efeitos principais para a absorção de água. Observa-se que a variável mais significativa foi a pressão de compactação, sendo que elas crescem inversamente, ou seja, quanto maior a pressão, menor foi a absorção de água.

Em relação à substituição de solo por lodo nos corpos de prova cerâmicos, nota-se que esta variável apresentou o menor efeito. De maneira geral, a absorção aumentou ligeiramente com a adição do lodo, sendo que este fato pode estar relacionado à distribuição granulométrica da amostra. As partículas constituintes do lodo apresentaram tamanhos consideravelmente maiores do que o solo utilizado para preparação da mistura, prejudicando o empacotamento das partículas, contribuindo para o aumento dos poros e, conseqüentemente aumentando a absorção.

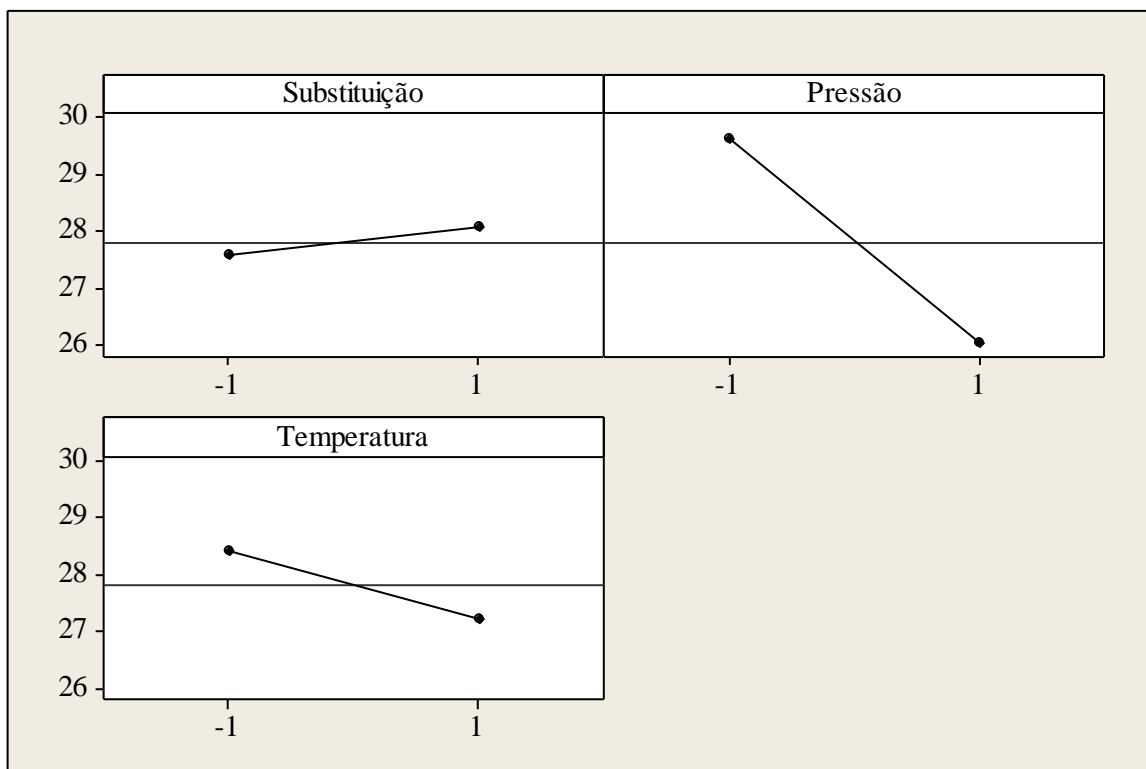


Figura 5.11 Gráfico dos efeitos principais para absorção de água dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

5.2.3 Massa específica aparente

A Figura 5.12 apresenta o gráfico de cubo para massa específica aparente (MEA) após a queima dos corpos de prova. Foi observado que o maior valor de massa específica ($1,59\text{g/cm}^3$) ocorreu para as condições de maior temperatura, pressão e substituição. De acordo com Souza (2016) o valor da MEA para os corpos cerâmicos preparados apenas com solo, nas mesmas condições testadas, também foi de $1,59\text{g/cm}^3$, sendo assim não ocorreu aumento nem diminuição da massa específica.

No gráfico de efeitos principais (Figura 5.13) nota-se que a massa específica aparente aumenta diretamente com o aumento da temperatura de queima e com a pressão de compactação. A Figura 5.14 apresenta o gráfico de Pareto para a MEA, observa-se que a variável mais significativa é a pressão de compactação. Já a variável substituição não foi significativa, assim como para a retração de queima, ou seja, a adição do lodo não afetou a massa específica aparente. Observa-se pouca variação da massa específica, com o aumento da pressão de compactação e da temperatura de queima.

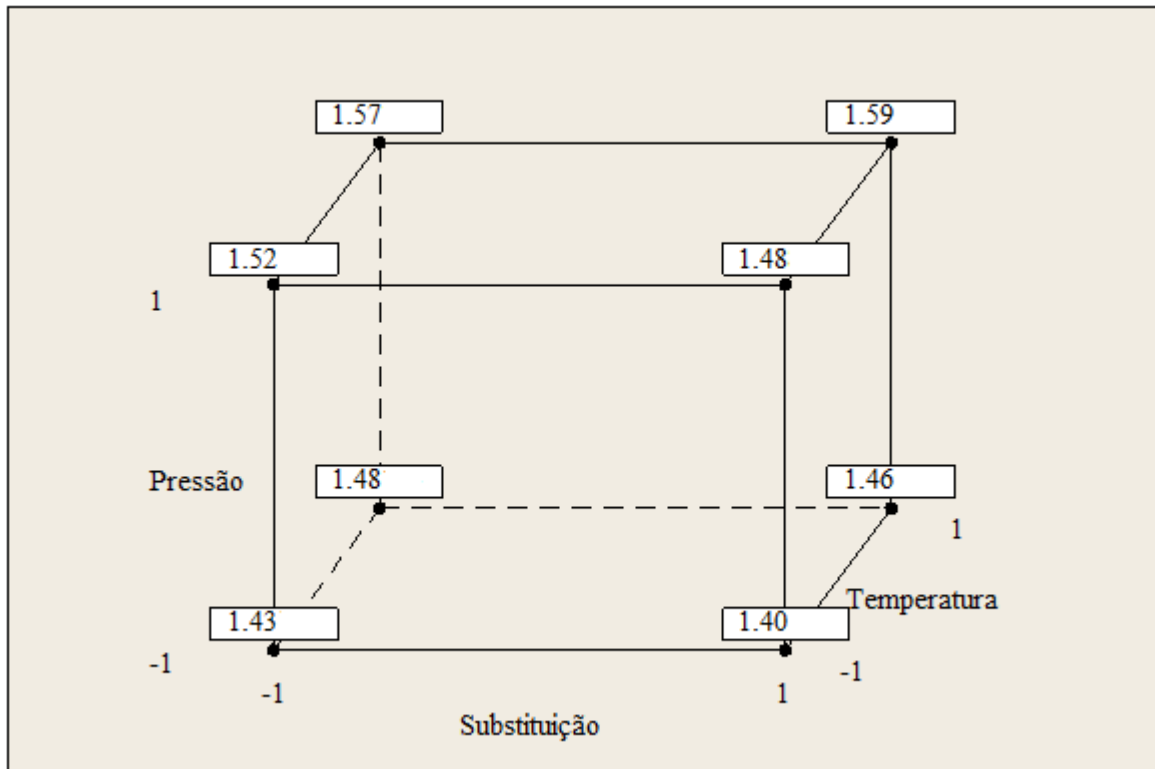


Figura 5.12 Gráfico de cubo para massa específica aparente dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

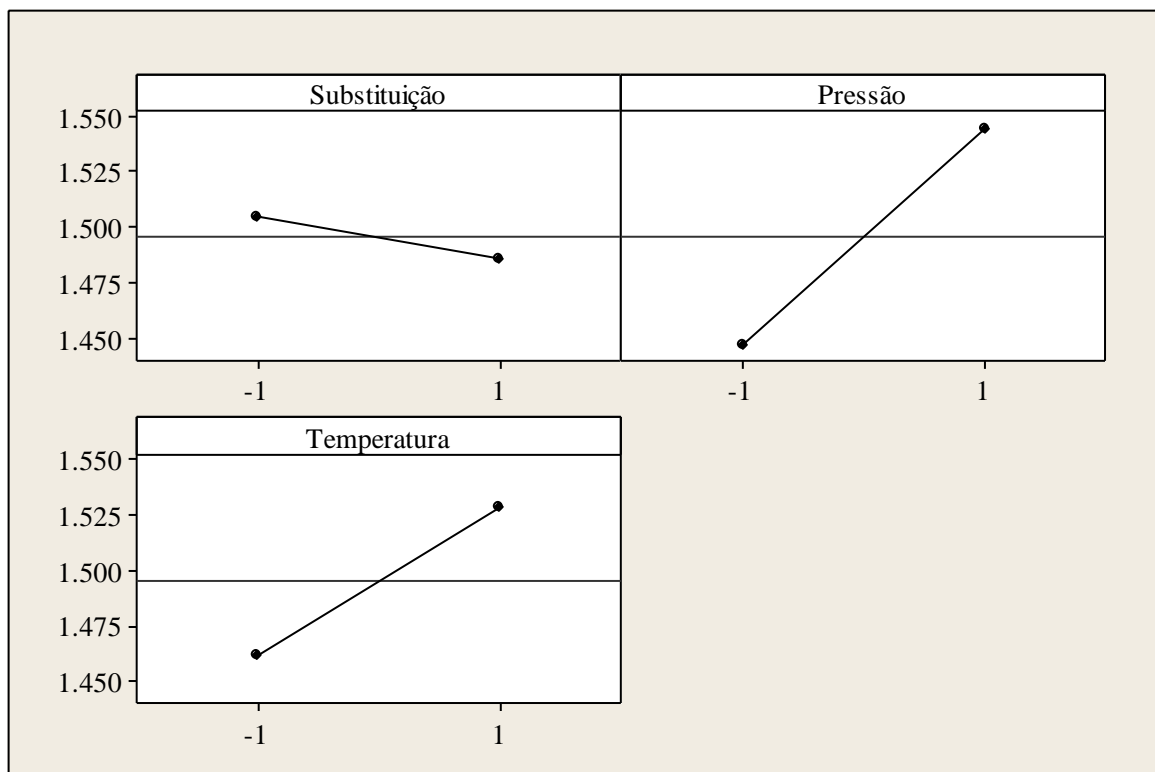


Figura 5.13 Gráfico dos efeitos principais para massa específica aparente dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

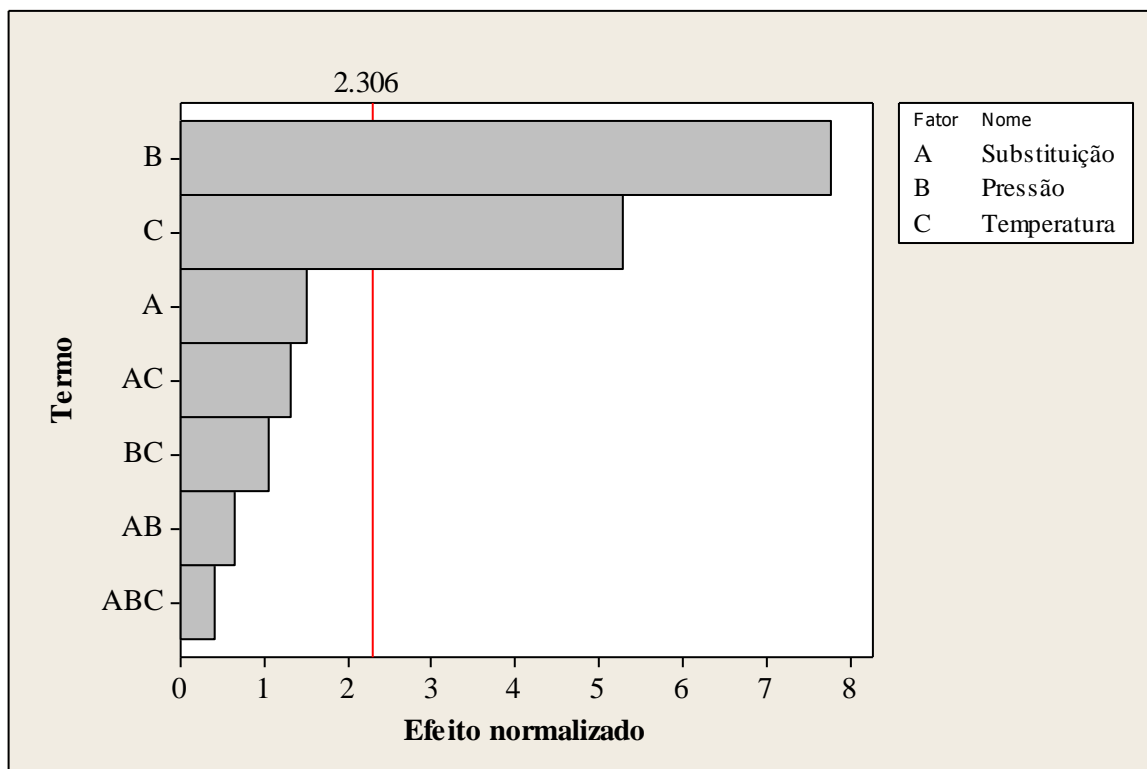


Figura 5.14 Gráfico de Pareto da massa específica aparente para os efeitos normalizados dos corpos de prova com substituição do solo por lodo ($\alpha = 0,05$)

5.2.4 Resistência à compressão uniaxial

A Figura 5.15 apresenta o gráfico de cubo para a resposta resistência à compressão para os corpos de prova com substituição do solo por lodo. Percebe-se que o maior valor de resistência (54,5MPa) foi obtido para temperatura de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição de 5%. Comparando com o valor de resistência à compressão, realizado por Souza (2016), para os corpos de prova preparados com solo puro (61MPa), verifica-se que o valor é ligeiramente menor.

A ABNT 15270-1 e 15280-2 que trata dos componentes cerâmicos traz que a resistência à compressão deve ser maior que 1,5MPa para tijolos furados na horizontal para alvenaria de vedação e maior que 3,0MPa para tijolos furados na vertical para alvenaria de vedação e estrutural. A ABNT 7170 que dispõe sobre tijolos maciços estabelece os valores em relação à categoria, sendo que, a categoria A deve apresentar resistência maior que 1,5MPa, B maior que 2,5MPa e C maior que 4,0MPa. Para todas as condições testadas os valores de resistência à compressão foram superiores aos estabelecidos por estas normas.

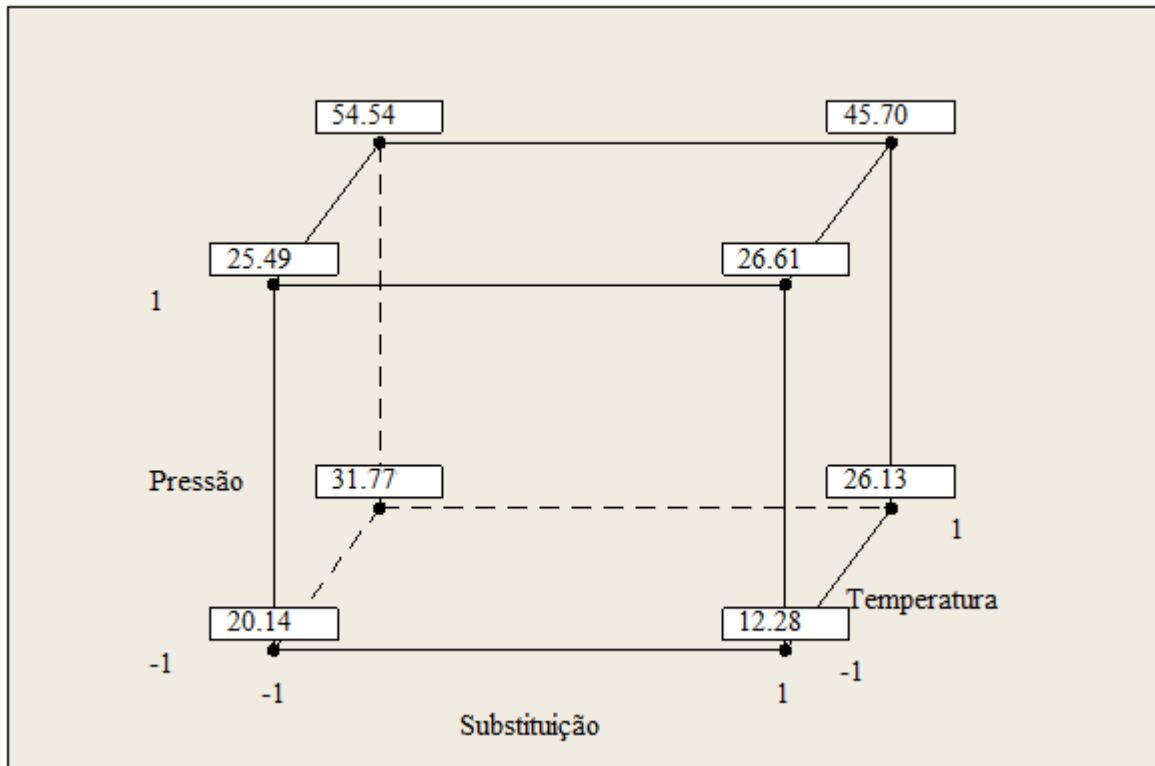


Figura 5.15 Gráfico de cubo para resistência à compressão dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

A Figura 5.16 apresenta o gráfico de efeitos principais para a resistência à compressão. Observa-se que todas as variáveis são significativas e que a variável temperatura foi a que apresentou maior efeito. Notou-se que a resistência à compressão aumentou diretamente com a pressão de compactação e com a temperatura de queima. Considerando a variável porcentagem de substituição de solo por lodo nas composições cerâmicas ocorreu o inverso, com o aumento da substituição ocorreu uma diminuição da resistência à compressão.

De acordo com Van Vlack (1973), a resistência mecânica de um material possui relação inversa com a porosidade e o tamanho do grão, isto é, uma maior resistência é obtida quando há baixa porosidade e pequeno tamanho do grão, simultaneamente.

Segundo Silva (2005), quanto maior o tamanho médio do grão, menor é sua resistência mecânica, pois mais heterogênea é a distribuição de tensão entre os grãos. Ou seja, grãos grandes são submetidos a tensões além do seu limite e fraturam, tornando o restante da estrutura menos resistente. Neste sentido, a substituição do lodo que, apresenta uma distribuição granulométrica mais grossa do que o solo, possivelmente pode ter levado a diminuição da resistência à compressão.

Acchar *et al.* (2006) afirma que quanto maior o teor de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) presentes na composição da massa cerâmica, maior a chance de ocorrer a formação e desenvolvimento de fase líquida durante a queima, melhorando assim, a sinterização e a resistência mecânica do corpo. Contudo, com a decomposição de carbonatos, ocorre a liberação de gases, que podem neutralizar o efeito da fase líquida e tornar o corpo mais poroso e menos resistente. Sendo assim, com a decomposição da calcita presente no lodo, provavelmente ocorreu à liberação de CO_2 e, conseqüentemente, levou a diminuição da resistência à compressão.

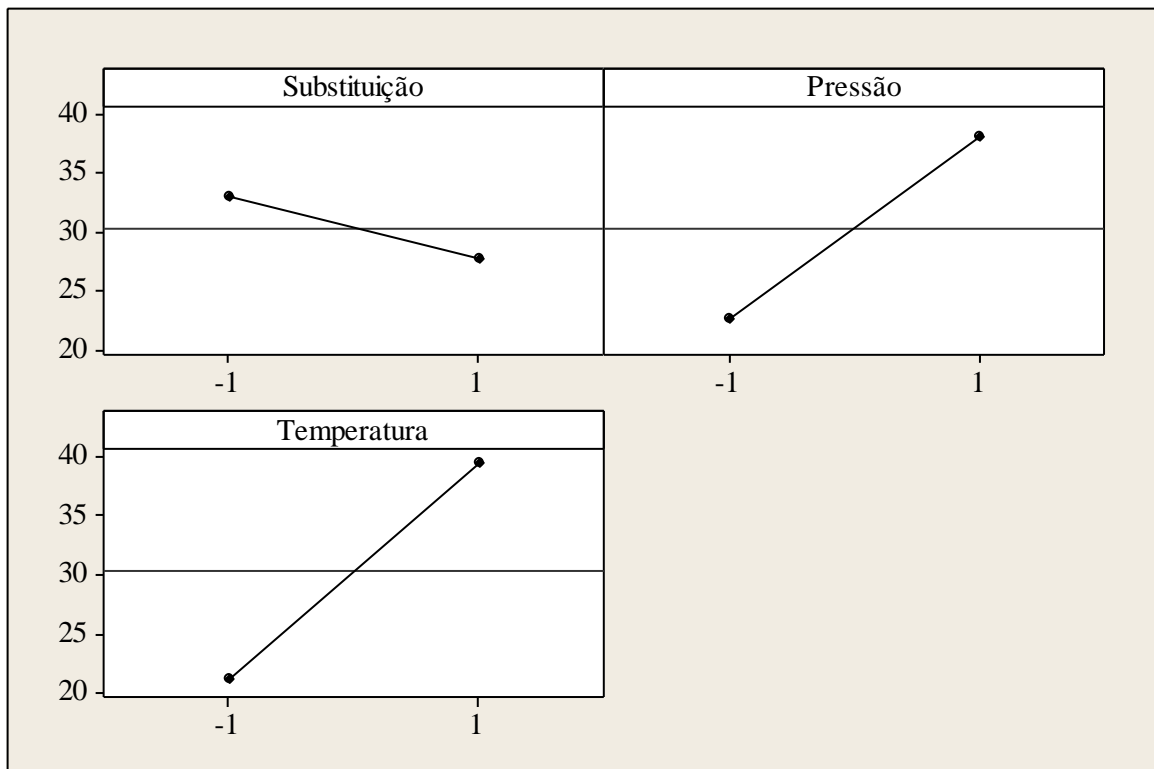


Figura 5.16 Gráfico dos efeitos principais para a resistência à compressão dos corpos de prova com substituição do solo por lodo

De modo geral, observa-se que com o aumento da temperatura, tem-se uma maior retração linear, menor absorção de água, maior massa específica aparente e maior resistência à compressão. Em relação à substituição de solo por lodo, tem-se que com o aumento da substituição, ocorre menor retração linear, maior absorção de água, menor massa específica aparente e menor resistência à compressão. Em relação à pressão de compactação tem-se que com o aumento da pressão, ocorre maior retração linear, menor absorção de água, maior massa específica aparente e maior resistência à compressão.

5.3 Corpos de prova cerâmicos com substituição do solo por lodo e esteatito

A Tabela 5.4 apresenta os resultados dos ensaios realizados com substituição do solo por lodo e finos de esteatito em um mesmo corpo de prova, para temperatura de 1000°C e pressão de compactação de 28MPa.

Tabela 5.4 Resultados dos ensaios realizados com corpos de prova com substituição do solo por esteatito em 15% e lodo em 5%, para temperatura de 1000°C e pressão de compactação de 28MPa

Pressão (MPa)	Queima (°C)	Substituição (%)	RLS (%)	RLQ (%)	MEA (g/cm ³)	AA (%)	RC (MPa)
28	1000	15% esteatito + 5% lodo	-0,07	2,82	1,59	21,83	55,25
Desvio médio			± 0,07	± 0,11	± 0,01	± 0,02	± 0,45

Legenda: RLS – retração linear de secagem; RLQ – retração linear de queima; MEQ – massa específica aparente; AA – absorção de água; RC – resistência à compressão.

Realizando uma análise comparativa com os corpos de prova com substituição do solo por lodo, percebe-se que com a adição de esteatito ocorreu uma melhora nas propriedades de retração linear de secagem e queima e absorção de água.

Em relação à retração linear de secagem e queima, verifica-se que com a adição do esteatito ocorreu uma retração menor do corpo cerâmico, confirmando o que, segundo Acchar (2006) seria a característica principal do talco, a limitação em relação à expansão térmica. No início da queima a fusão parcial do talco promove um aumento da fase líquida que promove a redução da porosidade, podendo causar uma pequena retração. Mas a simetria cristalina do talco e a centralização dos grupos hidroxila tornam a estrutura mais estável reduzindo a retração quando queimado. Já a massa específica aparente não sofre alteração com a adição do esteatito.

A absorção de água reflete o grau de sinterização alcançado pelo corpo, sendo um fator importante para a durabilidade do bloco cerâmico. Em relação a AA, nota-se uma melhora na propriedade, sendo que ocorre uma diminuição de 13% do valor, enquadrando o parâmetro nos limites estabelecidos pela norma ABNT 15270, para componentes de vedação e estrutural.

De acordo com Souza (2016) a incorporação de esteatito produz peças com menor índice de absorção, podendo estar associado a uma melhor compactação da peça devido a uma

distribuição granulométrica mais heterogênea, bem como pode estar associado à formação da enstatita, produto da decomposição do talco que, conforme Földvári (2011), ocorre em temperaturas de 850 a 1000°C. A formação da enstatita ocorre de maneira a preencher os espaços entre os grãos, diminuindo a porosidade.

Segundo Torres (2015) a fusão parcial do talco provoca um aumento na fase líquida que diminui a porosidade e, conseqüentemente, contribui para a redução da absorção de água e aumento da sinterização. Sendo assim, de acordo com a classificação de Dondi *et al.* (1997) e Menezes *et al.* (2002), o esteatito poderia ser classificado como um resíduo redutor de plasticidade, dando consolidação estrutural à massa. Em relação à resistência à compressão, o resultado praticamente não sofre alteração com a adição do resíduo de esteatito.

5.4 Ensaios adicionais para as melhores composições

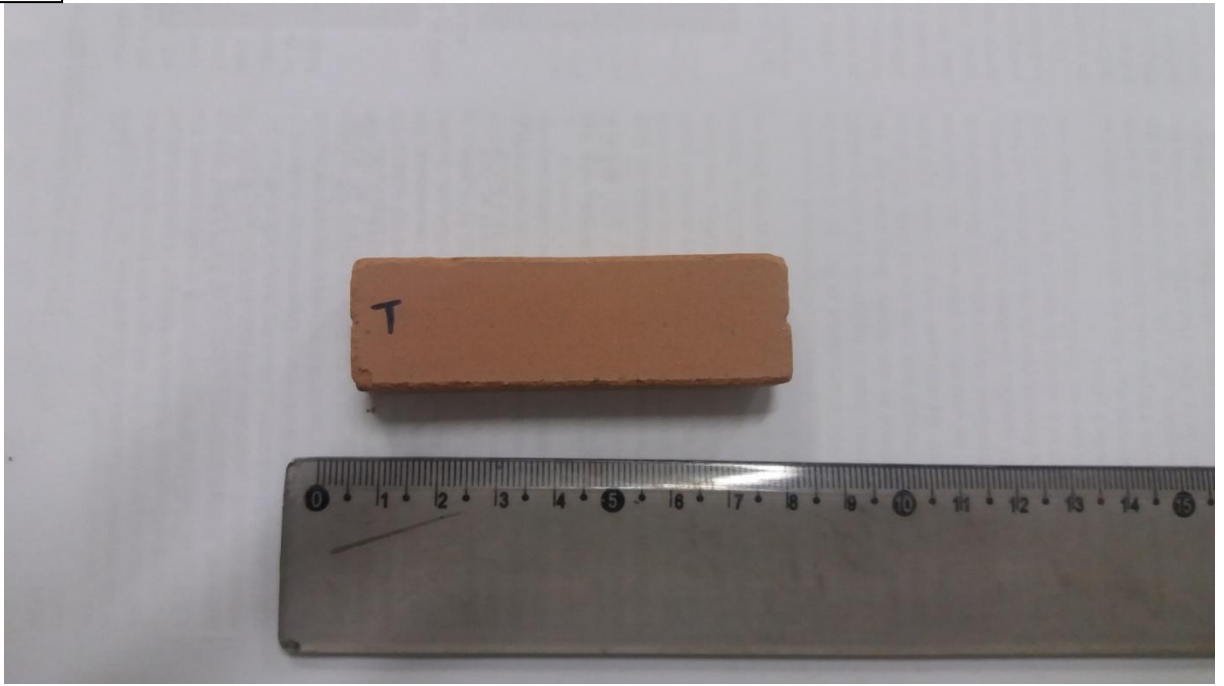
5.4.1 Cor

A Figura 5.17 apresenta as imagens dos corpos de prova compostos por solo puro (S), solo + lodo (SL) e solo + lodo + esteatito (SLE), para temperatura de 1000°C e pressão de compactação de 28MPa.

Para análise macroscópica levou-se em consideração que os corpos de prova não devem apresentar defeitos sistemáticos, tais como trincas, quebras, superfícies irregulares, deformações e desuniformidade na cor (NBR7170). De acordo com a observação, os corpos de prova não apresentaram danos superficiais que pudessem comprometer sua utilização.

A cor é um parâmetro importante para cerâmica vermelha, porém sua avaliação é subjetiva, pois não há uma classificação específica para tal. Todas as condições de confecção dos corpos de prova apresentaram coloração marrom-avermelhada, provavelmente devido à alta porcentagem de manganês e ferro presentes na amostra. Os corpos com substituição de lodo apresentaram pontos mais escuros, resultantes provavelmente da granulação mais grossa do material. Os corpos com substituição de esteatito apresentaram alguns pontos brancos que, segundo Souza (2016), são resultantes de uma má homogeneização do esteatito que tende a se aglomerar com o aumento da umidade.

a



b



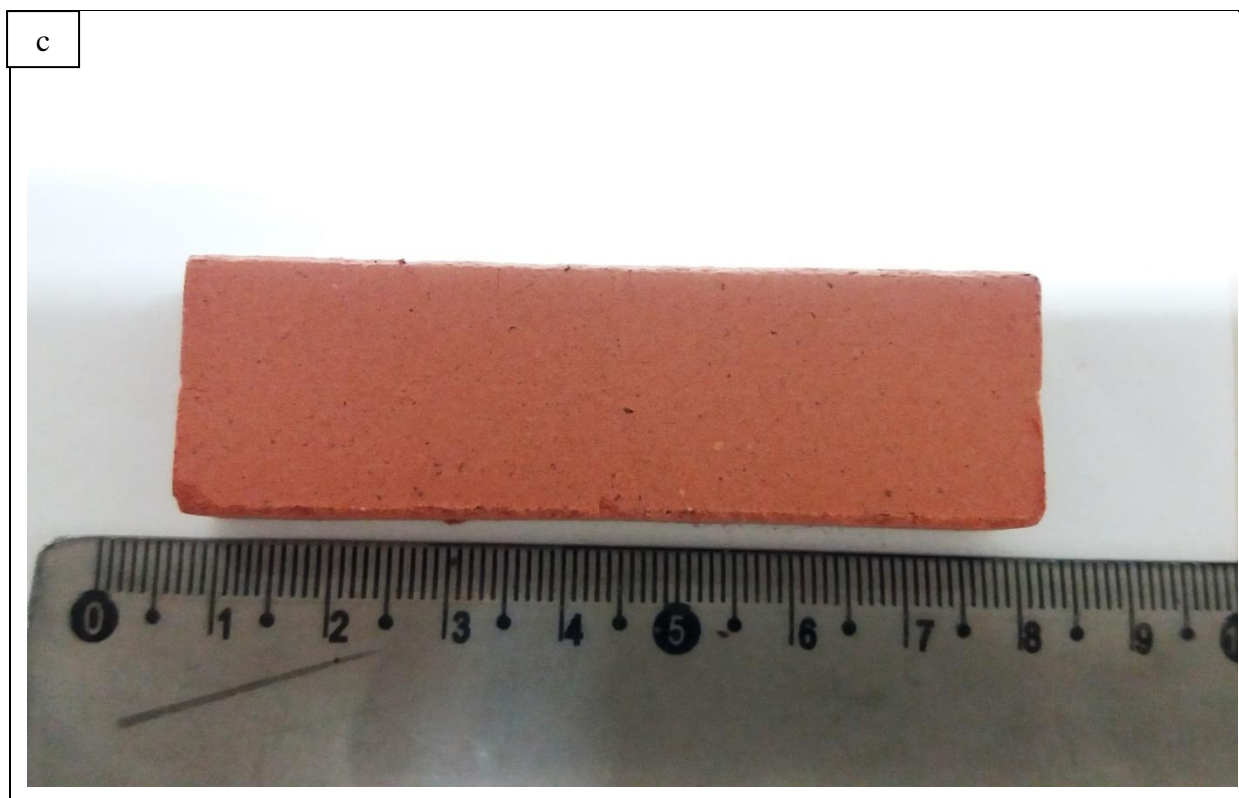


Figura 5.17 Corpos de prova confeccionados a pressão de compactação de 28MPa e queimados a 1000°C (a) solo puro, (b) solo + lodo, (c) solo + lodo + esteatito

5.4.2 Módulo de ruptura à flexão

A Figura 5.18 apresenta os valores de resistência à flexão e os respectivos desvios para o solo puro (S), o solo + lodo (SL) e para o solo + lodo + esteatito (SLE), para pressão de compactação de 28MPa e temperatura de queima de 1000°C.

Foi possível notar que o módulo de ruptura para o corpo de prova com adição de resíduos foi maior do que para o corpo de prova produzido apenas com o solo. Para o solo, o valor de resistência à flexão foi 1,9MPa, para o SL foi 2,05MPa e para o SLE foi 3,8MPa. Em relação ao SL, ocorreu um aumento de aproximadamente 8% e em relação ao SLE, o aumento foi de cerca de 100%, comparando com a composição do solo puro. Segundo Castro (2011), a adição de material não plástico e mais fino a mistura, influencia na coesão dos corpos de prova e na sua resistência, provavelmente foi por este motivo que a incorporação de esteatito resultou nos melhores resultados.

Santos (1975) traz valores limites recomendados para tensão de ruptura a flexão para diferentes produtos. Para tijolos de alvenaria o valor mínimo é 1,96MPa, para tijolos furados

5,39MPa e para telhas 6,38MPa. Comparando os valores encontrados com os estabelecidos por Santos, pode-se considerar que a cerâmica produzida com SL e SLE estaria dentro do limite para fabricação de tijolos de alvenaria.

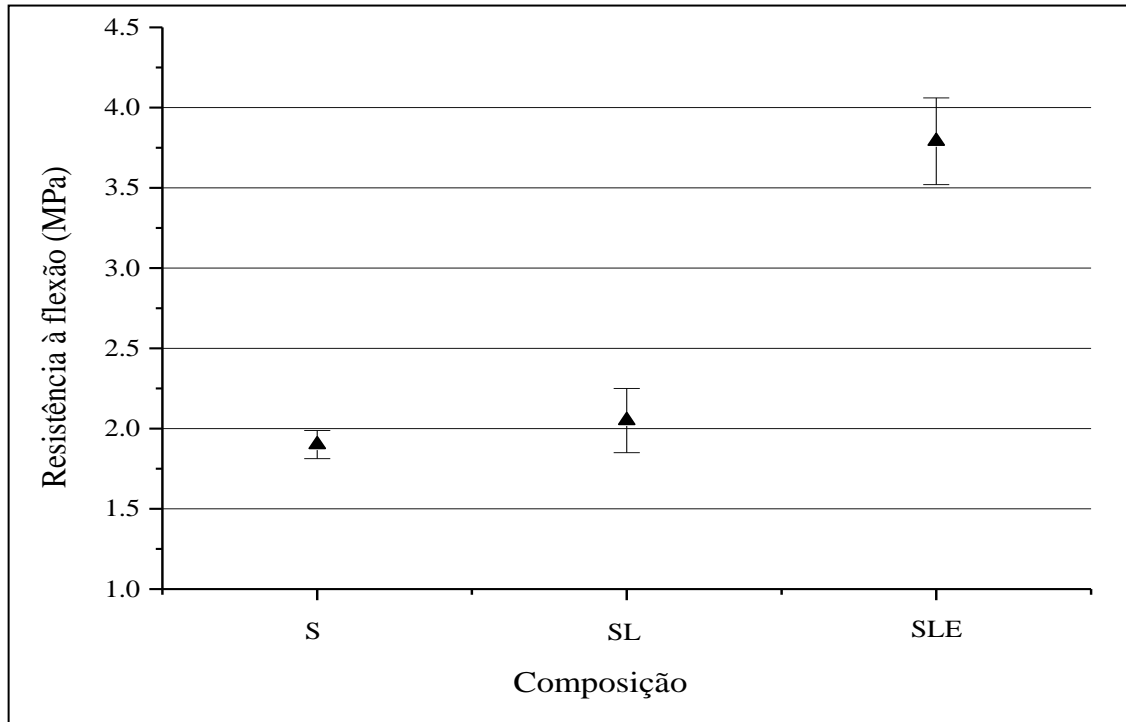


Figura 5.18 Resultados do ensaio de resistência à flexão para as diferentes composições

5.4.3 Difração de raios X

A Figura 5.19 apresenta o difratograma do corpo de prova composto por solo e lodo, após a queima a 1000°C. As fases cristalinas identificadas foram quartzo, espinélio e muscovita. Através das análises de difração e com auxílio dos termogramas das matérias-primas, pode-se considerar que os minerais encontrados estão de acordo com o esperado. A presença do espinélio deve-se, possivelmente, a decomposição parcial da muscovita.

A Figura 5.20 apresenta o difratograma do corpo de prova composto por solo, lodo e esteatito, após a queima a 1000°C. As fases cristalinas identificadas foram quartzo, espinélio, muscovita e enstatita. Através das análises de difração e com auxílio dos termogramas das matérias-primas, pode-se considerar que os minerais encontrados estão de acordo com o esperado. A presença da enstatita pode estar associada à decomposição do talco e da clorita, minerais que compõem o esteatito.

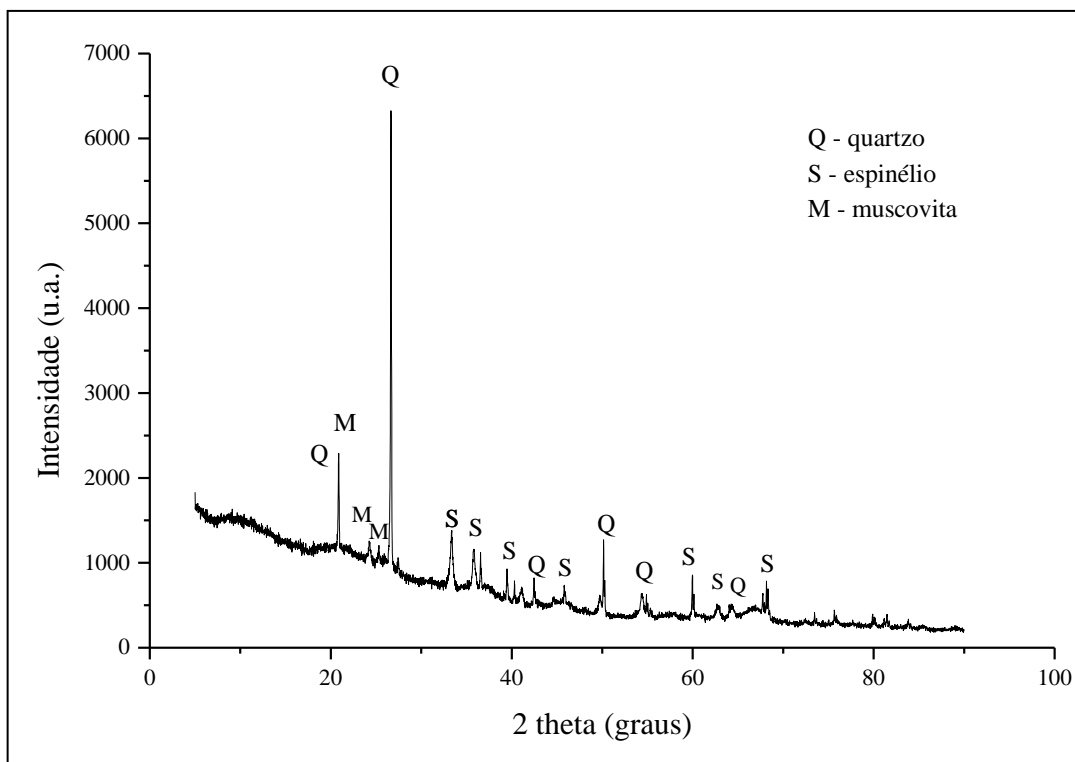


Figura 5.19 Difratoograma do corpo de prova composto por solo e lodo , após a queima a 1000°C

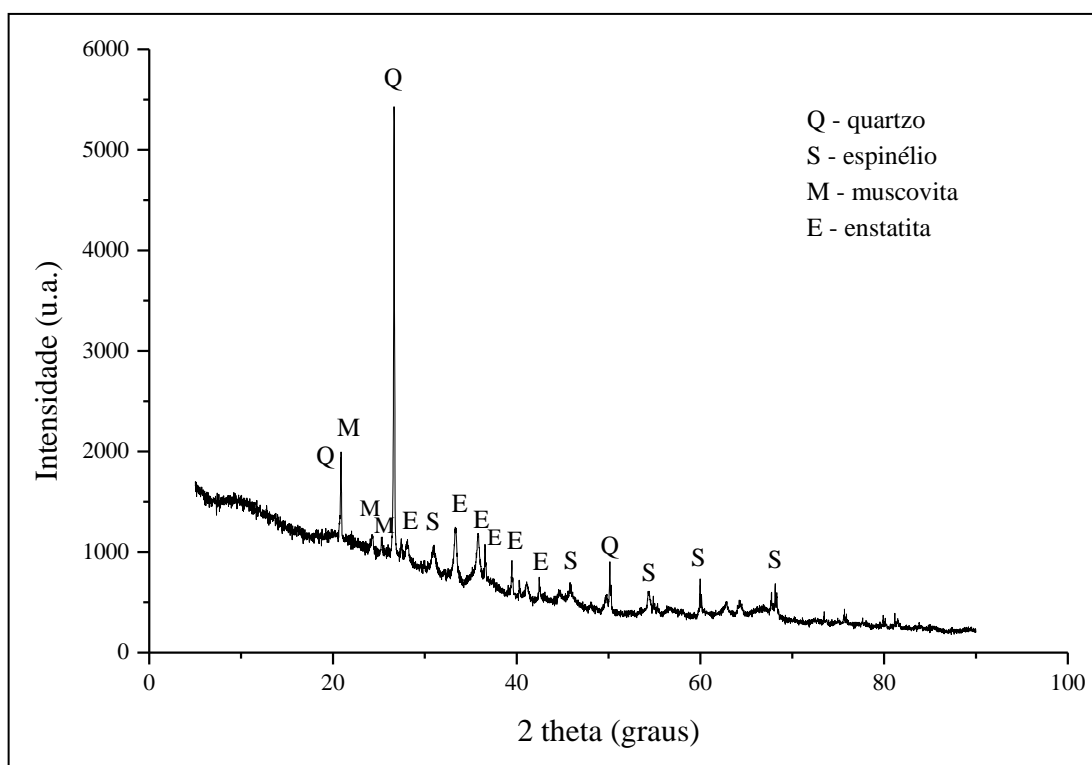


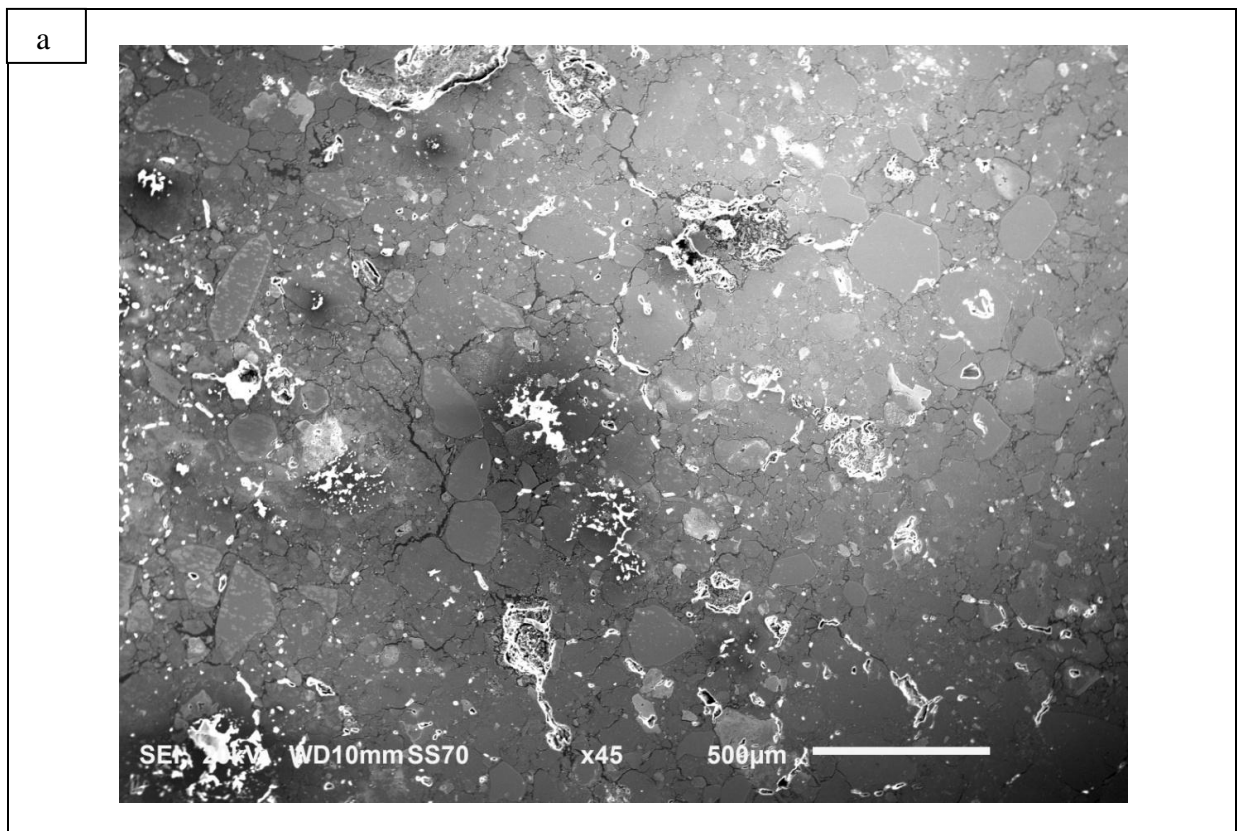
Figura 5.20 Difratoograma do corpo de prova composto por solo, lodo e esteatito, após a queima a 1000°C

5.4.4 MEV-EDS

As imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos corpos de prova com substituição de 5% de lodo (SL) e com substituição de 5% de lodo + 15% de esteatito (SLE) foram realizadas a fim de analisar características microestruturais que possam ter reflexo no comportamento macroscópico das amostras. Foram analisados os corpos compactados a 28MPa e queimados a 1000°C.

As regiões de cor preta nas imagens indicam as áreas onde não há reflexão ou emissão de elétrons, ocorrendo em áreas com maior depressão morfológica e desnível entre a superfície, podendo indicar a existência de poros. As áreas que apresentam maior brilho caracterizam falha no processo de metalização das cerâmicas, onde a camada metalizada utilizada para as análises não aderiram suficientemente à superfície.

A Figura 5.21 apresenta as imagens geradas por elétrons secundários do MEV dos corpos de prova SL e SLE. O corpo de prova SLE parece apresentar estrutura mais compacta e menos porosa do que com a composição do SL. Esse fato pode estar associado à formação da enstatita, que ocorre de maneira a preencher os espaços entre os grãos, diminuindo a porosidade do corpo.



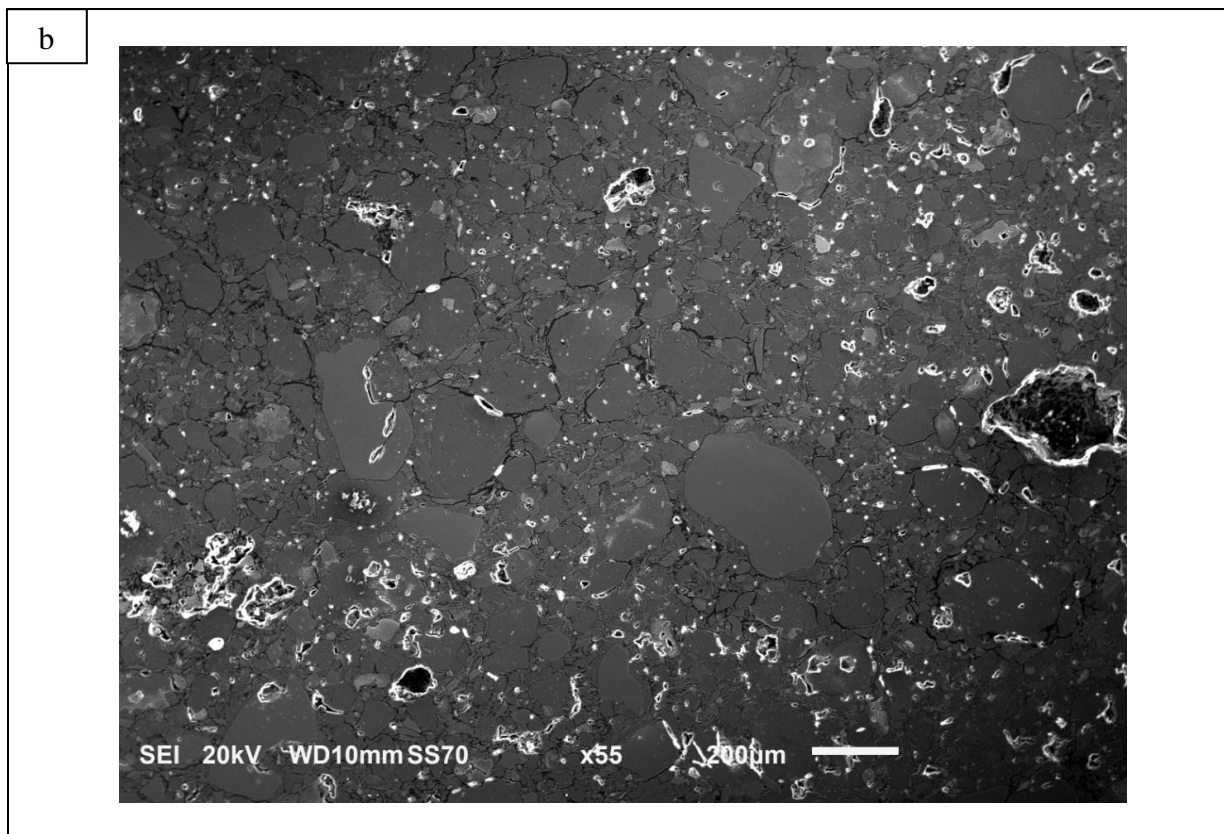


Figura 5.21 Fotomicrografias gerados por elétrons secundários dos corpos de prova (a) solo + lodo, (b) solo + lodo + esteatito

A Figura 5.22 apresenta as imagens geradas por elétrons secundários do MEV dos corpos de prova SL e SLE. Estas possuem um aumento maior, sendo possível visualizar melhor os grãos. Observa-se que os grãos apresentam-se individualizados, de diferentes tamanhos e formas.

Com auxílio de análises químicas pontuais através do EDS, foi possível constatar a presença de algumas fases minerais. Notam-se estruturas micáceas, típicas da muscovita e da caulinita, em ambas as composições e da clorita e do talco, na composição do SLE. Grãos alongados com alto teor de alumínio representam a mulita, provavelmente resultante da decomposição da caulinita. Estruturas lamelares indicam a presença da fase enstatita provavelmente formada da decomposição parcial do talco e da clorita, na composição SLE (KLEIN e DUTROW, 2012). Podem ser observados grãos de ferro-liga e escória. Observa-se que as imagens corroboram com os resultados encontrados na difração de raios X.

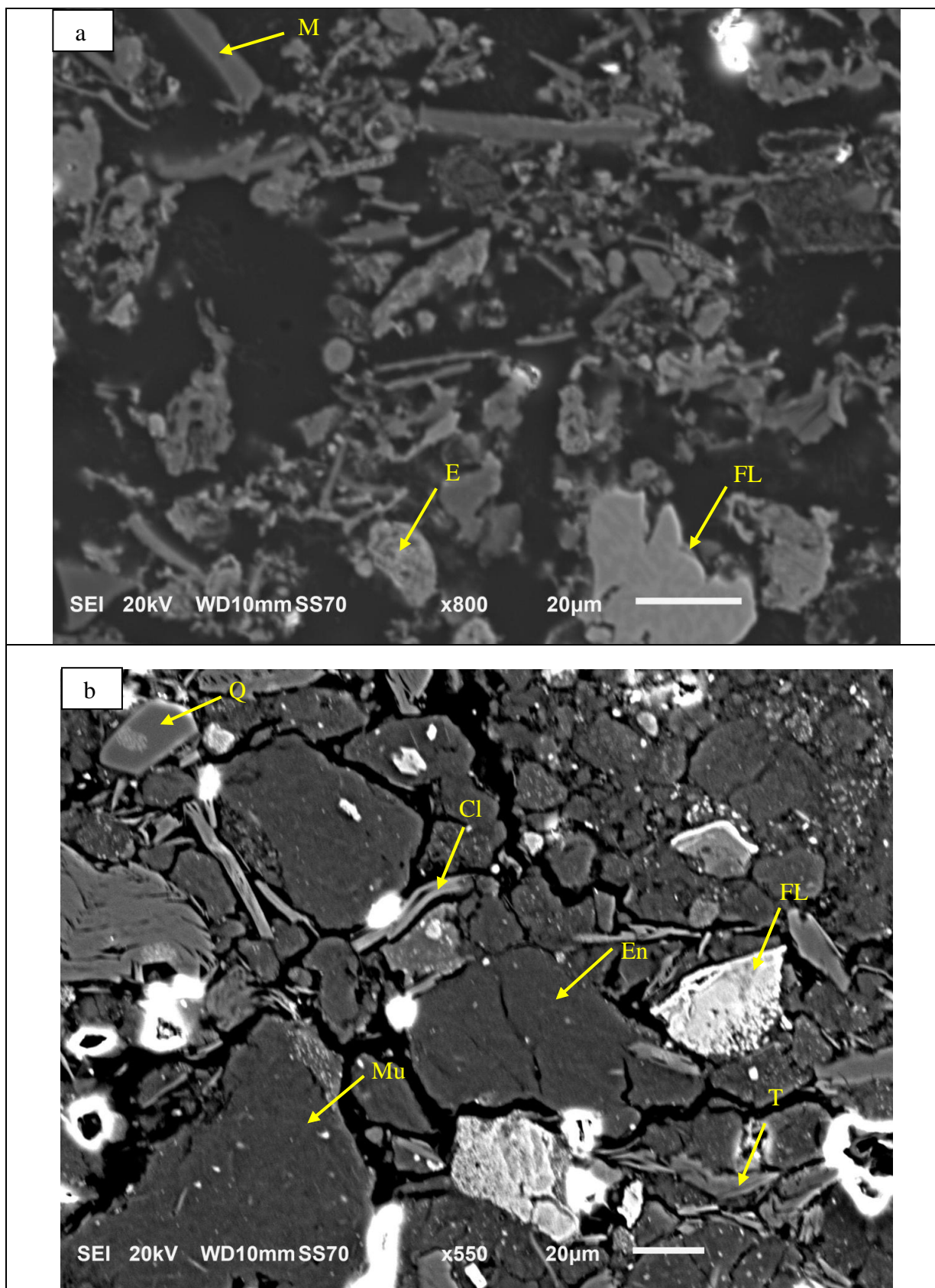


Figura 5.22 Fotomicrografias gerados por elétrons secundários dos corpos de prova (a) solo + lodo, (b) solo + lodo + esteatito. Cl: clorita; E: escória; En: enstatita; FL: ferro-liga; Q: quartzo; M: muscovita; Mu: mulita; T: talco

5.4.5 Classificação dos corpos de prova

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das análises químicas dos ensaios de lixiviação e solubilização, realizados com os corpos de prova com substituição de lodo e esteatito, assim como os limites estabelecidos pela norma NBR10004. O pH do extrato lixiviado e solubilizado foi 4,88 e 7,42, respectivamente.

Pode-se observar que os valores encontrados para todos os elementos especificados no ensaio de lixiviação encontram-se abaixo do limite máximo estabelecido na norma, sendo assim, foi possível a classificação do resíduo como classe II, ou seja, não perigoso. Em relação ao ensaio de solubilização, os elementos alumínio e arsênio encontram-se acima do limite estabelecido, enquadrando, neste caso, o resíduo como classe II A, não inerte. Neste sentido, o resíduo do corpo de prova com substituição de solo por lodo e esteatito foi classificado como não perigoso e não inerte.

É importante observar que o solo utilizado no teste apresenta teor elevado de alumínio, sendo assim, tornam-se interessantes estudos com outros solos argilosos. Pode-se ainda considerar a realização de testes com temperaturas de queima maiores, na tentativa de formação de fase vítrea e, conseqüentemente, encapsulamento dos elementos solubilizados.

Tabela 5.5 Resultado das análises químicas dos ensaios de lixiviação e solubilização para os corpos de prova com substituição de solo por lodo e esteatito e limite máximo estabelecido pela norma NBR10004

Ensaio de Lixiviação			Ensaio de Solubilização		
Elemento químico	Limite máximo (mg/L)	Amostra (mg/L)	Elemento químico	Limite máximo (mg/L)	Amostra (mg/L)
As	1	0.474	Al	0.2	1.077
Ba	70	0.183	As	0.01	1.133
Cd	0.5	<LQ	Ba	0.7	0.026
Cr	5	0.021	Cd	0.005	<LQ
Pb	1	<LQ	Cr	0.05	0.061
			Cu	2	<LQ
			Fe	0.3	0.163
			Na	200	4.20
			Pb	0.01	<LQ
			Zn	5	0.034
			Mn	0.1	0.171

6 CONCLUSÕES

- A caracterização mineralógica do lodo do tanque de decantação da usina de fabricação de ferro-ligas de manganês indicou como as principais fases cristalinas quartzo, calcita, muscovita e caulinita, sendo que as imagens do MEV confirmam a presença de escória e ferro-liga de manganês. Pela análise química tem-se que o elemento majoritário é a sílica, com valor de 26,21%, seguido pelo manganês, com valor de 17,4%. A análise termogravimétrica mostrou que o aquecimento da amostra até 1000°C provocou uma perda de massa de 29,96%. Em relação à caracterização física tem-se que 50% do material está abaixo de 70µm. O valor de umidade encontrado foi de 38,2%, da área superficial foi de 86,4m²/g e da densidade específica foi 2,5g/cm³.
- Os corpos de prova confeccionadas nas condições de menor pressão, substituição e temperatura, apresentaram retração de secagem nula. Para as outras condições, apresentaram valores negativos, indicando um processo de expansão do corpo durante a secagem. O maior valor de retração de queima, 3,5%, ocorreu para temperatura de 1000°C, substituição por lodo de 10% e pressão de compactação de 28MPa. A variável mais significativa foi a temperatura, ocorrendo o aumento da retração com o aumento da temperatura de queima. A variável substituição não foi significativa, ou seja, a adição do lodo não afetou a retração linear de queima.
- O menor valor de absorção de água, 25,1%, foi obtido para temperatura de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição por lodo de 5%. A variável mais significativa foi a pressão de compactação, sendo que elas crescem inversamente, ou seja, quanto maior a pressão, menor foi a absorção de água. Em relação à substituição de solo por lodo nos corpos de prova cerâmicos, nota-se que esta variável apresentou o menor efeito. O maior valor de massa específica, 1,59g/cm³, ocorreu para as condições de maior temperatura, pressão e substituição. A massa específica aparente aumenta diretamente com o aumento da temperatura de queima e com a pressão de compactação, sendo que a variável mais significativa é a pressão de compactação. A variável substituição não foi significativa, ou seja, a adição do lodo não afetou a massa específica aparente.
- O maior valor de resistência, 54,5MPa, foi obtido para temperatura de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição de 5%. Todas as variáveis são significativas e a variável temperatura apresentou maior efeito. A resistência à compressão aumentou diretamente com a pressão de compactação e com a temperatura de queima.

Considerando a variável porcentagem de substituição de solo por lodo nas composições cerâmicas ocorreu o inverso, com o aumento da substituição ocorreu uma diminuição da resistência à compressão.

- Analisando os resultados com substituição do solo por lodo, pode-se concluir que a melhor condição para fabricação de cerâmica seria com temperatura de queima de 1000°C, pressão de compactação de 28MPa e substituição de solo por lodo de 5%.
- Em relação aos corpos de prova com substituição do solo por lodo + esteatito, percebe-se que com a adição de esteatito ocorreu uma melhora nas propriedades de retração linear de secagem e queima e absorção de água.
- Os melhores resultados de absorção de água (21,8%), resistência à compressão (55,3MPa) e resistência à flexão (3,8MPa) ocorreram para os corpos de prova com substituição de solo por 5% de lodo + 15% de esteatito, com formação das novas fases cristalinas, espinélio e enstatita. O resíduo foi classificado como não perigoso e não inerte. Os parâmetros analisados se apresentaram dentro do estabelecido para aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 11174: Armazenamento de resíduos classe II - não inertes e III - inertes. Rio de Janeiro, 1990.

_____. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 15270-1: Componentes Cerâmicos Parte 1: Blocos Cerâmicos para Alvenaria de Vedação – Terminologia e Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 15270-2: Componentes Cerâmicos Parte 2: Blocos Cerâmicos para Alvenaria Estrutura – Terminologia e Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 15270-3: Componentes Cerâmicos Parte 3: Blocos Cerâmicos para Alvenaria Estrutura – Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 7170: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro. 1983.

ACCHAR, W. **Materiais cerâmicos: caracterização e aplicações**. Natal: Editora da UFRN, 2006.

ACCHAR, W.; VIEIRA, F. A.; SEGADÃES, A. M. Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development. **Materials Science and Engineering A**. v.435, n.436, p.606–610. 2006.

ALMEIDA, S. **Lavra, artesanato e mercado do esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ASTM C1161-13 - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

BOGAS, J. A. **Materiais cerâmicos**, Técnico Lisboa, 2013.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015**. Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM. v.35, p.80-81, 2016.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações - Fundamentos**. v.1, 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1988.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials science and engineering**. 2007.

CASTRO, C. G. **Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do manganês pela indústria cerâmica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

COTA, T. G., CHELONI, L. M. M. S., GONÇALVES, A. C., SANTANA JÚNIOR, A., REIS, E. L., PEREIRA, C. A., **Adição de pó de despoeiramento da fabricação de ferro-ligas de manganês e efeitos na fabricação de cerâmica.** 71º Congresso Anual, ABM Week, 2016.

CRUZ, D. C.; OLIVEIRA, J. S.; ALVARENGA, M. C. S.; LAVALL, R. L.; OLIVEIRA, C. R. Quality improvement of ceramic bricks by incorporation of sludge from water treatment units. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v.02, n.02, p.042–056. 2016.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. **Tile and Brick International**. v.13, n.3, p.218-309. 1997.

FERREIRA, W. L. **Adição de resíduos do setor minero-metalúrgico na fabricação de tijolos solo-cal.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and its Use in Geological Practice.** Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, v. 213. 180p. Hungria, 2011.

HLAVAC, J. **The technology of glass and ceramics.** Prague: Department of Silicates, Institute of Chemical Technology, 1983.

KLEIN, C. **Manual de ciência dos minerais.** Barbara DUTROW; tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LÚCIO, A.; MINES, C. R. C.; CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M.; SILVEIRA, R. C. **Metalurgia dos ferro-ligas.**v.1. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica, 1980.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais – Usos e especificações.** 2.ed. rev. e amp. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MELCHIADES, F.G., ROVERI, C.D., SOTÉRIO, J., SILVA, L.L., BOSCHI, A.O., Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. **Cerâmica Industrial**.v.6.p.27-33. 2001.

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

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais.** 4.ed. rev. e amp. Sergipe: Gráfica Editora J. Andrade, 2004.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 5 (6), 2000.

OLIVEIRA, R. W. H. **Caracterização da escória de ferro silício-manganês para a aplicação como agregado em pavimentação ferroviária.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UFOP. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2013.

OLSEN, S. E.; TANGSTAD, M.; LINDSTAD, T. **Production of manganese ferroalloys.** Norway: Tapir academic Press, Trondheim, 2007.

PASCHOAL, J. A. A. **Estudos de parâmetros de qualidade para a cerâmica estrutural vermelha.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2003.

PERALTA-SÁNCHEZ, M. G.; MORALES-CARRERA, A. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; FERREIRA, M. M. Viabilidade do uso de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero para a indústria cerâmica. **Cerâmica.** v.57, p.254-262. 2011.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial.** v.2. 1997.

REIS, E. L. **Caracterização e tratamento de efluentes da fabricação de ferro-ligas de manganês.** Projeto de Pesquisa Universal CNPq. Chamada para seleção de projetos n14. 2011.

REIS, E. L. **Caracterização e tratamento de elementos deletérios em minérios de manganês utilizados na produção de ferro-ligas.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

RODRIGUES, M. L. M. **Caracterização tecnológica de resíduos de oficinas de artesanato de esteatito da região de Ouro Preto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

RODRIGUES, M. L. M.; LIMA, R. M. F. Cleaner production of soapstone in the Ouro Preto region of Brazil: a case study. **Journal of Cleaner Production.** v.32, p.149-156. 2012.

SANTOS, O. C. **Formulação de bloco intertravado cerâmico com adição de resíduos urbanos e industriais.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** v.1, 2.ed. rev. amp. São Paulo, 1989.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** v.2. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975.

SEGADÃES, A. M.; CARVALHO, M. A.; ACCHAR, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. **Applied Clay Science.** v.30, p.42– 52. 2005.

SILVA, A. C.; REIS, E. L.; LOPES, A. S. Wastewater characterization from a ferromanganese alloys plant. **XXVII IMPC.** Santiago, Chile, 2014.

SILVA, A. G. P. **Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos**. Capítulo VI: Propriedades mecânicas. 2005.

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

SILVA, G. A. **Planejamento experimental e análise de dados ambientais**. Notas de Aula. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.

SISSINO, C. L. S. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e saúde humana. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.19, n.2, p.369-374. 2003.

SOUZA, H. N. **Adsorção de óleo diesel em resíduo de esteatito e sua incorporação em cerâmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

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

TANNO, L. C.; SINTONI, A. **Mineração e município: bases para o planejamento e gestão de recursos naturais**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2003.

TEO, P. T.; SEMAN, A. A.; BASU, P.; SHARIF, N. M. Characterization of EAF steel slag waste: the potential green resource for ceramic tile production. **Procedia Chemistry**. v.19, p.842 – 846. 2016.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**. v.29, n.2, p.338-350. 2006.

TORRES, H. S. S. **Aproveitamento do resíduo de esteatito para usos em cerâmica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

TORRES, H. S. S.; VARAJÃO, A. F. D. C.; SABIONI, A. C. S.; MAGELA DA COSTA, G.; CAMPOS MATEUS, A. C. Ensaios térmicos para avaliação das mudanças de fase e da sinterização de cerâmicas de esteatito. **Técnicas Aplicadas a La caracterización y aprovechamiento de recursos geológico-mineros**. v.III. 2012.

TRANELL, G. **Environmental aspects of ferromanganese and silicomanganese alloy production**. Course for RDM. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.