



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**ESTUDO DO APROVEITAMENTO DE REJEITOS  
DO BENEFICIAMENTO DO MANGANÊS PELA  
INDÚSTRIA CERÂMICA**



**Autor: Camila Gonçalves Castro  
Orientador: Prof. Fernando Gabriel Araújo  
Co-orientador: Prof. Fernando Krüger**

**Abril de 2011**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Camila Gonçalves Castro

"Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do Manganês pela indústria cerâmica"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo

Coorientador: Prof. Fernando Krüger

Ouro Preto, Abril de 2011

C355e Castro, Camila Gonçalves.  
Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do manganês pela indústria cerâmica [manuscrito] / Camila Gonçalves Castro – 2011.  
107f.: il. color.; grafs.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Silva Araújo.  
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Krüger.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola  
de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Manganês - Teses. 2. Resíduos - Teses. 3. Rejeitos - Teses.  
4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc) - Teses. 5. Cerâmica vermelha - Teses.  
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 666.3:553.32

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**"Estudo do Aproveitamento de Rejeitos do  
Beneficiamento do Manganês pela Indústria Cerâmica"**

**Autor: Camila Gonçalves Castro**

Dissertação defendida e aprovada, em 29 de abril de 2011, pela banca  
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Fernando Gabriel da Silva Araujo (Doutor) – Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT

Dr. Andréa Vidal Ferreira (Tecnologista Senior)  
CDTN/SERTA-Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear /  
Serviço de Reator e Técnicas Analíticas

Prof. Fernando Leopoldo von Krüger (Doutor) – Co-Orientador  
Fundação Gorceix

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer pessoas importantes durante um processo tão grande é uma das tarefas mais difíceis de todo o trabalho. Houve pessoas que ajudaram no início, com poucas palavras de incentivo que motivaram mais do que elas tomaram conhecimento. Algumas pessoas que pela pressão do momento não foram agradecidas corretamente e a estas pessoas eu peço primeiramente desculpas.

Se este trabalho tem alguma relevância no mundo científico, o mérito é todo dos professores Fernando Gabriel e Fernando Kruger. A eles devo preciosas horas de orientação. Agradeço a oportunidade de desenvolvimento do trabalho, a confiança e a amizade depositadas.

Agradeço muito aos amigos da REDEMAT, que sempre estiveram presentes e me ajudaram nas horas em que mais precisei sem balançar. Henrique Lana, Valéria Melo, Thiago Braga, Rafael Witter, Michele Duarte, Sara Dafé, Hugo Xavier, esta caminhada seria insuportável sem a presença de vocês.

Aos professores da Escola de Design da UEMG, que sempre tiveram fé e nunca deixaram de acreditar no meu potencial, cumprindo o principal papel de um professor, inspirar. Em especial ao Paulo Miranda, Giselle Safar, Bernadete Teixeira, Carlos Miranda e Romeu Dâmaso.

Agradeço às empresas Vale e Braúnas por atenderem prontamente a solicitação de material e assim contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CDTN, que me abriu as portas para parte do trabalho analítico, aos professores Wilmar Barbosa e Fernando Lameiras que me auxiliaram durante todo o processo além de permitirem o uso de seus laboratórios.

À minha família, sem palavras para me expressar, apenas agradeço.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	3
SUMÁRIO .....	5
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	9
RESUMO .....	10
1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS: .....	15
2.1. Objetivos gerais:.....	15
2.2. Objetivos específicos: .....	15
3. RELEVÂNCIA.....	16
4. REVISÃO LITERATURA .....	17
4.1. Cerâmicas.....	17
4.2. Argilas .....	19
4.2.1. Aplicação das argilas .....	25
4.2.2. A cor das argilas. ....	27
4.2.3. Secagem das argilas.....	29
4.2.4. Sinterização de argilas.....	31
4.3. Espaço cor CIE L*a*b* .....	35
4.4. Reaproveitamento de rejeitos.....	37
4.4.1. A cerâmica vermelha como Matriz para reaproveitamento de rejeitos.....	39
4.5. Manganês .....	41
4.5.1. História do Manganês e ocorrências mundiais .....	41
4.5.2. Manganês no Brasil .....	43
4.5.3. Mineralogia .....	45
4.5.4. Usos Manganês.....	46
4.5.5. Beneficiamento do minério de Manganês e produção de ferro liga .....	48
4.5.6. Resíduos e Rejeitos de Manganês na produção de ferro-ligas .....	50
4.6. Planejamento de experimentos .....	53
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	56
5.1. Planejamento de Experimentos.....	56
5.2. Caracterização dos resíduos .....	58
5.2.1. Caracterização Granulométrica.....	58
5.2.2. Caracterização Química e Mineralógica.....	58
5.3. Caracterização da Argila .....	59
5.4. Confecção dos corpos de prova .....	59
5.5. Caracterização dos Corpos de prova .....	62

5.5.1.	Retração Linear .....	62
5.5.2.	Absorção de água .....	62
5.5.3.	Massa específica aparente .....	63
5.5.4.	Porosidade aparente.....	63
5.5.5.	Perda ao fogo .....	63
5.5.6.	Tensão de ruptura à flexão. ....	64
5.5.7.	Microscopias Óticas .....	64
5.5.8.	MEV .....	64
5.5.9.	Colorimetria.....	65
6.	RESULTADOS .....	65
6.1.	Distribuição Granulométrica .....	65
6.1.1.	Resíduos.....	65
6.1.2.	Argila.....	69
6.2.	Caracterização química mineralógica.....	70
6.2.1.	Resíduos.....	70
6.2.2.	Argila.....	73
6.2.3.	Sistemas compostos sinterizados .....	74
6.3.	Retração Linear.....	76
6.4.	Absorção de água .....	79
6.5.	Massa específica e porosidade aparente .....	81
6.6.	Perda ao fogo.....	83
6.7.	Tensão de Ruptura à flexão .....	85
6.8.	Microscopia Óptica.....	87
6.9.	MEV .....	89
6.9.1.	Resíduos.....	89
6.9.2.	Cerâmicas.....	90
6.10.	Cores CIE L*a*b* .....	94
7.	Discussão.....	96
8.	CONCLUSÕES .....	98
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	99
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
	Apêndice A – Tabelas de distribuição granulométrica .....	105
	Apêndice B – Tabela valores médios para Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente. ....	106
	Apêndice C – Tabela valores médios para Retração Linear após a Secagem e Sinterização.....	107
	Apêndice D – Tabela valores médios para Resistência à flexão.....	108

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO MINERAL ASSOCIADOS AO MEIO FÍSICO. (VAN HUYSSTEEN, 1998) EM: (TRINDADE & BARBOSA FILHO, 2002) .....	13
FIGURA 2 - FORMATOS TÍPICOS DE ARGILAS. ADAPTADO DE: (PARKER E RAE, 1998).....	21
FIGURA 3 - CAULINITA $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ .....	22
FIGURA 4 – ESTRUTURA DA MONTMORILONITA (AVGUSTINIK, 1983, P. 49). .....	22
FIGURA 5 - MICROFOTOGRAFIA VIA MEV: (A), CAULIM BRUTO, (B) CAULINITA, (C) MUSCOVITA, E (D) QUARTZO (CETEM, 2008).....	23
FIGURA 6 - CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS SEGUNDO SUA COR. (MONRÓS, BADENES, GARCIA, & TENA, 2003) .....	28
FIGURA 7 - EVOLUÇÃO ESQUEMÁTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃOS E PESCOÇOS E REDUÇÃO DA POROSIDADE NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO, QUANDO COMPARADO À CURVA DE RETRAÇÃO LINEAR. (TEBCHERAN, VARELA, <i>ET AL.</i> , 2003).....	33
FIGURA 8 - GRÁFICO PADRÃO CIE $L^*A^*B^*$ .....	36
FIGURA 9 - DEPÓSITOS DE MANGANÊS MUNDIAIS (OLSEN, TANGSTAD E LINDSTAD, 2008). .....	42
FIGURA 10 - COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DE AÇO E LIGA FERRO MANGANÊS (INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE) .....	47
FIGURA 11 - ESQUEMA DO FORNO DE REDUÇÃO DE CARBONATOS DE MANGANÊS (O'SHAUGHNESSY, KIM E LEE, 2004).....	50
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DA LAVAGEM DOS GASES DA VALE-MANGANÊS (JANNOTTI, 27/07/2010). .....	51
FIGURA 13 - PLANEJAMENTO FATORIAL $2^2$ COM PONTO CENTRAL.....	57
FIGURA 14 - PRENSA HIDRÁULICA MANUAL .....	60
FIGURA 15 - CORPOS DE PROVA APÓS A SINTERIZAÇÃO .....	61
FIGURA 16 - CURVAS DE QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS, COM ADIÇÕES DE LAMA DE MANGANÊS.....	61
FIGURA 17 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA POR PENEIRAMENTO LAMA MN01.....	66
FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA VIA CYCLOSIZER DA FRAÇÃO MAIS FINA DA LAMA MN01.....	67
FIGURA 19 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA POR PENEIRAMENTO LAMA MN02.....	68
FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA VIA CYCLOSIZER DA FRAÇÃO MAIS FINA DA LAMA MN02 .....	68
FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA ARGILA CEDIDA PELAS CERÂMICAS BRAÚNAS .....	69
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA LAMA MN01 .....	71
FIGURA 23 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA LAMA MN02 .....	72
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DA LAMA MN CALCINADA A 1050°C.....	72
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA BRAÚNAS .....	73
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DA LAMA DE MANGANÊS CALCINADA .....	75
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS COMPARADOS. ARGILAS SINTERIZADAS À 950°C NAS 4 COMPOSIÇÕES. ....	75



FIGURA 28 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RETRAÇÃO APÓS A SECAGEM DE CERÂMICA VERMELHA COM ADIÇÕES DE 0, 5 E 10% DE LAMA DE FORNOS DE REDUÇÃO DE FERRO-MANGANÊS. ....	76
FIGURA 29 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RETRAÇÃO LINEAR APÓS QUEIMA.....	77
FIGURA 30 - GRÁFICO NORMAL PARA EFEITOS PADRÃO PARA RETRAÇÃO LINEAR APÓS A QUEIMA.....	78
FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA DE CORPOS DE CERÂMICA VERMELHA COM ADIÇÕES DE LAMA DE REDUÇÃO DE MANGANÊS. ....	79
FIGURA 32 - GRÁFICO NORMAL PARA EFEITOS PADRÃO PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	80
FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA MASSA ESPECÍFICA APARENTE (EM G/CM <sup>3</sup> ).....	81
FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA POROSIDADE APARENTE (EM%).....	82
FIGURA 35 - CURVA DE RESPOSTA PARA PERDA AO FOGO.....	83
FIGURA 36 - GRÁFICO NORMAL PARA EFEITOS PADRÃO PARA PERDA AO FOGO. ....	84
FIGURA 37 - CURVA DE RESPOSTA PARA TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO .....	86
FIGURA 38 - GRÁFICO NORMAL PARA EFEITOS PADRÃO PARA TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO .....	86
FIGURA 39 - CERÂMICAS SINTERIZADAS A 850°C, A) 10% LAMA DE MN; B) 5% LAMA DE MN; C) 2,5% LAMA DE MN; D) ARGILA SEM ADIÇÃO DE LAMA MN. 50X .....	87
FIGURA 40 - CERÂMICAS SINTERIZADAS A 850°C A) 10%LAMA MN E B) SEM ADIÇÃO DE LAMA, SINTERIZADAS A 1050°C C) 10% DE LAMA DE MN E D) SEM ADIÇÃO DE LAMA DE MN.....	88
FIGURA 41 – MICROGRAFIAS POR MEV DA LAMA DE REDUÇÃO DE MANGANÊS 1000X E 5000X .....	89
FIGURA 42 - MICROGRAFIAS POR MEV DA LAMA DE REDUÇÃO DE MANGANÊS. 7500X E 15000X .....	89
FIGURA 43 - MEV CERÂMICAS SINTERIZADAS A 850°C A) SEM ADIÇÃO DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 200X E B) AMPLIAÇÃO DE 2000X   C) ADIÇÃO DE 10% DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 150X E D) AMPLIAÇÃO DE 1500X .....	91
FIGURA 44 - MEV CERÂMICAS SINTERIZADAS A 950°C A) SEM ADIÇÃO DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 100X E B) AMPLIAÇÃO DE 2000X   C) ADIÇÃO DE 10% DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 500X E D) AMPLIAÇÃO DE 3500X .....	92
FIGURA 45 - MEV CERÂMICAS SINTERIZADAS A 1050°C A) SEM ADIÇÃO DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 150X E B) AMPLIAÇÃO DE 2000X   C) ADIÇÃO DE 10% DE LAMA DE MN AMPLIAÇÃO DE 200X E D) AMPLIAÇÃO DE 2000X .....	93
FIGURA 46 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO AS CORES DAS CERÂMICAS APÓS SECAGEM, EM TODAS AS COMPOSIÇÕES, TODAS AS TONS DE CINZA. ....	94
FIGURA 47 - CERÂMICAS APÓS QUEIMA, PARTINDO DA MENOR ADIÇÃO DE LAMA DE REDUÇÃO DE MANGANÊS À ESQUERDA, ATÉ A MAIOR ADIÇÃO, DE 10%, À DIREITA. ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação De Cerâmicas, Matérias Primas E Processamento (Motta, Zanardo E Junior, 2001).....	17
Tabela 2 - Principais Minerais De Manganês, Fórmulas Químicas E Composição (Brasil, 2004).....	45
Tabela 3. Especificação Das Principais Ligas De Manganês(%)(Olsen, Tangstad E Lindstad, 2008).....	47
Tabela 4 - Amostra De Análises Químicas De Lama De Manganês (Em %Wt) (Olsen, Tangstad E Lindstad, 2008). ....	52
Tabela 5 – Análise Química Por Oes-Icp Das Lamas De Manganês .....	70
Tabela 6 – Cores Das Cerâmicas Após Queima, Conforme Classificação Cie L*A*B* .....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CDTN – Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear.

CIE - Commision Internationale L'Eclairage

DCMA - Dry Colours Manufactures Association

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral)

IMNI - International Manganese Institute

RDM - Rio Doce Manganês

TENCO – Tasmanian Electro Metallurgical Company Pty Ltd

## RESUMO

Para estudar a utilização da lama de redução de manganês, um resíduo dos fornos elétricos de produção de ferro-ligas de manganês, como matéria prima de tijolos para construção civil, foram formuladas diferentes massas cerâmicas com teores de 0; 2,5; 5 e 10% em peso de adição de resíduo à argila utilizada comercialmente, e sinterizadas em diferentes temperaturas, 850°C, 950°C e 1050°C. Depois de sinterizados, os corpos cerâmicos foram estudados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios x e por espectrofotometria. Suas propriedades mecânicas foram avaliadas por resistência à flexão, porosidade aparente e massa específica, absorção de água, retração linear e perda ao fogo. Com o auxílio de técnicas e programas de planejamento de experimentos, a ação das variáveis: temperatura, composição e a interação entre elas sobre os resultados foram discutidos. Concluiu-se que a adição de lama de manganês à massa cerâmica, para a produção de cerâmica vermelha, mostrou-se altamente viável do ponto de vista técnico.

Palavras chave: Lama de manganês, cerâmica, reaproveitamento de rejeitos.

## **ABSTRACT**

To study the use of manganese reduction residues, from the electric arc furnaces for the production of manganese ferro-alloys, as raw materials for construction bricks, different ceramic compositions were formulated with contents of 0, 2.5, 5 and 10wt% of waste addition to the clay used commercially, and sintered at different temperatures, 850, 950 and 1050°C. After firing, the ceramic samples were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction and by spectrophotometry. Their mechanical properties were evaluated by flexural strength, apparent porosity and specific mass, water absorption, linear shrinkage and loss on ignition. With the help of technics and experiment planning programs, the effects of the variables: temperature, composition and interaction between them over the results were discussed. This work proved that the addition of manganese reduction sludge to the clay, for the production of ceramic construction bricks, is highly feasible, from a technical standpoint.

Keywords: Manganese sludge, ceramic, reuse of wastes.

## 1. INTRODUÇÃO

A metalurgia é uma das atividades industriais mais importantes do país. Além de movimentar a exploração de minérios e o seu próprio setor, é matéria prima para muitas outras indústrias. Dentre os produtos envolvidos nestas atividades, o aço e suas variações são de grande importância financeira. Para a sua produção, muitos insumos são necessários, requisitando uma grande cadeia produtiva em seu entorno.

Há séculos a mineração movimenta a economia do país, e não se nega a sua importância para o desenvolvimento sócio econômico. Porém, com o aumento produtivo, estudos e desenvolvimento de novas tecnologias a exploração mineral tem causado muito impacto também no meio ambiente.

Para que haja uma maior compatibilidade de atividades econômicas com o meio ambiente, sem prejuízo produtivo, a busca por melhorias em todo o processo é alvo de diversos estudos, e objetivo da maioria das empresas que buscam a sustentabilidade.

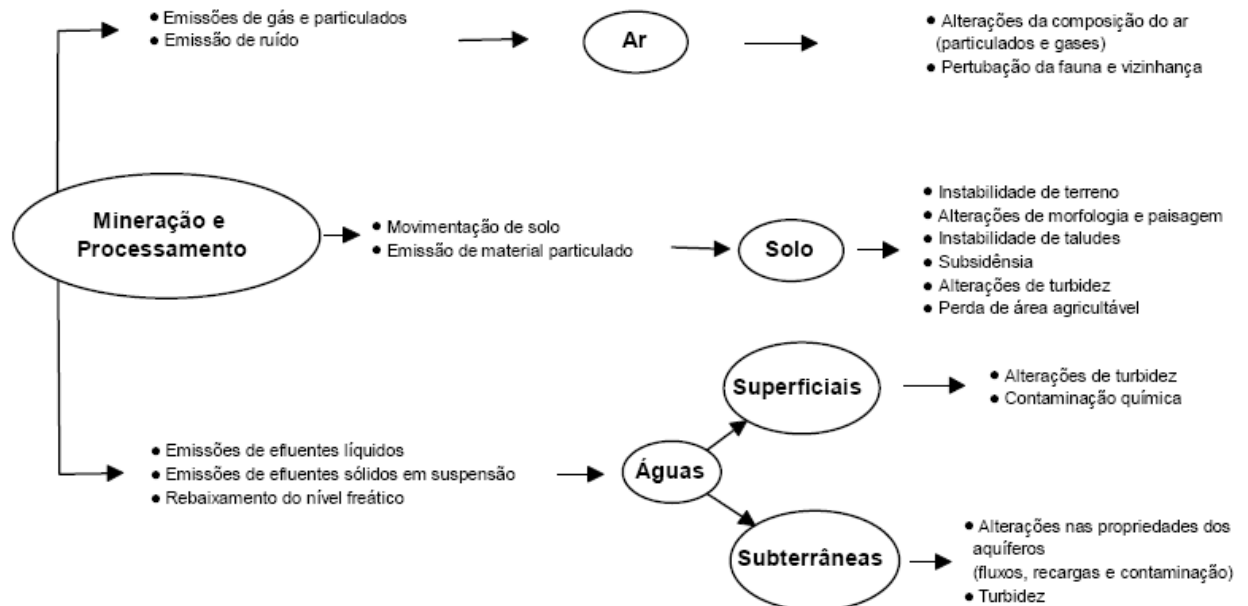
As indústrias em geral produzem certa quantidade de resíduos em cada etapa do seu processo produtivo, em maior ou menor quantidade. O problema geralmente é o seu destino, nem sempre ecologicamente correto. Estas etapas e resíduos gerados causam impactos no meio ambiente, e com a mineração não é diferente, como mostrado na Figura 1.

Estes impactos podem ser minimizados de diversas maneiras. Uma é a utilização dos rejeitos em outra cadeia produtiva, diminuindo o consumo de outra matéria prima e diminuindo os rejeitos depositados na natureza.

O Manganês tem uma grande importância para a economia brasileira, que é o maior produtor de ferro ligas de manganês no mundo. No Brasil, as maiores reservas do mineral são encontradas nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Bahia e Pará. Sua produção é liderada pela Vale Manganês, mas outras pequenas minerações também exploram o minério.

Como toda atividade, a fabricação de ferro liga de manganês gera uma quantidade de escória que é descartada em barragens na natureza. O impacto causado por esta atividade é bem menor do que a gerada na produção do aço, mas deve ser computado ao total do processo devido ao fato de ser uma das matérias

primas utilizadas, sendo 95% de sua produção consumido pela indústria metalúrgica.



**Figura 1 - Aspectos e impactos ambientais da mineração e processamento mineral associados ao meio físico. (van Huyssteen, 1998) em: (TRINDADE & BARBOSA FILHO, 2002)**

A fabricação de ferro liga de manganês (FeMn) não produz somente rejeitos sólidos, e assim como todas atividades, em cada etapa produtiva gera uma quantidade de resíduos que são descartados. Numa planta de FeMn são encontrados resíduos sólidos, líquidos e gasosos, sendo estes últimos abordados neste trabalho.

Não foi encontrada na literatura uma boa caracterização destes resíduos, mas pela natureza dos minerais principais, sabe-se que serão óxidos, e conterão quantidade significativa de carbono. Materiais estes que, a princípio, poderiam ser adicionados à cerâmicas para melhorar alguns comportamentos mecânicos, e modificar parâmetros estéticos.

A necessidade de melhoria produtiva do setor cerâmico é apontada por diversos autores como um desafio, mesmo com diversos estudos e pesquisas de inovação realizadas, as indústrias absorvem muito pouco dos resultados alcançados. Um incentivo para implementar o de conhecimento adquirido nas empresas são as exigências para certificações de qualidade e ambientais e regulamentação de produto.

A indústria cerâmica utiliza material natural variado, sem maior preocupação com tecnologias utilizadas, assim como o material dos produtos. A cerâmica vermelha no Brasil é pouco padronizada dada o baixo processo da matéria prima e a diversidade encontrada da mesma. Sempre utilizou basicamente argila pura como base de seus produtos, sem grande complexidade, com tecnologia milenar.

Os materiais cerâmicos argilosos tem grande potencial de aplicação na utilização de rejeitos industriais, mas o potencial das argilas em isolar contaminantes com ganho econômico e produtivo ainda é pouco explorado.

## **2. OBJETIVOS:**

### **2.1. Objetivos gerais:**

Considerando os dados apresentados na revisão de literatura sobre a indústria cerâmica no Brasil e sobre a produção de Manganês, este trabalho tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilização dos rejeitos de Manganês como matéria prima de cerâmicas vermelhas, utilizadas para blocos de vedação e avaliar a influência do conteúdo de resíduo e temperatura de queima.

### **2.2. Objetivos específicos:**

- a) Realizar ensaios laboratoriais e caracterizar física e quimicamente as amostras de rejeitos provenientes da bacia de decantação, Vale-Manganês, unidade de Simões Filho, na Bahia.
- b) Analisar a influência de diferentes proporções de resíduos de manganês na composição da cerâmica vermelha, avaliando suas propriedades físicas e mecânicas finais.
- c) Verificar o comportamento da cerâmica sob influência de variadas temperaturas de sinterização.
- d) Estudar a influencia da interação dos fatores composição e temperatura nos resultados finais.
- e) Determinar uma possível aplicação tecnológica dos rejeitos de Manganês na indústria cerâmica.



### 3. RELEVÂNCIA

O grande problema enfrentado pela mineração e pela metalurgia atualmente é a deposição de rejeitos de várias etapas produtivas; o volume gerado é alto, e é necessário grande espaço para depositá-los. Um dos maiores desafios das indústrias hoje é tratar estes rejeitos adequadamente, dando a eles um destino mais nobre.

Tanto a disposição dos rejeitos quanto o seu tratamento geram um grande gasto energético e econômico, sendo necessária a sua utilização para, além de benefícios ambientais, ainda gerar um retorno financeiro. Uma das possibilidades para aproveitamento deste rejeito é sua utilização como matéria prima de outra indústria. Por sua característica química e mineralógica, contendo óxidos e silicatos, a sua utilização em cerâmica foi avaliada, pois a construção civil apresenta capacidade elevada de consumo de material proveniente desta reciclagem.

Tijolos são constituídos de materiais argilosos em quase sua totalidade, informação que influenciou a decisão de utilizar a cerâmica vermelha para estes testes, já que “simulações laboratoriais são mais significativas para tijolos e telhas e seus resultados são diretamente transferíveis para a prática industrial” (DONDI, 2006, p. 37).

A indústria cerâmica hoje é a que mais se destaca na utilização de resíduos e rejeitos industriais, substituindo matérias primas puras por estes elementos. Pelo grande volume de produção dessa indústria há a possibilidade do consumo de grandes quantidades de rejeitos e por suas particularidades de processo produtivo, e dificuldade de se obter novas áreas para explorar matéria prima, faz desse segmento uma ótima opção para a reciclagem de resíduos sólidos (MENEZES, NEVES, & FERREIRA, 2002). Deve-se considerar ainda que a cerâmica possui propriedades adsorventes capazes de diminuir muito a toxicidade de vários tipos de materiais.

Mesmo sendo uma indústria tradicional, a indústria de cerâmica ainda encontra espaço para ter avanços significativos no desenvolvimento de produtos, buscando por aperfeiçoamento e melhorias de condições econômicas e ambientais.

Outros estudos do aproveitamento deste rejeito foram desenvolvidos na França, principalmente visando à recuperação do teor de óxido manganês que é descartado na lama.

## 4. REVISÃO LITERATURA

### 4.1. Cerâmicas

A classificação dos produtos cerâmicos é feita principalmente por sua composição mineralógica que delimita o seu uso em diferentes indústrias de produtos. As principais são de revestimento, de cerâmica branca e de cerâmica vermelha. Estes setores são considerados cerâmica tradicional, e utilizam como base de seus produtos material argiloso (MOTTA, ZANARDO e JUNIOR, 2001). Na Tabela 1 o autor relaciona os principais constituintes, processos e produtos obtidos nas indústrias cerâmicas.

Tabela 1- Classificação de cerâmicas, matérias primas e processamento (MOTTA, ZANARDO e JUNIOR, 2001).

Classificação		Produto	Matéria Prima								Moagem via úmida	Moagem via seca	Processamento				Temperatura de Queima (°C)							
Tipo de cerâmica*	Grupo** /Setor		Plástica			Não plástica							Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1000	1100	1200	>1200		
		Argila Comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato(***)	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros														
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica vermelha	Blocos, Lajes	P									P											
		Telha	P				O						P		P									
		Agregado leve	P									O		P										
	2	Cerâmica branca	Grês Sanitário		P	S	P	P	O			O	P											
		Porcelana Mesa		P	P	P							P		S	S								
		Porcelana Elétrica		P	P	P							P		S	S								
		Faiança		P	O	S	S	S	P	S			P											
	3	Revestimentos	Pisos rústicos	P	O							O		P										
		pisos via seca		P									P											
		Azulejo		P				O	S	S		P												
Piso gresificado			O	P		S	P	O	S		P		O		P									
Grês porcelânico			P		P		O	S	O		P				P									
Outras	4	Refreatários			O						O	P												
	5	Isolantes				O					O	P												
	6	Especiais									O	P												
	7	Cimento	S					P	S	O		P												
	8	Vidro				S			S	P	P													

P= Processo ou composição principal (>20%)      S= Processo ou composição secundária (<10%)      O= Processo ou composição ocasional

Obs.: \* Classificação de Schuller & Henniche; \*\* 21,26; \*\*\* O feldspato (ou concentrado de feldspato) é utilizado apenas nas porcelanas e, eventualmente, no grês porcelânico, enquanto que nos demais produtos são utilizadas rochas feldspáticas.

Percebe-se pela classificação do autor que o grupo de cerâmicas vermelhas utiliza como principal matéria prima a argila comum, e ocasionalmente algum outro material. O principal processo produtivo é a extrusão, daí a necessidade de uma argila muito plástica.

A plasticidade de cerâmicas argilosas deve-se às forças de atração entre as partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água existente entre as camadas lamelares.

Segundo a norma da ABNT 7170, tijolo maciço é um tijolo com todas as faces lisas, fabricado com argila, de dimensões variadas, determinadas pelo fabricante, prensado ou extrudado, queimado em temperatura que permita ao produto final adquirir todas as características desejadas e passar em testes de qualidade. Os tijolos comuns são divididos em três categorias de acordo com a resistência à compressão, sendo: “A” para resistências de 1,5MPa; “B” para 2,5 MPa e “C” para tijolos com resistência mínima de 4,0MPa.

## 4.2. Argilas

Argila é um material natural de granulometria fina que retém umidade e adquire plasticidade, sendo facilmente moldada. São formadas principalmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SANTOS, 1989). Estes tem estrutura cristalina e, juntamente com outros minerais de número restrito que compõem o sistema argiloso, são conhecidos como argilominerais. Estes argilominerais são finamente dispersos e intercalados com água, o que confere à argila plasticidade, trabalhabilidade e capacidade de manter sua forma depois de seca e queimada (AVGUSTINIK, 1983).

Além destes elementos, as argilas contêm outros minerais como “quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, e outros minerais residuais” (SANTOS, 1989, p. 3) minerais estes que não são considerados argilominerais, e devido à natureza de formação das argilas contém também muito material orgânico.

As argilas foram formadas da interação de soluções aquosas com rochas, e a natureza destas influencia muito em sua composição final (VELDE, 1995). Dissolução é a primeira etapa nesta interação, e quando o volume de água é maior que o de rocha esta torna-se muito instável e se decompõe quase integralmente. Quando a proporção entre rocha e água é igual, há uma “dissolução incongruente” (VELDE, 1995) e uma parte se dissolve tornando-se uma solução, outra parte continua no estado sólido. Estes novos sólidos são majoritariamente argilominerais, têm grande afinidade com água e suas estruturas são bem diferentes da rocha original. O tipo de interação e resultado também é determinado pelo ambiente geológico, pelas chuvas e pela vegetação, tal como pelo clima e pela temperatura em que ocorrem.

Santos (1989, p. 75) explica que na decomposição por intemperismo em temperatura ambiente (ou próxima a ela) “os minerais ferromagnesianos se decompõem em primeiro lugar, seguindo-se os feldspatos e depois as micas.” Dependendo da movimentação das águas estes elementos formarão minerais diferentes. Se a água corre livremente, os minerais ferromagnesianos tendem a formar hidróxido de alumínio e ferro, enquanto o feldspato tende a formar haloisita. Se a movimentação das águas é limitada, o primeiro forma montmorilonitas ou argilominerais de camadas mistas e o segundo dá origem à caulinita.

Além da formação hidrotérmica descrita, as argilas podem ser obtidas também de sedimentos, marinhos ou continentais. A terceira formação descrita por Velde (1995) são as argilas provenientes de compactação e diagênese. Santos (1989) não dá grande importância para a formação dos argilominerais, o autor se ateuve mais ao tipo de argila, se o material é residual ou transportado.

As argilas residuais, também chamadas por Santos (1989, p. 83) de primárias, são aquelas em que os argilominerais permanecem no local onde foram formados devido à intemperismos. Os caulins brasileiros, de importância econômica por serem largamente utilizados para fabricação de porcelana e papel, são residuais.

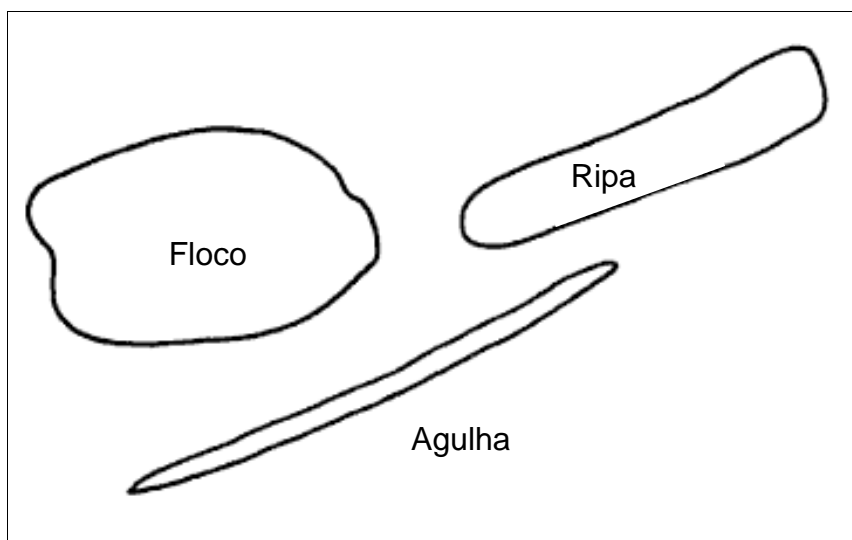
Já as argilas transportadas ou secundárias foram transportadas dos locais em que foram formadas por águas, geleiras ou pelo ar. O transporte de argilominerais se diferencia do transporte de outros minerais porque é conduzido em suspensão, não em solução. Devido o fino tamanho das partículas, estes minerais podem ficar em suspensão por tempo prolongado, e sua deposição se dá por ação mecânica, não química.

A formação dos argilominerais define as principais propriedades das argilas. O diminuto tamanho das partículas e sua forma dão a estes materiais características físicas e químicas muito importantes para esta classe. Possuem grande área superficial se comparados com o volume do material, já que esta aumenta quando o diâmetro da partícula diminui. Velde (1995, p. 11) afirma que a maioria das propriedades são determinadas pela grande área superficial.

Os formatos das partículas de argilominerais se diferenciam muito, variando conforme composição mineral e formação geológica, e influenciam também na área superficial. Os formatos típicos são floco, ripa e agulha – tradução livre de *Flake*, *Lath*, e *Needle* (PARKER e RAE, 1998) – ilustrados pela Figura 2. O primeiro tem a maior área superficial, e o terceiro, a menor.

Segundo Santos (1989) os argilominerais são basicamente silicatos de alumínio hidratados que contem outros elementos, “como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros”. Quando se adiciona água a estes minerais formam uma pasta que contém plasticidade variando conforme o teor adicionado.

Conforme mencionado, a estrutura destes minerais, cristalinas, é fundamentalmente tetraédrica e octaédrica, com átomos (ou íons) de oxigênio e íons de hidroxilas em torno de cátions de outros elementos como  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (MEUNIER, 2005).

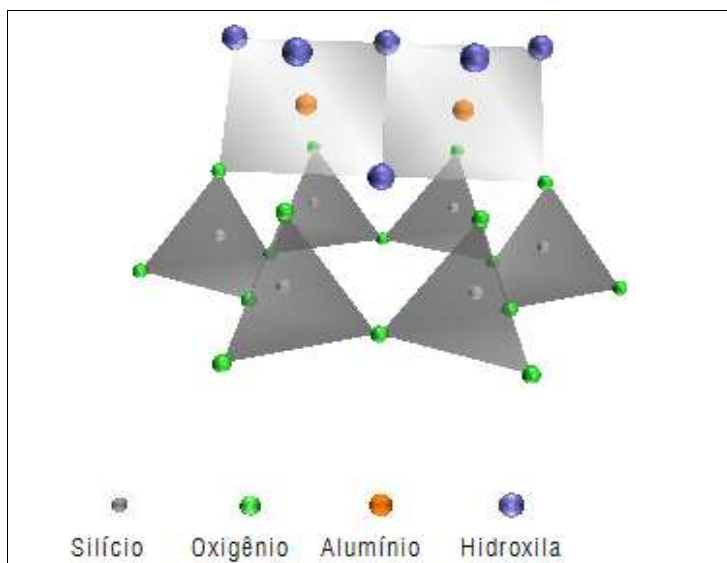


**Figura 2 - Formatos típicos de argilas. Adaptado de: (PARKER e RAE, 1998).**

Os tetraedros ligam-se formando folhas hexagonais, enquanto os octaedros formam folhas octaédricas. Estas por sua vez formam camadas ou lamelas, podem ter vários tipos de arranjos e a maneira como se empilham é diferente em cada argilomineral. As ligações presentes nas folhas são ligações fortes, uma parte iônica e outra covalente, mas as ligações entre as folhas que formam as camadas são fracas, o que facilita a clivagem paralela aos planos das camadas, chamados plano de clivagem (SANTOS, 1989).

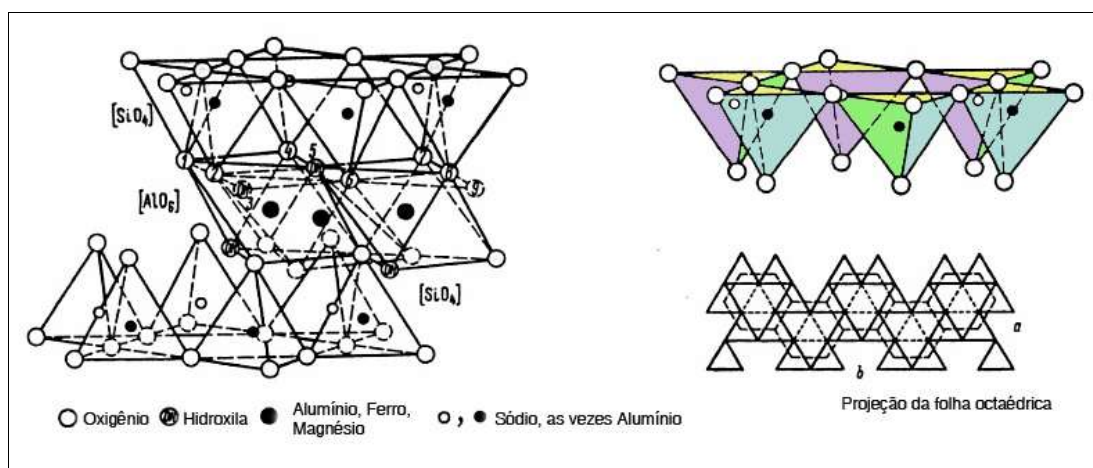
Os argilominerais são altamente capazes de trocar íons preservando sua estrutura cristalina. Esta capacidade influi diretamente em propriedades físico-químicas das argilas, tais como plasticidade e pH, bem como na formação das camadas destes materiais. Todos os argilominerais formam camadas, mas a ocorrência destes materiais na natureza não é exclusiva somente de um tipo, frequentemente sendo compostas por camadas alternadas de um ou mais argilomineral.

Caulinita é o argilomineral predominante nas argilas, e suas camadas são formadas por folhas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , intercaladas com folhas de octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , ligadas por uma camada de oxigênio simples. A Figura 3 mostra a estrutura da caulinita esquematicamente, enquanto a Figura 5 apresenta fotomicrografias via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) de quatro minerais presentes na maioria das argilas brasileiras, caulim bruto, a caulinita, a muscovita e o quartzo.



**Figura 3 - Caulinita  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$**

As montmorilonitas compõem um grupo de argilominerais cuja estrutura contém duas folhas de silicato tetraédricas intercaladas com uma folha central octaédrica, como mostrado na Figura 4. Há também cátions entre as camadas com ligação frouxa que podem ser hidratados, alterando a distância interplanar basal que, portanto, não é fixa (SANTOS, 1989, p. 67). As argilas ricas em montmorilonitas são utilizadas calcinadas principalmente como filtros de produtos tóxicos e radioativos (AVGUSTINIK, 1983).



**Figura 4 – Estrutura da Montmorillonita (AVGUSTINIK, 1983, p. 49).**

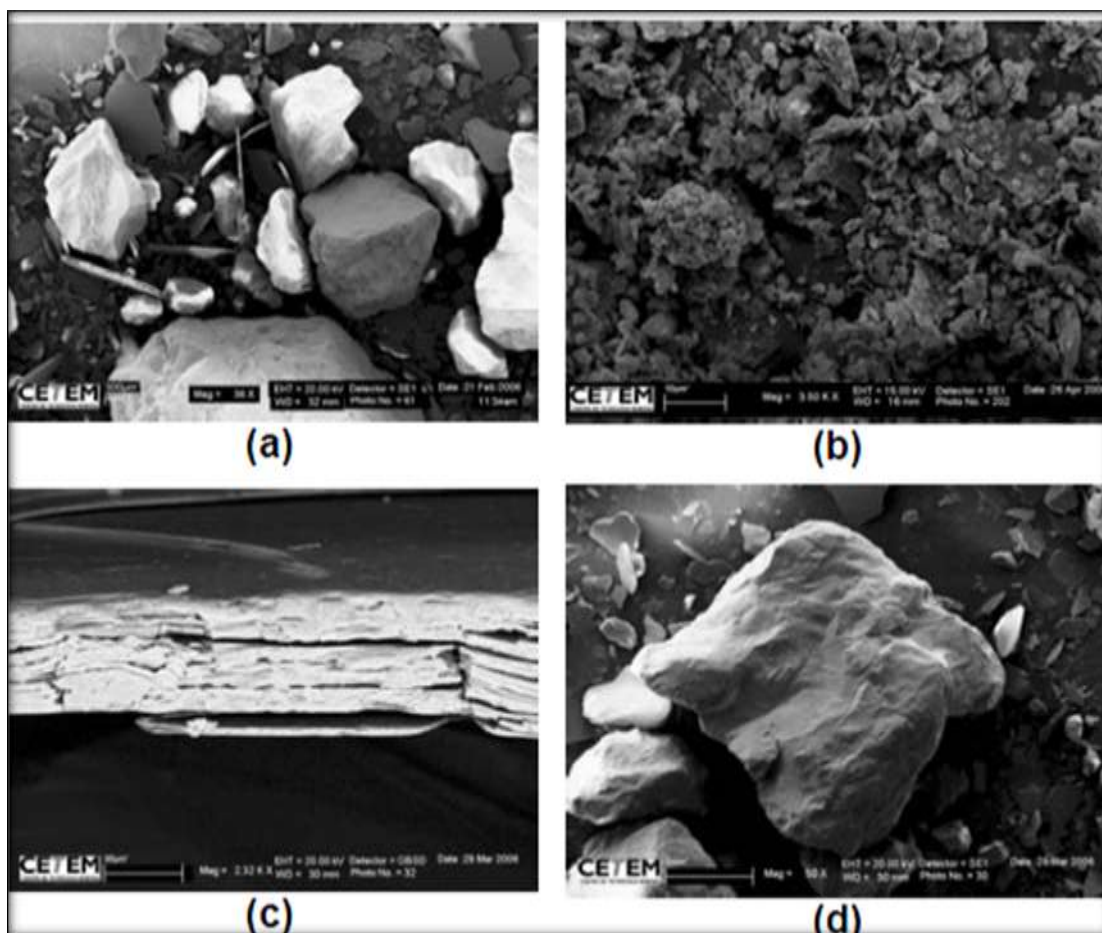


Figura 5 - Microfotografia via MEV: (a), caulim bruto, (b) caulinita, (c) muscovita, e (d) quartzo (CETEM, 2008).

A vermiculita é um argilomineral com estrutura semelhante à montmorilonita e à clorita. Também não tem o espaçamento basal definido, podendo se expandir em presença de água, mas sua expansão é bem mais limitada do que a da montmorilonita. A vermiculita apresenta uma propriedade importante durante a sua sinterização, o inchamento com a temperatura aproximada de 700°C. (AVGUSTINIK, 1983)

A sílica em sua forma mais simples ( $\text{SiO}_2$ ) é um isolante elétrico de forma estrutural tetraédrica e não contém outras unidades estruturais, mas existem pelo menos oito formas de arranjos para que os tetraedros compartilhem todos os oxigênios. As formas polimórficas da sílica são: quartzo  $\alpha$ , quartzo  $\beta$ , tridimita  $\alpha$ , tridimita  $\beta$ , cristobalita, cristobalita de alta, coesita,  $\text{SiO}_2$  fibroso e Lechatelierita, sendo as duas últimas sintéticas. São divididas em três categorias estruturais, o quartzo com simetria baixa e alta compactação; a tridimita com alta simetria e



estrutura mais aberta; e a cristobalita, com a simetria mais alta e com o retículo mais dilatado.

Cada uma destas fases pode ser transformada umas na outras, sendo este um processo naturalmente lento, que depende de inúmeras variáveis, e em certas condições pode ocorrer rapidamente. Estas transformações podem ser repetidas inúmeras vezes sem desintegração dos cristais.

Na terminologia mais vulgar, o material argiloso é dividido também conforme sua granulometria, sendo que a fração mais fina, com diâmetro de partículas menores que  $2\mu\text{m}$ , chamada vulgarmente de fração argila. Fração total é o nome vulgar da parte mais grossa de uma argila, maior que  $2\mu\text{m}$ .

A granulometria das argilas está ligada diretamente aos processos de secagem e de sinterização descritos adiante, nos capítulos 4.2.3 e 4.2.4, e também tem sua contribuição para propriedades finais dos corpos cerâmicos. A relação do tamanho de partículas com resultados físicos como resistência mecânica, retração, densidade aparente, entre outras, tem sido bastante estudadas.

Segundo Tassi *et al.* (2007) a diferença granulométrica dos pós utilizados em produtos prensados promove não só alterações nos produtos finais, mas também durante o processo, como a distribuição dos pós nos moldes, modificando o empacotamento dos grãos e as dimensões dos produtos finais, visto que quanto menor os grãos, maior a contração.

#### 4.2.1. Aplicação das argilas

Existe hoje uma série de classificação de argilas, química, mineralógica, quanto ao uso, por sua origem e nenhuma delas é completa envolvendo todos os critérios possíveis para realmente definir com clareza uma argila (AVGUSTINIK, 1983). Uma das divisões de argilas mais utilizada é quanto à suas propriedades tecnológicas e tipo de produto formado após a sua sinterização.

As argilas são de grande importância industrial e comercial, tendo aplicações em diversas atividades humanas, algumas simples, sendo, por exemplo, importante na agricultura, como o elemento principal na fixação de fertilizantes (SANTOS, 1989), às mais complexas, como na indústria química, ou cerâmicas avançadas.

Santos (1989) cita 25 indústrias de processamento que utilizam argila como matéria prima, dividindo-as em categorias de acordo com o seu uso tecnológico. Essa divisão permite ao autor sugerir um uso para uma argila desconhecida, baseado em algumas análises preliminares de laboratório. As principais argilas exploradas comercialmente listadas pelo autor são: caulim, argilas plásticas, argilas refratárias, bentonita e terra fuller.

O caulim no exterior é utilizado principalmente na indústria de papel. Segundo o DNPM, (BRASIL, 2006) no Brasil o principal uso do Caulim é na indústria cerâmica branca, representando 51% do consumo da argila. O setor de cimento consumiu 20% da produção, o setor de pisos e revestimentos consumiu 18%. O restante da produção é destinado à fabricação de tintas, refratários, isolantes térmicos, entre outros. Em 2005 foram beneficiadas 2.300.005t de caulim no país. O estado com maior produção é o Pará, seguido por São Paulo, Amapá e Minas Gerais.

Argilas plásticas (antes chamadas de *ball-clay*) quando queimadas tem coloração clara, porém mais escura que os caulins. É utilizada também em indústria de cerâmica branca. No Brasil, em 2005 foram beneficiadas 2.679t de argila plástica. Os maiores estados produtores são Santa Catarina, São Paulo e Paraná. Os setores que mais consumiram a argila foram os de construção civil (23.5%), cerâmica vermelha (22.3%) e pisos e revestimentos (12.9%) (BRASIL, 2006).

Argilas refratárias são “essencialmente caulínicas, com teor elevado de quartzo, mica e matéria orgânica” podendo apresentar em algumas ocasiões montmorilonitas e ilitas. Como o nome diz, são usadas na fabricação de materiais

refratários sílico-aluminosos e aluminosos, e também como material para louça doméstica. Empresas brasileiras beneficiaram em 2005 40.967t de argila refratária.

Bentonitas são argilas que contém grande porcentagem de montmorilonitas. O nome foi atribuído a este tipo de argila em função do primeiro depósito conhecido, nos Estados Unidos, no Fort Benton. Segundo Santos (1989) as bentonitas tem uma característica macroscópica de inchamento em meio aquoso, que não deve ser confundido com expansão basal, propriedade estrutural dos argilominerais esmectíticos. É a única argila que quando imersa em água pode inchar seu volume em até 20 vezes formando uma suspensão estável durante um longo período. No Anuário Mineral Brasileiro, do DNPM (BRASIL, 2006), as estatísticas da Bentonitas estão junto com as argilas descorantes, que também possuem montmorilonitas em sua composição, mas não incham e, diferentemente das bentonitas, são bons agentes descorantes em seu estado natural. A produção de bentonitas e argilas descorantes beneficiadas no Brasil em 2005 foram de 214.543t.

Além destes tipos de argilas citados, existem as argilas que não se enquadram em nenhum deles e são utilizadas para fins industriais. São chamadas de argilas comuns, geralmente quando queimadas adquirem a tonalidade vermelha, são compostas principalmente de illita, caulinita e montmorilonitas. O setor que consome maior quantidade dessa argila é o chamado cerâmica vermelha, com fabricação de tijolos, telhas, ladrilhos, manilhas, e agregados leves. São requisitadas por diferentes indústrias de acordo com a sua composição química.

No Brasil a maior produção de argila entra nesta categoria, como era de se esperar. Em 2005 foram beneficiadas 2.477.422 t de argilas comuns, do total de 2.737.828 t de argilas. Minas Gerais foi o estado que teve a maior produção, seguido por São Paulo, Distrito Federal e Santa Catarina. As argilas para cerâmica vermelha são ricas em fundentes, na natureza apresenta cores diversas, como verdes, pretas, vermelhas e marrons, e cor vermelha quando queimada. Em temperaturas elevadas adquirem a cor marrom ou preta (SANTOS, 1989).

Para cerâmica branca, as argilas, após queimadas, apresentam cores claras, nos tons brancos e rosados e por receberem recobrimento vítreo as mais claras são o padrão desejado para esta matéria prima. Estas argilas apresentam também resistência elevada à verde, que permitem manuseio e empilhamento durante a queima.

#### 4.2.2. A cor das argilas.

Como comentado anteriormente por Santos, a cor da cerâmica é um padrão adotado para caracterização da argila crua ou queimada como matéria prima para a indústria. Esta análise tem que ser considerada preliminar, pois apesar de oferecer indicativos de sua composição, não tem caráter absoluto e outros fatores, como temperatura, também tem influência sobre a cor.

Pode-se assumir hoje que existem duas maneiras básicas para conferir cor a um material cerâmico. A primeira é o desenvolvimento da cor na própria rede do material, como, por exemplo, com íons solúveis ou suspensões coloidais que irão compor a rede do silicato. A segunda maneira é a inclusão de particulado de pigmentos calcinados na massa cerâmica.

A cor que define a classificação das cerâmicas vermelhas é obtida após a queima do material a temperatura de aproximadamente 950°, porém este fato não é suficiente para garantir que todas as propriedades desejadas sejam atendidas pelo material. Existem argilas pobres em óxido de ferro que são claras quando queimadas, mas apresentam resultados satisfatórios de comportamento mecânico e físico.

Para usos cerâmicos há uma grande resistência por parte do consumidor de usar as que não são vermelhas, ou são mais escuras. Um produto com coloração diferente só é aceito se for especificado para uma função diferente da tradicional.

A primeira classificação dos pigmentos cerâmicos foi baseada nas cores que atribuem aos materiais, pois é a principal característica de escolha de um pigmento. A classificação se inicia com a divisão dos pigmentos inorgânicos em pretos, brancos ou coloridos. Estes últimos podem ser subdivididos em naturais e sintéticos, e ainda mais subdivididos segundo a sua origem, como se observa na Figura 6.

Percebe-se que esta classificação não é funcional, então o subcomitê da Dry Colours Manufactures Association (DCMA), Metal Oxide and Ceramic Colour, estabeleceu uma nova divisão a partir de um critério químico-estrutural, resultando numa classificação dividida em 14 famílias estruturais, por exemplo, os baseados no Espinélio, na Zircônia, na Granada, no Coríndon – Hematita, entre outras (MONRÓS, BADENES, GARCIA, & TENA, 2003).

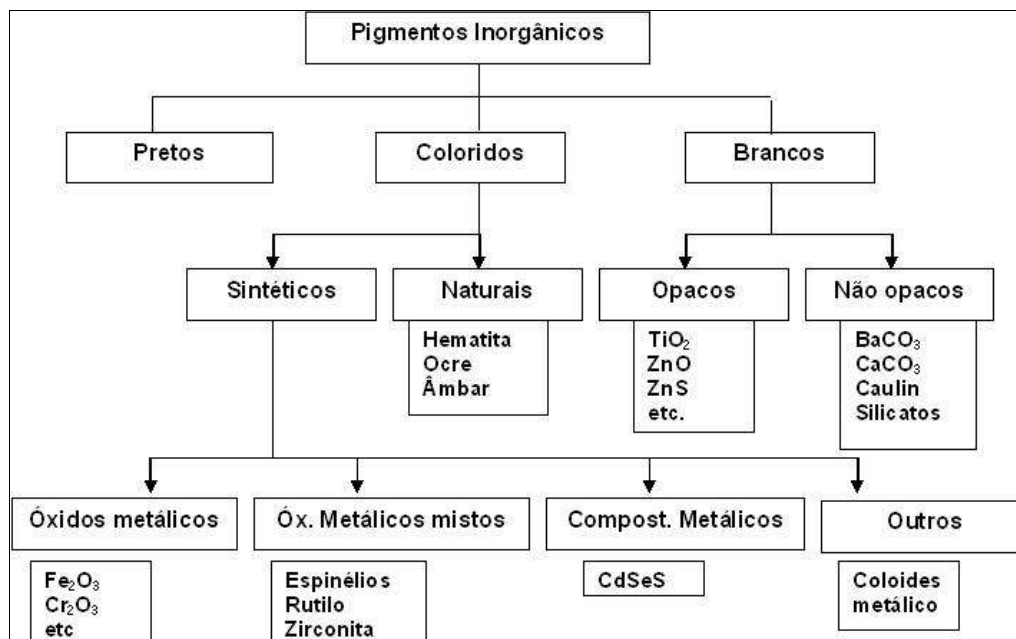


Figura 6 - Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo sua cor. (MONRÓS, BADENES, GARCIA, & TENA, 2003)

Existem pelo menos cinco maneiras de se adicionar um pigmento a um produto cerâmico, como explicado por GOMES (2005): “como parte da massa, como engobe, como uma camada colorida sob o vidrado, como um vidrado colorido ou como uma camada sobre o vidrado”.

Um ponto importante a ser observado na coloração das argilas é o tamanho de partícula, que interferirá na cor obtida, na sua durabilidade, na sua tendência à dissolução nos vidrados, na aglomeração de partículas que interfere na dissolução e no aspecto final da superfície de cerâmicas vidradas.

Partículas finas tem maior poder de dispersão, porém as partículas muito finas se dissolvem e dificultam a dispersão e a coloração uniforme da cerâmica. “A seleção de uma distribuição de tamanho de partículas ótimo é um acordo entre a taxa de dissolução e aglomeração do pigmento. O tamanho de partícula ótimo é o maior tamanho que dê a dispersão adequada, bem como, poder de coloração” (GOMES, 2005).

#### 4.2.3. Secagem das argilas

Em todo o processo de produção cerâmico, a secagem é um ponto crítico mencionado por diversos autores como a principal causa de defeitos no produto final. Embora seja um dos problemas mais citados na literatura, há escassez de informações sobre coeficiente de retração, bem como a relação entre propriedades da massa cerâmica com variações dimensionais dos produtos finais.

Logo após a confecção do tijolo cerâmico, por prensagem ou extrusão, a água está distribuída quase homogeneamente entre as partículas da argila. Batista *et al* (2009) explica que é a saída da água que faz com que os outros elementos se aproximem, diminuindo o tamanho da peça. Se este encolhimento não se der de forma uniforme poderão ocorrer trincas e ocasionais fraturas.

Todo o processo de perda de água está diretamente ligado à contração do material, que, por sua vez, provocam estes defeitos nos produtos finais que são causados principalmente pela baixa permeabilidade de materiais contendo muita água, uma argila muito plástica (C. M. F. VIEIRA, 2007, p. 249). A superfície do corpo seca a uma taxa constante inicialmente e, para balancear a perda de água pela evaporação, há um fluxo de água do interior do corpo para a superfície, movimento que depende da porosidade do material, da umidade inicial do corpo, da temperatura do secador (e sua constância) e do fluxo de ar. Portanto, o processo de secagem será mais lento quanto maior for a peça, embora esta afirmação dependa também do tipo de material e da forma final do produto.

O controle da taxa de secagem é o modo como as empresas previnem estes defeitos nos materiais e tentam prever o fenômeno do encolhimento. Ainda segundo Batista *et al* (2009) a ocorrência dessa retração é mais intensa em materiais que tem umidade inicial alta e granulometria mais fina. Esta grande fração de finos aumenta a área dos grãos e a área superficial, e com maior umidade a cinética de secagem é alterada, provocando grandes variações dimensionais.

A forma do tijolo é um fator importante na secagem, por causa da relação área superficial/volume. Um tijolo maciço necessita de maior tempo de secagem do que um tijolo furado (CADÉ, NASCIMENTO e LIMA, 2005). O tijolo furado, além de possuir menor volume, possui grande área superficial exposta à secagem, ou seja,

uma maior área para transferência de massa conseqüentemente maior taxa de secagem.

Nos estudos sobre retração de argilas desenvolvidos pelo Batista *et al* (2009), percebe-se pela análise térmica que há perda de massa entre 100°C e 200°C correspondente à perda de água livre e estrutural; entre 200°C e 600°C verifica-se a maior parte da perda de massa, provavelmente ocorrida pela perda de matéria orgânica e hidroxilas; Já entre 600°C e 1000°C o autor observou uma pequena perda de massa, em torno de 1,8%, por perda de carbono, na forma de grafite e alguns carbonetos presentes na matéria prima de cerâmica.

Observando estes dados, percebe-se a necessidade de maior controle do gradiente térmico durante a secagem e durante a primeira parte da curva de queima da cerâmica. Alguns minerais que compõem argilas, como esmectitas, têm maior tendência à contração na secagem, devido à água adsorvida. Cerâmicas ricas neste mineral normalmente possuem menor resistência à flexão causada pelas micro trincas do corpo de prova (SANTOS, 1989).

Cadé *et al* (2005) observou ainda que “as regiões nas proximidades dos vértices do tijolo, são mais susceptíveis ao aparecimento de trincas e deformações, devido a gradientes de umidade”. Uma vez que a superfície seca antes que o interior do corpo, nessa área ocorre maior concentração de tensão de compressão, o material está secando e se contraindo. No interior está presente uma tensão de tração, pela diferença de secagem com a superfície. Uma trinca ocorrerá quando a tensão de cisalhamento entre estas duas forças atuantes no corpo exceder o seu valor máximo de tensão.

Quando a taxa de aquecimento é alta, a taxa de secagem também se eleva, sendo que esta condição não é muito desejável, elevados gradientes térmicos tendem a aumentar as tensões internas dos corpos cerâmicos.

#### 4.2.4. Sinterização de argilas

Uma das propriedades mais importantes requeridas em produtos cerâmicos é a sua densificação, conseqüentemente a diminuição da porosidade, resultando em menor absorção de água e maior resistência mecânica. Estes requisitos são conseguidos em cerâmica através da sinterização, ou queima, das peças já moldadas, chamadas peças verdes.

A sinterização é a etapa mais importante da fabricação cerâmica, é o tratamento térmico pelo qual os pós-compactos são densificados, suas partículas são coladas, adquirindo maior resistência em elevadas temperaturas. Desta maneira o produto adquire sua forma e propriedades finais (HLAVÁČ, 1983) sem precisar atingir seu ponto de fusão. Devido à grande diversidade mineralógica das argilas, sua sinterização não é um assunto trivial, fenômeno este influenciado por muitos parâmetros do processo, principalmente pelas características das matérias primas.

Segundo Avgustinik (1983) a sinterização de materiais cerâmicos envolve quatro etapas distintas: pré-aquecimento, aquecimento até 700°C, Queima e resfriamento. O pré-aquecimento nas cerâmicas se baseia no que foi discutido no tópico 4.2.3, na fase de secagem, é onde a peça perde a água que ainda está fisicamente ligada às partículas. Com o aquecimento até 700°C ocorre a perda de água unida quimicamente no material, ou a desidratação dos minerais. Na queima propriamente dita há o movimento de massa, a porosidade diminui e materiais orgânicos são eliminados. O resfriamento deve ocorrer lento até aproximadamente 500°C e rápido após esse patamar, por causa das transformações da sílica.

Na fase de queima, no ponto de contato entre as partículas começa a colagem e solidificação do material, forma-se o pescoço entre as partículas. Com o aumento de temperatura o espaço entre estas começam a diminuir e os poros são enclausurados entre as mesmas, não havendo mais comunicação com a parte externa do material. Na sinterização ideal, há a completa eliminação de poros, com todas as partículas completamente coladas, e se os gases não saírem durante a colagem, saem posteriormente por difusão atômica (HLAVÁČ, 1983).

É um processo físico, ativado termicamente, cuja “força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema” (SILVA e JÚNIOR, 1998). A alta



temperatura dos sistemas de sinterização faz com que os espaços vazios entre partículas sejam eliminados.

A eliminação dos poros é dificultada pelo rápido crescimento dos grãos, que isolam os poros da superfície dos cristais e os gases não podem ser eliminados por difusão (HLAVÁČ, 1983). Isto ocorre principalmente em altas temperaturas. A ocorrência de vacâncias, ou lacunas, nos materiais é fator importante na sinterização e está intimamente relacionada à superfície dos grãos e da tensão superficial entre elas.

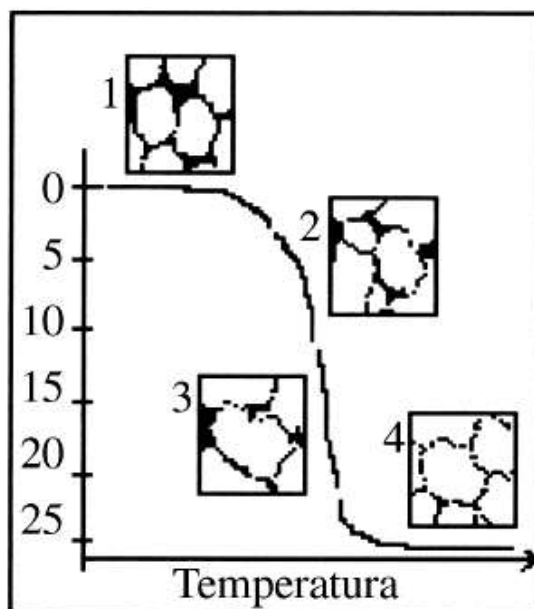
A movimentação de massa nos grãos para a formação do pescoço se dá pelas vacâncias, que tem maior concentração nas superfícies curvas e aumentam exponencialmente com o aumento de temperatura. A difusão atômica ocorre por diversos caminhos e, de fato, acontece por através de todos eles simultaneamente, portanto, a formação do pescoço sofre influencia de cada um deles. O primeiro mecanismo citado por Hlaváč (1983, p. 276) é a fluência macroscópica causada pela tensão entre as superfícies que estão em contato; o segundo é a difusão volumétrica, causada pela diferença de concentração de vacâncias. Nos dois casos as partículas se aproximam, sem essa condição não há densificação do material.

Hlaváč cita ainda dois modos de transporte de massa que não causam densificação, embora haja um ganho de resistência pela formação de pescoços. São menos significativas para a cerâmica, onde a densificação do material é desejada. O terceiro processo se dá por evaporação e condensação e o quarto por difusão superficial, em ambos não há alteração do volume de poros, somente sua forma é alterada.

A solidificação e a formação de pescoço acontecem em três etapas (HLAVÁČ, 1983), começando com o aparecimento e crescimento do pescoço; em seguida o crescimento é tal que começam a interferir um no outro, sendo que esta etapa vai até o momento em que os poros começam a ficar isolados. A terceira etapa ocorre quando o fechamento dos poros se completa e estes ficam completamente isolados. Assim, Tebcheran (2003) associa estes estágios de sinterização com a curva de retração linear em função do tempo e temperatura, ilustrado na Figura 7.

A retração linear depende de mecanismos de transporte de massas mais ou menos eficientes, que por sua vez depende fortemente da tensão e interação entre as superfícies dos grãos. Quanto mais elementos, mais complexo é o sistema de sinterização. Estes mecanismos agora passam a depender também da solubilidade

e molhabilidade dos componentes, determinando se formarão ligas ou não. Se o interesse é a formação de ligas ou compostos, a homogeneidade do material é outro aspecto a ser observado.



**Figura 7 - Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução da porosidade no processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear. (TEBCHERAN, VARELA, *et al.*, 2003)**

A aproximação das partículas pode ser feita de duas formas distintas, que difere também os dois tipos de sinterização: por fase líquida e por fase sólida.

Na sinterização por fase sólida o material se solidifica sem que alguns de seus elementos se fundam. Na fase líquida, ao contrário, um dos elementos se funde envolvendo os outros elementos mais facilmente, garantindo uma maior unidade ao material, caso das porcelanas.

Todo este processo de sinterização é apresentado por todos os autores como uma teoria para partículas esféricas, de dimensão idêntica e estrutura cristalina; todos os casos são estudados envolvendo apenas um ou dois elementos. Na prática, sabe-se que as partículas têm formatos e dimensões variadas, e no caso dos materiais cerâmicos, predominantemente amorfos, uma vasta quantidade de elementos pode compor um corpo. Vale ressaltar que os cálculos feitos por diversos autores para determinar o crescimento de pescoço e a cinética de sinterização, envolve a medida da aproximação dos centros das partículas durante todo o processo, e na impossibilidade de fazer esta medida, os cientistas medem a retração

e calculam teoricamente a formação do pescoço e a partir daí a cinética de transporte de massa.

Estudos recentes sobre a força motriz para sinterização têm sido feitos e envolvem muitos outros fatores que o modelo clássico proposto por Frenkel em 1945, apresentado por Hlaváč (1983, p. 281), embora este ainda seja amplamente aceito pela literatura pelo fato da complexidade e dificuldade que envolve este estudo. Mesmo estudos recentes, como o de Elizabeth A. Holm e Stephen M. Foiles (ELIZABETH A. HOLM, 2010) sobre mecanismos de estagnação do crescimento de grão são feitos para materiais puros.

A falta de uma teoria que abranja vários mecanismos de sinterização e crescimento de grão faz com que o assunto seja ignorado dentro de empresas, que costumam observar somente as transformações de fase do quartzo, ou fazem pequenos testes construindo uma curva de sinterização experimental para cada material trabalhado.

A baixa temperatura de sinterização de alguns materiais cerâmicos, principalmente os que contêm montmorilonita, se deve à presença de íons de potássio em sua estrutura.

Durante a queima destas argilas, vulgarmente chamadas de gordas, a sinterização pode ocorrer em baixas temperaturas, dificultando a saída dos gases no estágio inicial da queima acarretando os defeitos citados.

### 4.3. Espaço cor CIE L\*a\*b\*

A percepção das cores pelos olhos é um fenômeno que envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos, a cor é, então, um estímulo captado pelos olhos e interpretado pelo cérebro (NASSAU, 1983). Primeiramente são recebidos pela retina dos olhos pelos cones receptores, sensíveis ao azul, verde e vermelho. O sinal destes três cones é enviado e interpretado pelo cérebro. A luz é o que é chamado neste caso de sinal, as suas ondas eletromagnéticas provocam parte da sensação de cor. A luz é uma forma de energia, derivada de outra forma de energia. Segundo Nassau, (1983, p. 19) um objeto ao alterar seu estado energético emite luz. A matéria ao ser energizada de alguma maneira, seus elétrons são excitados e passam para níveis energéticos mais altos. Para voltar ao seu estado original ou à um estado intermediário estes elétrons emitem luz.

Quando a luz é absorvida por matéria, parte pode ser transformada em calor, parte pode ser convertida em excitação eletrônica, que por sua vez pode ser transformada em luminosidade, emitida em diferentes comprimentos de onda. A luz emitida dentro do espectro chamado espectro visível, com comprimento de onda entre 400 e 700nm, é a que reconhecemos como cor.

Pode-se facilmente utilizar equipamentos óticos, espectrofotômetros, para medir o comprimento de ondas e a intensidade de luz emitida por vários materiais. Apesar da medição do comprimento de onda ser simples, prever que cor os olhos humanos interpretarão não é tarefa simples. Para isso é utilizado um diagrama de cromaticidade que mapeia cores em função do comprimento de onda e da energia em eV.

A Comissão Internacional de Iluminação, CIE (Commission International de l'Eclairage), foi pioneira no trabalho de estabelecer critérios de medição foto e colorimétrica e procedimentos normalizados para avaliação de radiações. Desenvolveu alguns sistemas padronizados para expressar cor e luminosidade, entre eles o conhecido por CIE L\*a\*b\* (CIE BRASIL, 20?).

As cores podem ser expressas de diversas maneiras, e o sistema CIE L\*a\*b\* expressa a cor por um sistema de coordenadas numéricas em dois eixos de cromaticidade, "a" e "b", e uma quantificação de luminosidade, "L". L\* indica o espaço de cor entre o preto e o branco, a\* e b\* indicam direções da cor: +a\* é a

direção do vermelho,  $-a^*$  é a direção do verde,  $+b^*$  é a direção do amarelo, e  $-b^*$  é a direção do azul. O centro representa a ausência de cor, ou uma cor sem saturação. À medida que uma cor ganha saturação, ela se desloca para a extremidade de um dos eixos, mais facilmente percebido através de gráficos, como o da .

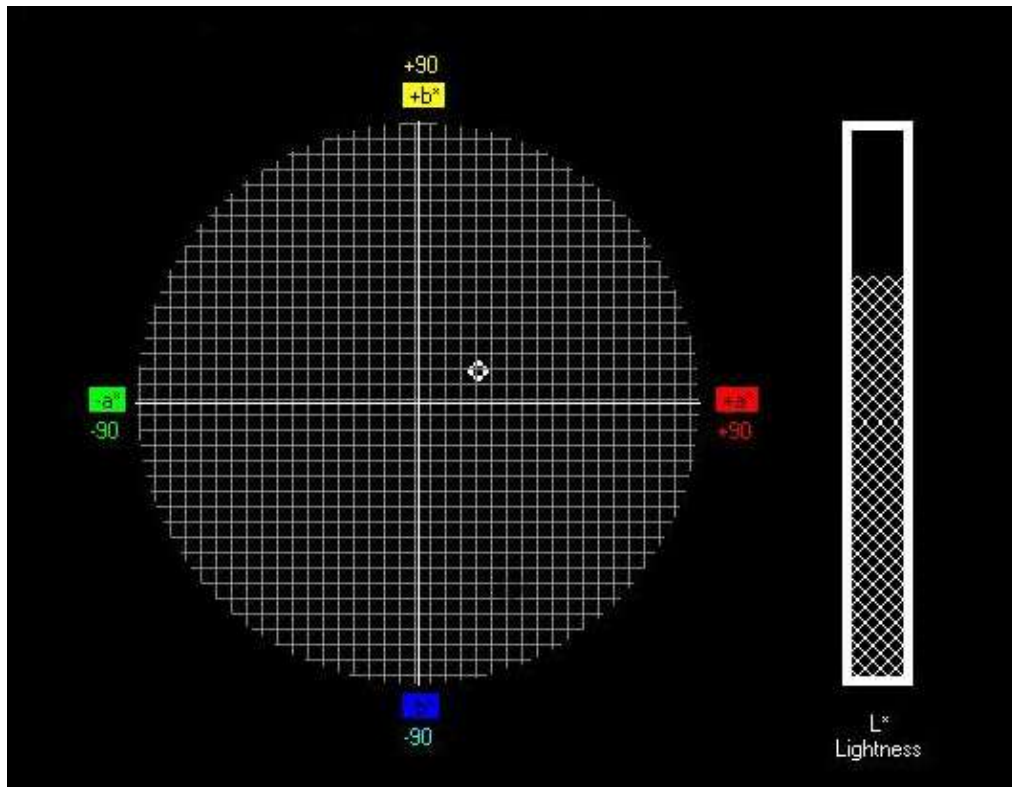


Figura 8 - Gráfico padrão CIE  $L^*a^*b^*$

#### 4.4. Reaproveitamento de rejeitos

A crescente tendência mundial sobre sustentabilidade ambiental favorece o desenvolvimento científico, que cada vez mais passa a se preocupar com ecologia em cada área do conhecimento. Nas engenharias, além da preocupação em melhorar processos produtivos, é notório o esforço para reaproveitar rejeitos e diminuir o impacto ambiental causado pela disposição destes na natureza. Neste caso entendemos reciclagem como o uso de rejeitos como matéria prima em sua própria linha de produção. O reaproveitamento de rejeitos é entendido como o seu uso como matéria prima para outra atividade produtiva.

A reciclagem e o reaproveitamento de rejeitos, além do benefício ambiental, trazem algumas vantagens econômicas para a indústria. Estes materiais descartados são em sua maioria de menor custo para um fabricante do que a sua matéria prima original, e diminuindo o consumo desta, há, além do benefício econômico, a vantagem de se prolongar a fonte dos recursos naturais. Ao se transformar recursos naturais em bens econômicos, surge um pressuposto que, os resíduos de qualquer atividade econômica são perda de lucro (SOUZA-LIMA, 2006, p. 48) de uma fonte não renovável.

No âmbito econômico, tanto quanto no ambiental, não há espaço para desperdícios, Caron (CARON, 2006, p. 98) analisando a sustentabilidade econômica de pequenas e médias empresas afirma que a equalização do desenvolvimento está na capacidade de recriar e perceber novas oportunidades de produção. Essa afirmação pode facilmente ser estendida a qualquer atividade que vise lucro.

O esforço empresarial para incorporar a inovação ao seu negócio e trazer competitividade é percebido pela sociedade, que passa a cobrar ações mais efetivas para preservar o ambiente, em qualquer área de atuação. Nas atividades em que a exploração de recursos naturais causa a degradação ambiental perceptível pela população, como é o caso da mineração, a cobrança é ainda maior.

Diversas entidades tem se envolvido, então, com a difusão de conhecimentos que tragam melhorias nestes campos. Pesquisas científicas estão aumentando o volume de informações e a velocidade de inovações tecnológicas. Muitas destas pesquisas se aprofundam no tema da reciclagem de resíduos sólidos industriais, buscando uma aplicação ambiental e economicamente viável para destinar estes rejeitos.

Embora a reciclagem não esteja na cultura empresarial brasileira, as pesquisas científicas estão crescendo e transformando este cenário (MENEZES, NEVES e FERREIRA, 2002). Nos últimos anos o número de estudos ambientais e de sustentabilidade no Brasil vem aumentando, ainda não na mesma proporção com que são gerados resíduos sólidos.

Adentrando no estudo de reaproveitamento de rejeitos da mineração e siderurgia, Alves (2008) estudou os resíduos de granito e escória de aciaria para fabricação de lâ de vidro e lâ de rocha, tratando os dois resíduos separadamente. O resultado dos estudos mostrou a possibilidade do uso parcial dos resíduos do granito na lâ de vidro, e o uso total da escoria de aciaria para lâ de rocha, sendo que a mistura pode atingir até 70% do total da mistura.

Já Cunha (2007) desenvolveu novo material compósito para ser utilizado na construção civil no setor de acabamento utilizando resíduos da extração de Ardósia (Varvito) e da produção de cal. O autor obteve material com melhor desempenho do que blocos de concreto sem finalidade estrutural. O resíduo de cal atuou como elemento ligante no trabalho, que precisou de um tempo maior de cura antes de atingir os resultados finais.

Além do aproveitamento de rejeitos como matéria prima em novos materiais, há ainda uma grande quantidade de estudos que visam a reciclagem dos rejeitos, como o desenvolvimento de novas técnicas de concentração dos rejeitos para a utilização dos minérios que atualmente são descartados.

Para os minérios de manganês, que durante a separação granulométrica a fração abaixo de 0,106mm é descartada, há alguns estudos de flotação para a concentração desse rejeito. Um trabalho desenvolvido foi a flotação aniônica deste rejeito (LIMA, VASCONCELOS e SILVA, 2008). Os autores conseguiram alcançar a recuperação metalúrgica de manganês de até 63%, mas com o enriquecimento máximo de 32% de Mn nos concentrados obtidos. Trabalhos como esse também são realizados para mineração de outros produtos.

Resíduos da indústria metalúrgica tem sido aproveitados também para a fabricação de pigmentos, como é o caso de Gomes (2005), que estudou a produção de pigmentos a partir da lama de anodização de alumínio, ou ainda Della *et al.* (2005) que avaliou a utilização de escoria de aço inoxidável para a fabricação de pigmentos cerâmicos.

#### 4.4.1. A cerâmica vermelha como Matriz para reaproveitamento de rejeitos

Os materiais cerâmicos são escolhas comuns para aproveitamento de rejeitos oriundos de outras atividades produtivas por ser um material naturalmente inerte, isolando possíveis contaminantes do meio ambiente. Como a cerâmica é largamente consumida pela construção civil, as possibilidades de consumo de rejeitos seriam altos, implicando em diversos estudos com a cerâmica vermelha como matéria prima para tijolos, blocos maciços e telhas.

Oliveira (2004) e Paixão (2005) estudaram o aproveitamento dos resíduos de sistemas de tratamento de água em cerâmica vermelha. Os dois autores encontraram semelhanças da composição química do lodo da ETA (Estação de tratamento de água) com a composição das argilas, beneficiando a interação entre os dois materiais durante a queima das cerâmicas. Também trabalharam com a queima das argilas em três temperaturas distintas, compreendidas entre 850°C e 1050°C, por serem encontradas na temperatura de 950°C algumas das principais mudanças de fases e cristalização dos componentes argilosos.

Paixão (2005) encontrou  $Fe_2O_3$  como principal componente do lodo da ETA de Brumadinho-MG, que em altas temperaturas atuou como fundente, implicando em grande retração linear dos corpos de prova. O lodo atuou ainda como inclusões, diminuindo a resistência à flexão. Mesmo com alteração das propriedades mecânicas, o autor conseguiu manter a cerâmica dentro dos limites padrões para cerâmica vermelha, concluindo que é possível sua utilização em escala industrial até o limite de adição de 10%.

Já Oliveira (2004) estudou o aproveitamento do lodo da ETAs instalada no Município de Campos dos Goytacazes-RJ para a sua tese de doutorado. A autora encontrou valores para as cerâmicas sem grandes variações se comparadas com as cerâmicas brasileiras comuns, recomendando fortemente a incorporação dos resíduos às cerâmicas vermelhas até o limite de 15% do peso.

Outro trabalho envolvendo cerâmicas vermelhas como matriz para aproveitamento de rejeitos é o de Mello (2006) que buscou aproveitar resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais. A autora adicionou até 40% da lama tratada às argilas, concluindo que a adição diminui o desempenho do produto queimado, porém até o limite de 24% adição do resíduo a resistência à flexão ainda se encontra dentro dos limites estabelecidos em normas. Mello (2006) recomenda



que os resíduos de granito sejam incorporados às cerâmicas, apresentando comportamento melhor que os resíduos de mármore. No caso das lamas de mármore, a recomendação é de que seja incorporado até no máximo 16% de resíduo. Os mármore e granitos figuram na topo da lista das rochas mais consumidas no Brasil e sua recomendação parte principalmente deste fato, suportando uma melhoria no desempenho ambiental desta indústria, já que os resultados encontrados, embora dentro dos limites estabelecidos por normas, são em geral piores que os da cerâmica vermelha comum.

## 4.5. Manganês

### 4.5.1. História do Manganês e ocorrências mundiais

As rochas ígneas são 95% da crosta terrestre, e nestas a concentração de óxido de Manganês é de 0,124%, pequena se compararmos com alumina (15,34%) ou óxido de ferro (6,88%), mas muito maior que a incidência de outros metais, como cobre (0,010%), zinco (0,004%) e chumbo (0,002%) (SULLY, 1955). O metal manganês puro não é fácil de ser reduzido do seu minério e é muito reativo. Entretanto, manganês é o quarto metal mais utilizado do mundo.

O minério, assim como o metal, tem propriedades que se assemelham a outros elementos, e durante algum tempo foi confundido com minério de ferro e magnésio. O principal mineral de manganês é a pirolusita, foi descrita antigamente como uma variedade de óxido de ferro magnético por suas propriedades coloríferas quando adicionado ao vidro. Porém a pirolusita não é magnética e passou a ser descrita como lapis magnes. O termo magnesia férrea e magnésia é frequentemente encontrado em estudos minerais do século 12, devido à similaridade com elementos como o ferro e o magnésio.

Somente em 1774 C. W. Scheele percebeu que o minério não era conhecido, mas não foi capaz de isolar o metal. A redução do manganês só foi realizada por J. G. Gahn (SULLY, 1955) que esteve em contato com Scheele durante este período, recebendo deste algumas amostras de pirolusita para realizar o seu trabalho.

Gayler fez o primeiro estudo detalhado sobre as transformações de fase do manganês em 1927 (SULLY, 1955), através de análise térmica do manganês preparado por destilação em vácuo. Gayler concluiu que existem quatro pontos de transformações de fase críticos, que resultaram nas quatro formas alotrópicas conhecidas atualmente.

Não é conhecida uma fonte de manganês em seu estado puro na natureza, todos os depósitos do minério são lavrados na forma de óxidos, frequentemente em nódulos e cascalhos, intercalado com argila (BRASIL, 2004). Os minerais são silicatos. A maioria dos depósitos pode ser lavrada a céu aberto. Mas existem minas subterrâneas no Brasil e também na Índia.

Segundo dados do *International Manganese Institute* ([200-]), os maiores fornecedores de manganês para o mercado mundial se localizam no hemisfério sul,

com Austrália, Brasil, Gabão e África do Sul, sendo responsáveis por quase 90% de todo o mercado mundial. A região europeia da antiga URSS também explorava comercialmente o minério, mas este é de baixa qualidade, sendo que hoje importam minério chinês para incrementar o mercado local. O baixo teor de manganês nos minérios tornou a sua separação financeiramente inviável nestes locais. Por não existirem muitos depósitos no mundo, como mostrado na Figura 9, ser estratégico na indústria metalúrgica, e de relativa facilidade de mineração, é de grande interesse exploratório. O DNPM (BRASIL, 2009) estima que a cada 300 concentrações de manganês encontradas, somente uma pode ser considerada depósito.



**Figura 9 - Depósitos de manganês mundiais (OLSEN, TANGSTAD e LINDSTAD, 2008).**

#### 4.5.2. Manganês no Brasil

O Brasil é o 2º maior produtor de manganês do mundo, detendo em 2008 17,1% da produção mundial. Embora o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) coloque o Brasil como o 2º maior produtor de minério do mundo, segundo os dados do International Manganese Institute ([200-]) o Brasil está na quarta posição, responsável 9,1% da produção mundial.

A produção brasileira é comandada por grandes empresas, somente as empresas do Grupo VALE e da Mineração Buritirama são responsáveis por 95% da exploração do manganês nacional. Enquanto o manganês representa uma pequena parte do faturamento da VALE, representando no primeiro trimestre de 2010 2,2% de sua receita, a Mineração Buritirama explora exclusivamente este mineral (BRASIL, 2009).

As principais reservas nacionais do minério estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Bahia e Pará, encontrando neste último estado a principal mina fornecedora deste mineral para a VALE, a mina do Azul, localizada dentro da Floresta Nacional de Carajás. Outras minas de importância nacional são Morro da Mina, e mina Urucum. A primeira localiza-se perto do município de Conselheiro Lafaiete, no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais. A mina do Urucum está localizada na cidade de Corumbá, no Mato Grosso do Sul.

Segundo análises feitas por Faria (2008) com amostras de minérios das três minas, o teor de manganês da mina do Azul é o maior entre eles, com 47,68%. A mina do Urucum apresenta minérios com teor de 42,69% de manganês, no Morro da mina os minérios possuem o teor mais baixo entre eles, 28,44%. Esta última é a que apresenta maior concentração de SiO<sub>2</sub> em sua composição, 24,59%. O minério da Azul apresenta 3,16% e o da mina de Urucum apresenta 5,67%.

O autor também caracterizou as mesmas amostras quanto aos minerais presentes. Os minérios da mina do Azul contém predominantemente Criptomelana [KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>], em menor concentração Todorokita [(Na,Ca,K)2Mn<sub>6</sub>O<sub>12</sub> · 3a4.5(H<sub>2</sub>O)] e Pirolusita [MnO<sub>2</sub>].

As amostras do Morro da Mina contem majoritariamente Rodocrosita [MnCO<sub>3</sub>], mas apresentam também Espessartita [Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], Faialita [(Fe,Mn)SiO<sub>4</sub>] e Quartzo [SiO<sub>2</sub>] em quantidades de até 20% do total.

A mina do Urucum apresenta minérios com grande quantidade de Criptomelana [ $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ] e em menor quantidade Braunita [ $(\text{Mn}_2\text{O}_3)\text{MnSiO}_3$ ] e Hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ].

Segundo informações da Vale, sua planta de transformação do manganês, Rio Doce Manganês (RDM) trabalha majoritariamente com minérios oriundos da mina do Azul. Ou seja, seu forno de redução é alimentado principalmente com óxidos de manganês.

A unidade da RDM tem capacidade de processamento de 300 toneladas por dia, a principal produção é a ferro liga de manganês com alto carbono. No primeiro trimestre de 2010 foram produzidas 110 mil toneladas de ferro manganês, sendo 61,0 Kt de ligas de ferro silício manganês (FeSiMn), 44,0Kt de ligas de alto teor de carbono manganês (FeMnAc) e 5,0 Kt de ligas de manganês médio carbono (FeMnMC).

### 4.5.3. Mineralogia

O manganês está no grupo dos elementos de transição na tabela periódica, tem número atômico 25, peso atômico 54,93 e sua fusão ocorre à 1244°C. Tem valência 2, 4 e 7; raramente 1, 3, 5 e 6. É encontrado em mais de 100 minerais, sendo o elemento majoritário ou não.

O Manganês tem um comportamento termodinâmico similar ao do minério de ferro, que forma diversos óxidos e carbonatos estáveis na natureza. Dentre todos estes minerais, uma lista de dez é considerada por vários autores como os mais importantes comercialmente e mais frequentes. A Tabela 2 lista os principais minerais, suas fórmulas e composição.

**Tabela 2 - Principais minerais de manganês, fórmulas químicas e composição (BRASIL, 2004)**

Minerais	Fórmula química	Composição				
		Mn	MnO	MnO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Braunita	2Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MnSiO <sub>3</sub>	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72	62	32	-	-
Jacobsita	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24	-	-	-	-
Manganita	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO <sub>2</sub> -γ	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO <sub>2</sub> -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn,Ca,Fe,Zn)SiO <sub>3</sub>	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn <sup>2+</sup> ) (Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ,Mg).3H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-

Óxidos e carbonatos são os minerais mais comuns de manganês, sendo os silicatos e sulfatos encontrados mais raramente. A Pirolusita e Criptomelana são os mais abundantes e importantes deles.

O manganês em sua forma pura possui aparência metálica e brilhante, de cor cinza, e é altamente quebradiço. Os metais de transição têm altos valores de resistividade elétrica e calor específico.

São conhecidas quatro formas alotrópicas do manganês, α, β, γ e δ. A variação α-manganês é estável abaixo de 850°C, possui estrutura cúbica de corpo

centrado com 58 átomos em sua célula unitária. O  $\beta$ -manganês é estável acima de 850°C, possui 20 átomos por célula unitária de estrutura cúbica.

Outra classificação muito utilizada para os minérios de manganês é relativa ao teor de Mn encontrado, sendo que os teores por volta de 46% de Mn são considerados alta concentração, em torno de 40% é considerado médio, e abaixo de 35% é um minério com baixo teor de Mn.

“O quarto metal mais utilizado do mundo, depois do ferro, alumínio e cobre, e está presente em nosso dia-a-dia, como no aço utilizado em carros e na construção civil, por isso cerca de 90% de todo manganês consumido anualmente vai para siderúrgicas como elemento de liga.”

#### 4.5.4. Usos Manganês.

Muitos autores dividem os usos deste metal entre metalúrgicos e não metalúrgicos, sendo que este primeiro é o mais importante, consumindo cerca de 92% da produção mundial do mineral. O consumo de minério de manganês flutua de acordo com a produção mundial de aço (OLSEN, TANGSTAD e LINDSTAD, 2008).

Dentre os usos metalúrgicos, está principalmente na formulação de aço carbono comum e em aço alto manganês. Na fabricação de aço, o manganês tem a função de agente desoxidante e dessulfurante, cujo desempenho não é superado por nenhum outro elemento (SULLY, 1955). Manganês é adicionado ao aço em forma de ferro-liga e dentre as mais de 20 formulações, as mais importantes são as ferro-manganês.

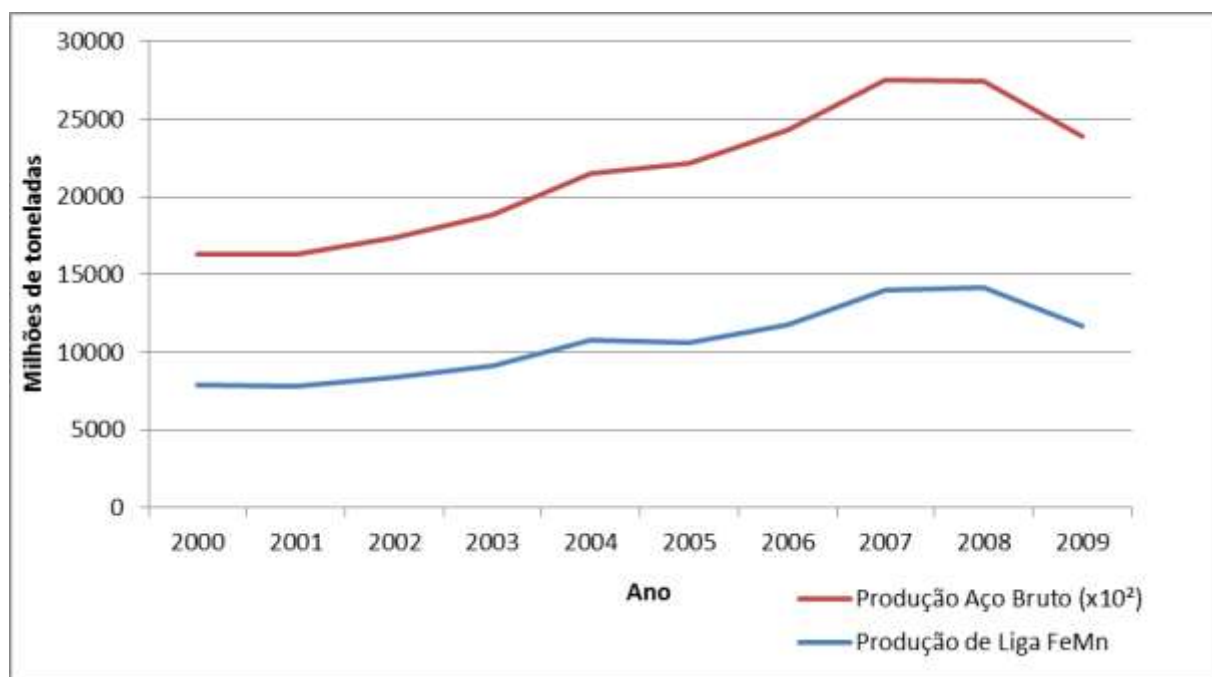
As ferro ligas são produzidas com ferro em menor quantidade que outro metal de sua composição, com a finalidade de serem adicionados ao aço para melhorar suas características finais. A escolha destas ligas depende do destino de uso do aço. Entre todos os elementos utilizados, os mais comuns são o níquel, o manganês, o nióbio, o cromo e o silício.

O manganês produz diversas ligas, as principais são as ferro manganês, divididas em três categorias, de acordo com a variação de carbono em sua composição. A liga Ferro Manganês Alto Carbono (FeMnAC) contém 6-7% de Carbono; Ferro Manganês Médio Carbono (FeMnMC) 1-2% de Carbono; e Ferro Manganês Baixo Carbono (FeMnBC) 0,1-0,5% de Carbono. A Tabela 3 apresenta a composição das principais ligas comerciais.

**Tabela 3. Especificação das principais ligas de manganês(%)(OLSEN, TANGSTAD e LINDSTAD, 2008).**

Liga	Mn	C	Si	P	S	B (ppm)
HC FeMn	78	7,50	0,30	0,20	--	--
MC FeMn	80-83	1,50	0,60	0,20	--	--
MC FeMn	80-83	1,00	0,60	0,20	--	--
LC FeMn	80-83	0,50	0,60	0,20	--	--
SiMn	67	1,70	17,50	0,10	0,02	200
SiMn	67	1,50	17,50	0,10	0,02	200
SiMn	68	2,00	17-20	0,15	0,02	200
LC SiMn	60-63	0,50	25-27	0,10	0,01	100
LC SiMn	59-63	0,10	26-30	0,10	0,01	100
ULC SiMn	58-62	0,05	27-31	0,05	0,01	100

Segundo o DNPM, em 2008 foram produzidos 15,7 milhões de toneladas de manganês mundialmente e segundo o International Manganese Institute ([200-]) somente a produção de ferro ligas foi de 13.5 milhões de toneladas métricas. A produção de manganês varia diretamente com a produção de aço mundial, o principal consumidor deste elemento. A Figura 10 apresenta a comparação entre a tendência de produção de aço e ferro liga de manganês mundialmente.



**Figura 10 - Comparação da produção de aço e liga ferro manganês (International Manganese Institute)**



O principal uso não metálico do manganês se encontra na produção de baterias e pilhas. A pirolusita para este fim tem que ter alto teor de manganês, mais alto do que o usado na metalurgia, o que leva a um preço também maior. O dióxido de manganês age como um despolarizador nas células elétricas do tipo Leclanché (SULLY, 1955). Na bateria, o anodo e o catodo são úmidos, e no funcionamento da pilha, durante a corrente elétrica, o hidrogênio é formado em um dos eletrodos na forma gasosa, impedindo que se molhe a energia seja cortada. O dióxido de manganês age oxidando o hidrogênio e a água formada.

O minério de manganês também é usado na indústria de vidro e cerâmica. Na fabricação de vidro o manganês é utilizado para combater o efeito do ferro, impureza comumente encontrada na matéria prima, que confere ao vidro uma cor esverdeada. Segundo Olsen et al. (2008) o dióxido de manganês age como níquel, cobalto ou selênio na remoção da cor, porém é preferido aos outros pelo seu custo relativamente baixo. Se adicionado em maior quantidade, confere ao vidro uma cor rosa e em grande excesso adquire uma tonalidade preta. Na indústria cerâmica, é utilizado para produzir esmaltes marrons, roxos e pretos para telhas e tijolos coloridos.

Como agente oxidante, o manganês também é adicionado ao permanganato de potássio por suas propriedades bactericidas, sendo usado para purificar água e também para controle de odor de plantas como de tintas, ou de pesca (INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE).

#### 4.5.5. Beneficiamento do minério de Manganês e produção de ferro liga

Os vários depósitos de manganês, brasileiros ou mundiais, são muito diferentes entre si, levando a uma grande variedade de processos de beneficiamento, não havendo, portanto, um “processo singular de concentração de manganês aplicável” (BRASIL, 2004), como ocorre com outros metais.

Generalizando o processo de concentração de minério, há a etapa de separação de material orgânico através de grelha, depois de separado o material segue para a britagem para reduzir sua granulometria com britadeiras de mandíbulas ou rolo. Para retirar a argila do minério, há uma estação de lavagem, e os minérios de manganês que resistem a este processo são separados por sua

granulometria. A fração menor que 6mm é geralmente descartada, enquanto a fração compreendida na faixa entre 18 e 6mm é preferida para fins metalúrgicos.

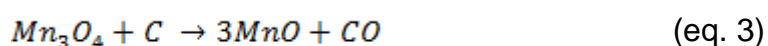
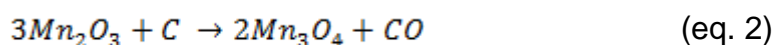
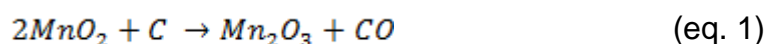
O óxido de manganês é a fonte de manganês mais utilizada para a produção de ferro liga (O'SHAUGHNESSY, KIM e LEE, 2004) mundialmente e também no Brasil. Das três principais minas exploradas de manganês nacionais, o minério extraído da mina Urucum é do tipo oxidado anidro, o minério da mina do Azul é do tipo oxidado hidratado e o minério de Morro da Mina do tipo silicato carbonatado hidratado (FARIA, 2008).

Já sendo preparado para a fabricação de ferro liga, o minério é levado para alto forno fechado, com berço de carbono (normalmente grafita) que possibilita a redução dos óxidos em metal.

A redutibilidade de diferentes minérios de manganês são também diferente entre si. Os minérios podem ser óxidos, carbonatos ou silicatos, o que diferencia também na eficiência do processo de redução do manganês. A taxa de Mn/Fe presente no minério influencia não só a temperatura do forno de redução, como também a facilidade de separação magnética do minério previamente, por exemplo (KUMAR, RANGANATHAN e SINHA, 2007).

Kumar *et Al* citam em seu trabalho diferentes pesquisas sobre a redução de manganês, e realizam estudo comparando a termo-redução carbonatada de três diferentes minérios, relacionando os graus de redução com a dependência do tipo de minério e da temperatura em que as reações ocorrem.

As reações que ocorrem para a redução do óxido são representadas pelas equações 1 a 4.



O'Shaughnessy (2004) comenta que o uso de carbonatos de manganês teve início com a recuperação de rejeito da produção de zinco e chumbo, em Montana, EUA, pela empresa Anaconda. A caracterização desse rejeito revelou uma partícula muito fina de Rodocrosita, contendo cerca de 38% de manganês e 6% de sílica.

Porém pelo tamanho reduzido não era viável de se trabalhar com esta Rodocrosita encontrada. Após trabalhos para aumentar o tamanho das partículas, o manganês deste rejeito passou a ser recuperado e comercializado por esta empresa.

A redução dos carbonatos se dá de forma diferenciada, resultando no óxido, como mostrados na Figura 11.

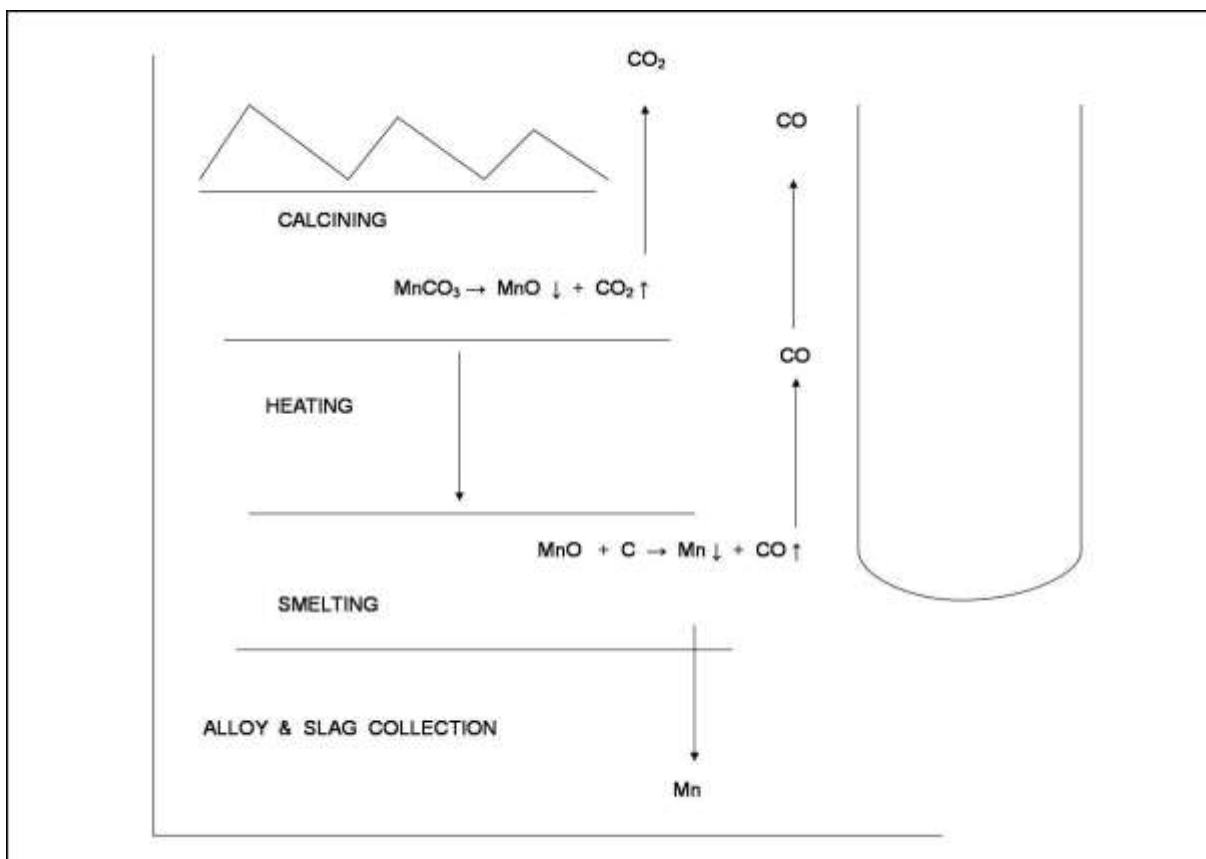


Figura 11 - Esquema do forno de redução de carbonatos de Manganês (O'SHAUGHNESSY, KIM e LEE, 2004).

#### 4.5.6. Resíduos e Rejeitos de Manganês na produção de ferro-ligas

Objeto de estudo deste trabalho, a principal etapa geradora de resíduos de manganês é a passagem do minério pelo forno elétrico.

Enquanto o forno é continuamente alimentado com minério coque e fundentes, o gás liberado pelas reações descritas no tópico 4.5.5 é encaminhado para uma torre de lavagem. A água utilizada para esta lavagem é despejada na bacia de decantação, parte dela volta para o processo de lavagem, e a parte polpa é filtrada, gerando uma lama.

Os fornos no Brasil são alimentados principalmente com óxido de Manganês, como visto anteriormente. Os fornos mais utilizados também são fechados, que

diminuem a possibilidade de emissão de partículas na atmosfera. O gás CO liberado no processo e o CO<sub>2</sub> que teve combustão incompleta é coletado por um filtro no topo do forno, conforme ilustrado na Figura 12.

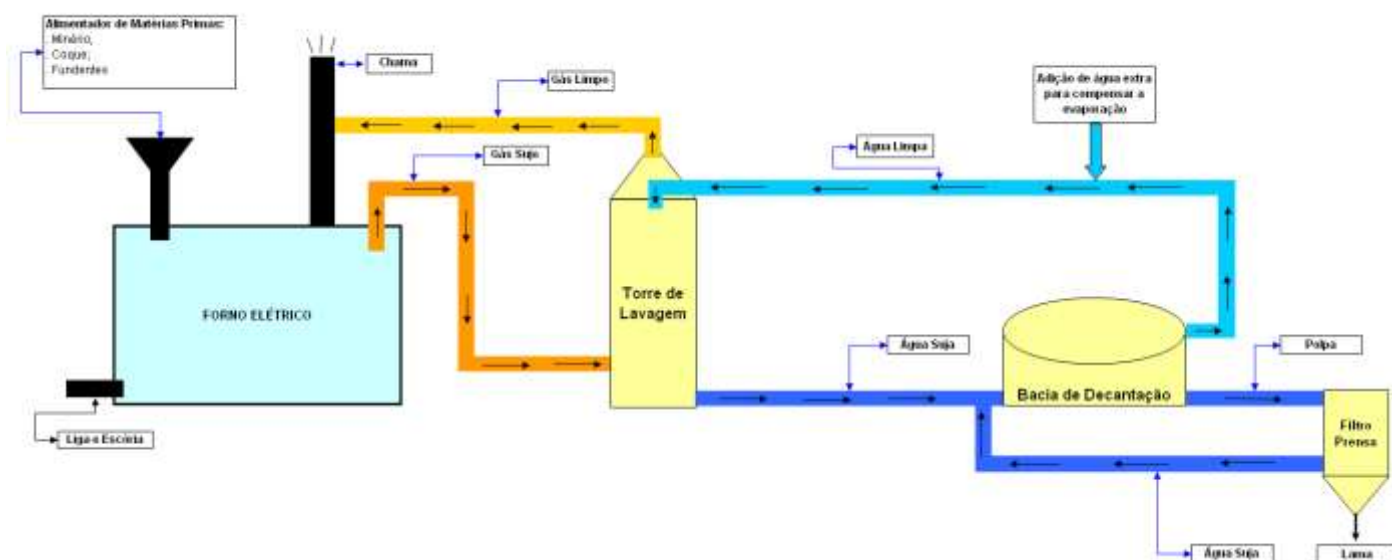


Figura 12 - Fluxograma da lavagem dos Gases da Vale-Manganês (JANNOTTI, 27/07/2010).

O sistema de lavagem de gases mais comum envolve dois ou três estágios de lavagem com água limpa (OLSEN, TANGSTAD e LINDSTAD, 2008). Devido ao alto poder calorífico dos gases, existe possibilidade de reaproveitá-los como combustível em outros processos.

O material particulado transportado pelo gás é lavado e esta água contém sólidos em suspensão e pode conter elementos dissolvidos no meio que não pode ser diretamente descartada no meio ambiente. Toda a água é então conduzida para a bacia de decantação, onde se espera que este material seja precipitado. A água é reaproveitada, enquanto a polpa precipitada é prensada, gerando uma lama que é, então, descartada.

Olsen et al (2008, p. 221) apresentam resultados de análises químicas desta lama para a produção de SiMn e para FeMn que podem ser vistos na Tabela 4.

**Tabela 4 - Amostra de análises químicas de lama de manganês (em %wt) (OLSEN, TANGSTAD e LINDSTAD, 2008).**

<b>Lama</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MnCO<sub>3</sub></b>
SiMn	25	3	6	1	6	40
FeMn	5	2	4	2	4	75

O descarte dessa lama é feito em uma barragem segura, mas o volume de lama produzido diariamente pela Vale RDM é da ordem de 50kg por tonelada de liga produzida, que por sua vez produz cerca de 300t por dia. Este montante torna-se um problema não só ambiental, mas também econômico ao ter que aumentar o tamanho e a quantidade de barragens para armazenar este rejeito.

Empresas de todo o mundo estão interessadas na preservação do meio ambiente, e as mineradoras e transformadoras de manganês não são diferentes (L. HUNSBEDT, COWX, *et al.*, 2007).

A Tasmanian Electro Metallurgical Company Pty Ltd (TEMCO) realizou análises do pó na saída do forno, encontrando grande presença de manganês nas fases Rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>), Manganosita (MnO) e Hausmanita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (SHEN, ZHANG, *et al.*, 2007). Na análise química deste pó foi revelada ainda a presença de Zinco, cuja fase não foi identificado na difração de Raios X. Os autores trabalharam a possibilidade de reciclar o manganês deste rejeito com a remoção do zinco encontrado.

## 4.6. Planejamento de experimentos

Durante a realização de experimentos, uma das maiores dificuldades é determinar a interação entre uma ou mais variáveis do sistema de estudo. Quando se espera saber ao final de um experimento mais de uma resposta e qual a influência que fatores variados exercem sobre elas, sem um devido planejamento a tendência é aumentar a quantidade de experimentos realizados.

O planejamento fatorial de experimentos e o uso de programas para trabalhar com os dados obtidos são importantes para reduzir tempo de análise de dados, permitindo analisar vários fatores simultaneamente assim como suas interações. Um fator muito importante para o uso desta técnica é o cálculo da confiabilidade dos resultados dos experimentos.

Na análise dos resultados de experimentos pode haver dois tipos de erro: uma hipótese ser rejeitada quando for verdadeira, ou ser aceita quando for falsa. O nível de confiança com que se desenvolve o trabalho define essa margem de erro, definindo o grau de confiabilidade dos resultados obtidos.

O sistema estudado é considerado uma função que atua sobre as variáveis de entrada (fatores) e o resultado são as respostas observadas. O objetivo da realização dos experimentos é descobrir essa função ou uma boa aproximação para ela (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001). Os fatores são definidos como as variáveis que o pesquisador ou realizador dos experimentos podem controlar, e os níveis são a variação de cada fator.

As respostas de interesse para um estudo podem ser quantitativas, como temperatura ou tempo, ou qualitativas, como o tipo de um material. Os fatores envolvidos no estudo também podem ser qualitativos ou quantitativos.

Uma boa resposta de resultado inclui o cálculo de um erro estatístico e para isso os experimentos são realizados em replicatas nas condições pré-estabelecidas. O erro experimental e a variância serão então conhecidas e a partir da média dos resultados têm-se conhecimentos de outros dados importantes sobre a realização do estudo.

Variância representa a dispersão de uma distribuição populacional, ou dispersão da amostra. A variância é uma média dos quadrados dos desvios, onde para se obter o desvio padrão, calcula-se a diferença de cada dado em relação à

média de todos os dados da amostra. A soma dos quadrados destes resultados divididos por N-1 é a variância, representada pelo símbolo  $s^2$  ou  $\sigma$  (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001):

$$V(x) = s^2 = \left[ \frac{1}{N-1} \right] \left[ \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (\text{eq. 5})$$

Onde  $x_i$  é a i-ésima observação, N o número total de observações, e  $\bar{x}$  é a média da amostragem.

A frequência de distribuição de dados de um experimento pode ser representada por um modelo matemático adequado a cada caso. Quando o modelo escolhido é validado, pode-se estender o resultado observado por uma amostragem a toda a população representada por ela. A amostragem deve ser suficientemente grande para que ela dê uma ideia aproximada da distribuição populacional de todo o material.

Para que se chegue a um modelo adequado, é necessário que haja uma padronização dos dados que corresponda à distribuição padrão. É preciso que o “acaso esteja sujeito à lei probabilística implícita na distribuição” (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001), assim, quando a distribuição de dos dados for conhecida, pode-se utilizar uma expressão matemática para calcular a probabilidade de ocorrência de qualquer valor do experimento.

A hipótese de distribuição normal pode descrever a maioria das distribuições populacionais dos experimentos. Mesmo quando esta hipótese não é tão rigorosa e há um desvio nos dados que saem da normalidade, as técnicas estatísticas continuam aproximadamente válidas. Segundo Montgomery (2001, p. 30) e Neto et al (2001, p. 43) se a flutuação dos desvios totais dependerem da soma das flutuações de muitas variáveis independentes e de importância relativamente igual, a distribuição tenderá para a normalidade e, portanto, a distribuição da população individual dos dados não terá grande influência no resultado final. Esta tendência é chamada de Teorema do limite Central.

Este teorema afirma que o erro final de um experimento se distribuirá de forma aproximadamente normal, crescendo essa proximidade conforme aumentam o

número de variáveis e o número de amostras, caso comum nos experimentos dispensando assim uma maior quantidade de testes de ajustes, a menos que haja grande evidência em contrário (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001).

A visualização destes modelos é mais fácil com a utilização de gráficos (GOMES, 2007).

A sequência de realização dos experimentos também é importante para todo o trabalho e essa deve ser aleatória, garantindo que possíveis erros e variáveis não controláveis possam ser igualmente distribuídos por todo o procedimento.

Montgomery (2001) ainda discorre sobre a importância do conhecimento técnico sobre o assunto estudado ser utilizado, não sendo sobrepujado pela análise estatística, assim como todo o planejamento deve ser o mais simples possível.



## 5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir são descritos os procedimentos experimentais adotados no desenvolvimento deste trabalho, que consistiu basicamente na amostragem da lama proveniente da Vale-Manganês e caracterização destes resíduos e também da argila cedida pela Cerâmica Braúnas. Seguiu-se com a confecção de corpos de prova cerâmicos com adições em quantidades específicas da lama de manganês e ensaios de caracterização dos mesmos, todos realizados seguindo a metodologia de planejamento de experimentos fatorial.

### 5.1. Planejamento de Experimentos

Para investigar propriedades que dependem do resultado da interação de vários fatores, utilizam-se métodos de planejamento de experimentos, que permite avaliar quantitativamente a influencia de variáveis sobre as respostas de interesse e sobre suas possíveis interações.

Ao decidir utilizar mais de duas composições cerâmicas, optou-se por planejar os experimentos em dois fatores, porcentagem de lama adicionada à cerâmica e temperatura, em 3 níveis. A composição foi variada em: 0% de lama de Mn, 5% de lama de Mn e 10% de lama de Mn. Foi confeccionada ainda uma composição adicional, com 2,5% de lama de Mn para validação do modelo construído. A temperatura de sinterização dos corpos de prova foi variada também em três níveis: 850°C, 950°C e 1050°C.

Sem mais fatores atuando na amostra, o modelo de experimentos é identificado como  $3^2$ , onde o expoente 2 são os fatores, e 3 o número de níveis de cada fator. Segundo Montgomery (2001) os arranjos fatoriais  $3^k$  não são muito eficientes na construção de uma superfície de resposta para avaliar os tratamentos das interações dos fatores. O autor sugere que seja feito um arranjo  $2^k$  com um ponto central, que oferece uma superfície de resposta excelente com a mesma complexidade de dados de um fatorial  $3^k$ , mas com a simplicidade e tamanho reduzido de um fatorial  $2^k$ .

Portanto, para trabalhar os resultados e obter uma superfície de resposta que atendesse ao estudo dos fatores composição e temperatura, foram lançados no programa MINITAB® os dados como um fatorial  $2^k$  com ponto central. A Figura 13

ilustra este arranjo. Porém, para efeitos de conhecimento, optou-se por realizar os experimentos como um fatorial  $3^k$  e comparar os resultados obtidos com o modelo gerado pelo programa.

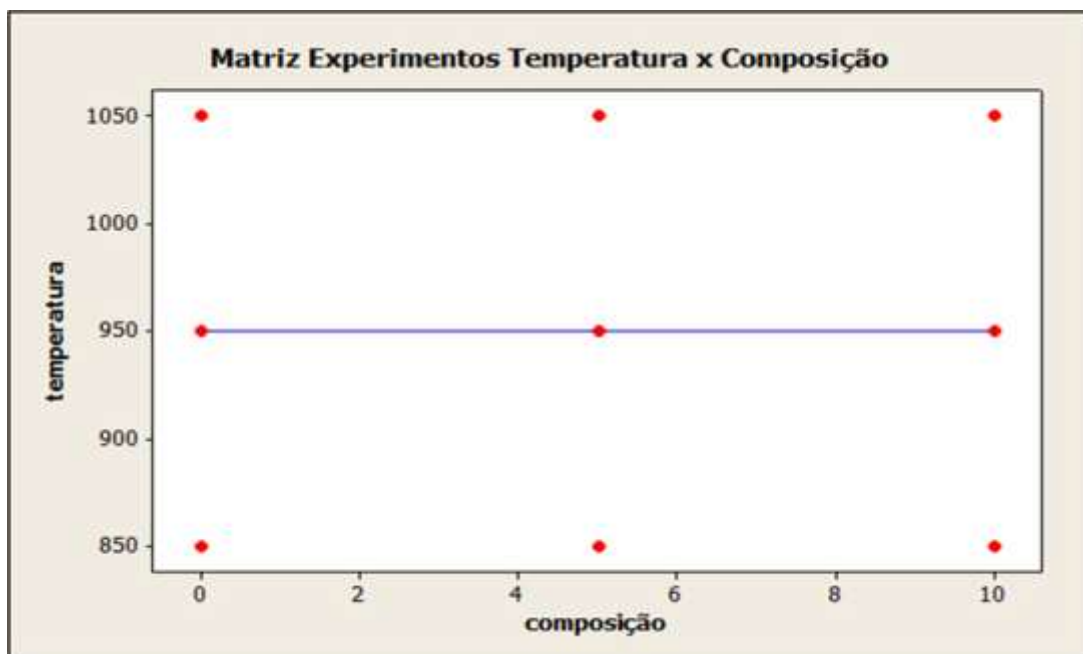


Figura 13 - Planejamento Fatorial  $2^2$  com ponto central

Para que erros aleatórios dos experimentos pudessem ser identificados e analisados junto dos resultados obtidos, foram feitas réplicas de cada experimento e o erro calculado.

Depois dos corpos de prova devidamente identificados quanto a composição, foram separados aleatoriamente em quantidades iguais para a queima.

## 5.2. Caracterização dos resíduos

Os resíduos para estudo foram enviados pela empresa Vale Manganês em dois lotes de 50L, que foram tratados como duas amostras distintas, Lama Mn 01 e Lama Mn 02. Trabalhou-se com as duas amostras simultaneamente, evitando discrepâncias nos resultados por utilização de parâmetros diferentes nos processos experimentais e por erros sistemáticos durante os procedimentos.

Foram retiradas aleatoriamente amostras representativas de cada lote, com um volume de 1,5L cada, após o quarteamento foram separadas para: arquivo do projeto, análise química, granulometria e determinação de densidade e confecção dos corpos de prova. Com exceção da alíquota reservada para a granulometria, as amostras foram secas na estufa à temperatura de 153°C por 12 horas.

### 5.2.1. Caracterização Granulométrica

A granulometria de partículas minerais é um parâmetro importante para o tratamento de minérios e para fabricação de cerâmicas, diversos fatores dependem do tamanho do material a ser trabalhado. O primeiro critério utilizado para a classificação dos tamanhos das matérias primas foi a retenção/passagem em uma série de peneiras com aberturas de: 0,21mm; 0,149mm; 0,105mm; 0,074mm; 0,053mm, 0,044mm e 0,037mm; o processo foi realizado por via úmida, devido ao pequeno tamanho de partícula aparente e à aglomeração do material. O fundo, material passante, de tamanho menor que 0,037mm, foi filtrado para uma nova classificação. O material retido em cada peneira foi seco em estufa a 110°C e pesado em balança analítica com 0,01g de precisão.

Para os materiais menores que 0,037mm foi utilizado o equipamento cyclosizer, que utiliza a centrifugação na análise granulométrica e trabalha com uma faixa entre 0,008 e 0,050mm para minerais com densidade similar ao do quartzo (2,7g/cm<sup>3</sup>). O material antes de alimentar o equipamento foi homogeneizado durante 10 minutos num béquer com água. Após o tempo de 10 minutos, as frações retidas em cada um dos cinco ciclones foram secas em estufa à 110°C e pesadas em balança analítica com 0,01g de precisão.

### 5.2.2. Caracterização Química e Mineralógica

A composição mineralógica da amostra foi obtida qualitativamente através da difração de raios X, DRX, pelo método do pó, no equipamento fabricado pela Rigaku, modelo DMAX ÚLTIMA automático, operando com radiação Cu-K $\alpha$  e goniômetro 2 $\theta$  variando de 4° à 80°.

A análise química quantitativa foi feita no Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte Plasma (ICP-EOS) da marca Spectro e modelo Ciroc CCD, no Laboratório de Geoquímica da Escola de Minas da UFOP.

### 5.3. Caracterização da Argila

Visando maior fidelidade ao processo industrial e a comparação aos blocos comercializados, a cerâmica Braúnas cedeu 10kg da argila utilizada para fabricação de seus blocos de vedação, e que foram também caracterizadas física e quimicamente antes da confecção dos corpos de prova. O material foi recebido devidamente homogêneo, foi quarteado para a retirada de alíquotas para as análises de caracterização e para a mistura e confecção dos corpos de prova.

As caracterizações granulométricas e químicas deste material seguiram as mesmas etapas e considerações para o resíduo de manganês.

### 5.4. Confecção dos corpos de prova

A alíquota de resíduo de Mn reservada para confecção dos corpos de prova foi seco em estufa, já que a amostra é úmida. Posteriormente foi desagregada em moinho de bolas, para que não houvesse torrões que dificultassem a mistura.

Conforme já definido anteriormente, o resíduo foi adicionado à argila na proporção 2,5%, 5% e 10% do peso da massa. A mistura foi feita em misturador industrial durante 15 minutos em cada composição, com a umidade natural da argila.

Para cada composição foram prensados 30 corpos de prova com medida 5x20x60mm. A Argila sem adição de resíduos também foi material de corpos de prova. No total foram prensados 120 corpos de prova, em prensa hidráulica manual, com pressão de 40 MPa (Figura 14).

Iniciando o processo de sinterização, os corpos de prova secaram por 48h em temperatura ambiente. Posteriormente foram levados à estufa com temperatura de 120 °C por 12 horas. Todos os corpos de prova foram identificados com marcação especial, medidos e pesados em balança analítica digital com precisão de 0,01g.

Depois de secos, foram divididos aleatoriamente em três lotes para queima em forno elétrico tipo mufla, com controlador de aquecimento, nas três temperaturas citadas: 850, 950 e 1050°C, com quantidade equivalente de corpos de prova de cada composição conforme as curvas de queimas representadas na Figura 16. Pode-se observar na Figura 15 - Corpos de prova após a sinterização.



**Figura 14 - Prensa hidráulica manual**



Figura 15 - Corpos de prova após a sinterização

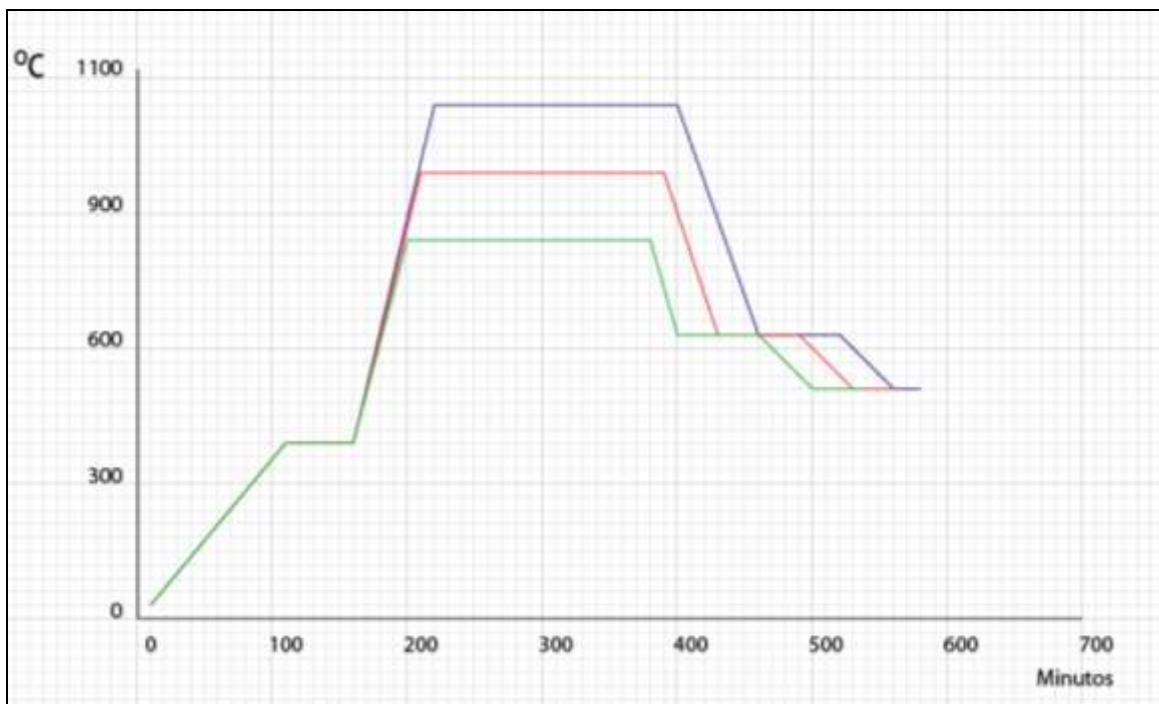


Figura 16 - Curvas de queima dos corpos de prova cerâmicos, com adições de lama de manganês.

## 5.5. Caracterização dos Corpos de prova

Depois de queimados, os corpos de prova foram medidos e pesados novamente, separados para diferentes finalidades.

### 5.5.1. Retração Linear

A retração linear foi medida para a secagem e para a queima dos materiais cerâmicos. A partir da medida inicial, com as dimensões do molde de prensagem, e medidas tomadas após a secagem e queima. Foi calculado de acordo com a equação 6 o índice de retração linear para secagem a 120°C, e de acordo com a equação 7 a retração linear após a queima a 850°C, 950°C e 1050°C. Valores expressos em porcentagem, sendo que resultados positivos indicam retração, negativos indicam expansão.

$$RL_S = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100 \quad (\text{eq. 6})$$

Onde,  $RL_S$  é a retração linear de secagem,  $C_i$  comprimento inicial (em mm),  $C_s$  comprimento após a secagem (em mm).

$$RL_Q = \frac{C_s - C_q}{C_q} \times 100 \quad (\text{eq. 7})$$

$RL_Q$  indica a retração linear após a queima,  $C_s$  comprimento após secagem (em mm),  $C_q$  comprimento após a queima (em mm).

Todas as medidas foram feitas em triplicata, com paquímetro analógico da marca Mitutoyo. Os resultados foram lançados no software Minitab para cálculo de erro, dispersão, média e poderem ser comparados.

### 5.5.2. Absorção de água

A absorção de água foi realizada também em triplicata, adicionados a um recipiente com água em ebulição, e mantida nessa condição por 120 minutos. Foram secos superficialmente e pesados em balança digital de precisão 0,01g.

Segundo a norma NBR 15270 a absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%. Para determinar o índice de absorção de água foi utilizada a equação 8.

$$AA = \frac{mu - mq}{ms} \times 100 \quad (\text{eq. 8})$$

Onde mu é a massa do corpo de prova úmido (em g), e mq a massa seca (em g), AA o índice de absorção de água, expresso em porcentagem.

### 5.5.3. Massa específica aparente

A massa específica aparente dos corpos cerâmicos foi determinada segundo o método descrito pela norma NBR 15270 considerando a massa seca inicial, a pesagem do corpo de prova imerso e o peso úmido. Para este ensaio foi utilizado balança digital de precisão de 0,0001g. O cálculo da massa específica aparente MEA foi feito a partir da equação 9.

$$MEA = \frac{Mq}{Mu - Mi} \quad (\text{eq. 9})$$

Sendo que, Mq é a massa inicial do corpo de prova seco (em g), Mu a massa do corpo de prova úmido (em g), e Mi a massa do corpo de prova imerso (em g). MEA é a massa específica aparente em (g/cm<sup>3</sup>).

### 5.5.4. Porosidade aparente

A porosidade aparente, poros que se comunicam com o exterior do corpo, foi determinada a partir da equação 10, com os mesmos dados utilizados para o cálculo da massa específica aparente, após a sinterização.

$$PA = \frac{Mu - Mq}{Mu - Mi} \times 100 \quad (\text{eq. 10})$$

O valor de Pa, porosidade aparente, é expressa em porcentagem, enquanto Mq é a massa inicial do corpo de prova queimado seco (em g), Mu a massa do corpo de prova úmido (em g), e Mi a massa do corpo de prova imerso (em g).

### 5.5.5. Perda ao fogo

Com o queima das cerâmicas em alta temperatura, alguns elementos podem ter volatilizados, para determinar esta perda, todos os corpos de prova foram pesados em balança digital de precisão 0,01g antes da secagem, após a secagem e após a queima, o cálculo foi feito através da equação 11.



$$PF = \frac{M_s - M_q}{M_s} \times 100 \quad (\text{eq. 11})$$

Onde,  $M_q$  é a massa inicial do corpo de prova após a sinterização (em g),  $M_s$  a massa do corpo de prova após a secagem a 120°C e PF, perda ao fogo, expressa em porcentagem.

#### 5.5.6. Tensão de ruptura à flexão.

Foi medida a tensão de ruptura à flexão por três pontos, utilizando máquina de ensaio universal.

#### 5.5.7. Microscopias Óticas

Foram feitas fotomicrografias, utilizando uma lupa com aumento de 50 vezes, de todas as composições para observação da superfície cerâmica após a sinterização para avaliar a textura final do corpo cerâmico. É consequência da distribuição granulométrica, da pressão de compactação e também da presença de finos no material inicial.

Dada resolução das imagens obtidas por esse método e das limitações óticas dos aparelhos, a amplificação conseguida é pequena, e para observação de microestrutura foi necessário a utilização de outro método de geração de imagens.

#### 5.5.8. MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) gera imagens a partir de sinais elétricos emitidos pela amostra ao ser atingida com um feixe de elétrons acelerados e colimados por lentes eletromagnéticas. A resolução de imagens do MEV é muito menor do que a do microscópio ótico, resultando em imagens com grande ampliação.

A microanálise dos materiais foi realizada no laboratório de metalografia e microscopia eletrônica de varredura do CDTN, com supervisão do técnico do laboratório no equipamento da marca Jeol, modelo JSM-5310. As amostras cerâmicas foram metalizadas por uma película de ouro e as amostras em pó da lama de manganês foram colocadas sobre fita adesiva de carbono.

Das amostras cerâmicas se estudou os grãos superficiais após a sinterização nas diferentes temperaturas e composições em que foram confeccionadas.

#### 5.5.9. Colorimetria

Para medidas colorimétricas foi utilizado um espectrofotômetro da marca StellarNet, modelo EPP2000-HR, com capacidade para medir comprimentos de ondas na faixa entre 190 e 1100nm, o que compreende toda a faixa do espectro visível e ainda o ultravioleta. A leitura dos dados foi feita pelo software que acompanha o espectrofotômetro, SpectraWiz. A escala de cor adotada como medida foi o padrão CIEL\*a\*b\*. O software lê automaticamente as curvas de refletância e absorbância.

As amostras foram posicionadas na abertura do porta amostras, então realizou-se a leitura, primeiramente da absorbância, e após a leitura, mudou-se o modo de leitura para transmitância, para realizar a leitura de cores no sistema de coordenadas CIELab.

## 6. RESULTADOS

Apresentam-se os resultados dos testes realizados para a conclusão desse trabalho, basicamente divididos em duas partes, caracterização das matérias primas, e posteriormente caracterização das cerâmicas e efeito das adições no comportamento da amostra.

Inicialmente a amostra de lama de manganês foi recebida em dois tambores, tratados como duas amostras distintas até o conhecimento da sua composição química e granulométrica, quando se constatou que tratavam-se de materiais idênticos. Portanto, até a completa caracterização das lamas, todos os experimentos foram feitos para cada tambor recebido e para a argila. As amostras de lama foram denominadas Lama Mn01 e Lama Mn02.

### 6.1. Distribuição Granulométrica

#### 6.1.1. Resíduos

A distribuição granulométrica da lama de manganês, considerada como sendo duas amostras distintas, partiu do quarteamento dos tambores enviados pela empresa Vale Manganês. As amostras recebidas estavam em forma de pasta e aparentemente com granulometria fina. Optou-se então por granulometria via úmida, pois apresentavam tendência à aglomeração. A quantidade da amostra denominada Lama Mn01 destinada a granulometria foi de 130,60g. A curva de distribuição granulométrica feita por peneiramento, Figura 16, confirma a impressão do reduzido tamanho de partícula da amostra, onde 90,84% é material passante pela peneira de 0,037mm.

Como a amostra ainda apresentou uma grande quantidade de material passante pela peneira com abertura de 0,037mm, realizou-se também uma análise de granulometria pelo cyclosizer. Para esta análise destinou-se 50g do overflow da granulometria previamente seca. Observa-se na Figura 16 que esta ainda apresenta reduzido tamanho de partícula, com 97% do material passante pelo ciclone com diâmetro equivalente à 0,0063mm.

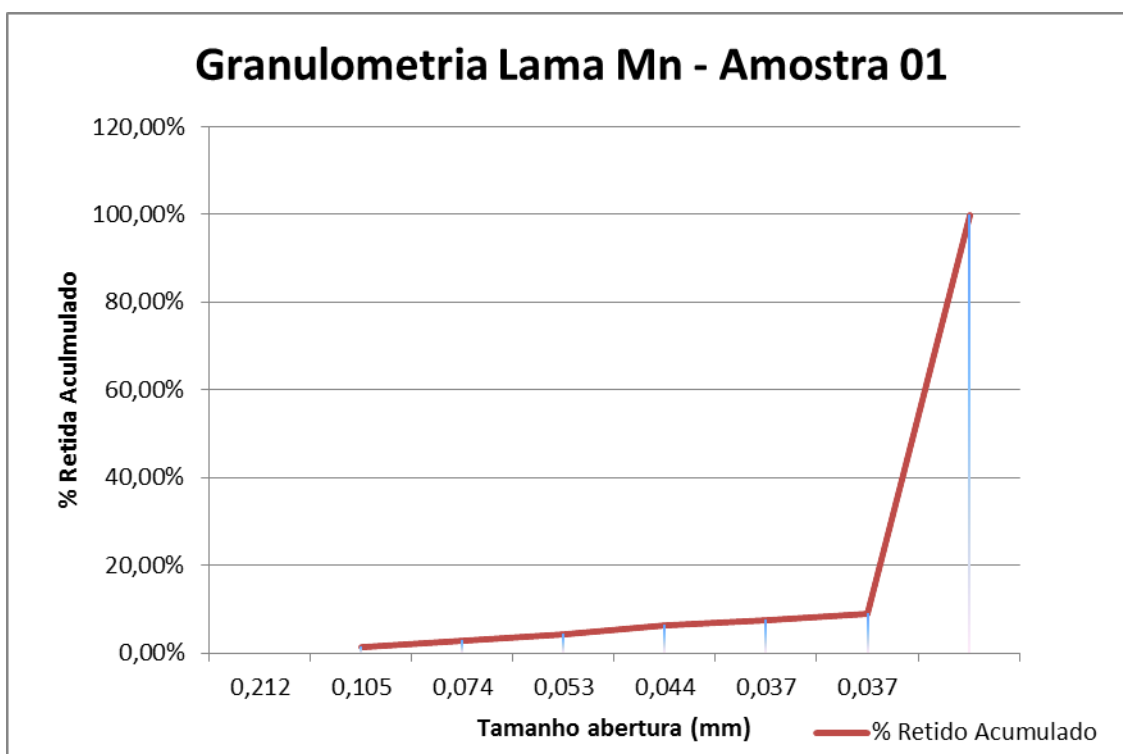
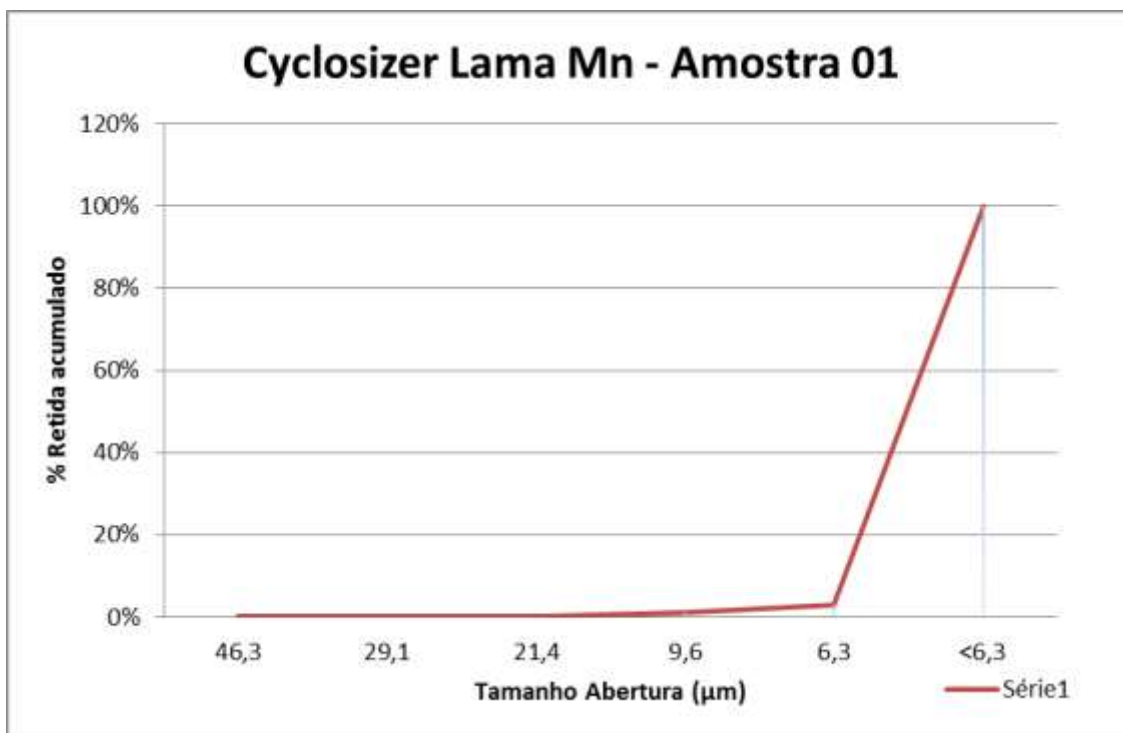


Figura 17 - Distribuição granulométrica por peneiramento Lama Mn01



**Figura 18 - Distribuição granulométrica via Cyclosizer da fração mais fina da Lama Mn01**

A distribuição granulométrica para a amostra denominada Lama Mn02, apresenta comportamento similar ao da Lama Mn01, sendo que de 272,23g da amostra, 92,78% são passantes pela malha de 0,037mm, Figura 17.

Para a amostra Lama Mn02 também foi feito uma análise granulométrica via cyclosizer do overflow do peneiramento, apresentando o mesmo comportamento da lama Mn01, com 96,1% do material passante pelo último ciclone, representando partículas com diâmetro inferior à 0,0063mm, Figura 18.

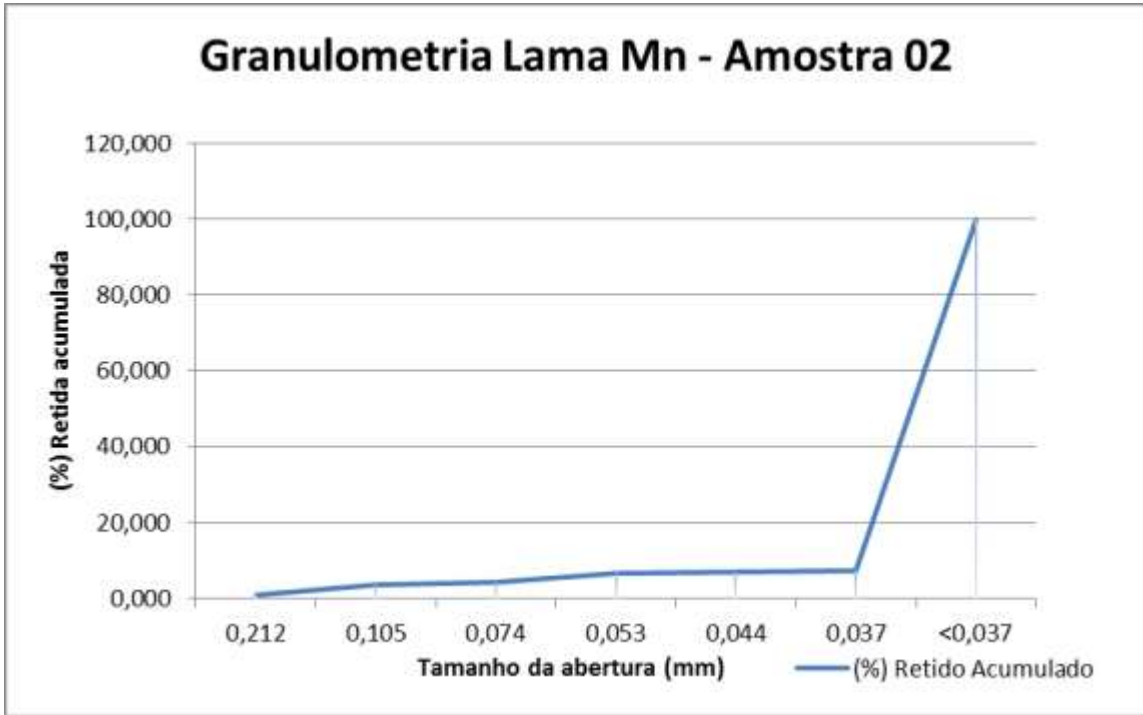


Figura 19 - Distribuição granulométrica por peneiramento Lama Mn02

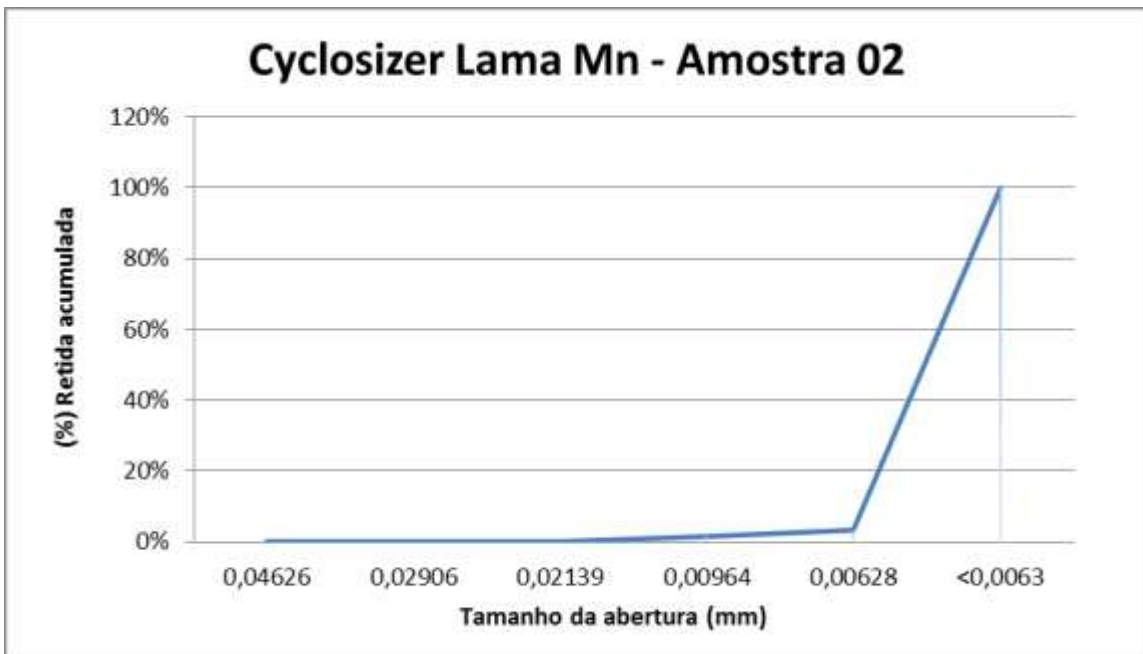


Figura 20 - Distribuição granulométrica via Cyclosizer da fração mais fina da Lama Mn02

### 6.1.2. Argila

Para a argila foram adotados os mesmos procedimentos de análise granulométrica utilizados para os resíduos, mesmo não apresentando a mesma tendência à aglomeração e o reduzido tamanho de partículas. A Figura 19 apresenta esta distribuição; e de 80,78g da massa inicial e fração equivalente à 53,57% foi passante pela malha com abertura de 0,037mm.

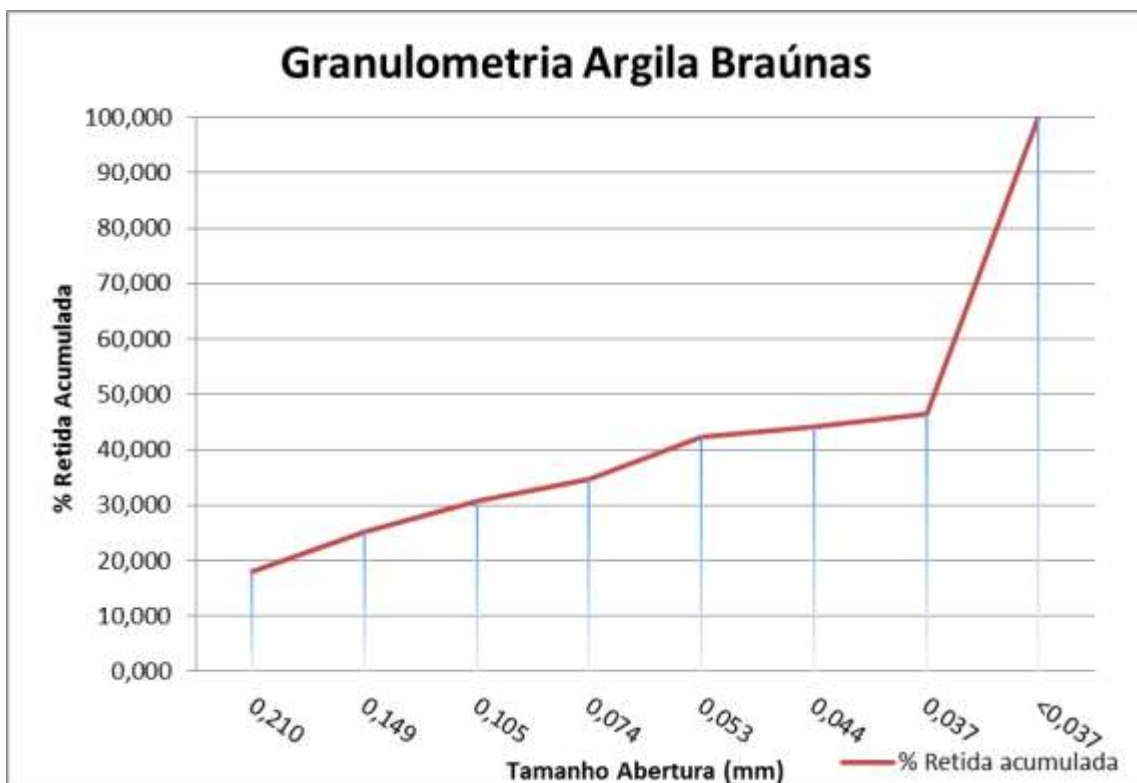


Figura 21 - Distribuição granulométrica da argila cedida pelas cerâmicas Braúnas

Como visto na revisão bibliográfica, a baixa granulometria dos materiais empregados para a produção dos corpos cerâmicos influenciam na densificação durante a sinterização quanto menor for o diâmetro das partículas, maior a área superficial e a movimentação de massa entre os grãos. Nota-se que a lama de manganês possui a sua maior fração de partículas com diâmetro menores que 6,3 $\mu$ m.

## 6.2. Caracterização química mineralógica

### 6.2.1. Resíduos

A composição dos materiais utilizados nesse estudo, como dito no Capítulo 5, foi feito por ICP, e a quantificação de Manganês e Sílica via úmida. Observa-se pela Tabela 5 que o elemento majoritário da lama é o Manganês, seguido com distância pela sílica. A diferença existente entre a somatória dos elementos apresentados e a totalidade da amostra é, provavelmente, composta de Carbono e Oxigênio.

**Tabela 5 – Análise química por OES-ICP das Lamas de Manganês**

	Elemento	LamaMn01 (%)	Lama Mn02 (%)
	Al	1,96	1,84
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,71	3,47
	Ba	0,159	0,154
	BaO	0,177	0,172
	Ca	1,40	1,40
	CaO	1,96	1,96
	Fe	1,91	1,85
	Mg	0,279	0,279
	MgO	0,462	0,462
	P	0,141	0,139
	Ti	0,0375	0,0355
	TiO <sub>2</sub>	0,0625	0,0591
Via úmida	<b>Mn</b>	27,9	27,6
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	4,99	5,29

Pelos resultados obtidos com a análise química via OES-ICP, pode-se afirmar que a composição das amostras enviadas pela Vale Manganês são provenientes da mesma fonte, apresentando composição química muito semelhante.

Esta análise química é semelhante ao encontrado na literatura por Olsen *et al* (2008), com valores próximos para o teor de SiO<sub>2</sub> (5%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%). Não é possível comparar o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnCO<sub>3</sub> pela forma como as informações são obtidas pelo ICP. Porém, o elevado teor de manganês desta análise é similar a da literatura, com grande porcentagem de Rodocrosita.

A composição mineralógica da lama feita por difração de Raios X também comprovam que as duas amostras enviadas são o mesmo material, com o

difratograma mostrando fases exatamente iguais, como pode ser observado nas Figuras 20 e 21.

Os difratogramas da lama de Mn apresentam picos característicos do material observado na fase Rodocrosita, um carbonato de manganês, comprovado por teste de reação com ácido clorídrico. Pelo gráfico obtido não foram identificadas outras fases minerais, por concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento.

A predominância da fase Rodocrosita e a dificuldade de leitura de outras fases minerais é similar a alguns estudos encontrados na revisão de literatura, onde analisam a possibilidade de reciclagem deste mineral proveniente de poeira da saída do alto forno.

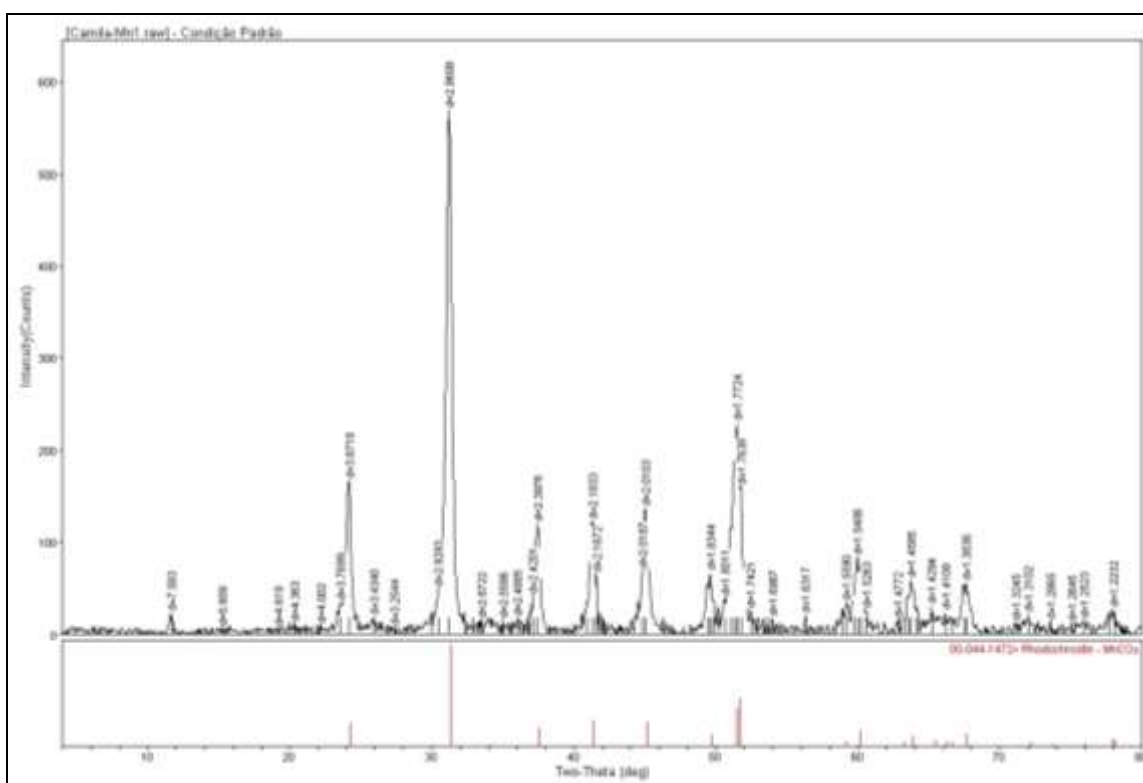


Figura 22 - Difratograma de raios X da Lama Mn01

Foi feita uma análise também do resíduo calcinado à 1050°C para ser comparado às cerâmicas e seus picos mais facilmente identificados nos difratograma encontrados. Esta calcinação revelou a presença de zinco, que foi transformado em um óxido a esta temperatura, o Hetaerollite com fórmula  $ZnMn_2^{+3}O_4$ . Foi realizado um rápido teste de fluorescência na lama calcinada para corroborar o difratograma (Figura 22), ficando constatado a presença de Zinco (ZnO) na ordem de 10%.



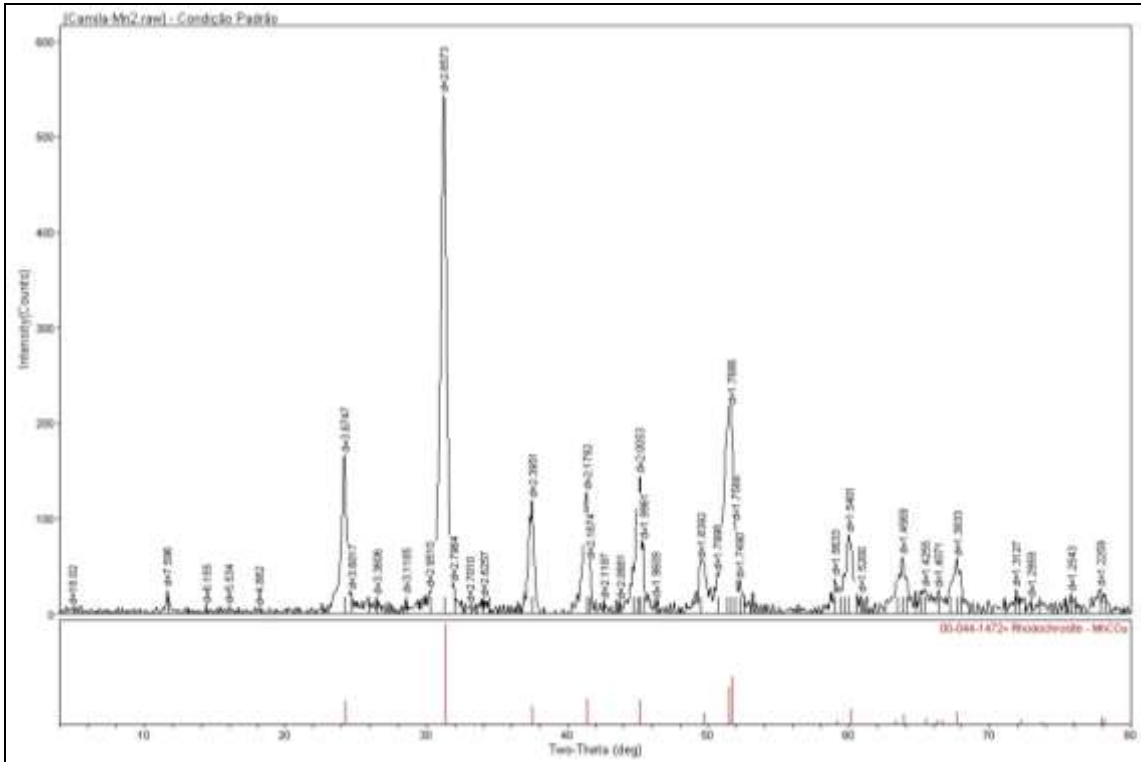


Figura 23 - Difratoograma de raios X da Lama MnO<sub>2</sub>

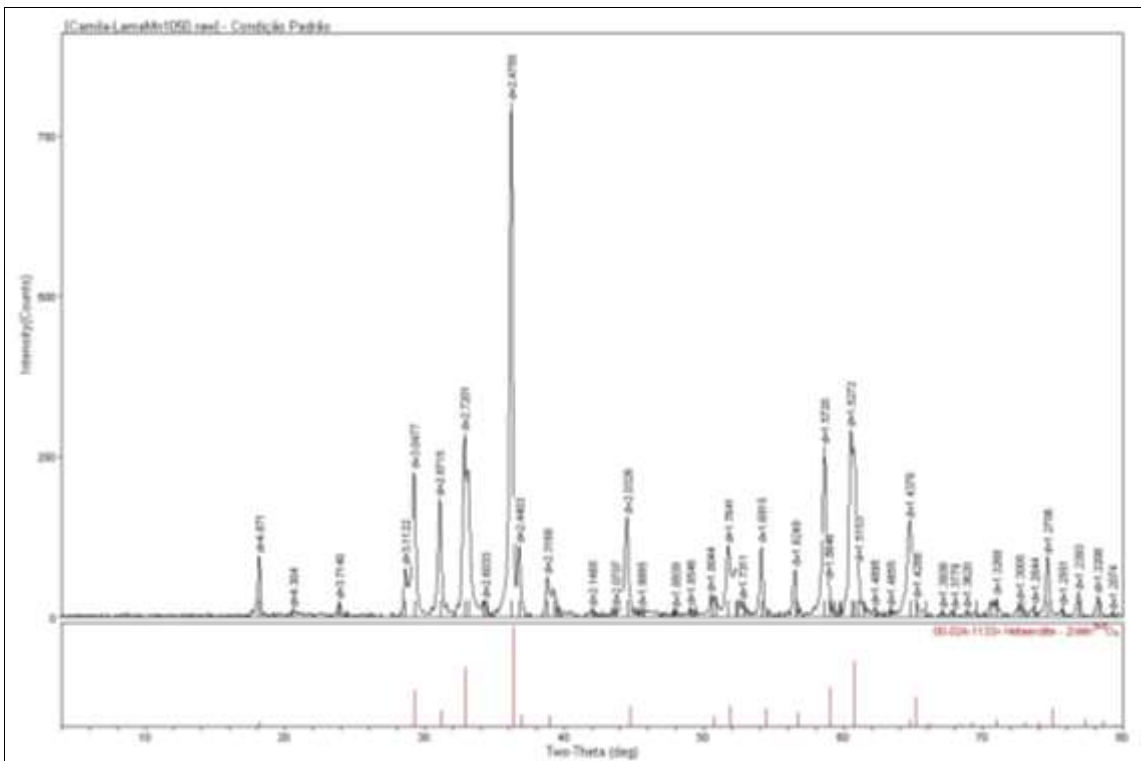


Figura 24 - Difratoograma da Lama Mn calcinada a 1050°C.

### 6.2.2. Argila

O difratograma da Figura 23 apresenta as fases majoritárias identificadas para a argila utilizada comercialmente pela Braúnas para fabricação de blocos de vedação cerâmico utilizada neste estudo. Argilas, conforme visto na revisão bibliográfica, apresentam vasta diversidade de minerais em sua composição e a identificação de fases é de maior importância para o trabalho, pois seus minerais podem formar fases diferentes durante a sinterização com a adição de Lama de Manganês.

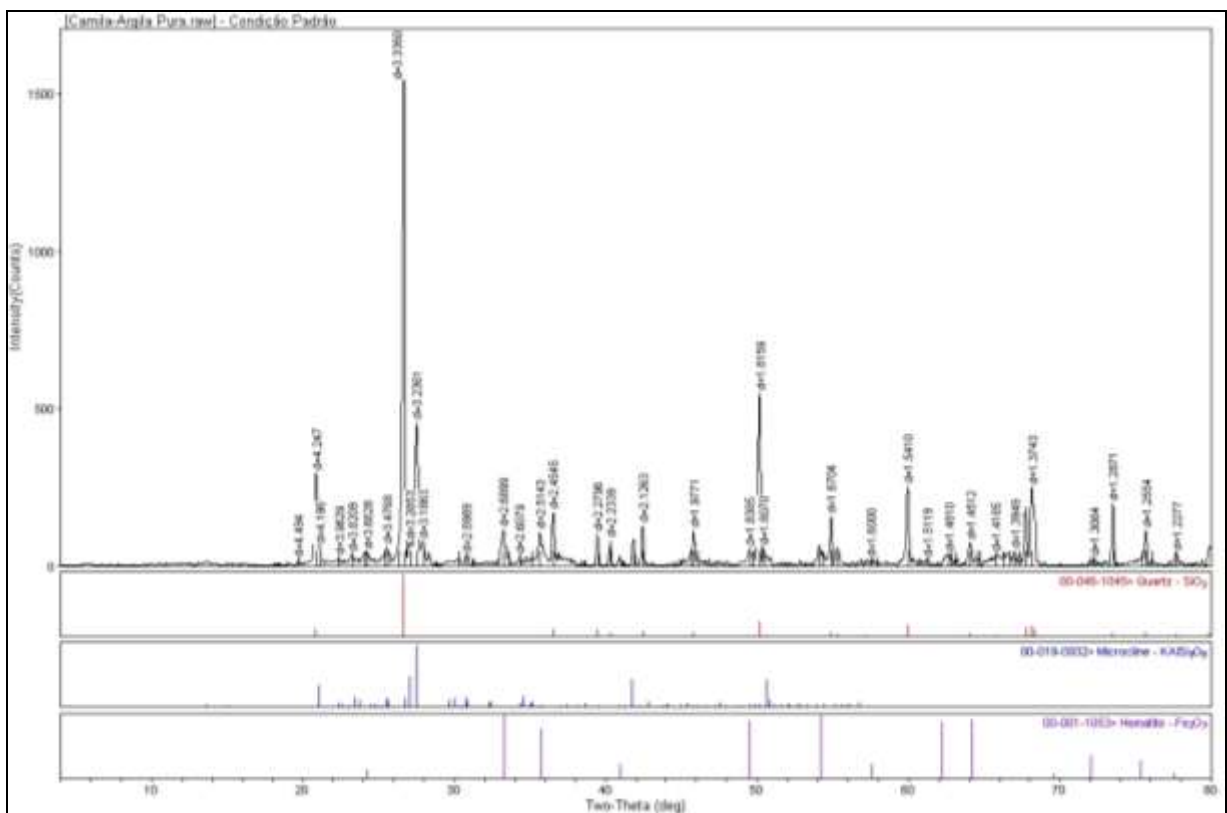


Figura 25 - Difratograma da Argila Braúnas

As fases predominantes na argila são Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e Caulinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), apresentando ainda minerais secundários Microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), como esperado pelo visto na literatura.

### 6.2.3. Sistemas compostos sinterizados

As misturas cerâmicas com adição de pó da lama de manganês foram feitas em quatro proporções e em três diferentes temperaturas. Como pode ser observado inicialmente que o pó da lama de manganês era basicamente um carbonato de manganês, Rodocrosita ( $MnCO_3$ ), era esperado que o volume adicionado à cerâmica se reduzisse quando sinterizado.

Fazendo uma comparação entre o difratograma da lama de manganês calcinada, Figura 24, e os difratogramas das argilas sinterizadas, percebe-se que a adição de lama de manganês interfere muito pouco nos picos da argila. Na Figura 27 nota-se as semelhanças dos picos entre todas as composições queimadas à 950°C. Há pouca variação, sendo que a composição com adição de 10% de lama Mn pode-se observar o início do desdobramento de um pico característico da cerâmica.

Comparando-se os difratogramas nos três patamares de queima, com o aumento da temperatura alguns picos de fases cristalinas ficam mais evidentes principalmente da Microclina.

Estes difratogramas sustentam a possibilidade de utilização desta cerâmica, pela pouca modificação em comparação com a comercialmente usada.

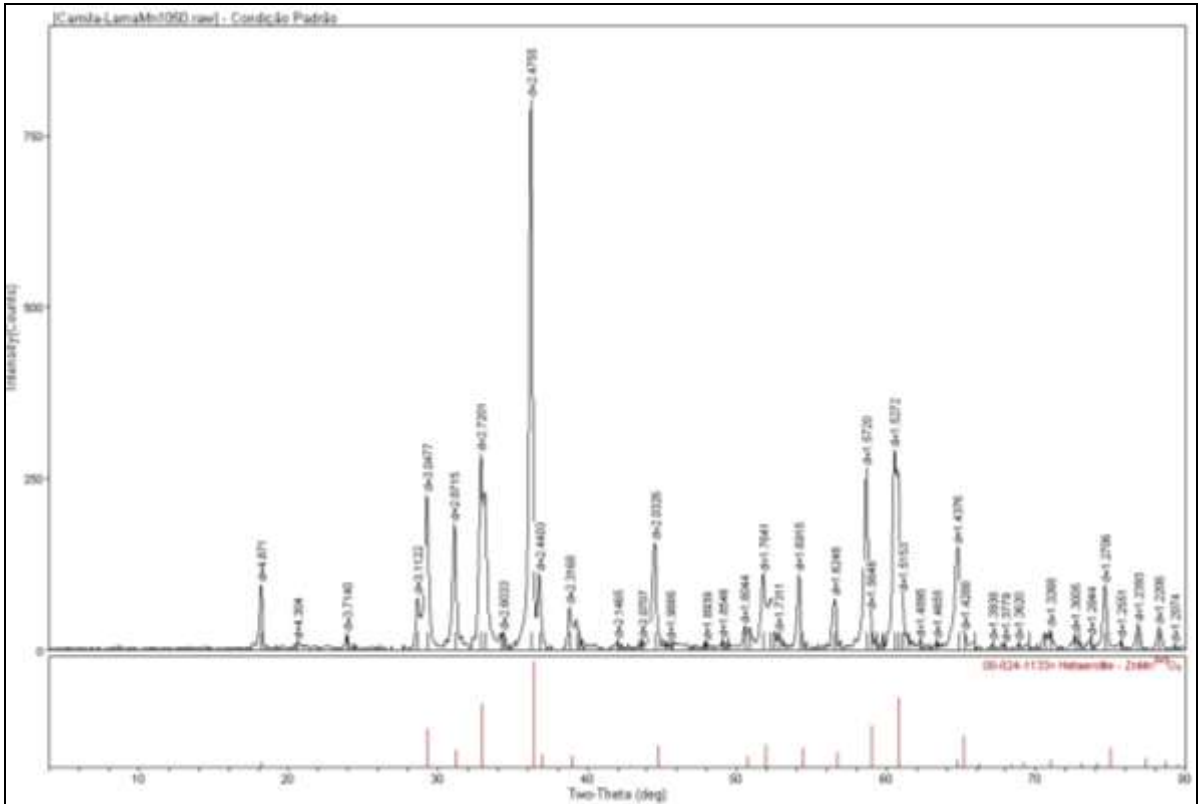


Figura 26 - Difratoograma da Lama de Manganês calcinada

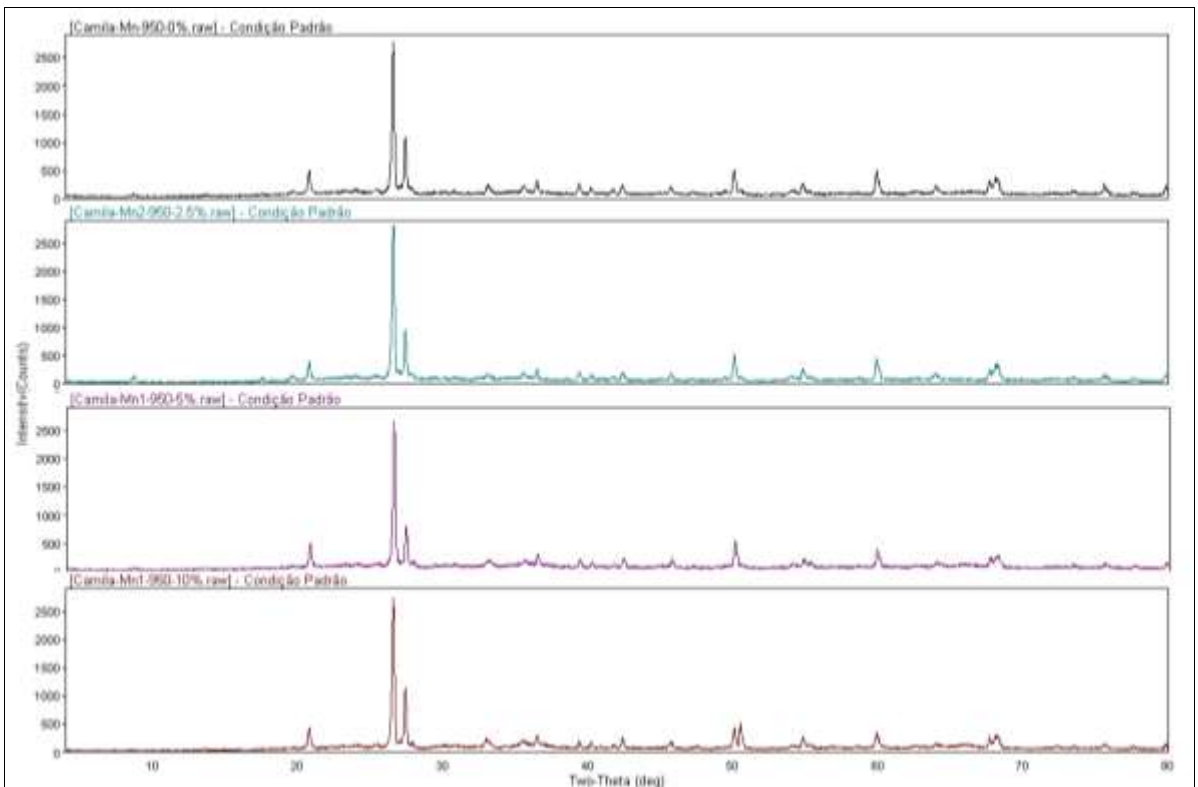
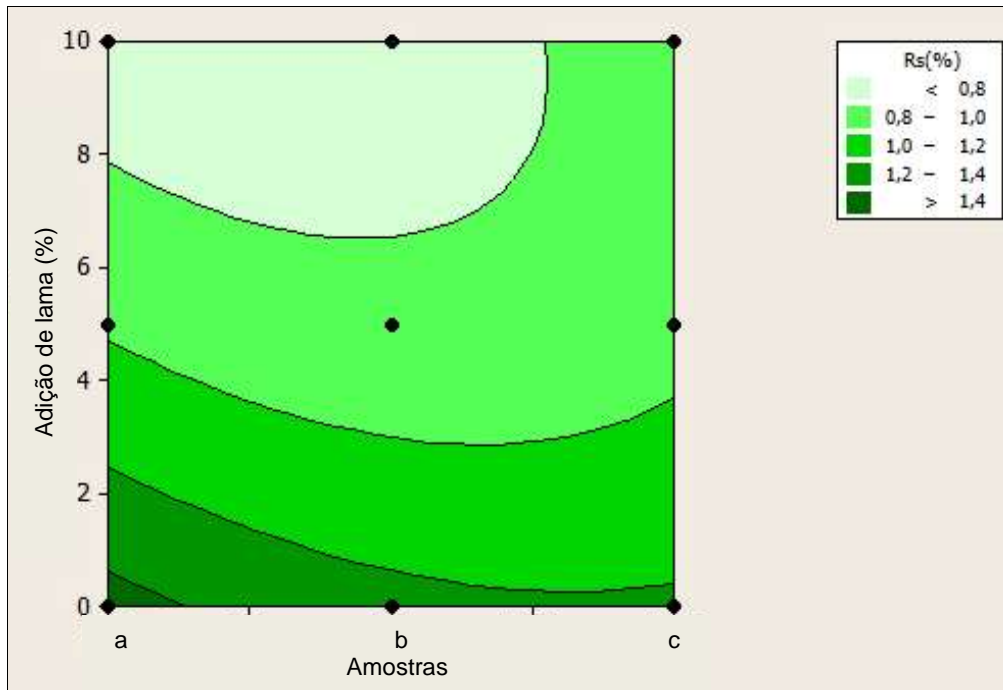


Figura 27 - Difratoogramas comparados. Argilas sinterizadas à 950°C nas 4 composições.

### 6.3. Retração Linear

A retração linear dos corpos cerâmicos foi medida em dois momentos distintos, após a secagem e após a queima. Após a secagem obtiveram-se menos patamares de variação do que os observados na retração após a queima. A tabela com os valores médios para retração linear encontra-se no Apêndice C.

Na superfície de resposta para retração linear após a secagem (Figura 28) nota-se que, para a composição com maior teor de adição de lama de manganês, obtêm-se menores taxas de retração, consequência da adição de material não plástico e mais fino à mistura. Todas as amostras foram secas à mesma temperatura de 110°C.



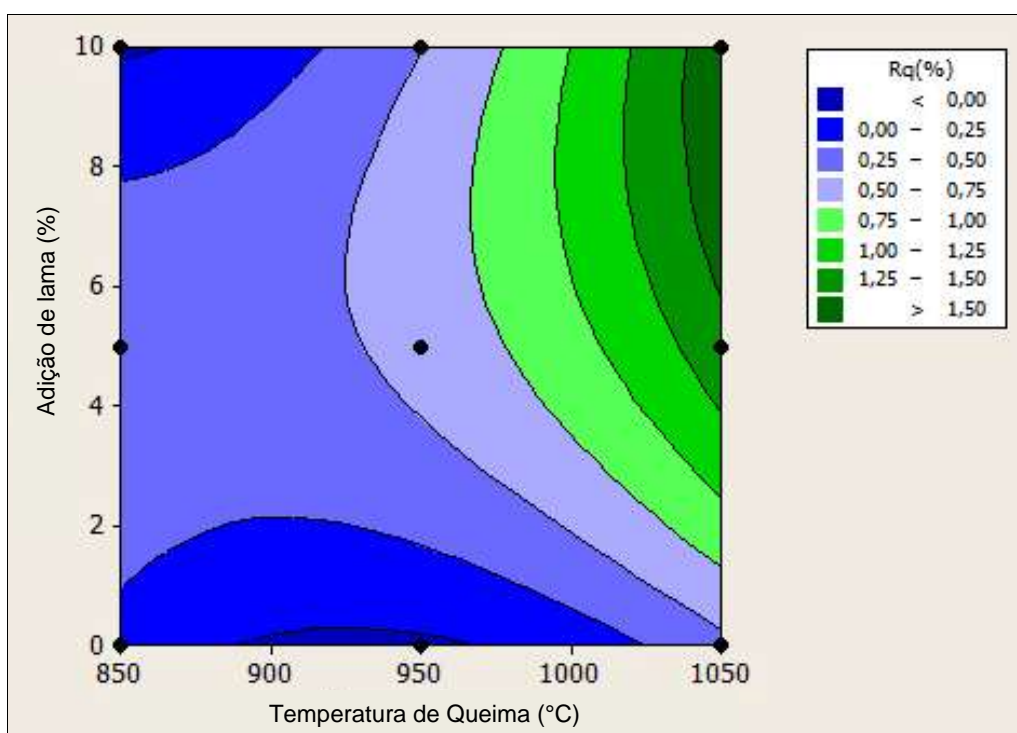
**Figura 28 - Superfície de resposta para retração após a secagem de cerâmica vermelha com adições de 0, 5 e 10% de lama de fornos de redução de ferro-manganês.**

A Figura 29 mostra a retração linear após a queima num gráfico comparativo com as composições de 0%, 5% e 10% e com as três temperaturas: 850°C, 950°C e 1050°C. Pelo gráfico pode-se estimar a taxa de retração para outras composições e temperaturas.

A composição 2,5% usada para validação do modelo tem como média de retração linear após a queima na temperatura de 950°C de 0,41%, ao observar a

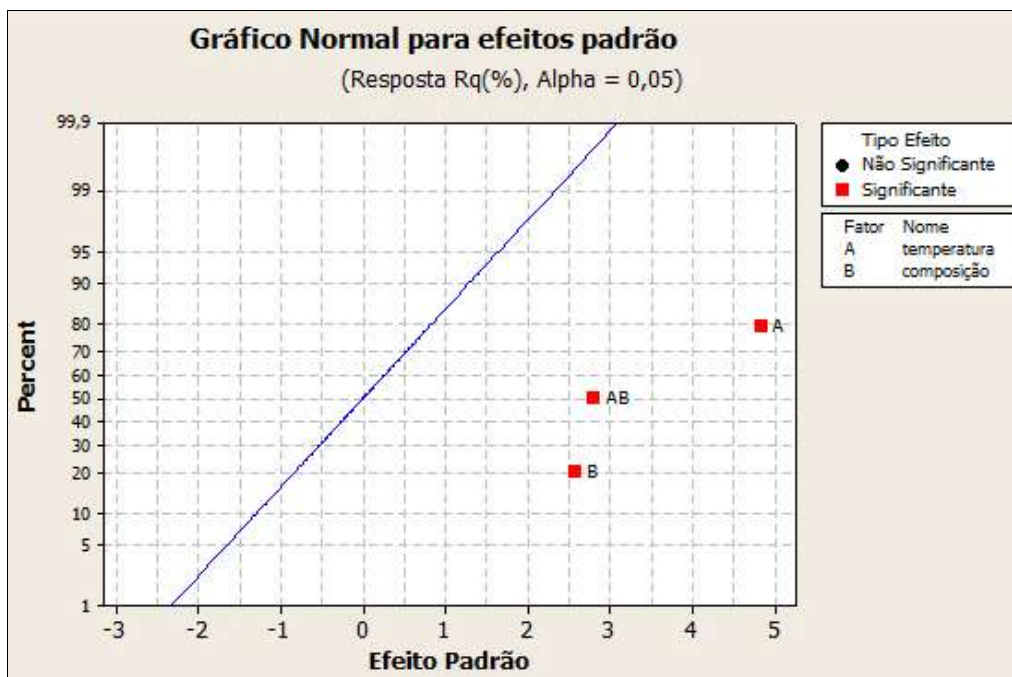
região correspondente no gráfico, o ponto específico para estas amostras está entre 0,25% e 0,50%.

Por esta mesma figura pode-se observar que para queimas abaixo de 950°C há uma retração linear quase nula, com pouca influência da lama de manganês sobre os resultados obtidos. Nas temperaturas maiores que 950°C, há aumento da retração linear que é sim influenciado pela composição do corpo de prova. Para a maior temperatura estudada, 1050°C, a amostra padrão sem adição de lama de manganês teve retração média de 0,16%, enquanto para a composição com 10% de adição de resíduos a retração média foi de 2,06%. Mesmo para os maiores valores encontrados, a retração linear encontra-se abaixo de valores de outros estudos, como Mello (2006) encontrou retração na maior temperatura de aproximadamente 8%. Já Paixão (2005) encontrou para a mesma temperatura valores de contração bem acima de 8%, o máximo indicado ideal pela literatura.



**Figura 29 – Superfície de resposta para retração linear após queima**

A Figura 30, do Gráfico Normal para efeitos padrão para retração linear após a queima comprova o observado na Figura 29, que o fator de maior influência na retração linear após a queima da cerâmica é a temperatura, sendo que a composição, apesar de importante, é fator que possui menor significância até do que a interação dos fatores.

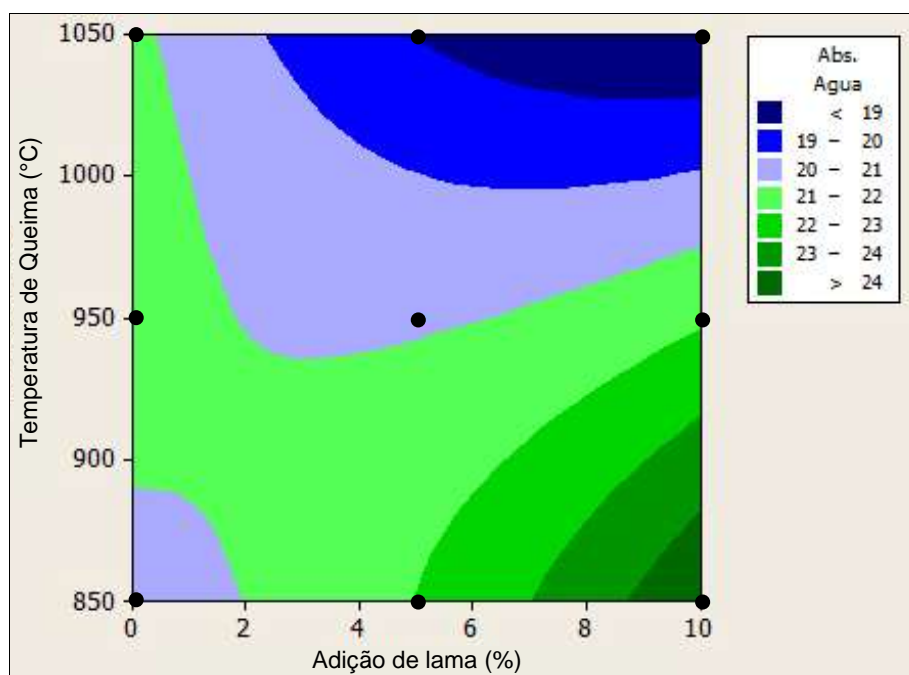


**Figura 30 - Gráfico Normal para Efeitos Padrão para retração linear após a queima.**

Apesar dos valores máximos de retração linear não serem estabelecidos em norma específica, este resultado é importante para a indústria, que precisa manter o dimensionamento padrão dos seus produtos. Com valores constantes e baixos há maior garantia de produto de cerâmica vermelha de qualidade.

#### 6.4. Absorção de água

A absorção de água pelos corpos cerâmicos sinterizados é apresentada pela Figura 31, onde se observa a diminuição da absorção de água (em porcentagem) com o aumento da temperatura de queima e que a maior adição de lama de manganês tem menos interferência nos resultados. A interação entre os dois efeitos, “composição x temperatura” tem efeito sobre a absorção de água, como pode ser visto na Figura 30, do Gráfico normal para efeitos padrão para Absorção de água.



**Figura 31 - Superfície de resposta para Absorção de Água de corpos de cerâmica vermelha com adições de lama de redução de manganês.**

A absorção de água reflete o grau de sinterização alcançado pelos corpos de prova, sendo fator importante para durabilidade do bloco cerâmico. Apresenta-se no Apêndice B – Tabela valores médios para Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.

Na Figura 31 observa-se que a absorção de água decresce com o aumento da temperatura de sinterização, e aumenta ligeiramente com a adição de lama de manganês, não podendo ser considerada como um fator de influência neste resultado.

Observa-se ainda que as composições com mais de 5% de lama de manganês sinterizadas a 850°C ficaram acima do limite estabelecido pela norma NBR 15270 onde o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem



superior a 22%. As demais composições nesta faixa de temperatura, e estas mesmas composições sinterizadas em temperaturas superiores ficam dentro do limite estabelecido pela norma supracitada.

Como esperado, a absorção de água seguiu o mesmo padrão de resultados obtidos para a retração linear sem grandes variações de valores (Figura 32).

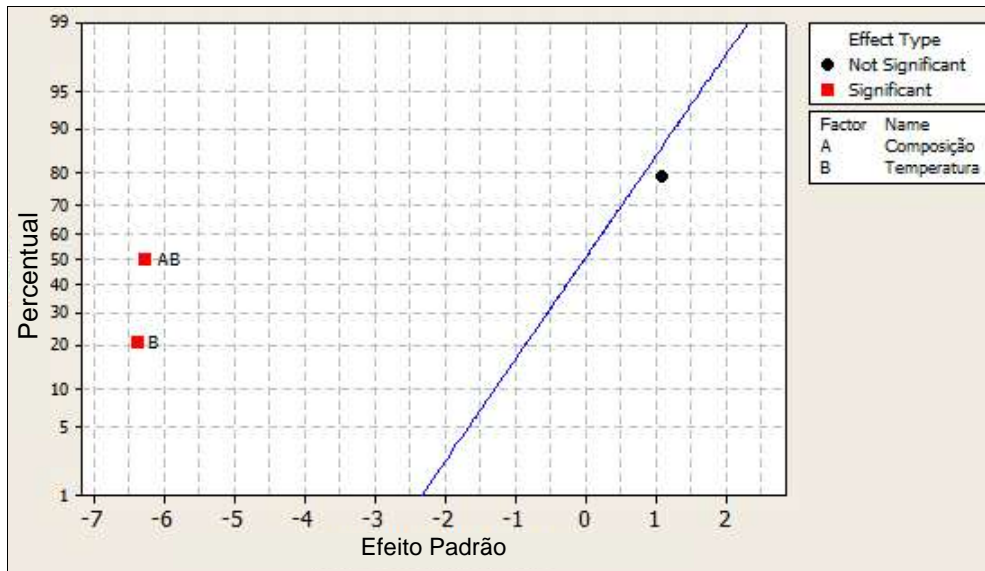


Figura 32 - Gráfico Normal para efeitos padrão para Absorção de Água

## 6.5. Massa específica e porosidade aparente

Assim como para a absorção de água, a massa específica e a porosidade aparente têm importância na durabilidade dos blocos cerâmicos, fator importante para comercialização e aceitação dos blocos no mercado e estão diretamente relacionados com o grau de sinterização dos corpos cerâmicos.

A Figura 33 mostra a variação da massa específica aparente para os corpos de prova. De modo similar à absorção de água, há pouca variação na Massa Específica Aparente, MEA, com a adição de resíduos de manganês e também com a variação da temperatura. A MEA variou de 1,32g/cm<sup>2</sup> – composição 2,5% queimada à 850°C – à 1,51g/cm<sup>2</sup> – composição de 10% de lama de manganês sinterizada à 1050°C. No Apêndice B podem ser encontrados os valores médios para Absorção de Água, Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente.

Esta pequena variação indica que a adição de lama de manganês não altera os processos de sinterização e densificação dos corpos cerâmicos com formação de novas fases cristalinas após a queima, corroborando os resultados da análise de difração de raios X, que não conseguiu captar variações com a adição do resíduo.

A MEA observada é menor quando sinterizadas em baixas temperaturas com misturas com maior teor de lama de manganês. As MEA mais elevadas foram obtidas também com adição de maior teor de manganês, porém com sinterização em altas temperaturas.

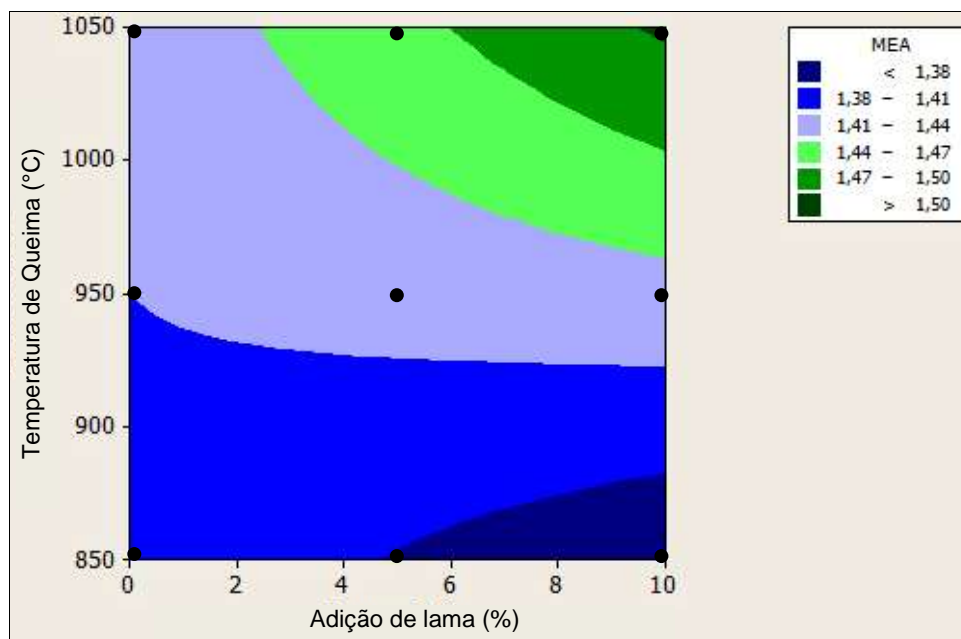


Figura 33 - Superfície de Resposta para Massa Específica Aparente (em g/cm<sup>2</sup>)

A porosidade aparente (valores em %) é inversamente proporcional à Massa Específica Aparente, portanto, pela Figura 34 observa-se que para a temperatura de sinterização de 850°C e composições com maior teor de manganês a porosidade é maior, como resultado de uma massa específica menor e sinterização com menor densificação dos corpos.

Conseqüentemente, para corpos de prova sinterizados a temperatura de 1050°C a porosidade é menor, sendo que os menores valores de porosidade aparente são encontrados em corpos com maior adição de lama de manganês.

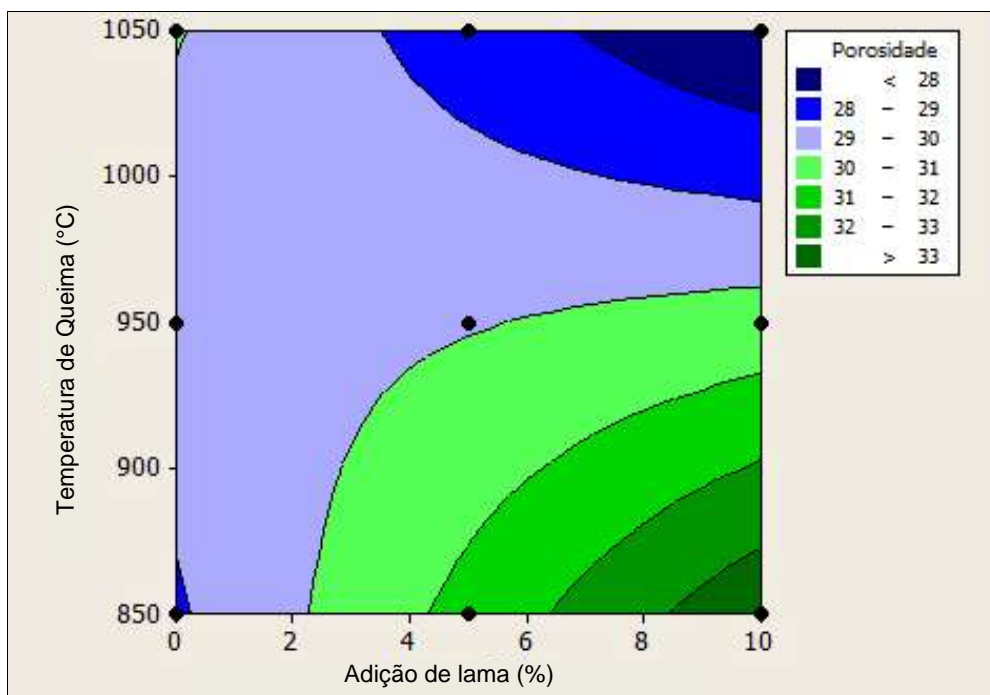


Figura 34 - Superfície de resposta para Porosidade Aparente (em%)

## 6.6. Perda ao fogo

A perda ao fogo de materiais cerâmicos é atribuída à matéria volátil de compostos orgânicos e inorgânicos presente em sua composição. Neste caso, a presença de carbonatos na composição da cerâmica é um fator importante para a Perda ao Fogo.

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos para perda ao fogo, onde observa-se que a maior fonte de variação é a composição. Para as misturas com 10% de lama de manganês, houve uma perda média de -23,60% à temperatura de 1050°C. Para esta mesma composição sinterizada a temperatura de 850°C, a perda ao fogo é de -23,01%, evidenciando que a temperatura não tem influência nos resultados. Como se observa na Figura 36, somente o fator composição tem significância para os resultados de perda ao fogo.

As composições com menor adição de lama de manganês sofreram menor perda com a sinterização. A cerâmica confeccionada com 2,5% de lama de manganês sofreu perda média de -19,24% enquanto que a cerâmica sem adição de lama de manganês sofreu perda média de -16,89%.

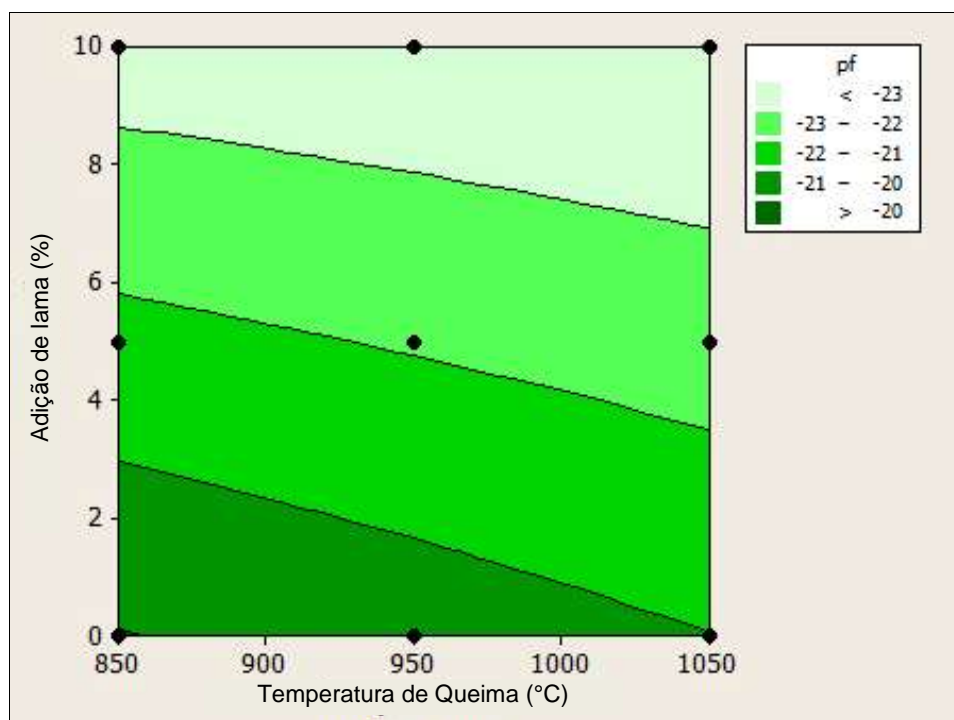


Figura 35 - Curva de resposta para Perda ao Fogo

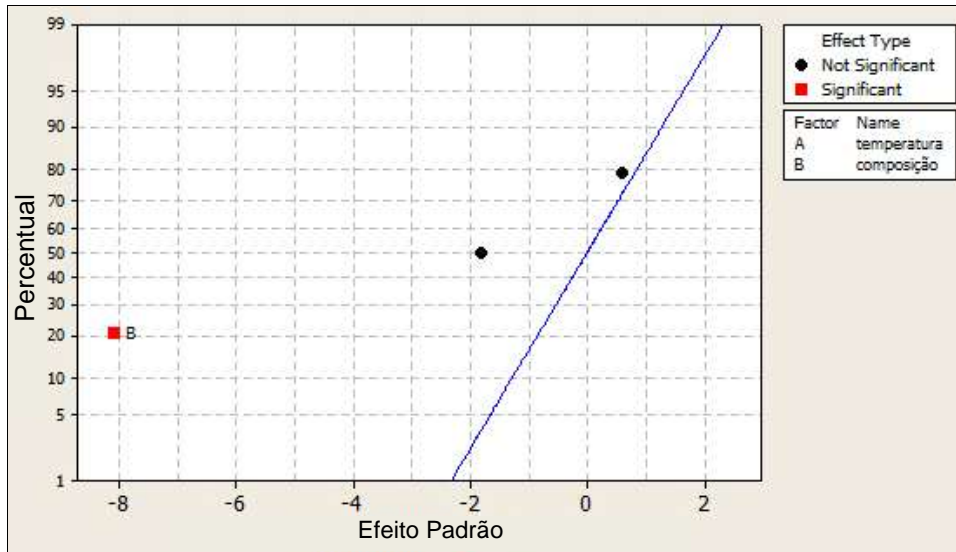


Figura 36 - Gráfico Normal para efeitos padrão para Perda ao Fogo.

## 6.7. Tensão de Ruptura à flexão

O aumento da temperatura auxilia na eliminação de porosidade e na elevação da massa específica aparente, enquanto a composição além de influenciar na perda ao fogo, como é alterada pela adição de lama de redução de Mn, um material não plástico e mais fino, influencia na coesão dos corpos de prova e na sua resistência.

A resposta obtida para a resistência à flexão teve uma amplitude elevada para todas as temperaturas e composições estudadas. Como observado na Figura 37, na temperatura de queima de 850°C a amplitude de variação em função da composição é menor, em comparação com a temperatura de queima de 1050°C, que possui a maior amplitude e alcançou elevada resistência à flexão.

À temperatura de 850°C a resistência varia de 28MPa da cerâmica pura à 36,6MPa da cerâmica com 10% de adição de resíduos de manganês. Comparando com os resultados obtidos com maior temperatura de queima, 1050°C, que obteve média de 29MPa à composição de 0% e 66,7MPa para a cerâmica com 10% de lama de manganês, pode se perceber que tanto a adição dos resíduos quanto o aumento da temperatura de queima influenciam neste resultado.

Diferentemente de outras características apresentadas até aqui, a resistência à tensão de ruptura à flexão é influenciada por todos os fatores variados na pesquisa (Figura 38), devido a diferentes razões.

Ao comparar a resistência à flexão dos corpos de prova por faixa de composição, nota-se que para a primeira composição, sem adição de manganês, a variação do módulo de resistência com a temperatura é pequena. Com o aumento da adição de resíduos, esta variação sofre um grande incremento com a elevação da temperatura de queima dos corpos de prova. Evidenciando que a interação entre os dois fatores também é importante para o aumento da resistência.

A Figura 37 evidencia ainda que o fator composição possui maior influência nos resultados obtidos, pela sua distância da linha normal.

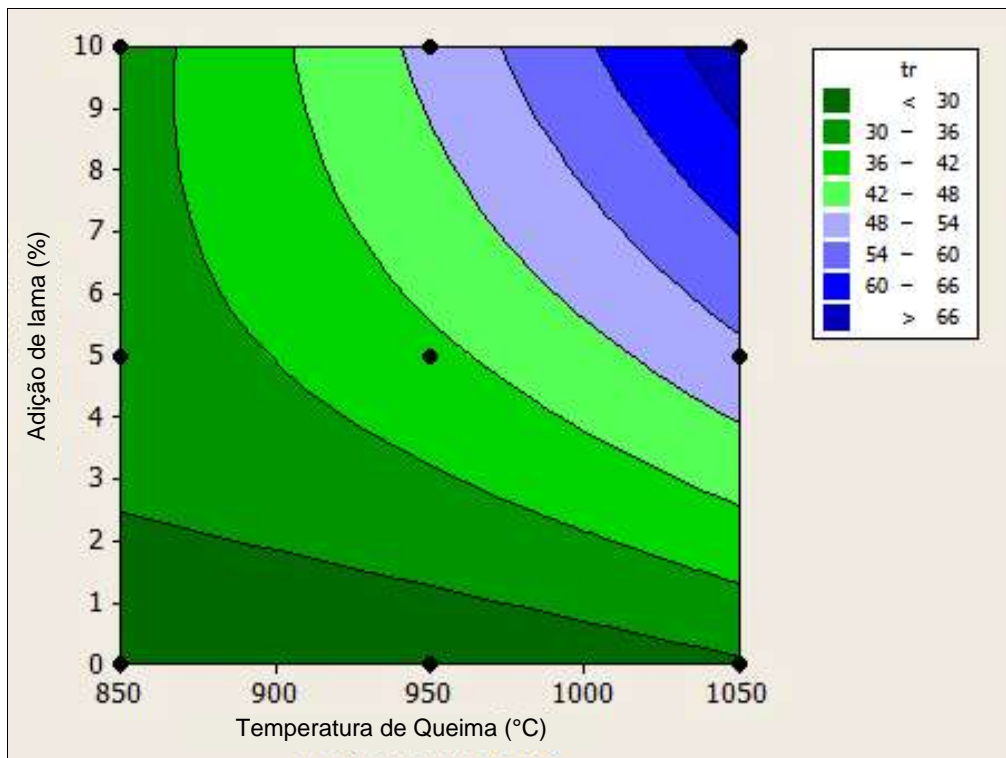


Figura 37 - Curva de resposta para Tensão de ruptura à flexão

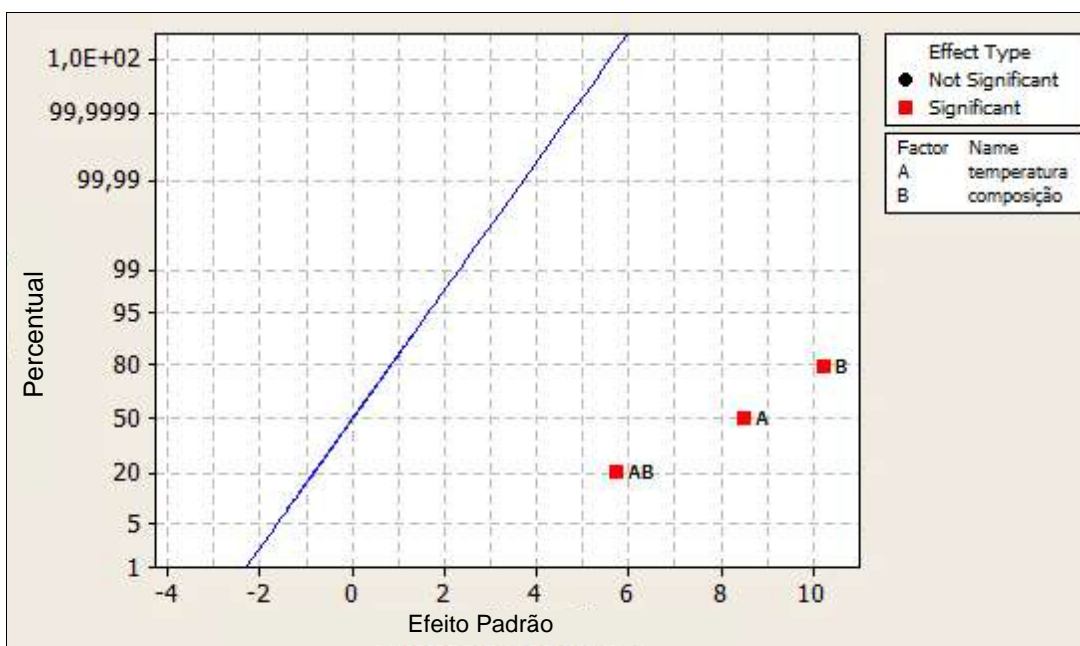


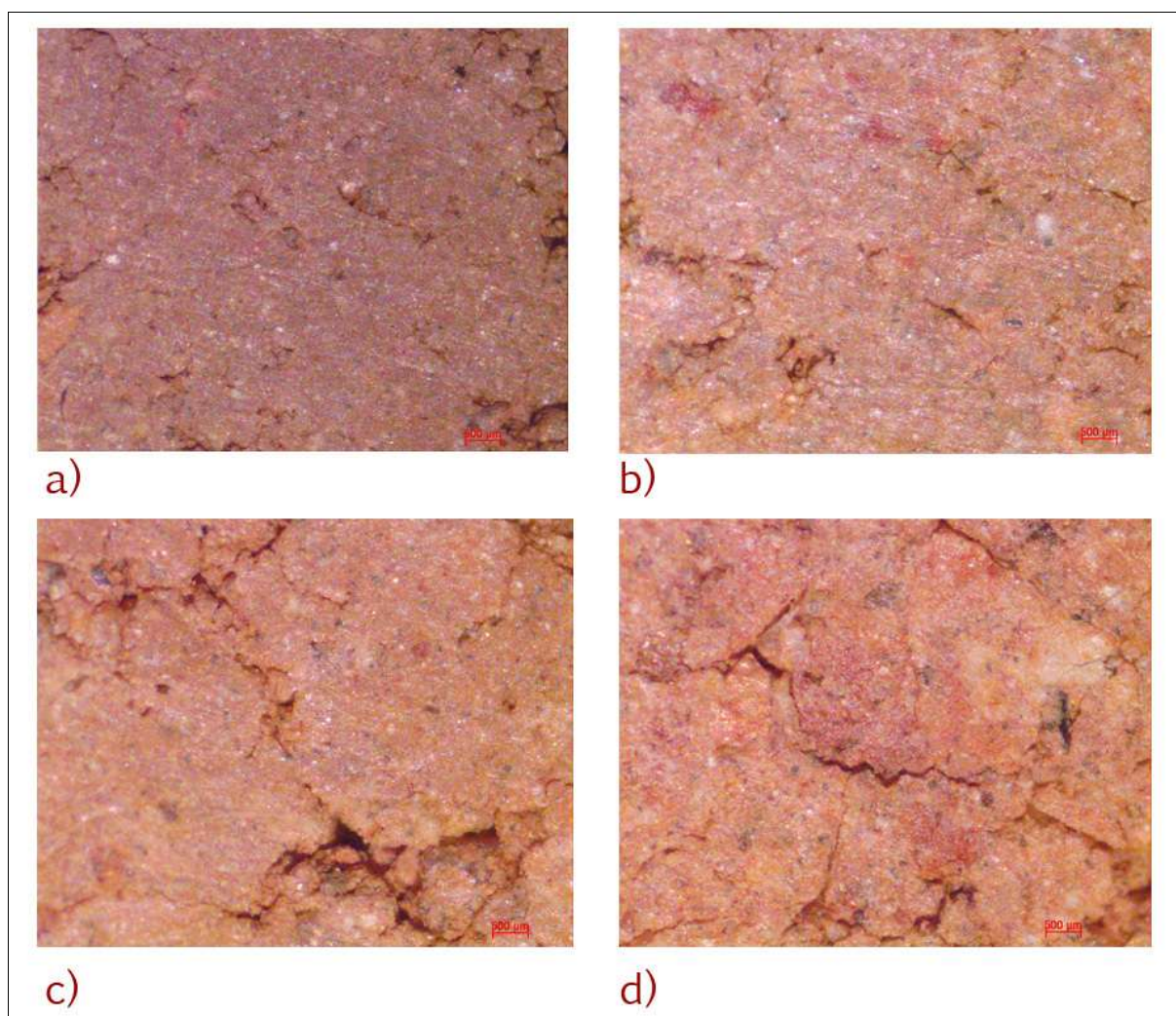
Figura 38 - Gráfico Normal para efeitos padrão para Tensão de ruptura à flexão



## 6.8. Microscopia Óptica

A realização de observações em microscópio ótico das cerâmicas com aumento de 50 vezes permitiu observar a superfície dos corpos de prova, evidenciando a sinterização sofrida pela cerâmica com as variações dos fatores já apresentados.

Na Figura 39 apresenta-se a superfície das cerâmicas sinterizadas a 850°C, onde observa-se que a maior presença de lama de manganês dá maior uniformidade para a cerâmica, diminuindo as fraturas em contornos de grão. A cerâmica sem adição de resíduos apresenta superfície mais rugosa.

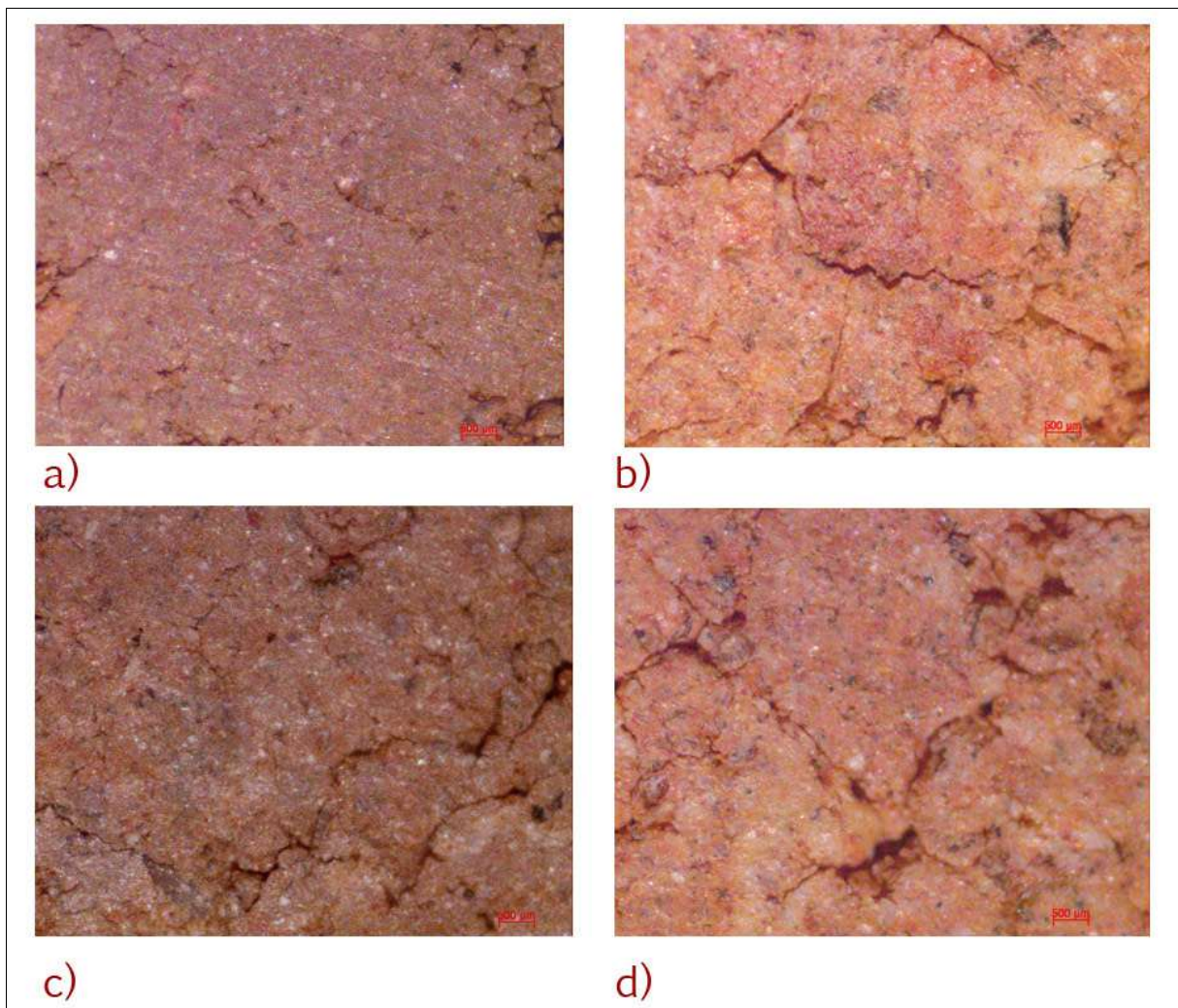


**Figura 39 - Cerâmicas sinterizadas a 850°C, a) 10% lama de Mn; b) 5% lama de Mn; c) 2,5% lama de Mn; d) Argila sem adição de lama Mn. 50X**



Comparando as cerâmicas com adição de 10% de lama de manganês e sem adição sinterizadas a 1050°C e 850°C observa-se a diferença entre a sinterização proporcionada pelo aumento de temperatura, Figura 40.

As argilas com adição de lama de Mn apresentam em ambas as temperaturas uma coloração mais escura proporcionada, tornando mais fácil notar pontos característicos da sílica, de coloração clara. As fraturas superficiais apresentam-se mais evidentes sem adição de lama de manganês em ambas as temperaturas.

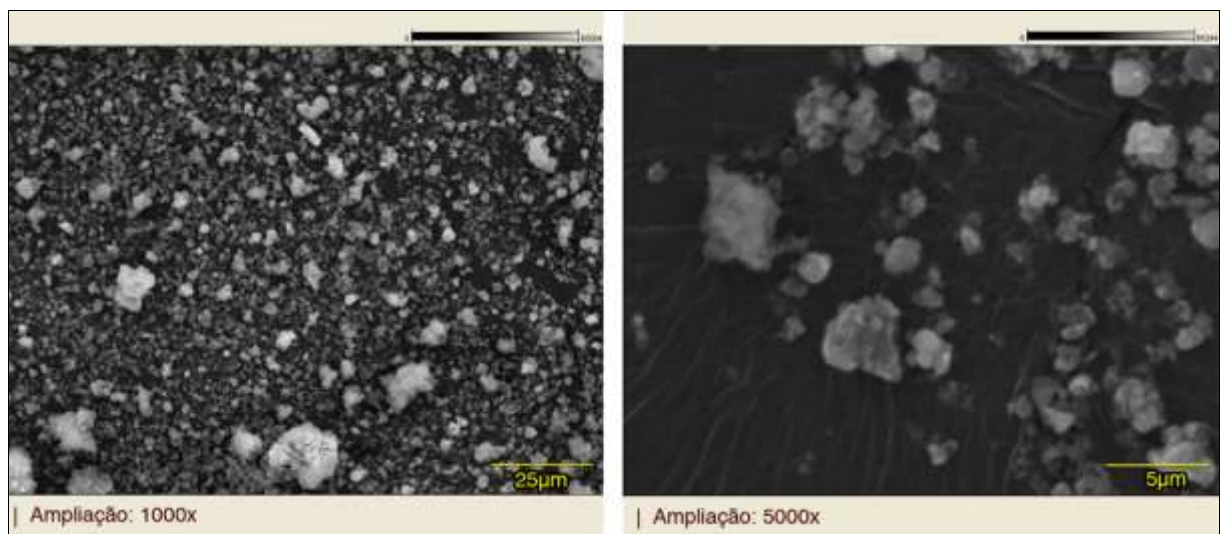


**Figura 40 - Cerâmicas sinterizadas a 850°C a) 10%lama Mn e b) sem adição de lama, Sinterizadas a 1050°C c) 10% de lama de Mn e d) sem adição de lama de Mn.**

## 6.9. MEV

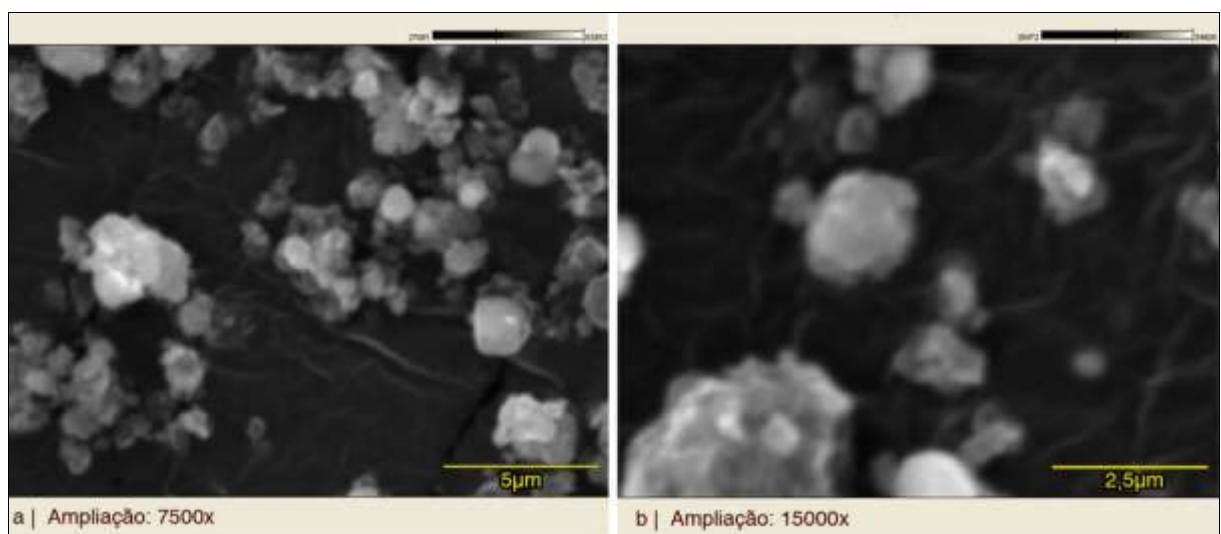
### 6.9.1. Resíduos

Com o intuito de observar a morfologia dos pós da lama de Manganês, esta foi analisada por MEV, após a secagem em estufa, sendo comprovada sua tendência à aglomeração e seu diminuto tamanho de partícula. Na Figura 41 pode-se observar que mesmo com ampliação de 5000 vezes os pós se apresentam aglomerados.



**Figura 41 – Micrografias por MEV da Lama de Redução de Manganês 1000X e 5000X**

Nas duas figuras os aglomerados do pó se apresentam de forma esferoidal, e nas ampliações de maiores da Figura 42, mesmo com pior foco, é possível observar que as partículas menores ainda estão aglomeradas.



**Figura 42 - Micrografias por MEV da Lama de Redução de Manganês. 7500x e 15000x**

### 6.9.2. Cerâmicas

Podemos observar pelas imagens obtidas no MEV, que as cerâmicas que sofreram tratamento a uma mesma temperatura, apresentam variação da textura superficial em função da quantidade de pó de lama de manganês adicionado. Nas figuras que se seguem, 43, 44 e 45, são apresentadas cerâmicas sinterizadas nas três temperaturas, 850°C, 950°C e 1050°C, respectivamente. Cada figura é composta por 4 imagens obtidas no MEV, as da coluna da esquerda com ampliações menores que as imagens da coluna da direita, sendo que cada linha corresponde à mesma cerâmica em região próxima.

As regiões de cor preta nas imagens indicam a áreas onde não há reflexão ou emissão de elétrons, ocorrendo em áreas com maior depressão e desnível entre a superfície.

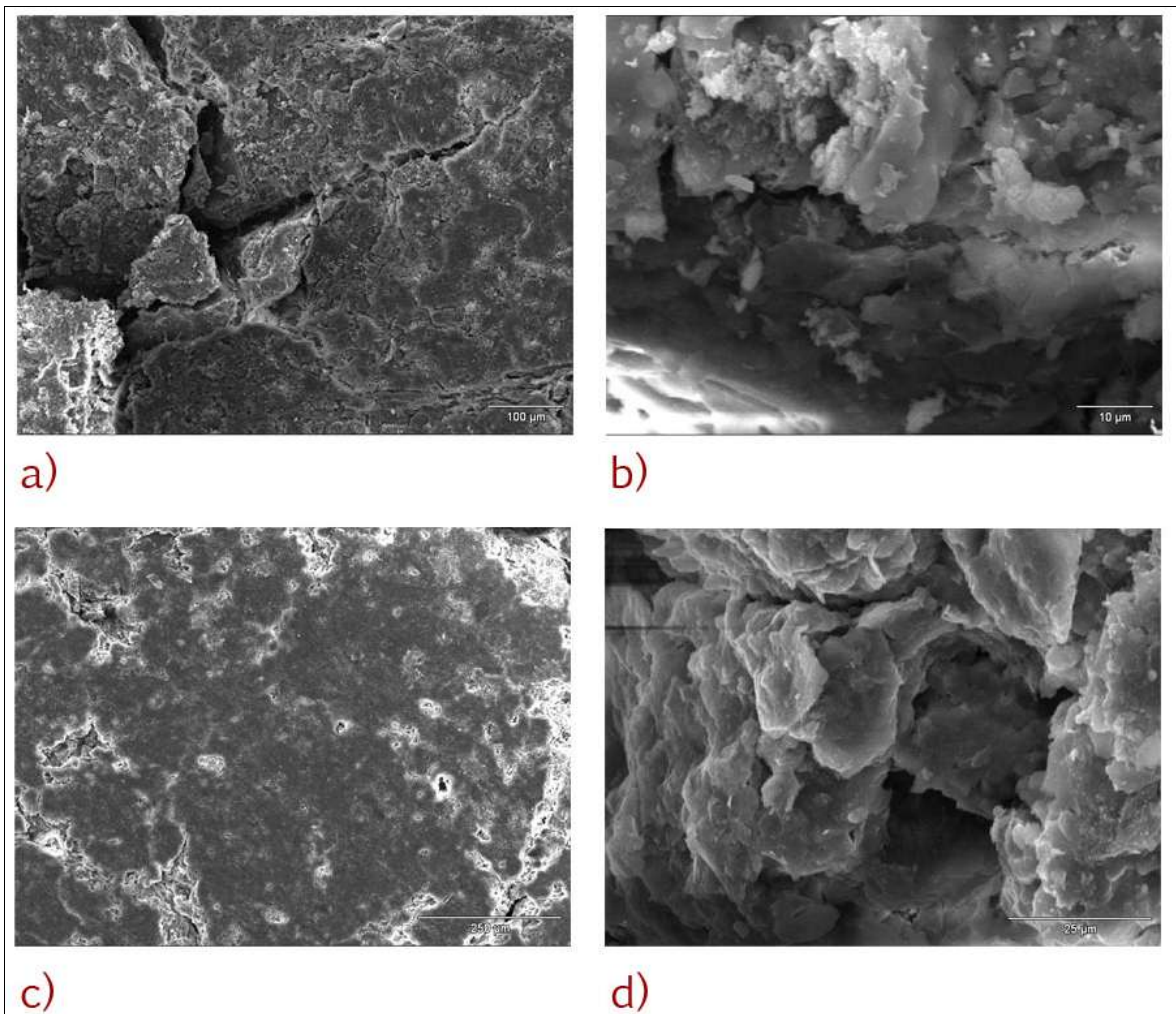
As áreas nas figuras 43 a 45 que apresentam maior brilho caracterizam falha na metalização das cerâmicas, onde a mesma não aderiu suficientemente à superfície. Como todas passaram pelo mesmo processo ao mesmo tempo, podemos concluir que estas áreas diferem das outras por conterem arestas vivas ou por a metalização não ter conseguido penetrar em um poro com abertura de diâmetro muito pequeno.

Após a sinterização observa-se maior densificação dos corpos de prova em maiores temperaturas e quantidade de lama de manganês, conforme esperado. Elevadas temperaturas aumentam a vitrificação da cerâmica, e a lama de manganês se comporta como fase de partículas finas.

Na Figura 43 são apresentadas cerâmicas sinterizadas a 850°C, sem adição de resíduos (a e b) e com adição de 10% de lama de manganês. Durante a observação no MEV tentou-se focalizar em áreas de apresentassem defeitos superficiais, onde fosse possível perceber contornos de grãos. Nas figuras b) e d) com maiores ampliações pode-se perceber a estrutura lamelar da cerâmica sem alteração perceptível pela adição de resíduos de manganês. Nota-se também nestas mesmas figuras a diferença de coesão entre as partículas da cerâmica. Nas figuras a) e c) pode-se notar que a cerâmica com 10% de adição de lama de manganês apresenta menor porosidade em sua superfície.

Pela Figura 43 podemos comprovar os resultados que foram obtidos para características mecânicas da cerâmica, como porosidade, onde os corpos de prova

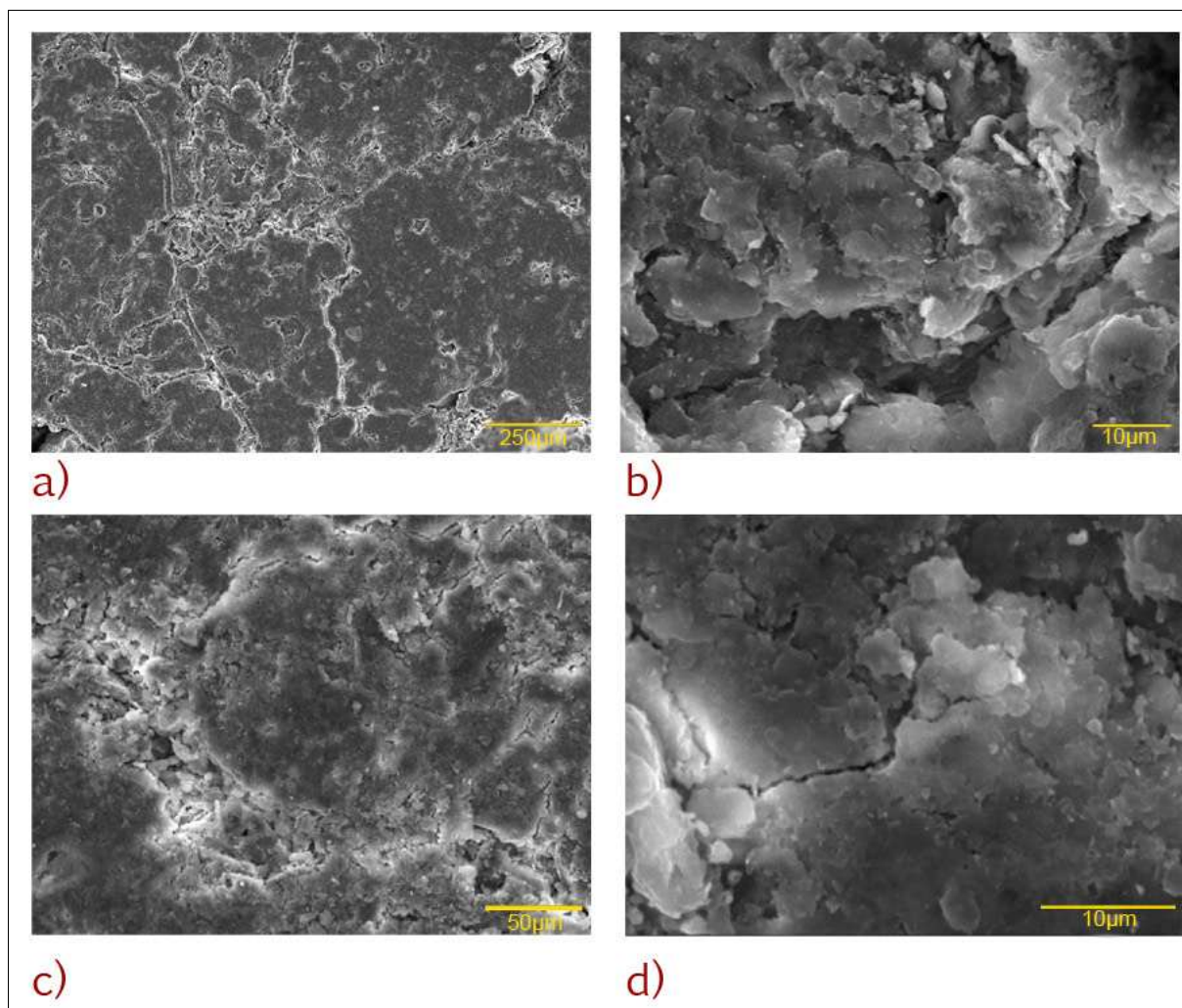
com adição de 10% de resíduos apresentam maior percentual de porosidade do que as sem adição de lama de manganês.



**Figura 43 - MEV Cerâmicas sinterizadas a 850°C a) sem adição de lama de Mn ampliação de 200x e b) ampliação de 2000x | c) Adição de 10% de lama de Mn ampliação de 150x e d) ampliação de 1500x**



Na Figura 44, cerâmicas sinterizadas a 950°C, percebe-se que a porosidade superficial é semelhante para ambas as composições, na Figura 44a sem adição de lama de manganês e na 44b com adição de 10% do resíduo, comprovando os dados apresentados no tópico 6.5, onde a variação da porosidade entre elas é mínima.



**Figura 44 - MEV Cerâmicas sinterizadas a 950°C a) sem adição de lama de Mn ampliação de 100x e b) ampliação de 2000x | c) Adição de 10% de lama de Mn ampliação de 500x e d) ampliação de 3500x**

Já para as cerâmicas sinterizadas a 1050°C o processo se inverte, encontra-se menor porosidade para cerâmicas sem adição de lama de manganês, Figura 45a, do que na com adição de 10%, Figura 45c.

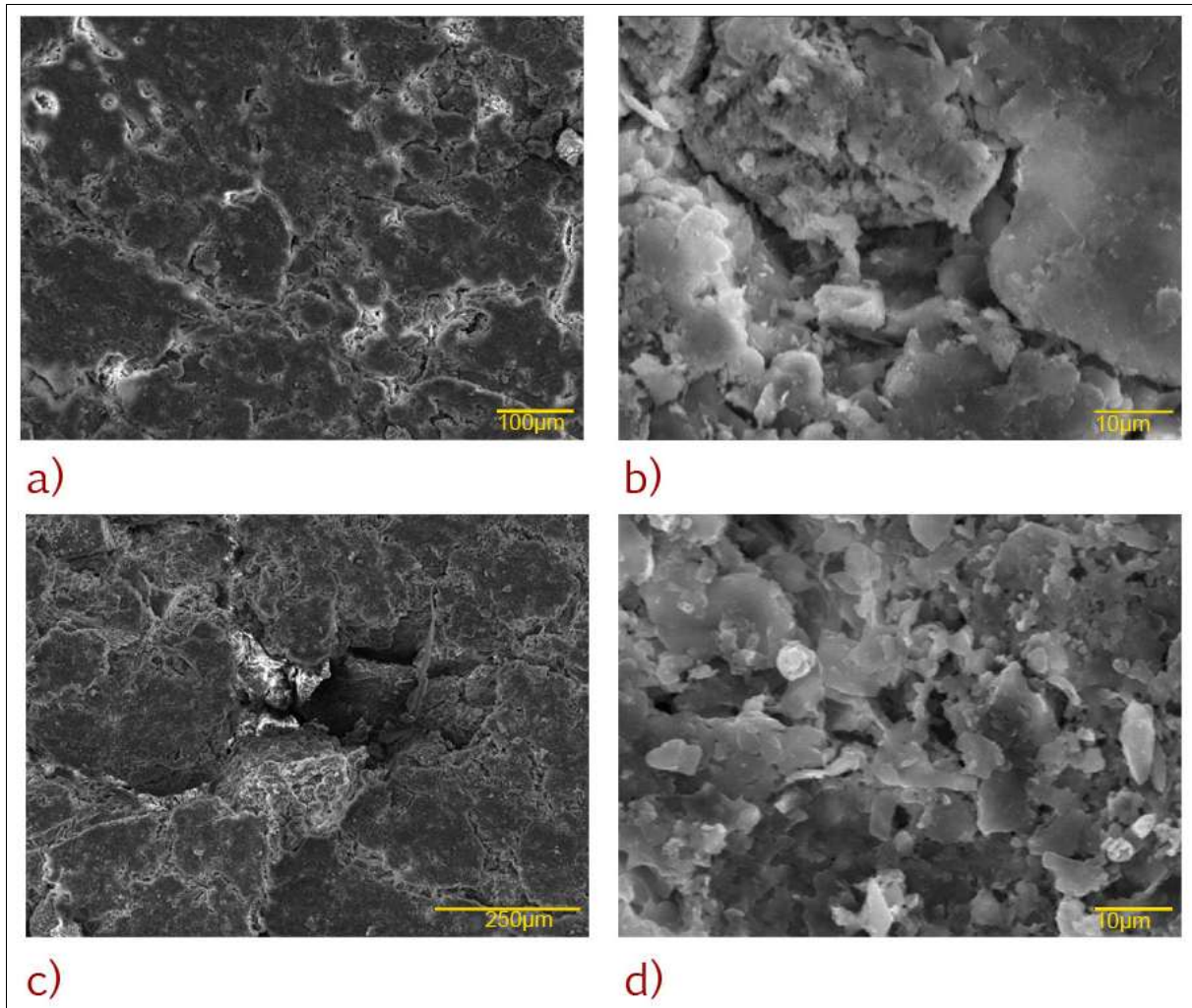
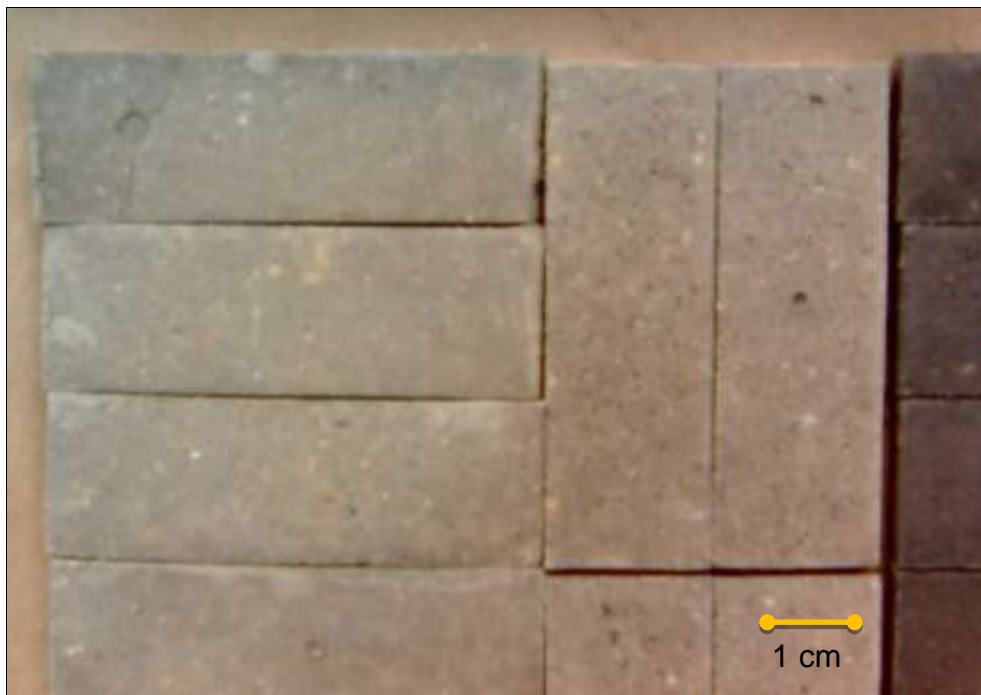


Figura 45 - MEV Cerâmicas sinterizadas a 1050°C a) sem adição de lama de Mn ampliação de 150x e b) ampliação de 2000x | c) Adição de 10% de lama de Mn ampliação de 200x e d) ampliação de 2000x

## 6.10. Cores CIE L\*a\*b\*

A cor obtida após a queima das cerâmicas é uma consequência direta da composição da massa cerâmica. Neste trabalho todos os corpos cerâmicos após a secagem em 110 °C apresentaram cor cinzenta, como pode ser observado na Figura 46.



**Figura 46 – Fotografia mostrando as cores das cerâmicas após secagem, em todas as composições, todas as tons de cinza.**

Após a queima as cerâmicas apresentaram cores que variaram entre tons de vermelho e marrom escuro, como pode ser observado na Figura 47. Houve grande variação nas cores dos corpos cerâmicos com adição da lama de manganês. As cores são uniformes dentro dos corpos cerâmicos e a adição de lama de redução de manganês escurece as cerâmicas queimadas, em função da cor próxima do negro dos óxidos de manganês, já estáveis e desidratados em alta temperatura.



**Figura 47 - Cerâmicas após queima, partindo da menor adição de lama de redução de manganês à esquerda, até a maior adição, de 10%, à direita.**

A alteração de cores com adição de lama de manganês é perceptível a olho nu, assim como a variação pela diferença de temperatura de queima.

**Tabela 6 – Cores das cerâmicas após queima, conforme classificação CIE L\*a\*b\*.**

Temperatura de Queima (°C)	Adição de Lama de Redução de Mn (%)	L	a	b	Identificação
850	10,0	55	22	10	A
	5,0	66	22	13	B
	2,5	66	22	21	C
	0,0	65	23	26	D
950	10,0	47	15	7	E
	5,0	59	15	15	F
	2,5	61	23	22	G
	0,0	59	27	30	H
1050	10,0	43	18	6	I
	5,0	48	16	14	J
	2,5	51	19	14	K
	0,0	56	25	19	L



## 7. Discussão

A lama de redução de manganês estudada apresenta pequena distribuição granulométrica, abaixo de  $6,3\mu\text{m}$  e ao ser incorporada à argila se comporta como fração argilosa, conforme classificações encontradas na literatura, mas sem contribuir para a plasticidade da argila durante a conformação. O elemento predominante na composição da lama é rodocrosita.

A amplitude de temperaturas de queima estudadas permitiu a avaliação do comportamento de sinterização da cerâmica. A temperatura padrão para queima de cerâmica nas indústrias brasileiras é em torno de  $950^{\circ}\text{C}$ , com esta informação, trabalhou-se com temperaturas inferiores e superiores permitindo traçar o comportamento da cerâmica em padrões abaixo e acima do comercial.

Nota-se que a temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  é uma temperatura limite para mudança no comportamento das características físicas do material, que influenciam na resistência à flexão.

Durante a secagem a  $110^{\circ}\text{C}$ , os materiais com maior adição de lama de manganês apresentam menor retração linear, onde com 10% a média de retração é 0,81% e a amostra padrão, sem adição de resíduo, apresenta retração média de 1,32%.

Durante a queima, a retração é próxima de zero até a temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$ , sem influência da adição da lama. Acima de  $950^{\circ}\text{C}$ , a adição de resíduos de manganês aumenta a retração linear, mas sem um aumento significativo, indicando que a interação composição/temperatura e temperatura tem maior influência do que somente a composição dos corpos.

Para absorção de água, o aumento da temperatura diminui a absorção, sendo que para composições sinterizadas a  $850^{\circ}\text{C}$  com adição de lama maior que 5%, este fator fica acima do limite de 22% estabelecido por norma. Acima de  $950^{\circ}\text{C}$ , com o aumento da temperatura a absorção de água diminui, ocorrendo o mesmo efeito da retração. Em  $950^{\circ}\text{C}$  a adição de lama de manganês diminui a absorção de água, mas não de maneira significativa.

A massa específica aparente e a porosidade aparente variam de maneira mais significativa com a temperatura de queima do que com a adição de lama de manganês. A massa específica aparente é menor para temperaturas menores,

consequentemente, a porosidade é maior. O aumento de temperatura de sinterização aumenta a massa específica aparente e diminui a porosidade. O efeito da adição da lama nos corpos de prova é diferente em diferentes temperaturas. Em temperaturas abaixo de 950°C a sua presença influencia negativamente, e acima desta temperatura, positivamente. Na temperatura média de 950°C, a composição não interfere de forma alguma, permanecendo os mesmos índices para qualquer composição.

Os testes de resistência à flexão dos corpos de prova mostraram grande influência positiva da adição da lama de manganês. A elevação da temperatura e a interação temperatura/composição também tem influência no sistema. Para corpos de prova padrão, sem adição de lama de manganês, em qualquer temperatura de queima, sua resistência foi menor do que 30MPa, em contraponto, aumentando o teor de lama de redução de manganês e a temperatura, a resistência aumenta muito. Com 10% de resíduo, a cerâmica queimada a 850°C tem em média 33MPa de resistência à flexão e, queimada a 1050, apresenta até 61,5MPa.

Estas respostas obtidas devem-se provavelmente a uma mudança no mecanismo de sinterização.

Para os corpos sem adição de lama de redução de manganês, o mecanismo de consolidação durante a queima deve ser principalmente a fusão de fases intergranulares e a fusão superficial em todas as temperaturas, pois a maior granulometria, juntamente com a presença de fundentes como álcalis e outros óxidos na argila da cerâmica vermelha, favorecem este mecanismo. Tais fases fundidas são usualmente vítreas, devido ao alto teor de sílica das cerâmicas.

O mesmo mecanismo deve ocorrer predominantemente em temperaturas abaixo de 950°C, pois há pouca energia para a promoção da sinterização no estado sólido.

Desta forma, em tais condições, a ligação entre as partículas cerâmicas tem comportamento frágil, por sua natureza primordialmente vítrea.

A adição de lama de redução de manganês, de granulometria extremamente fina, favorece o mecanismo de sinterização no estado sólido, pela maior área superficial presente e pelas menores distâncias de difusão, o que contribui para uma mais forte consolidação das ligações entre os grãos da cerâmica, tornando-a por consequência, mais resistente.

## 8. CONCLUSÕES

1. A principal conclusão do trabalho foi que, com a adição de 10% de lama de manganês à massa cerâmica, é possível alcançar aumentos de até 130% na resistência à flexão da cerâmica vermelha, na queima a 1050°C. Ou seja, a adição de lama de manganês é altamente eficiente na melhora das propriedades mecânicas da cerâmica vermelha. O aumento em resistência à flexão observado foi de 29MPa para a cerâmica sem adição de lama de manganês, para 66,7Mpa, com a adição de 10% de lama de manganês.

2. Outra abordagem para o fenômeno acima, consiste na possibilidade de diminuir a temperatura de queima drasticamente em função da adição de lama de manganês à massa de cerâmica vermelha, com conseqüente redução de energia dispendida na produção da cerâmica. Concretamente, a adição de 10% de lama de manganês permite a queima a 850°C, ainda aumentando a resistência à flexão para 36,6Mpa.

Apenas estas duas primeiras observações já justificam o aproveitamento da lama de manganês à massa de cerâmica vermelha, com grandes ganhos de propriedades mecânicas e economia de matéria prima e energia.

3. A adição de lama de manganês à massa de cerâmica vermelha não altera significativamente a densidade volumétrica das cerâmicas, a despeito da maior massa do manganês, podendo-se inclusive produzir cerâmicas de mais baixa densidade, quando se faz queimas a mais baixas temperaturas. Este resultado é fundamental, uma vez que a densidade das cerâmicas vermelhas impacta no peso das construções.

4. A adição de lama de manganês à cerâmica vermelha tem o efeito de escurecer a massa cerâmica, chegando a tons de violeta, o que pode permitir à indústria customizar as cores de seus produtos dentro de determinada faixa, aumentando seu portfólio.

5. Para queimas à temperatura de 1050°C, a adição de lama de manganês à massa cerâmica reduz sua absorção de água, aumentando a durabilidade dos corpos cerâmicos.

6. Como conclusão final, a adição de lama de manganês à massa cerâmica, para a produção de cerâmica vermelha, mostrou-se altamente viável do ponto de vista técnico.

## **9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudo de comportamento térmico e elétrico da cerâmica produzida.

Produção de outros produtos, como cerâmica para revestimento e esmaltes.

Produção em escala semi-industrial para correção de misturas e plasticidade.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. O. **Processo de reciclagem da escória de aciaria e do resíduo de corte de granito visando a produção de lâ mineral**. UFOP. Ouro Preto. 2008.

AVGUSTINIK, A. I. **Cerâmica**. Barcelona: Reverte, 1983. ISBN 9788429114034.

BATISTA, V. R.; NASCIMENTO, J. J. S.; LIMA, A. G. B. D. Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental. **Matéria**, Rio de Janeiro, 14 (4), 2009. 1088-1100.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. D. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, V. 3, Julho/Dezembro 1998. 13-17.

BRASIL, C. **Centro de Tecnologia Mineral**, 2004. Disponível em: <[www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-137-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-137-00.pdf)>. Acesso em: 12 Março 2010.

BRASIL, D. N. D. P. M. Manganês. In: DNPM **Economia Mineral do Brasil - 2009**. Brasil: [s.n.], 2009. Cap. 3.2, p. 117-128. Disponível em:.

BRASIL, D. N. P. M. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: [s.n.], 2006.

C. M. F. VIEIRA, L. A. T. R. S. S. N. M. Características e efeito da fração granulométrica **Cerâmica**, São Paulo, 53, n. 327, Julho/Setembro 2007. 249-254. Disponível em: Acessado em 24 maio 2010.

CADÉ, M. A.; NASCIMENTO, J. J. S.; LIMA, A. G. B. D. Secagem de Tijolos Cerâmicos Vazados: Uma Aproximação por Volumes Finitos. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10 (n.3), p. 443 – 453, 2005. Disponível em: Acessado em: 15 julho 2010.

CARON, A. Inovação tecnológica ea pequena e média empresa local. In: GILSON BATISTA DE OLIVEIRA, J. E. D. S.-L. **O desenvolvimento sustentável em foco**: uma contribuição multidisciplinar. São Paulo: Annablume, 2006. p. 97-115. ISBN ISBN: 978-85-7419-681-7.

CETEC. **Ciência dos Materiais**, [200?]. Disponível em: <<http://cienciadosmateriais.org/>>. Acesso em: 29 Junho 2009.

CETEM. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Caridó (RN)**. Brasília: Ministério Ciência e Tecnologia, 2008. ISBN 978-85-61121-39-6.

CIE BRASIL. **INMETRO**, 20? Disponível em:  
<<http://www.inmetro.gov.br/ciebrasil/>>. Acesso em: 16 Agosto 2010.

CUNHA, J. P. **Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal.** UFPR. Curitiba, p. 106. 2007.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. 1a Edição. ed. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e científicos S.A., 1969. 524 p. ISBN ISBN 8521602731.

DELLA, V. P. et al. Utilização do subproduto da recuperação metálica de escórias de aços inoxidáveis na síntese de pigmentos cerâmicos; caracterização da matéria-prima. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, p. 111-116, 2005.

DONDI, M. Caracterização tecnológica dos materiais argilosos: Métodos experimentais e interpretação dos dados. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho 2006. 36-40.

ELIZABETH A. HOLM, S. M. F. How Grain Growth Stops: A Mechanism for Grain-Growth Stagnation in Pure Materials. **Science**, 328, n. 5982, May 2010. 1138-1141.

FARIA, G. L. D. **ESTUDO DA INTENSIDADE DE CREPITAÇÃO DE MINÉRIOS GRANULADOS DE MANGANÊS DO BRASIL**. UFOP. Ouro Preto. 2008.

GOMES, U. R. **Otimização do processo de laminação a frio através de planejamentos de experimentos**. PUC-Rio. Rio de Janeiro, p. 78. 2007.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. UFSC. Florianópolis, p. 116. 2005.

HLAVÁČ, J. **The technology of glass and ceramics: an introduction**. [S.l.]: Elsevier Scientific Pub. Co., 1983. ISBN 978-0444996886.

INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE. **International Manganese Institute**, [200-]. Disponível em: <[http://manganese.org/about\\_mn/reserves](http://manganese.org/about_mn/reserves)>. Acesso em: 15 Março 2010.

JANNOTTI, N. **Fluxograma - Lavagem Gases**. [S.l.]. 27/07/2010. Mensagem recebida por milatelcontar@gmail.com.

KUMAR, M.; RANGANATHAN, S.; SINHA, S. N. **Kinetics of reduction of different manganese ores**. INFANCON XI - International Ferro-Alloys Congress. New Delhi: [s.n.]. 2007. p. 241-246.

L. HUNSBEDT, P. M. et al. **Environmental Challenges for Norwegian Mn – Industry**. INFACON XI. New Delhi, India, [s.n.]. 2007. p. 446-456.

LIMA, R. M. F.; VASCONCELOS, J. A.; SILVA, G. R. D. Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês. **REM - Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, 3, Setembro 2008. 337-342.

MELLO, R. M. D. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria prima em cerâmica vermelha**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - USP. São Paulo, p. 69. 2006.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. D. 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**, Vol. 6, n. N.2, 2002. 303-313.

MEUNIER, A. **Clays**. Heidelberg: Springer, 2005. 472 p. ISBN 3540216677.

MONRÓS, G. et al. **El Color de la Cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica**. Castellón: Universitat Jaume I, 2003. 187 p. ISBN ISBN: 9788480214490.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5ª. ed. New York: J. Wiley, 2001. 684 p. ISBN 0471316490.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M. C. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, 6, n. 2, Março/Abril 2001. 28-39. Disponível em: [http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v06n02/v6n2\\_4.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v06n02/v6n2_4.pdf); Acessado em 21/04/2009.

NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of color - The fifteen causes of color**. New York: John Wiley & Sons, 1983. 441 p.

NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001. 300 p. ISBN ISBN 85-268-0336-0.

O'SHAUGHNESSY, P.; KIM, J. K.; LEE, B. W. **The smelting of manganese carbonate ore**. INFACON X - Tenth International Ferroalloys Congress. Cape Town, South Africa: [s.n.]. 2004. p. 223-230.

OLIVEIRA, E. M. S. D. **Estudo da valorização e reciclagem de resíduo proveniente de estação de tratamento de águas em cerâmica vermelha**.

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes, p. 112. 2004.

OLSEN, S. E.; TANGSTAD, M.; LINDSTAD, T. **Production of Manganese Ferroalloys**. Trondheim: Tapir Academic Press, 2008.

PAIXÃO, L. C. C. **Aproveitamento de Lodo de Estação de Tratamento de Água em Cerâmica Vermelha**. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, p. 129. 2005.

PARKER, A.; RAE, J. E. **Environmental interactions of clays**. Berlim: Springer, 1998. 271 p. ISBN 3540587381.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, v. 1, 1989.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, v. 3, 1992.

SHEN, R. et al. **A Feasibility Study of Recycling of Manganese Furnace Dust**. INFACON: International Ferro-Alloys Congress. New Delhi, India.: [s.n.]. 2007. p. 507-519. Acessado em 18/07/2010. Disponível em: <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXI/049.pdf>.

SILVA, A. G. P. D.; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 225-232, Dezembro 1998.

SILVA, J. O. D. **Análise econômico-financeira comparativa de empresas produtoras de ouro**. Unicamp. Campinas, p. 135. 1997.

SOUZA-LIMA, J. E. D. Economia Ambiental, Ecológica e Marxista versus Recursos Naturais. In: GILSON BATISTA DE OLIVEIRA, J. E. D. S.-L. **O desenvolvimento sustentável em foco: uma contribuição multidisciplinar**. São Paulo: Annablume, 2006. p. 45-57. ISBN ISBN 978-85-7419-681-7.

SULLY, A. H. **Manganese**. 2. ed. London: Butterworths Scientific Publication, 1955.

TASSI, R. et al. Estudo da influência das Variáveis do pó atomizado e da prensa nas características técnicas do produto final. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 12, n. 6, p. 37-41, Novembro/Dezembro 2007.

TEBCHERAN, S. M. et al. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO<sub>2</sub> por taxa de aquecimento constante. **Cerâmica**, São Paulo, 49, n. 310, Abril/Junho 2003. 99-109.



TRINDADE, R. D. B. E.; BARBOSA FILHO, O. **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. 1a Edição. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. 322 p. ISBN ISBN 85-7227-150-3.

VALE. **Relatório de Sustentabilidade 2009**, 2010. Disponível em: <<http://www.vale.com/pt-br/sustentabilidade/relatorio-de-sustentabilidade/Documents/relatorio-de-sustentabilidade-2009.pdf>>. Acesso em: 14 Julho 2010.

VALE. Vale. **Site corporativo da Vale**, 2010. Disponível em: <<http://saladeimprensa.vale.com/pt/resultados/index.asp>>. Acesso em: 14 Junho 2010.

VELDE, B. **Origin and Mineralogy of Clays: Clay and the environment**. [S.l.]: Springer, 1995. 334 p. ISBN 3540580123.

## Apêndice A – Tabelas de distribuição granulométrica

Lama Mn - Amostra 01

Massa Inicial: 130,60g

Abertura		Retido (g)	% Retido Simples	% Retido Acumulado
#Mesh	mm			
#65	0,212	1,8	1,49%	1,49%
#150	0,105	1,71	1,42%	2,91%
#200	0,074	1,78	1,48%	4,39%
#270	0,053	2,58	2,14%	6,53%
#325	0,044	1,25	1,04%	7,57%
#400	0,037	1,92	1,59%	9,16%
<#400	0,037	109,48	90,84%	100,00%

Lama Mn - Amostra 02

Massa inicial: 272,23g

Abertura		Massa retida		
#Mesh	mm	Retido (g)	(%) Retida simples	(%) Retido Acumulado
#65	0,212	2,41	0,935	0,935
#150	0,105	6,49	2,519	3,454
#200	0,074	1,73	0,671	4,125
#270	0,053	6,17	2,394	6,519
#325	0,044	0,89	0,345	6,865
#400	0,037	0,91	0,353	7,218
Fundo<400	<0,037	239,09	92,782	100,000

Argila Braunas

Massa inicial: 80,78g

Abertura		Massa retida(g)	% Retida simples	% Retida acumulada
Mesh	mm			
65	0,210	13,3	17,985	17,985
100	0,149	5,4	7,302	25,287
150	0,105	3,96	5,355	30,642
200	0,074	3,01	4,070	34,713
270	0,053	5,59	7,559	42,272
325	0,044	1,47	1,988	44,260
400	0,037	1,6	2,164	46,423
<400	<0,037	39,62	53,577	100,000

**Apêndice B – Tabela valores médios para Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.**

Amostras:		Absorção de Água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica Aparente (%)
°C	%			
850	0	20,876553	28,5264329	1,366434051
850	2,5	20,63769634	27,19382968	1,317677576
850	5	21,57052357	30,93688084	1,434220209
850	10	25,04816393	33,98056971	1,356609203
950	0	20,96489549	29,44382232	1,40443449
950	2,5	20,54322637	30,21834598	1,470963978
950	10	21,61545988	29,19965633	1,350869077
950	5	21,19188512	31,0835931	1,466768668
1050	0	21,34868178	29,94086339	1,402468953
1050	2,5	20,36240138	29,55376961	1,451389208
1050	10	18,12514335	27,52647995	1,518690331
1050	5	18,79826802	27,674682	1,472193181

**Apêndice C – Tabela valores médios para Retração Linear após a Secagem e Sinterização**

Amostra		Retração secagem (RS)(%)	Retração queima (RQ) (%)
(°C)	(%)		
850	0	1,523617748	0,198439883
	2,5	1,265870862	0,296407605
	5	0,981783068	0,281489769
	10	0,752975891	0,086945582
950	0	1,18063027	0,1408854
	2,5	1,265870862	0,410687153
	5	0,908415579	0,341013851
	10	0,840383608	0,748207905
1050	0	1,266833628	0,197287948
	2,5	1,265870862	1,224734
	5	0,976119479	1,869389705
	10	0,840383608	2,063765049

## Apêndice D – Tabela valores médios para Resistência à flexão

Amostra		Resistencia Flexão (MPa)
(°C)	(%)	
850	0	28
	2,5	25,5
	5	34,5
	10	33
950	0	24
	2,5	28,5
	5	40,5
	10	48
1050	0	29
	2,5	43
	5	51,75
	10	61,8