

INCORPORAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO DE CARAJÁS EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICA ARGILOSA¹

Manoela Coêlho Freitas²
Bruna Soares Moreira³
Rosane Maria Betânio Oliveira⁴
Elias Fagury Neto⁵
Adriano Alves Rabelo⁶

Resumo

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na microestrutura de cerâmicas argilosas. Foram preparadas formulações, com percentuais de rejeito de até 18% em massa, usadas na confecção de corpos-de-prova por prensagem, para queima nas temperaturas de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C. Os resultados mostraram que teores da ordem de 12% de rejeito em associação à massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, melhoraram as propriedades físicas das amostras. A densificação aumentou na medida em que a temperatura de sinterização foi aumentada, devido ao efeito fundente do rejeito, que forma fase líquida, a qual preenche a porosidade do material, aumentando sua densidade e diminuindo sua porosidade aparente.

Palavras-chave: Cerâmica argilosa; Rejeito; Minério de ferro; Microestrutura.

INCOPORATION OF IRON ORE TAILINGS FROM CARAJÁS IN FORMULATIONS OF CLAY CERAMICS

Abstract

This work aimed to evaluate the effect of incorporation of iron ore tailings on the microstructure of clay ceramic bodies. It were prepared formulations with percentages of waste of up to 18% by weight, used to make specimens by pressing and firing at temperatures of 1,000°C, 1,100°C and 1,200°C. The results showed that the contents of about 12% of tailings in combination with clays for the manufacture of clay ceramic products, improved the physical and mechanical properties of the samples. The densification increased as the sintering temperature was increased due to the effect of melting of waste, which formed liquid phase which filled the porosity of the material, increasing its density and decreasing its porosity.

Key words: Clay ceramic; Waste; Iron ore; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Brasil.

³ Graduanda em Engenharia de Materiais, UFPA, Brasil.

⁴ Engenheira Química, Professora Adjunta, UFPA, Brasil.

⁵ Engenheiro Químico, Professor Adjunto UFPA, Brasil.

⁶ Engenheiro de Materiais, Professor Adjunto, UFPA, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de rejeitos industriais como matéria-prima tem sido investigada em todo mundo, com a finalidade de substituir insumos naturais por co-produtos industriais, com custos mais acessíveis, além de reduzir o impacto causado pela disposição de rejeitos no meio ambiente.

A variabilidade natural das características das argilas e o emprego de técnicas de processamento relativamente simples para fabricação de cerâmicas vermelhas tais como tijolos e telhas, facilitam a incorporação de outros tipos de materiais. Alguns tipos de resíduos até facilitam o processamento e melhoram a qualidade do produto final.^(1,2)

O Brasil tem o segundo maior depósito de minério de ferro do mundo, sendo também um dos maiores exportadores,⁽³⁾ e a maior parte deste minério é transportado por ferrovias. Entretanto, existe ainda um tipo de transporte através de dutos (mineroduto), onde o minério de ferro é misturado com água para formar uma polpa, facilitando o seu transporte. Na usina de pelotização, esta polpa é submetida a um processo de beneficiamento que tem como objetivo reduzir o seu teor de água. Mais especificamente, durante o processo de hidrociclonagem é gerado um rejeito o qual é descartado e depositado em áreas de grande extensão, devido ao enorme volume de rejeito que é produzido.

Este trabalho apresenta um estudo que teve como objetivo caracterizar o rejeito do minério de ferro das minas da Vale em Carajás (PA) e avaliar sua influência nas propriedades físicas e mecânicas de uma típica massa de cerâmica argilosa. O rejeito de minério de ferro é constituído principalmente de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e quartzo (SiO_2). Sua granulometria é adequada para incorporação em cerâmica argilosa, apresentando 96% das partículas com diâmetro esférico equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$.⁽⁴⁾

Neste sentido, o presente trabalho pretende dar continuidade às pesquisas com este tipo de rejeito, investigando as alterações microestruturais na cerâmica argilosa sinterizada em diferentes temperaturas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

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

2.2 Metodologia

2.2.1 Caracterização química das matérias-primas

A composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

2.2.2 Confeção dos corpos de prova

Foram fabricados 60 corpos de provas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir. As argilas selecionadas para o projeto foram processadas (britadas, moídas e peneiradas) de forma a apresentarem a granulometria adequada de 100 mesh Tyler (150 µm). O rejeito de minério de ferro (RMF) foi seco, moído e peneirado em malha de 100 mesh Tyler. Logo após, as argilas e o RMF foram separados em quantidades pré-estabelecidas para as formulações I, II, III, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Formulações propostas

	Argila (A) (%)	Argila (B) (%)	Caulim (%)	RMF (%)
F 1	28	28	38	6
F 2	26	26	36	12
F 3	24	24	34	18

Os corpos de provas foram prensados em uma matriz de aço de dimensões 6 cm x 2 cm. A sinterização ocorreu em forno elétrico (INTI FE1350) nas temperaturas de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C, sendo processados 20 corpos-de-prova de cada formulação, para cada uma das três temperaturas.

2.2.3 Caracterização tecnológica dos produtos

As amostras sinterizadas foram caracterizadas mediante testes físico-mecânicos, tais como densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), e ensaio de resistência à flexão em três pontos para avaliar a resistência mecânica do material⁽⁵⁾ (Máquina Universal de Ensaio, EMIC DL10000).

2.2.4 Caracterização microestrutural

As amostras sinterizadas foram embutidas, lixadas em lixadeira rotativa com lixas de 100 mesh a 1.200 mesh, polidas em politrizes com pasta de diamante de 1 µm, e por fim suas microestruturas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM 3000), com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS, Oxford).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente são apresentados os resultados da caracterização química das matérias-primas utilizadas neste trabalho (Tabela 2).

Tabela 2. Composição química das matérias-primas

Componente	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	PF (%)
Argila	25,8	53,7	5,4	1,3	0,43	0,1	0,1	0,1	12,4
Caulim	34,9	51,5	0,5	0,1	-	-	-	0,3	12,7
RMF	2,0	5,2	80,5	-	-	-	-	-	12,3

Os resultados apresentados a seguir correspondem às três formulações propostas. Primeiramente são apresentados os resultados dos testes físicos obtidos a partir das amostras sinterizadas. A Figura 1 se refere ao resultado da densidade aparente (DA) em função da temperatura de sinterização. Teoricamente, a DA deveria aumentar

linearmente com a temperatura, resultando em um material com maior densificação na maior temperatura, 1.200°C. Entretanto a formulação 3 não se comportou como esperado, como pode-se observar no gráfico da Figura 1.

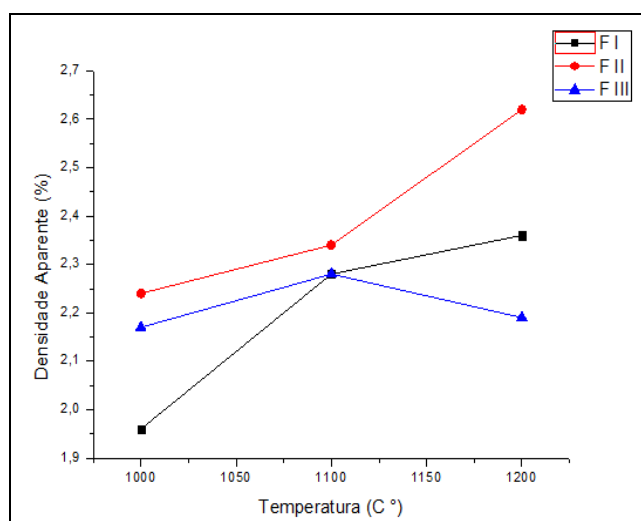


Figura 1. Densidade Aparente (DA) em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

A formulação 1 apresentou menor densidade aparente inicial, que aumentou com a elevação da temperatura. A formulação 2 inicialmente, teve a melhor densidade aparente e essa densidade aumentou significativamente com o aumento da temperatura. Isto se deveu ao fato desta formulação possuir quantidade intermediária de rejeito (12%).

A formulação 3 inicialmente mostrou elevada densidade comparada a formulação 1 e aumentou gradativamente até a temperatura intermediária. Porém, observou-se uma queda no nível de densificação quando sinterizou-se as amostras em 1.200°C. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da porosidade em função da fusão dos componentes do rejeito, gerando grande quantidade de poros na microestrutura.

A Figura 2 mostra a porosidade aparente (PA) das amostras com o aumento da temperatura de sinterização. Observa-se novamente a evolução da formulação 3 semelhante ao que ocorreu com a densidade aparente.

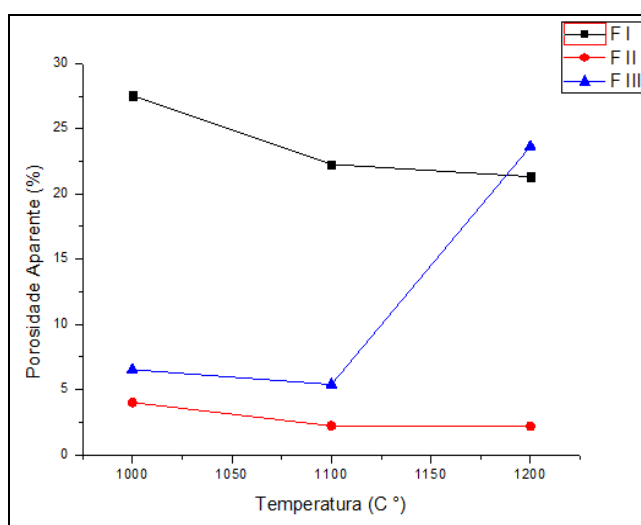


Figura 2. Porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

A formulação 1 apresenta alta porosidade aparente, da ordem de 27% à 1.000°C; no entanto esta porosidade diminui à medida que a temperatura de sinterização é elevada.

A formulação 2 foi a que apresentou melhor resultado, pois desde a primeira temperatura já mostrou baixa porosidade, da ordem de 4%, que chegou a 2% na temperatura de 1.200°C. Este resultado mostra que é possível obter corpos cerâmicos à base de argilas, caulim e RMF com baixa porosidade e com características semi-refratárias.

O comportamento da formulação 3 se deveu ao fato de, por ter a maior quantidade de rejeito, teve um comportamento esperado até a temperatura intermediária, mas na temperatura máxima houve um crescimento do teor de poros, o que fez com que o material apresentasse porosidade de 25%, devido à grande quantidade de rejeito, que possui alto percentual de hematita o que dificulta a sinterização das lamelas devido à formação de fase líquida que expande em temperaturas elevadas.

A absorção de água (AA) tende a diminuir quando a densificação de um material aumenta. Isto ocorre, pois a AA está diretamente ligada a porosidade aparente; quanto maior a quantidade de poros no material, maior será a capacidade do mesmo de absorver água. A Figura 3 mostra os resultados de absorção de água para as peças cerâmicas sinterizadas nas três temperaturas. As formulações 1 e 2 mantiveram um baixo percentual de AA, em torno de 2,5%, em todas as temperaturas. Já a formulação 3 teve um aumento de absorção até cerca de 6,7%, devido a maior quantidade de poros presentes na microestrutura. Contudo tal aumento não inviabiliza a aplicação do material como cerâmica estrutural.

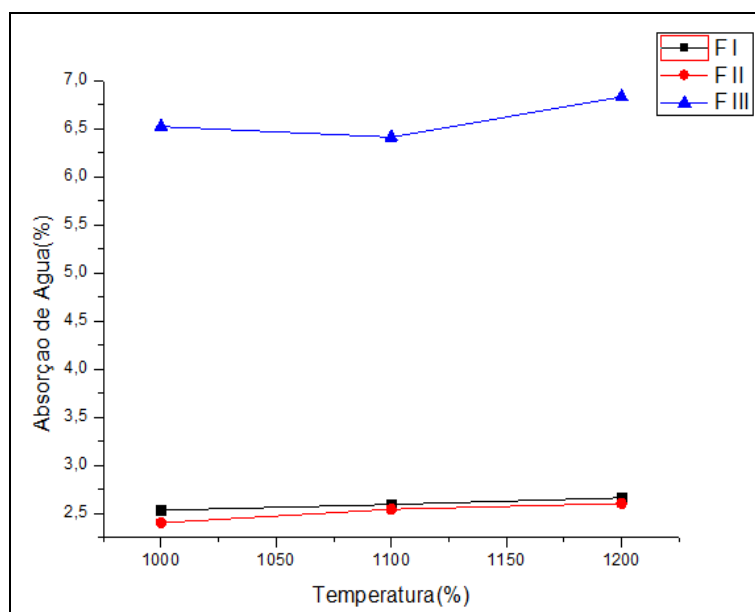


Figura 3. Absorção de Água (AA) em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

A Figura 4 mostra que a retração linear é proporcional ao aumento da temperatura de queima.

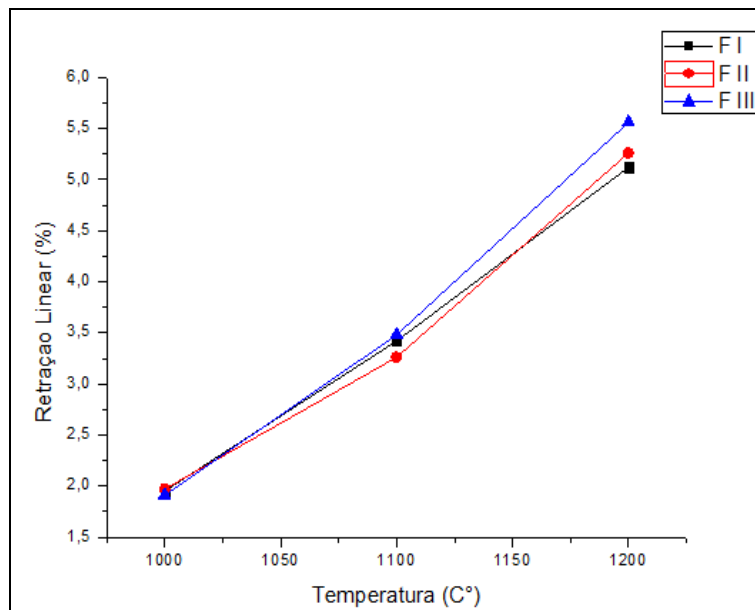


Figura 4. Retração Linear em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

Este comportamento evidencia o efeito da densificação das cerâmicas em elevada temperatura. A retração linear foi proporcional em todas as formulações estudadas, mesmo aquela com maior teor de RMF.

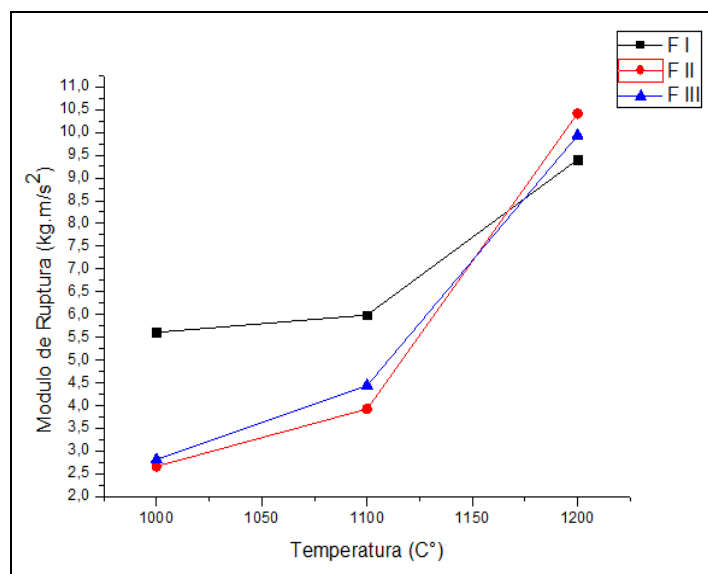


Figura 5. Módulo de ruptura à flexão (N) em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

Na Figura 5 observa-se o efeito da temperatura de sinterização sobre a resistência mecânica das cerâmicas aditivadas com RMF. Houve um aumento linear força de ruptura em função da temperatura. Este aumento se deveu à maior densificação do material, devido à formação de fase líquida proveniente do rejeito, que preencheu parcialmente a porosidade microestrutural. Nota-se que, mesmo nas amostras com elevado teor de rejeito, houve um aumento satisfatório na resistência mecânica dos corpos sinterizados, o que atesta a aplicabilidade destes materiais em funções estruturais.

A incorporação de rejeitos em massas para fabricação de cerâmicas deve ser cuidadosamente realizada para que não haja prejuízo nas características finais do produto. Estudos realizados por outros pesquisadores⁽⁴⁾ mostraram que incorporações acima de 10% em massa de rejeito prejudicam sobremaneira as propriedades do material. Neste trabalho, teores de até 18% foram empregados, sendo que neste nível de incorporação, as propriedades mostram uma evolução negativa com respeito às características físicas. A quantidade excessiva de hematita dificulta a sinterabilidade da peça, prejudicando os mecanismos de difusão em fase líquida e no estado sólido. À medida que a temperatura foi aumentada, a porosidade das peças com elevado teor de RMF aumentou significativamente, devido à presença de hematita, que em excesso, anula o efeito fluxante e provoca descontinuidades na microestrutura causando dificuldade na sinterização dos contornos de grão. A presença de caulim na massa confere uma característica mais refratária ao material, demandando um maior nível de temperatura para a densificação da peça. Neste caso, a adição do RMF mostrou bons resultados com teores de 12% em massa, mesmo em temperaturas da ordem de 1.200°C. A presença do caulim possibilitou o aumento da temperatura de processamento e com isso foi possível avaliar se a adição do rejeito poderia ter efeito benéfico em microestruturas com elevado teor de mulita na matriz. Esta conclusão é confirmada pelos resultados de AA apresentados neste trabalho. De acordo com Souza Santos,⁽⁶⁾ este material pode ser aplicado para a fabricação de blocos cerâmicos (AA < 25%) e telhas (AA < 20%), pois apresentaram teores de absorção de água menores que 7%.

As Figuras 6 a 8 mostram o diagrama de gresificação relativo às formulações estudadas. A curva de gresificação é traçada a partir de dados de absorção de água e retração linear de queima, após o processo de sinterização, simultaneamente em um mesmo gráfico. Pode-se usar a curva de gresificação para determinar a tolerância da massa cerâmica a variações de temperaturas e condições de processamento e neste sentido pode servir como instrumento de controle de qualidade, pois uma vez que se sabe a faixa ideal de AA ou RLq, pode-se determinar qual a temperatura ideal de queima do material, sem que haja gasto desnecessário de energia no processo.⁽⁷⁾ A Figura 8 mostra uma curva com comportamento anômalo em relação às demais formulações. Isto pode ser devido ao elevado teor de RMF adicionado à massa.

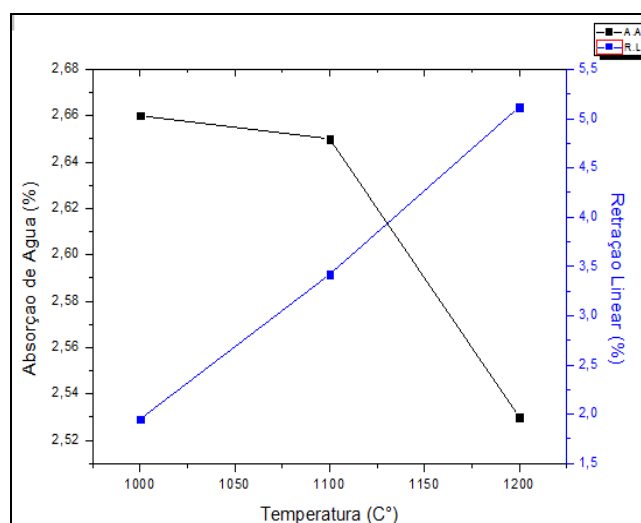


Figura 6. Diagrama de gresificação da F1 em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

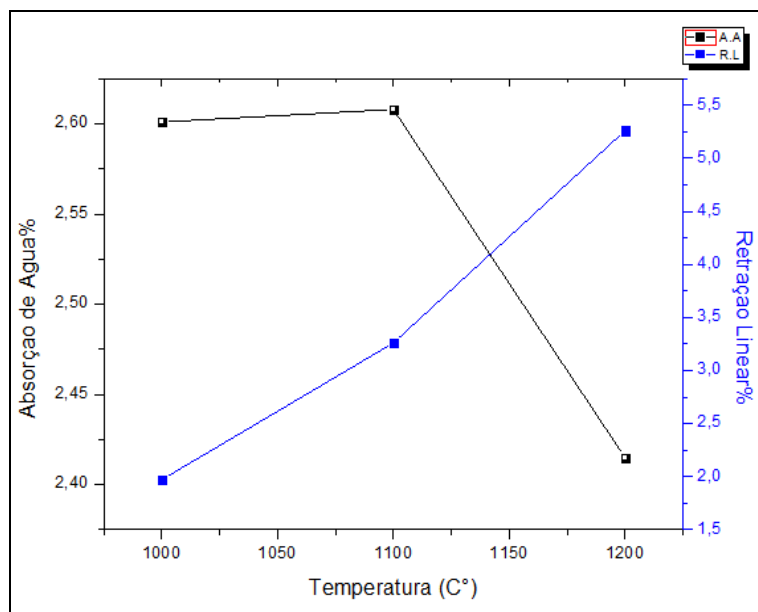


Figura 7. Diagrama de gresificação F2 em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

Observa-se que o cruzamento das curvas das formulações 2 e 3 ocorreu um pouco abaixo de 1.150°C, demonstrando que, a partir deste ponto, as propriedades físicas alcançaram níveis interessantes, para fabricação de materiais cerâmicos com boa qualidade.

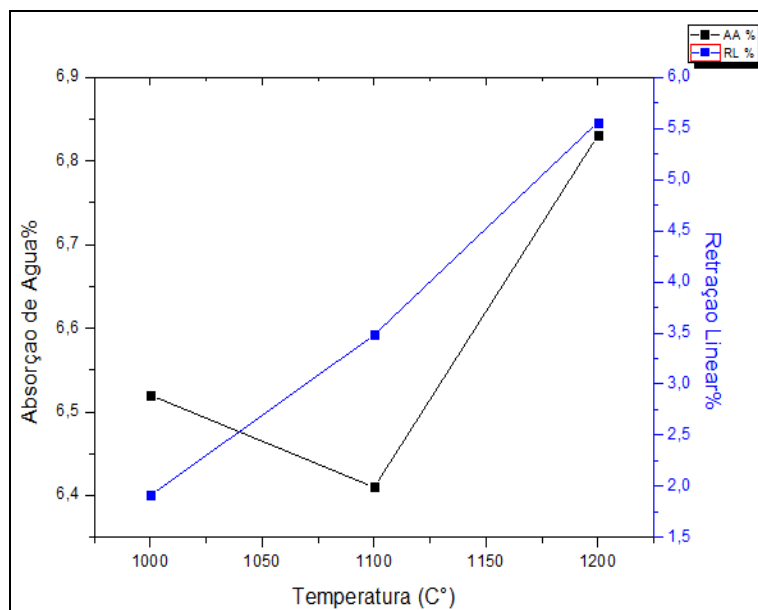


Figura 8. Diagrama de gresificação da F3 em função da temperatura de sinterização de cerâmicas com adição de RMF.

Na formulação 3 ocorreu o cruzamento em torno de 1.040°C, o que mostra o forte efeito fundente do RMF. Com o aumento da temperatura de sinterização a AA volta a aumentar devido ao efeito da expansão da fase líquida.

Os diagramas de gresificação demonstraram que a temperatura de cruzamento das curvas ficou um pouco abaixo de 1.150°C nas formulações 1 e 2, fato que evidencia o efeito da adição de caulim nas formulações, o qual evita a retração excessiva de queima em alta temperatura devido ao seu caráter refratário. Os resultados da

formulação 3 confirmam as previsões de que a adição excessiva de rejeito de minério de ferro em massas cerâmicas pode causar prejuízo nas propriedades do material. Contudo, mesmo neste teor elevado de incorporação, os resultados de resistência mecânica atestam que o produto apresenta boa aplicabilidade.

Para a análise microestrutural foram escolhidos as amostras da formulação 2 por apresentarem melhores resultados físicos durante a fase experimental. Através de análise de composição química por EDS nas amostras da formulação 2 (Figura 9), nas temperaturas de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C observou-se a predominância de alumínio e silício que estão, em sua maior parte, combinados. Identificou-se também a presença de hematita (Fe_2O_3) proveniente do rejeito. Na microestrutura, são observadas em todas as amostras, partículas de quartzo dispersas na matriz. Tais partículas são provenientes das matérias-primas argilosas e do RMF.

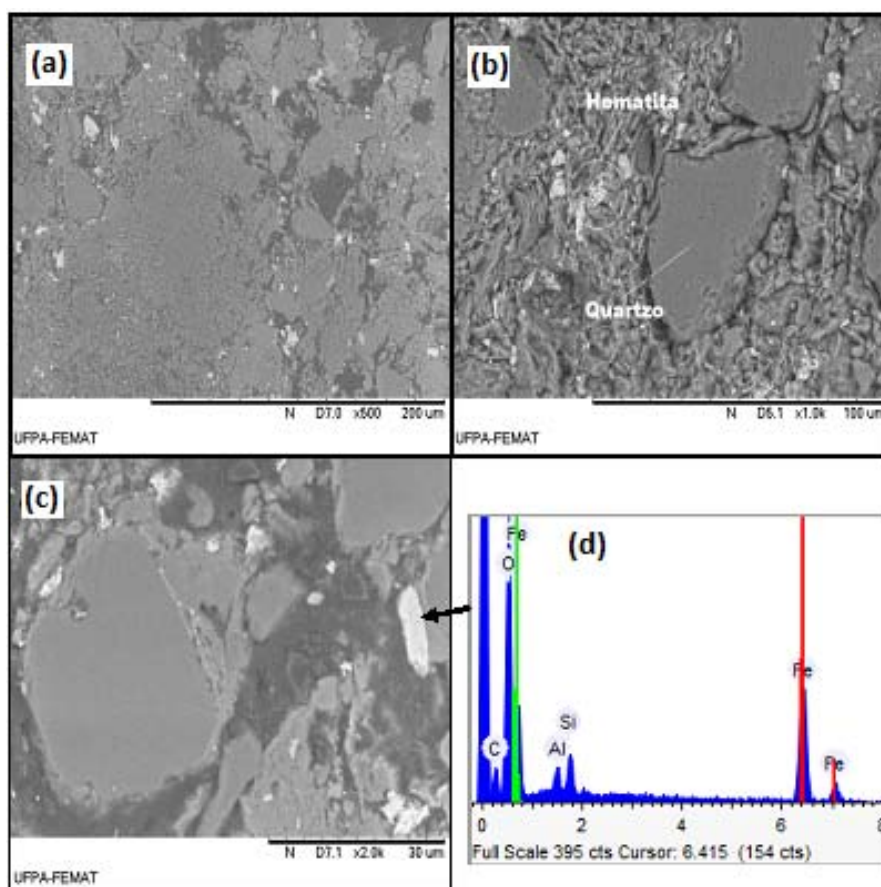


Figura 9. Microestruturas das amostras da formulação 2, sinterizadas nas temperaturas (a) 1.000°C; (b) 1.100°C e (c) 1.200°C. (d) Espectro de EDS mostrando presença de fase hematita na microestrutura da amostra sinterizada a 1.100°C.

4 CONCLUSÃO

A adição do rejeito de minério de ferro em cerâmicas vermelhas mostrou-se uma alternativa interessante para a utilização deste abundante rejeito industrial. Os testes realizados mostraram que teores de até 18% de rejeito, em associação à massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, melhoraram as propriedades físicas das amostras. A densificação aumenta na medida em que a temperatura de sinterização é aumentada. Quantidades superiores a 12% diminuem o desempenho das cerâmicas, contudo não inviabilizam a aplicação destas, como blocos estruturais e telhas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapespa (Gov. do Estado do Pará) pelo apoio financeiro (PPP n^o. 027/2008). À Eng^a. Tathelly Lima, à Química MSc. Tatiani Silva, pelo apoio técnico e ao Prof. R.S. Angélica pelas análises químicas das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

- 1 DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B., “**Recycling of industrial and urban wastes in brick production**”, Tile & Brick Int., v. 13, pp. 218-225, mar. 1997.
- 2 DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B., “**Recycling of industrial and urban wastes in brick production – (Part 2)**”, Tile & Brick Int., v. 13, pp. 302-308, abr. 1997.
- 3 **DEPARTAMENTO MINERAL DE PRODUÇÃO MINERAL**, <http://www.dnpm.gov.br>. Acessado em dezembro de 2010.
- 4 VIEIRA, C.M.F., SOUZA, C.C., MONTEIRO, S.N., “**Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e microestrutura da cerâmica argilosa**”, In: 17 o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 112-023, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 18 Novembro 2006.
- 5 CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5^a Ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, RJ. 2002.
- 6 SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.
- 7 MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 01 (04/05) Agosto/Dezembro, 1996