

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Geologia

Igor Brumano Coelho Amaral

**COPROCESSAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO EM ARGILA
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

Diamantina

2019

Igor Brumano Coelho Amaral

**COPROCESSAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO EM ARGILA
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Arlete Barbosa dos Reis
Coorientador: Prof. Dr. Bernat Vinolas Prat

Diamantina

2019

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A485c

Amaral, Ígor Brumano Coelho

Coprocessamento de rejeitos de mineração de ferro em argila para produção de cerâmica vermelha / Ígor Brumano Coelho Amaral, 2019.
141 p. : il.

Orientadora: Arlete Barbosa dos Reis

Coorientador: Bernat Vinolas Prat

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Geologia)
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,
Diamantina, 2019.

1. Minério de ferro. 2. Cerâmica. 3. Sedimentação. 4. Flotação. I.
Reis, Arlete Barbosa dos. II. Prat, Bernat Vinolas. III. Título. IV.
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 553.3

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária Nádia Santos Barbosa, CRB6 – 3468.

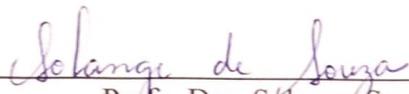
Igor Brumano Coelho Amaral

**COPROCESSAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO EM ARGILA
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

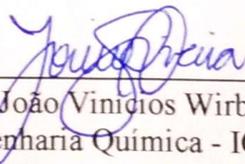
Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Orientadora: Profa. Dra. Arlete Barbosa dos Reis
Coorientador: Prof. Dr. Bernat Vinolas Prat

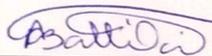
Data de aprovação 08/02/2019



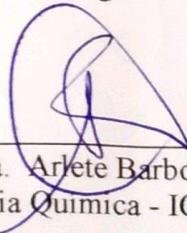
Profa. Dra. Sólange Souza
Engenharia Mecânica - ICT/UFVJM



Prof. Dr. João Vinícios Wirbitzki da Silveira
Engenharia Química - ICT/UFVJM



Profa. Dra. Gislaine Amorés Battilani
Engenharia Geológica - ICT/UFVJM



Profa. Dra. Arlete Barbosa dos Reis
Engenharia Química - ICT/UFVJM

**Diamantina
2019**

À minha irmã.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**.

À minha família, pois pouquíssimos tem uma como a minha. Em especial aos meus irmãos: **Diego** e **Laís**, por me tirarem do foco sempre que preciso. Aos meus pais: **Eli** e **Bader**, por me prestarem consultoria em assuntos da vida e serem meus primeiros baluartes. Nunca deixarei de pensar em minha família onde quer que eu esteja.

À minha orientadora, Profa. **Arlete Barbosa dos Reis**, pela amizade, por ter-me aceitado como orientando, por apoiar e me incentivar todos os dias, por sua objetividade na orientação e, por fim, por vibrar tanto comigo a cada conquista.

Ao Prof. **Bernat Vinolas Prat**, meu co-orientador, pela atenção, valiosas sugestões e também por oportunizar a realização da parte experimental no LabSasa/UFVJM.

Ao Prof. **José Domingos Fabris** e Prof. **Luís Carlos Duarte Cavalcante** e aos técnicos **Rodrigo Oscar de Albuquerque**, **Sérgio Carneiro dos Reis** e **João Batista Santos Barbosa** do CDTN pela disponibilidade e auxílio nos experimentos lá realizados.

À **FAPEMIG** pelo financiamento da pesquisa a partir da bolsa de estudos no projeto **APQ-03624-17 Rede Candongas: Aplicação de Tecnologias Desenvolvidas e Estudos de Viabilidade Técnica e Econômica para a Transformação e Valoração dos Rejeitos Dragados da Barragem de Candongas (Transformando o Desastre do Rio Doce em Oportunidades Locais)**.

Aos Prof. **Reginaldo Carneiro da Silva** e Prof. **Leonardo Gonçalves Pedroti**, pelo auxílio na realização de experimentos nos laboratórios de Engenharia Civil da UFV.

À Profa. **Solange de Souza** pelos valiosos conselhos e apoio durante minha graduação e vida profissional. Aos técnicos **Abraão José Silva Viana** e **José Joaquim de Sá Teles** pelo acompanhamento de diversos experimentos realizados nos laboratórios da UFVJM.

À **Amanda Dias Araújo**, por viver ao meu lado cada momento dessa pesquisa, ouvindo e opinando em cada detalhe.

Aos meus alunos e orientandos que doaram tão prestativamente seu tempo para me ajudar nos experimentos: **Jayne Gurgel**, **Steffany Xavier** e **Samuel Freitas**. E aos amigos mestres que tanto me aconselharam: **Flávia Lidiane**, **Irma Danielle** e **Marcos Vinícius**.

A todos aos quais devo a obrigação de agradecer, em especial às pessoas que atuaram diretamente no desenvolvimento dessa dissertação.

I Know Why the Caged Bird Sings

*A free bird leaps
on the back of the wind
and floats downstream
till the current ends
and dips his wing
in the orange sun rays
and dares to claim the sky.*

*But a bird that stalks
down his narrow cage
can seldom see through
his bars of rage
his wings are clipped and
his feet are tied
so he opens his throat to sing.*

*The caged bird sings
with a fearful trill
of things unknown
but longed for still
and his tune is heard
on the distant hill
for the caged bird
sings of freedom.*

*The free bird thinks of another breeze
and the trade winds soft through the sighing trees
and the fat worms waiting on a dawn bright lawn
and he names the sky his own*

*But a caged bird stands on the grave of dreams
his shadow shouts on a nightmare scream
his wings are clipped and his feet are tied
so he opens his throat to sing.*

*The caged bird sings
with a fearful trill
of things unknown
but longed for still
and his tune is heard
on the distant hill
for the caged bird
sings of freedom.*

Poema de Maya Angelou, 1983.

RESUMO

A indústria de fabricação de materiais cerâmicos possui enorme potencial para o uso de matérias-primas alternativas e resíduos de processos industriais, como da mineração. A mina de Alegria, situada em Mariana/MG, propriedade da mineradora Samarco S.A., é responsável por 7,86% da produção nacional de minério de ferro. A barragem de rejeitos dessa mina rompeu em novembro de 2015, espalhando 43,7 milhões de metros cúbicos de lama ao longo do Rio Doce, ficando 10,5 milhões de metros cúbicos retidos na barragem de Candonga da hidrelétrica Risoleta Neves, em Santa Cruz do Escalvado. Dessa forma, buscou-se avaliar a utilização tecnológica de amostras do rejeito à base de ferro da barragem de Candonga para produção de cerâmica vermelha, agregando valor aos materiais de maneira a gerar impactos sociais e econômicos positivos na região de produção desses materiais, além de diminuir o volume de rejeitos em barragens. Inicialmente, foram realizados processos de beneficiamento do rejeito por sedimentação e flotação. Em seguida foram realizados experimentos de caracterização das porções da sedimentação e da flotação a partir da análise de composição química, mineralógica e granulométrica. Foram, enfim, produzidas 78 amostras com uma mistura de argila, coletada na olaria Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG, e resíduo nas proporções 10, 20, 30, 50 e 75 (% p/p), conformadas em molde de 60x20 mm e expostas ao processo de sinterização à temperatura de 950 °C. Para avaliar a eficácia do uso dos resíduos, os corpos de prova foram expostos a ensaios de retração linear, perda ao fogo, coloração na carta de Munsell, absorção de água, porosidade e massa específica aparente, resistência à flexão e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados apontaram que o coprocessamento dos resíduos de mineração de ferro pode ser considerado viável no aspecto de melhoria tanto das propriedades tecnológicas quanto na diminuição do volume explorado de jazidas de solo e de barragens de rejeito; trazendo, por conseguinte, ganhos econômicos e ambientais. A utilização dos processos de separação se apresentou como uma inovação no coprocessamento do tipo de rejeito utilizado, de maneira a agrupar melhor minerais com características semelhantes. O teor máximo de resíduo indicado foi de 30% para qualquer uma das porções utilizadas, mesmo para as amostras que apresentaram diminuição acentuada da absorção de água, percebendo-se que a partir dessa concentração as peças se tornam muito frágeis, principalmente pelo alto teor de quartzo e baixo teor de argilominerais no rejeito.

Palavras-chave: Minério de Ferro. Cerâmica. Sedimentação. Flotação.

ABSTRACT

The industry of ceramic materials has a great potential for the use of alternative raw materials and wastes from industrial processes, such as the mining industry. The Alegria's mine, located in Mariana/MG, owned by the mining company Samarco, is responsible for 7.86% of the national production of iron ore. The mine's tailings dam broke in november 2015, spreading 43.7 million cubic meters of mud along the Rio Doce, leaving 10.5 million cubic meters retained in the Candonga's dam of the hydroelectric "Risoleta Neves" in the city of Santa Cruz do Escalvado. The aim of this study was to evaluate the technological use of samples of the iron ore tailings from the Candonga's dam to produce red ceramics, adding value to the materials to generate positive social and economic impacts in this region, besides reducing the volume of tailings in dams. Initially, the sedimentation and flotation processes were used to process the waste. Subsequently, experiments were carried out to characterize the sedimentation and flotation portions from the chemical analysis, mineralogical and granulometric composition. A total of 78 samples were produced with a clay mixture, collected at Cerâmica Baixio Ltda, in São João do Oriente/MG, and residue at proportions of 10, 20, 30, 50 and 75 (% w/w) and exposed to the sintering process at a temperature of 950 ° C. To evaluate the efficacy of the iron ore tailings, the specimens were analyzed to linear retraction, fire loss, Munsell Color Chart, water absorption, porosity apparent and apparent specific mass, flexural strength and scanning electron microscopy. The results showed that the co-processing of the iron mining tailings can be considered viable in the aspects of technological properties improvements, as well as in the reduction of the soil exploration and the use of tailings dams; bringing economic and environmental gains. The use of the separation processes was presented as an innovation in coprocessing of the type of tailings used, in order to better group minerals with similar characteristics. The maximum residue content indicated was 30% for any of the portions used, even for those that showed a marked decrease of water absorption, because from this concentration the pieces became very fragile, mainly due to the high content of quartz and low content of clay in the tailings.

Keywords: Waste. Ceramics. Sedimentation. Flotation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Amostra do rejeito de minério de ferro coletada na barragem de Candonga/MG	30
Figura 2 – O caminho do rejeito de fundão até a barragem de Candonga	32
Figura 3 – Amostra de solo úmida coletada na área de estocagem da empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG	33
Figura 4 – Empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG.....	34
Figura 5 – Extração do solo em jazida próxima à empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG.....	34
Figura 6 – Estocagem da argila e terra vermelha na região da jazida de extração da Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG	35
Figura 7 – Etapas do processo produtivo de materiais cerâmicos.....	41
Figura 8 – Estrutura em camadas dos argilominerais (a) Caulinita; (b) Montmorilonita; (c) Illita	51
Figura 9 – Divisão esquemática das etapas da pesquisa.....	59
Figura 10 – Flotador horizontal de bancada	61
Figura 11 – Características dos solos quanto à distribuição granulométrica.....	62
Figura 12 – Diagrama granulométrico de Winkler com zonas indicadas para produção de materiais cerâmicos	63
Figura 13 – Amostras secas das matérias-primas.....	68
Figura 14 – Ilustração do molde utilizado	68
Figura 15 – Fluxograma de planejamento dos experimentos	84
Figura 16 – Realização do processo de sedimentação do rejeito de minério de ferro.....	86
Figura 17 – Realização do processo de flotação do rejeito de minério de ferro.....	87
Figura 18 – Diagrama granulométrico de Winkler para a “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito	89
Figura 19 – Diagrama granulométrico de Winkler para as formulações.....	90
Figura 20 – Difratoograma de raios X das matérias-primas.....	92
Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Si – Al – Fe + Ti + K.....	97
Figura 22 – Corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	98

Figura 23 – Corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C	115
Gráfico 11 – Retração linear total dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C.....	116
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova A0 (0% de rejeito) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x	127
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova R30 (30% de rejeito puro) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x.....	128
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova S30 (30% de fundo da sedimentação) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x	128
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova C30 (30% de clarificado da sedimentação) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x.....	129
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova N30 (30% de não flotado) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x	129
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova F30 (30% de flotado) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x	130
Gráfico 1 – Ciclo de queima utilizado	69
Gráfico 2 – Curva granulométrica da “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito.....	88
Gráfico 3 – Retração linear total dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	99
Gráfico 4 – Retração linear de secagem dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	101
Gráfico 5 – Retração linear de queima dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	102
Gráfico 6 – Perda ao fogo dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	103

Gráfico 7 – Absorção de água dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	105
Gráfico 8 – Porosidade aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	106
Gráfico 9 – Massa específica aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	107
Gráfico 10 – Módulo de Ruptura à Flexão dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	108
Gráfico 12 – Retração linear de secagem dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 50 e 75% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C	117
Gráfico 13 – Retração linear de queima dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C	118
Gráfico 14 – Perda ao fogo dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C	119
Gráfico 15 – Absorção de água dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C	120
Gráfico 16 – Porosidade aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C	121
Gráfico 17 – Massa específica aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C	122
Gráfico 18 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C	122

Gráfico 19 – Absorção de água para os corpos de prova produzidos com as porções da sedimentação e da flotação e regressão quadrática.....	125
Gráfico 20 – Módulo de ruptura à flexão para os corpos de prova produzidos com as porções da sedimentação e da flotação e regressão quadrática	126
Mapa 1 – Mapa de localização da Cerâmica Baixio e da barragem de Candonga	29
Mapa 2 – Imagem de satélite da barragem de Candonga, usina hidrelétrica Risoleta Neves..	31
Quadro 1 – Fenômenos físicos e químicos nos materiais argilosos em função da temperatura	46
Quadro 2 – Caracterização das matérias-primas	47
Quadro 3 – Resultados das análises mineralógica e elementar das amostras de argila e rejeito	93
Quadro 4 – Resultados das análises mineralógica e elementar das porções do lodo e clarificado da sedimentação e flotado e não flotado da flotação	95
Quadro 5 – Coloração dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C, de acordo com a Carta de Munsell	104
Quadro 6 – Coloração dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C, de acordo com a Carta de Munsell.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha	64
Tabela 2 – Resistência mínima à compressão em relação à categoria	78
Tabela 3 – Resistência mínima à compressão	78
Tabela 4 – Limites recomendados para corpos de prova cerâmicos	79
Tabela 5 – Identificação das variáveis na nomenclatura dos corpos de prova	85
Tabela 6 – Composição granulométrica da “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito	89
Tabela 7 – Resultado para o Limite de Plasticidade (LP)	97
Tabela 8 – Retração linear por tipo de rejeito (não beneficiado ou porções derivadas dos processos de beneficiamento).....	100
Tabela 9 – Identificação das variáveis na nomenclatura dos corpos de prova	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmicas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise granulométrica
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CMC	Carboximetilcelulose
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
ES	Espírito Santo
FRX	Fluorescência de raios-x
HSD	<i>Honestly Significant Difference</i>
IP	Índice de Plasticidade
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de plasticidade
ME	Método de ensaio
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MG	Minas Gerais
MRC	Módulo de ruptura à compressão
MRF	Módulo de ruptura à flexão
NBR	Norma brasileira registrada
PA	Porosidade aparente
PHPA	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
PF	Perda de massa ao fogo
RL	Retração linear
RLs	Retração linear de secagem
RLq	Retração linear de queima
SETEM	Serviço de Tecnologia Mineral
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UFVJM	Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
1 OBJETIVOS	27
1.1 Objetivos específicos.....	27
DESCRIÇÃO DA ÁREA DE PESQUISA	29
1 IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO GERADOR DO REJEITO	30
2 AMOSTRAGEM DA ARGILA.....	33
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
1 PRODUTOS CERÂMICOS	38
1.1 Blocos de vedação e estrutural	38
1.2 Tijolos maciços	39
1.3 Telhas.....	39
2 PROCESSO PRODUTIVO DOS MATERIAIS CERÂMICOS	41
2.1 Extração e beneficiamento do solo	41
2.2 Mistura e conformação da massa.....	42
2.3 Tratamento térmico.....	43
<i>2.3.1 Secagem.....</i>	<i>43</i>
<i>2.3.2 Sinterização</i>	<i>44</i>
3 MATÉRIAS-PRIMAS	47
3.1 Fração argilosa (plástica).....	48
<i>3.1.1 Caulinita</i>	<i>48</i>
<i>3.1.2 Esmectitas.....</i>	<i>49</i>
<i>3.1.3 Ilitas</i>	<i>50</i>
3.2 Fração não-argilosa (não plástica)	52
<i>3.2.1 Sílica livre.....</i>	<i>52</i>
<i>3.2.2 Feldspatos.....</i>	<i>53</i>
<i>3.2.3 Carbonatos</i>	<i>53</i>
<i>3.2.4 Óxidos metálicos</i>	<i>54</i>
<i>3.2.5 Óxidos e sais solúveis.....</i>	<i>56</i>
<i>3.2.6 Matéria orgânica.....</i>	<i>56</i>

3.3 Aditivos	56
MATERIAIS E MÉTODOS	59
1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS (PARTE I)	60
1.1 Sedimentação	61
1.2 Flotação	61
2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS (PARTE II)	62
2.1 Análise Granulométrica (AG)	62
2.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)	64
2.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)	65
2.4 Limite de Plasticidade (LP)	65
3 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES (PARTE III)	67
3.1 Fabricação dos corpos de prova	67
<i>3.1.1 Planejamento experimental e formulação das massas</i>	<i>67</i>
<i>3.1.2 Mistura e conformação da massa</i>	<i>68</i>
<i>3.1.3 Tratamento térmico</i>	<i>69</i>
4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS CORPOS-DE-PROVA (PARTE IV)	70
4.1 Retração Linear (RL)	70
<i>4.1.1 Retração Linear de Secagem (RLs)</i>	<i>71</i>
<i>4.1.2 Retração Linear de Queima (RLq)</i>	<i>71</i>
4.2 Perda ao Fogo (PF)	72
4.3 Coloração	72
4.4 Absorção de Água (AA)	73
4.5 Porosidade Aparente (PA)	75
4.6 Massa Específica Aparente (MEA)	76
4.7 Resistência Mecânica (RM)	76
<i>4.7.1 Módulo de Resistência à Flexão (MRF)</i>	<i>77</i>
<i>4.7.2 Módulo de Resistência à Compressão (MRC)</i>	<i>78</i>
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.9 Síntese das propriedades avaliadas	79
CAPÍTULO 1	81

1 INTRODUÇÃO	83
2 MATERIAIS E MÉTODOS	84
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
3.1 Preparação das matérias-primas	86
3.2 Caracterização das matérias-primas	88
3.3 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova	98
4 CONCLUSÕES PARCIAIS	109
CAPÍTULO 2	111
1 INTRODUÇÃO	113
2 MATERIAIS E MÉTODOS	114
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
3.1 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova	116
4 CONCLUSÕES PARCIAIS	124
DISCUSSÃO GERAL	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
REFERÊNCIAS	135

INTRODUÇÃO

O Brasil, devido à abundância de matérias-primas, tem grande destaque na indústria de materiais cerâmicos como o 2º na posição mundial de produtores e consumidores. No entanto, há certa divergência quanto à representatividade do setor devido ao alto índice de informalidade, grande número de unidades produtivas e pulverização em vários estados brasileiros. Estima-se que no país existem aproximadamente 7.400 empresas de cerâmicas e olarias, 293 mil postos de trabalho diretos e 900 mil indiretos, com representatividade de 4,8% no setor da construção civil, faturamento anual de R\$ 18 bilhões e produção estimada de 63,6 bilhões de peças/ano, o que corresponde à utilização estimada de 140 Mt de argila (ANICER, 2017; BRASIL, 2017; ABDI, 2016).

Os materiais cerâmicos compostos pela cerâmica vermelha possuem baixo valor agregado em relação a outros tipos de cerâmica, por isso, seu alcance não abrange um raio de muitos quilômetros. Por conseguinte, a presença das indústrias de cerâmica vermelha (tijolos, blocos e telhas, principalmente) é notável em todo o território brasileiro, apesar de maior concentração na região Sudeste e Sul. Na região Nordeste, por exemplo, têm-se instalado muitas fábricas devido à disponibilidade de matérias-primas e energia para atender, principalmente, os seguimentos ligados à construção civil (GOES *et al.*, 2014; AMORIM, 2007). A localização das fábricas é determinada pela proximidade de centros consumidores, principalmente devido aos custos de transporte e localização das jazidas de matérias-primas. Dessa forma, há impacto socioeconômico significativo nas localidades de produção com abastecimento de mercados locais (ABDI, 2016; BRASIL, 2017).

Nessa senda, a indústria de materiais cerâmicos se mostra como alternativa viável para incorporação de rejeitos de diversas atividades econômicas, como os resíduos de extração e beneficiamento de minérios de ferro. Várias são as pesquisas realizadas com o objetivo de reduzir o consumo de matérias-primas não renováveis nessa indústria (MENDES; MORALES; REIS, 2016): como resíduos de lamas cerâmicas (COSTA; RIBEIRO; LABRINCHA, 2002) e galvânicos (BALATON; GONÇALVES; FERRER, 2002), pó de escória de aço (MONTEDO *et al.*, 2003), de granito (MONTEIRO; PEÇANHA; VIEIRA, 2004; MENEZES *et al.*, 2005; TORRES *et al.*, 2009; TORRES *et al.*, 2004), de mármore (SEGADÃES; CARVALHO; ACCHAR, 2005) e de rochas sedimentares (VIEIRA; EMILIANO, 2013; VIEIRA; PINHEIRO, 2013). Essas pesquisas mostraram melhorias nas características dos materiais cerâmicos com a adição de resíduos em diferentes temperaturas de queima, como diminuição

da retração linear e absorção de água e aumento da resistência à flexão. Dessa forma, busca-se avaliar a utilização tecnológica de rejeitos à base de ferro para produção de cerâmica para a construção civil, agregando valor aos materiais dispensados em barragens, de maneira a gerar impactos sociais e econômicos positivos na região de produção desses materiais, além dos benefícios ao meio ambiente.

Paralelamente, as barragens de rejeitos têm oferecido grande risco ao ambiente e à população residente à jusante, tendo ocorrido em 2015 o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana/MG, e, em 2019, da barragem do Córrego do Feijão, em Brumadinho/MG. Por conseguinte, este trabalho é justificado pela relevância do desenvolvimento tecnológico no que tange o reaproveitamento de rejeitos e consequente alívio da utilização de barragens para deposição.

Na realização do coprocessamento proposto por este trabalho, optou-se por beneficiar o rejeito antes da sua utilização, com o emprego de processos de sedimentação e flotação. Dessa forma, além da proposta de destino ao rejeito gerado, propõem-se ações futuras no que tange o reaproveitamento para a produção de cerâmica vermelha, trazendo uma nova metodologia para as indústrias de mineração, uma vez que essas empresas já realizam processos semelhantes de beneficiamento, embora as fases beneficiadas venham sendo misturadas antes do descarte. A proposição de um destino aos rejeitos antes do descarte abre a possibilidade de seu direcionamento após a realização dos processos de beneficiamento do minério.

1 OBJETIVOS

Dentro deste contexto, esta pesquisa tem por objetivo geral o estudo da adição de resíduos da mineração de minério de ferro da empresa Samarco Mineração S.A., localizada em Minas Gerais, na composição de massas cerâmicas e avaliar seus efeitos frente às propriedades da peça final no que tange os ensaios físicos, químicos e mecânicos: retração linear, perda ao fogo, coloração, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, resistência à flexão em três pontos e microscopia eletrônica de varredura.

1.1 Objetivos específicos

1. Analisar a composição e características das matérias-primas não processadas e após processos de sedimentação (clarificado e fundo) e flotação (flotado e não flotado);
2. Avaliar as propriedades tecnológicas dos corpos de prova cerâmicos, a fim de analisar o incremento ou perda de propriedades desejáveis com a adição de rejeito;
3. Avaliar os resultados dos ensaios de maneira a verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas para a variável analisada (proporção de resíduos).

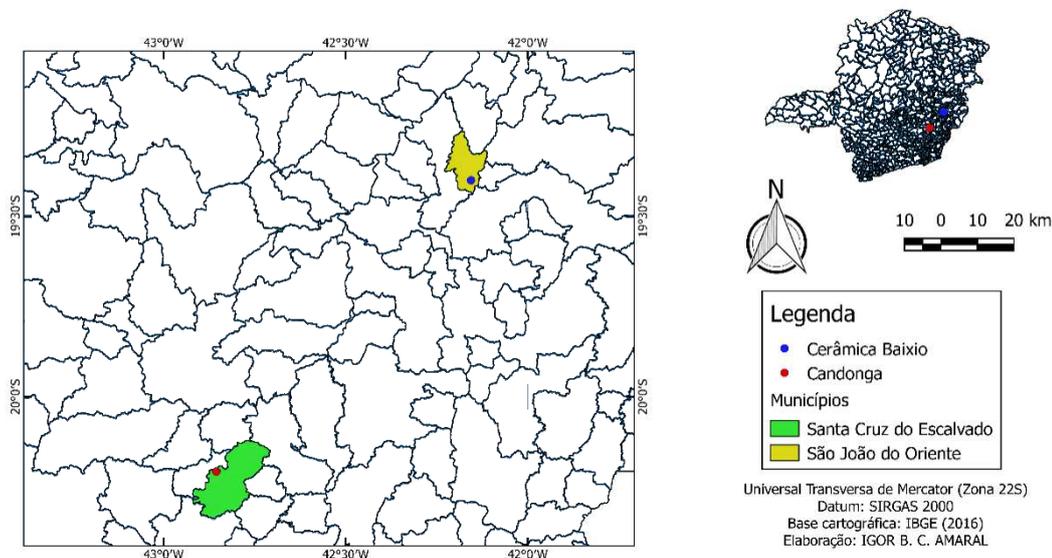
DESCRIÇÃO DA ÁREA DE PESQUISA

O estado de Minas Gerais é protagonista no panorama econômico brasileiro da atividade extrativa mineral, representando 100% da produção de zinco, 66% de ferro, 57% de fosfato, 45% de ouro (primário) e 27% de calcário (IBRAM, 2015). Em MG, a maioria do minério extraído é metálico (90%), seguido dos minerais não-metálicos (10%), e gemas e diamantes (0,04%). São utilizados no Brasil, principalmente, hematita e itabirito (formações rochosas de sílica e hematita) para a extração de ferro (IBRAM, 2015). As principais mineradoras de ferro no estado são: CSN - Companhia Siderúrgica Nacional, Ferrous Resources do Brasil, MUSA - Mineração Usiminas S.A., MMX Mineração e Metálicos, SAFM Mineração, Samarco Mineração, V & M Mineração e Vale. A mina de Alegria, localizada em Mariana-MG, pertencente à empresa Samarco Mineração, tinha capacidade de produção estimada de 41.026.846 t/ano, respondendo por cerca de 7,86% da produção nacional de minério de ferro (SANTOS *et al.*, 2013).

Os rejeitos utilizados nesta pesquisa são provenientes da represa da barragem da usina de Candonga, localizada na cidade de Santa Cruz do Escalvado, região da Zona da Mata de Minas Gerais. O rejeito de minério depositado neste local é proveniente do rompimento da barragem de Fundão, em Mariana (MG). Por sua vez, o solo utilizado é proveniente da olaria Cerâmica Baixio, localizada em São João do Oriente (MG). O Mapa 1 apresenta a localização da barragem de Candonga e da Olaria em Minas Gerais.

Mapa 1 – Mapa de localização da Cerâmica Baixio e da barragem de Candonga

Mapa de localização - Cerâmica Baixio Ltda e barragem de Candonga



1 IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO GERADOR DO REJEITO

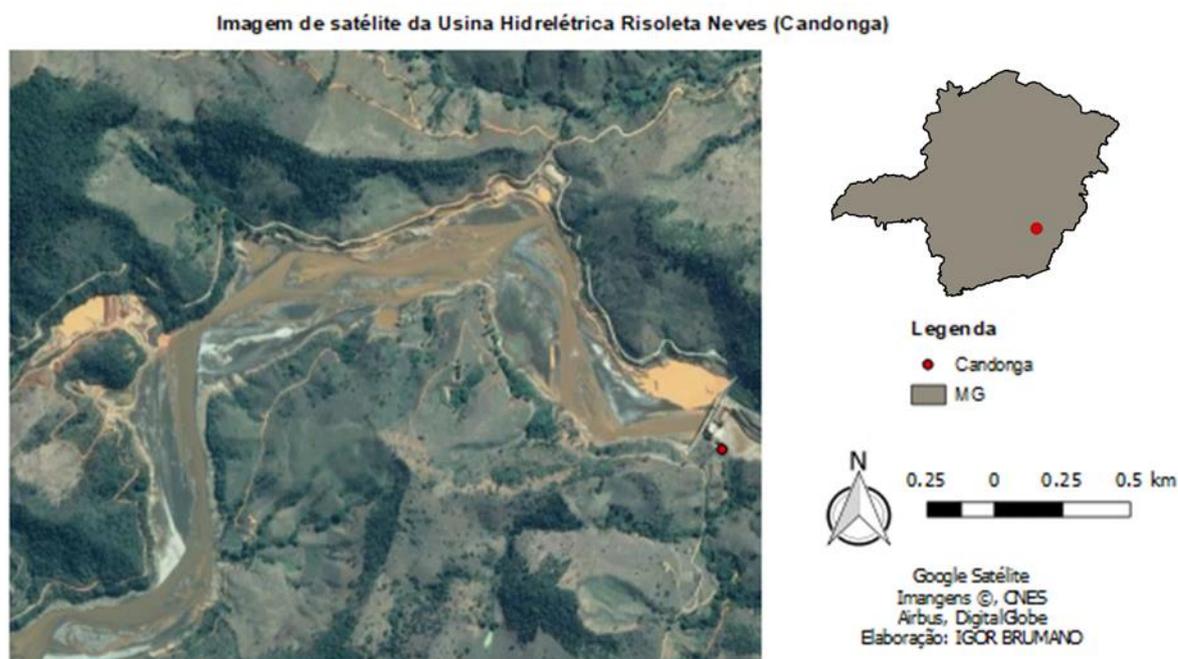
O ferro é um elemento versátil utilizado para diferentes aplicações, sendo o principal insumo para a produção do aço: construção civil (concreto armado e estruturas metálicas), indústria automobilística, aérea e naval, produção de máquinas e equipamentos, embalagens, ferramentas e outras utilidades. Além disso, algumas fases do ferro possuem propriedades magnéticas, podendo ser utilizados para produção de materiais magnéticos, de adsorção, catálise e emulsões.

O rejeito de minério de ferro utilizado nesta pesquisa (Figura 1) é composto, principalmente, por sílica e óxidos de ferro provenientes do minério de ferro beneficiado pela empresa Samarco S. A., e depositado na barragem de Fundão em Mariana (MG). Em 2015, quando houve o rompimento da barragem de Fundão, o reservatório continha cerca de 56,6 milhões de metros cúbicos de lama de rejeito; desse total, 43,7 milhões de metros cúbicos vazaram, dos quais 4,5 milhões de metros cúbicos retidos na área da mineradora e os 39,2 milhões de metros cúbicos restantes desceram pelo córrego Santarém e seguiram pelos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce até o mar, atingindo mais de 40 cidades em MG e ES. Aproximadamente metade do rejeito se espalhou pelas margens dos cursos d'água por 113 km até a usina hidrelétrica Risoleta Neves (Mapa 2), conhecida como Candonga, onde ficaram retidos cerca de 10,5 milhões de metros cúbicos (FUNDAÇÃO RENOVA, 2018; SILVA *et al.*, 2017).

Figura 1 – Amostra do rejeito de minério de ferro coletada na barragem de Candonga/MG



Mapa 2 – Imagem de satélite da barragem de Candonga, usina hidrelétrica Risoleta Neves



Dessa forma, a parte mais espessa da lama ficou retida no fundo da represa da barragem e a parte mais fina do rejeito passou pelas comportas, que tiveram de ser abertas para não comprometer as instalações. Desde então, a lama avançou cerca de 550 km pela calha do Rio Doce até o mar, misturando-se às águas do rio, mas numa velocidade reduzida a causando efeitos menos destrutivos que nos primeiros 113 km, onde avançou pelas margens nas planícies arrastando árvores e construções. Devido à contenção de um grande volume da porção mais pesada do rejeito, o reservatório da barragem de Candonga foi importante para reduzir a velocidade da lama após o rompimento da barragem de Fundão, diminuindo os impactos à jusante da hidrelétrica (FUNDAÇÃO RENOVA, 2018; SILVA *et al.*, 2017). Na Figura 2 observa-se a síntese ilustrativa do caminho do rejeito de fundão até a barragem de Candonga.

A hidrelétrica teve suas atividades paralisadas até a retirada parcial do rejeito ainda depositado na barragem da usina. A limpeza do reservatório de Candonga foi iniciada pela dragagem no trecho crítico a 400 metros da barragem, em fevereiro de 2016, seguida da construção de três barreiras metálicas no interior do reservatório localizadas a 400 m, 5 km e 6 km da barragem, visando conter a lama de rejeito (FUNDAÇÃO RENOVA, 2018).

2 AMOSTRAGEM DA ARGILA

O solo utilizado nas olarias para produção dos materiais cerâmicos é genericamente denominado “argila” pelos trabalhadores das empresas e pelos pesquisadores devido à plasticidade requerida no processo e características visuais do solo, como a formação de torrões na presença de umidade. Dessa forma, neste trabalho optou-se por reproduzir o uso do termo “argila” para o solo amostrado, independente da granulometria das amostras.

O processo de amostragem deve garantir a representatividade das jazidas, podendo ser coletadas diretamente das jazidas e depósitos ou de argilas “brutas” já extraídas, tendo ou não sofrido algum processo de beneficiamento de secagem ou moagem (SANTOS, 1989). As amostras de solo (Figura 3) utilizadas neste trabalho foram obtidas diretamente da área de estocagem da empresa Cerâmica Baixio Ltda (Figura 4), localizada em São João do Oriente/MG, de maneira aleatória e representativa da matéria-prima utilizada pela empresa.

Figura 3 – Amostra de solo úmida coletada na área de estocagem da empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG



Figura 4 – Empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG



A extração do solo utilizada pela olaria é feita numa propriedade rural a aproximadamente 2 km de distância da fábrica, com utilização de escavadora mecanizada (Figura 5). Juntamente com a extração desse solo, são extraídas porções de terra vermelha proveniente de taludes próximos, que é adicionada ao solo para diminuir a plasticidade e aumentar as concentrações de minerais de ferro.

Figura 5 – Extração do solo em jazida próxima à empresa Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG



A estocagem das matérias-primas é feita a céu aberto no local de extração, como pode ser visto na Figura 6, posteriormente transportada para a área da fábrica.

Figura 6 – Estocagem da argila e terra vermelha na região da jazida de extração da Cerâmica Baixio Ltda, em São João do Oriente/MG



A utilização de dois tipos de solo é comum na fabricação de materiais cerâmicos; para a produção de cerâmica vermelha, por exemplo, pode ser necessária a mistura de dois ou mais tipos de solo para ajustar algumas características, como a plasticidade (AMORIM, 2007).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais cerâmicos são compostos por materiais inorgânicos, sobretudo na forma de óxidos, nitretos e carbetos, e que passam pelo processo de tratamento térmico em temperaturas elevadas, em torno de 1000°C (ABCERAM, 2016; PINTO, 2010).

A origem do termo “cerâmica” vem do grego "*kéramos*”, que significa "terra queimada" ou “argila queimada”. A utilização desses materiais data de cerca de 10 a 15 mil anos, e está associada inicialmente à necessidade do homem de armazenar água, grãos e outros alimentos, sendo útil para a arqueologia como documento de identificação da organização, grau de evolução e comportamento de sociedades (ALBUQUERQUE, 2009; BRASILEIRO; MATOS, 2015). No Brasil, há registros da utilização de cerâmica por povos indígenas para fabricação de potes e baixelas, há cerca de 2000 anos. No século XVI, houve incentivo na produção de materiais de construção e telhas onde, mais tarde, se tornou a cidade de São Paulo, marco inicial da industrialização no Brasil (GALLUCCI; CUNHA, 2008). Hoje, são mais de 600 empresas fabricantes de cerâmica no estado de São Paulo, responsáveis por cerca de 35 mil empregos diretos e 110 mil indiretos (BRASIL, 2017).

Na construção civil, a utilização de materiais cerâmicos se deu, inicialmente, na confecção de blocos, tijolos, telhas e placas. Entretanto, esse uso tem-se ampliado com o desenvolvimento de novos materiais e adição na composição da massa cerâmica, como o uso em louças e em isolantes elétricos e térmicos, além de, com a diferenciação estética, ampliar a utilização em telhas, azulejos, ladrilhos e outros. A primeira grande olaria brasileira, “Estabelecimentos Sacoman Frères”, nome posteriormente alterado para “Cerâmica Sacoman S.A.”, foi fundada em 1893 na cidade de São Paulo por quatro franceses, naturais de Marselha, essa fábrica esteve em funcionamento até 1956, e é responsável pela criação do modelo de telhas “francesas” ou “marselhasas” (BELLINGIERI, 2003; GALLUCCI; CUNHA, 2008).

Os principais aspectos vantajosos dos materiais cerâmicos são sua resistência mecânica e durabilidade, diversidade de produtos, custo baixo, facilidade de execução e manutenção, resistência à propagação do fogo e alta disponibilidade no mercado.

1 PRODUTOS CERÂMICOS

O setor de produção de materiais cerâmicos é heterogêneo e muito amplo. Portanto, as cerâmicas são classificadas de acordo com o tipo de utilização final do produto, sendo as cerâmicas estruturais ou vermelhas, de revestimento, refratária, de louça sanitária e de mesa, isolantes de porcelana elétricos e térmicos, filtros e outros. O termo “olaria” se refere à produção de tijolos e telhas em geral e o termo “cerâmica”, aos produtos mais sofisticados (GALLUCCI; CUNHA, 2008). Neste trabalho serão tratadas as cerâmicas estruturais ou vermelhas, com foco na produção de blocos cerâmicos e telhas, amplamente utilizados na construção civil com alto consumo no Brasil.

A cerâmica estrutural pertence ao setor dos minerais não metálicos da indústria da transformação mineral da cadeia produtiva da construção civil, tendo a argila como principal fonte de matéria-prima. Esse tipo de cerâmica recebe a denominação de cerâmica vermelha devido à coloração avermelhada de seus produtos, que consistem, principalmente, em tijolos maciços, blocos de vedação e estruturais, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos (manilhas) e argilas expandidas (BRASIL, 2017; ABCERAM, 2016; MACEDO, 2007). A coloração desses materiais é oriunda do processo de queima e dos teores de compostos fundentes nas matérias-primas.

Esse segmento de materiais cerâmicos é o que mais se destaca no Brasil, e os requisitos principais exigidos nas normas brasileiras são a durabilidade, faixa de absorção de água, resistência mecânica à compressão, flexão e à abrasão. A essas características, somam-se o baixo custo e a boa estabilidade química como vantagens desse grupo (PINTO, 2010; MACEDO, 2007). Os principais produtos que representam a cerâmica vermelha são os blocos cerâmicos e as telhas.

1.1 Blocos de vedação e estrutural

Os blocos cerâmicos podem ter função única de vedação, quando não têm a função de suportar outra carga vertical além de seu peso próprio, ou também função estrutural, quando devem suportar outras cargas verticais. As características desses blocos são a presença de ranhuras nas paredes externas para facilitar a aderência da argamassa no processo de assentamento e canais ou “furos” prismáticos e/ou cilíndricos ao longo dos eixos principais.

Em suma, os blocos de vedação deverão possuir, principalmente, esses canais no sentido horizontal e, os blocos estruturais, necessariamente no sentido vertical (ABNT, 2005a, 2005b).

Esses blocos apresentam, em geral, seis ou oito furos, portanto há o desenvolvimento e pesquisa de outros formatos de blocos e distribuição dos canais. As principais características desses blocos são a rapidez e facilidade de execução, além do preço acessível.

1.2 Tijolos maciços

Os tijolos maciços são blocos paralelepípedicos de cerâmica vermelha sem a presença dos canais prismáticos ao longo de um de seus eixos. Os principais tijolos maciços são classificados em tijolos de solo-cimento, de barro cru ou de barro cozido.

Os tijolos de solo cimento, também chamados de blocos de terra comprimida (BTC), são produzidos misturando-se terra, água e cimento. Os tijolos de barro cru ou “adobe” são formas rústicas de fabricação de blocos cerâmicos, pois envolvem apenas o processo de secagem e demanda cuidados especiais para resistir a intempéries. Este tipo de tijolo vem sendo utilizado na construção de moradias sustentáveis, pois envolve menos gasto energético em sua fabricação, podendo ser produzido no local da obra. Por sua vez, o tijolo de barro cozido ou “tijolinho” é uma evolução do adobe, uma vez que acrescenta o processo de cozimento do material.

1.3 Telhas

As telhas compõem os materiais de cerâmica vermelha mais visíveis em uma obra, estando sempre expostas às intempéries do ambiente, como vento, poeira, insolação, chuvas, granizo etc. São uma alternativa de cobertura muito bem vista, principalmente devido à sua capacidade de resistir a essas intempéries e características de isolamento térmico. Seu uso é bastante difundido e possui uma grande variedade de formas quanto ao tipo de encaixe, rendimento por metro quadrado, inclinação e estética. O tipo mais comum é o de capa e canal, também conhecido como colonial e paulista, composto por duas peças, uma côncava (canais) e outra convexa (capas), que se encaixam transversal e longitudinalmente.

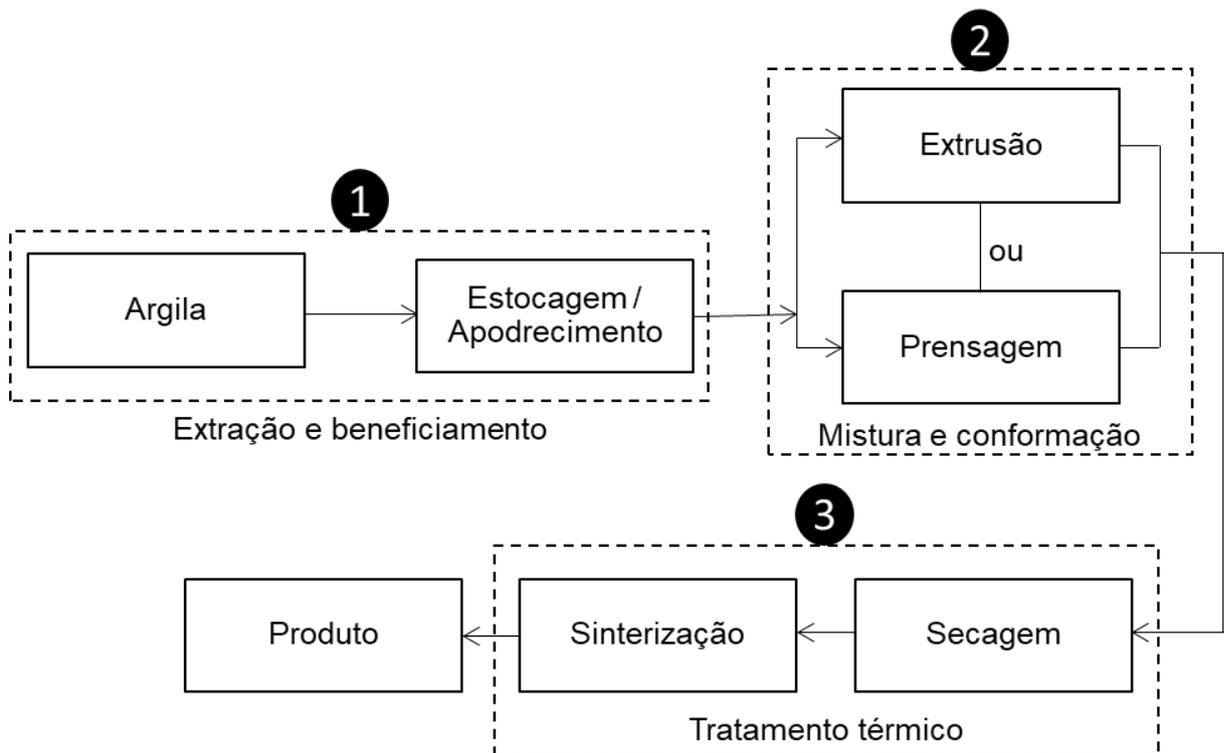
A massa cerâmica para produção de telhas normalmente é composta por argilas do tipo illita e montmorilonita, e é conformada por extrusão na forma de bastões seccionados para

prensagem na forma final, com variação do teor de umidade de 20 a 25% e posterior sinterização a temperaturas de 900 a 1100 °C (ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007). As especificações para as telhas cerâmicas englobam a necessidade de uma superfície lisa com inexistência de fissuras, microfissuras, esfoliações, rebarbas e quaisquer defeitos para proporcionar um perfeito encaixe e escoamento de água. A cor uniforme é também outra característica importante do produto, devido à exposição da cobertura da edificação. Essa uniformidade depende da distribuição granulométrica e a cor vermelha, da oxidação dos compostos de ferro (ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007).

2 PROCESSO PRODUTIVO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

O processo produtivo dos produtos cerâmicos é subdividido em etapas de extração e beneficiamento, mistura e conformação e tratamento térmico, as quais podem ser percebidas na Figura 7.

Figura 7 – Etapas do processo produtivo de materiais cerâmicos



A adição de resíduos pode ser feita imediatamente antes do processo de mistura e conformação da massa cerâmica, de acordo com a composição de cada resíduo utilizado, podendo também ser feita antes da etapa de apodrecimento. Cada uma das três etapas é descrita nos tópicos a seguir.

2.1 Extração e beneficiamento do solo

A extração nas jazidas de solo é feita geralmente a céu aberto de forma manual ou mecânica, sendo o material transportado por caminhões. O beneficiamento é o processo de eliminação das impurezas e minerais indesejados misturados à argila por peneiramento, sedimentação, filtragem e outros processos.

A estocagem ou sazonalidade é importante para a decomposição da matéria orgânica presente no solo, processo conhecido como apodrecimento, tornando-a mais pura e homogênea, além da garantia de produção em época chuvosa (MACEDO, 2007; ALBUQUERQUE, 2009). Esse processo se dá pela ação de intempéries naturais, conferindo características tecnológicas superiores àquelas que seriam obtidas com a matéria-prima bruta, sendo o período indicado de seis meses a um ano (SANTOS, 1989; DUTRA, 2007).

A uniformização do tamanho das partículas é indispensável para se obter uma boa qualidade do produto cerâmico, sendo realizada por moagem e/ou laminação, de maneira a se reduzirem os torrões presentes nas argilas e a granulometria das matérias-primas. Para cada tipo de produto a ser produzido é desejável uma faixa granulométrica, o que é discutido no item sobre a Análise Granulométrica (AG).

2.2 Mistura e conformação da massa

Após a preparação das matérias-primas a serem utilizadas na composição da massa cerâmica, deve ocorrer o processo de mistura dos compostos e adição de água em quantidade mínima suficiente para se alcançar plasticidade necessária à massa. A adição de água à mistura com argilominerais fornece além das características de plasticidade, resistência mecânica antes da queima, retração linear de secagem, compactação e outras (ABDI, 2016; ARAÚJO, 2009). A essa umidade adicionada dá-se o nome de “água de plasticidade” e, no processo de extrusão, deve ser superior ao limite de plasticidade e inferior ao limite de liquidez (SANTOS, 1989). Na conformação por prensagem, por sua vez, o teor de umidade geralmente varia entre 5 e 10%, usualmente tomada como metade do limite de plasticidade (ARAÚJO, 2009), não podendo ser muito alta (entre 16 e 25%), pois a prensagem acabaria por amassar o corpo de prova enquanto o correto seria a desintegração pela pressão aplicada (MACEDO, 2007).

Feita a mistura e homogeneização dos componentes da massa, realiza-se os processos de conformação das massas granuladas por extrusão ou prensagem. A prensagem se dá pela conformação da massa em molde rígido ou flexível com aplicação de pressão pré-determinada e posterior extração da peça. Esse procedimento é viável pela facilidade de se obterem peças uniformes e com dimensões e formas definidas (ARAÚJO, 2009; ALBERO, 2000), muito utilizado na produção de pisos e revestimentos (PINTO, 2010). A pressão aplicada para a moldagem adequada deve ser suficiente para expulsão do ar presente na massa, diminuição da porosidade e preenchimento total da cavidade do molde de maneira a manter a

ortogonalidade, geralmente em torno de 200 a 500 kg/cm² (20 a 50 MPa) (ARAÚJO, 2009). Na extrusão a massa passa pela extrusora ou maromba, onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal através de um bocal de acordo com o formato desejado da peça, em seguida é cortado nas dimensões necessárias (ALBUQUERQUE, 2009; AMORIM, 2007).

A aplicação de pressões mais altas durante a prensagem ou a extrusão aumenta o grau de compactação da massa, no entanto dificulta a eliminação da umidade tornando o produto mais propenso a trincamento.

Outros processos de conformação da massa cerâmica podem ser utilizados de acordo com o produto que se deseja obter, como a suspensão (barbotina), feita com uma “solução” de argila e moldagem em moldes porosos, geralmente de gesso ou resinas (ALBUQUERQUE, 2009), utilizada para fabricação de peças de formas mais complexas.

2.3 Tratamento térmico

As massas utilizadas para a fabricação de produtos cerâmicos devem passar por tratamentos térmicos de secagem e sinterização (queima) para adquirir as propriedades tecnológicas finais, conforme descrito a seguir.

2.3.1 Secagem

O processo de secagem dos corpos de prova é vital para a perda por evaporação da quantidade de água remanescente dos processos de mistura e conformação da massa. Pode ser realizado de maneira natural, em regiões de clima mais seco e em peças de pouca espessura, onde se aproveita da radiação solar e circulação eólica natural, ou de maneira artificial, em secadores a temperaturas de 50 a 150°C (AMORIM, 2007).

A secagem é necessária para se evitarem tensões residuais e defeitos nas peças cerâmicas e ocorre com a saída gradual da água da massa por difusão, o que acarreta contração nas peças à medida que os grãos das matérias-primas se aproximam uns dos outros. É neste ponto em que fica visível que a quantidade de água utilizada na mistura deve ser mínima, uma vez que peças confeccionadas com argilas muito finas necessitam de maior volume de água, portanto sofrem maior contração na secagem, recomenda-se então a adição de materiais com granulometria maior.

É necessário também controlar a uniformidade da secagem, uma vez que o empenamento das peças pode ser causado pela diferença na velocidade de secagem de diferentes partes da peça (AMORIM, 2007). A secagem deve ocorrer de maneira lenta e gradual, garantindo teor de umidade entre 0,8 e 1,5% (ALBUQUERQUE, 2009), evitando a formação de tensões residuais, além da necessidade de se observar o posicionamento correto das peças durante a secagem. Os empenamentos podem ser causados sobretudo pela secagem diferencial, quando uma parte da peça seca mais rapidamente que outra, causando endurecimento dessa parte e contração da parte ainda plástica.

2.3.2 Sinterização

A fase de sinterização ou queima se dá pelas transformações realizadas com o uso de energia térmica, na qual ocorre o processo de se retirar a umidade remanescente da fase de secagem. A sinterização é um processo irreversível, no qual os defeitos cometidos nas etapas anteriores tornam-se visíveis (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009). Para a produção de materiais de cerâmica vermelha são utilizadas temperaturas em torno de 950°C (SANTOS, 1989). São três os estágios que compõem a etapa de queima:

1. Pré-sinterização: quando são eliminados a matéria orgânica e gases provenientes da oxidação das matérias-primas; devendo ocorrer com aquecimento gradual da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
2. Sinterização: tempo em que o forno permanece no patamar isotérmico, no qual parte da matéria passa pelo processo de fusão penetrando nos poros da massa; e
3. Resfriamento: feito de maneira gradual, como na pré-sinterização, é quando a fase fundida se solidifica em um corpo mais resistente e denso.

O aquecimento e o resfriamento devem ocorrer de maneira gradual devido à dilatação e contração que as peças sofrem ao longo desses processos, podendo ocorrer empenamento e trincamento dos materiais. Conforme Andrade (2009), a velocidade de aumento e diminuição da temperatura varia com o tipo de forno e de solo utilizados, não havendo uma curva-padrão para essas variações nem tempo padrão para permanecer no patamar isotérmico. Da mesma maneira, deve-se ter o cuidado com o posicionamento das peças dentro dos fornos, pois o calor mal distribuído pode resultar em algumas peças cruas ou com queima parcial, devendo-se manter a atmosfera interna dos fornos sempre oxidante (MACEDO, 2007).

A adição de fundentes à massa cerâmica atua de maneira a diminuir a temperatura necessária para formação da fase líquida durante a queima. O óxido de potássio (K_2O), por exemplo, funde-se sob a forma de uma mistura eutética com os óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3) a $990^\circ C$ e inicia a formação de feldspatos potássicos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) a partir de $1140^\circ C$. Dessa forma, aumentando-se a concentração de K_2O na massa cerâmica, a temperatura de fusão da mistura diminui e ocorre o aumento significativo na quantidade de fase líquida (ALPER, 1995).

Durante a sinterização, vários são os processos físicos e químicos que ocorrem na massa cerâmica, como a perda de massa, formação de fase vítrea e de novas fases cristalinas e soldagem dos grãos (AMORIM, 2007). Os minerais alcalinos (ilita, feldspato etc.) presentes nas matérias-primas formam uma fase líquida que penetra nos poros da massa, com a viscosidade diminuída pelo aumento da temperatura, sendo eliminados por capilaridade. Normalmente, para um processo bom de queima das argilas, recomendam-se temperaturas entre 900 e $1000^\circ C$ (BRUXEL, 2011). A partir de $1150^\circ C$ há grande mudança nas peças, com diminuição acentuada na taxa de retração, absorção e porosidade aparente (ALVEZ; BALDO, 1997). O ferro, que proporciona coloração avermelhada à massa cerâmica, é liberado por volta de $900^\circ C$ em forma de hematita. O Quadro 1 aponta os principais fenômenos que ocorrem nos materiais argilosos em função do aumento da temperatura, conforme Rocha, Zorel Junior e Lando (2017), Andrade (2009), Dutra (2007), Macedo (2007) e Alvez e Baldo (1997).

As trincas são comumente causadas pela rapidez da secagem, aquecimento e/ou resfriamento, e normalmente se manifestam das bordas, onde se mostram mais abertas, para o centro das peças. As trincas causadas pelo aquecimento são pouco sinuosas, abertas e de bordas dentadas, enquanto as de resfriamento se apresentam mais finas, lisas e de bordas fechadas muitas vezes em forma de S (AMORIM, 2007; MACEDO, 2007). O processo de aquecimento acelerado leva à formação e rápida liberação de gases originados da decomposição dos materiais, sobretudo da matéria orgânica, levando à formação de bolhas superficiais (ANDRADE, 2009). Deve-se, portanto, atentar-se aos defeitos de conformação das peças antes do processo de queima, uma vez que os processos úmidos ou secos ainda podem ser reprocessados, enquanto os produtos sinterizados defeituosos não podem ser reaproveitados e são descartados (GARCIA *et al.*, 2015).

Quadro 1 – Fenômenos físicos e químicos nos materiais argilosos em função da temperatura

Temperatura (°C)	Transformação
110 ~ 150	Eliminação de água higroscópica remanescente ^[1;2;3;4]
150 ~ 250	Eliminação de água adsorvida ^[1;2;4]
350 ~ 650	Eliminação de água estrutural, queima da matéria orgânica e dissociação de elementos sulfurosos ^[1;2]
400 ~ 600	Decomposição de compostos orgânicos e reações de desidroxilação ^[2;3;4;5]
573	Transformação de quartzo α em β / acompanhada de expansão ^[1;2;5]
700	Reações entre a sílica e alumina com fundentes ^[1]
700 ~ 900	Início da fusão de álcalis e óxidos de ferro ^[2]
870 ~ 900	Decomposição de carbonatos e liberação de CO ₂ ^[1]
950 ~ 1225	Vitrificação / liberação de cristobalita (SiO ₂) ^[3]
1000	Início da fusão dos CaO e FeO, com formação de silicatos / elevação acentuada na resistência mecânica e intensificação da coloração avermelhada por oxidação do ferro bivalente ao ferro trivalente ^[1;2;6]
1100	Formação de espinélio alumínio-silício ^[3]
1150	Superqueima / mudança brusca na coloração (cor preta) ^[6]
Até 1200	Formação de fase líquida com redução do volume de poros ^[2]
1225	Transformação do espinélio em mulita e liberação de sílica ^[3]
1750	Fusão completa do sistema ^[3]

Fonte: [1] ANDRADE (2009); [2] DUTRA (2007); [3] MACEDO (2007); [4] ROCHA, ZOREL JUNIOR; LANDO (2017); [5] SANTOS *et al.*, 2017; [6] ALVEZ; BALDO (1997).

3 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas para produção de materiais de cerâmica vermelha são constituídas basicamente por argilas plásticas e não plásticas, com acréscimo de água e alguns aditivos, mantendo-se a formulação pré-estabelecida (PINTO, 2010; ALBUQUERQUE, 2009). A fração argilosa apresenta granulometria muito fina, conferindo à massa plasticidade e ao produto características de qualidade. A fração não-argilosa atua como redutora de plasticidade na massa cerâmica facilitando a conformação das peças, a secagem e a sinterização (ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007).

É importante o estudo da formulação ideal para cada matéria-prima utilizada na massa cerâmica, pois cada característica e composição tem função específica na conformação do produto. A composição da matéria-prima foi dividida conforme a distribuição granulométrica (Quadro 2), na qual a fração argilosa corresponde às partículas mais finas e a fração não-argilosa, às partículas mais grossas.

Quadro 2 – Caracterização das matérias-primas

Fração argilosa (plástica)	Caulinitas
	Esmectitas
	Ilitas
Fração não-argilosa (não plástica)	Sílica livre
	Silicatos
	Carbonatos
	Óxidos metálicos
	Óxidos e sais solúveis
Aditivos	Matéria orgânica
	Plastificantes
	Desplastificantes
	Outros

3.1 Fração argilosa (plástica)

Santos (1989) define a argila como um “material natural de textura terrosa de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água”. A principal função da fração argilosa (ou argila gorda) é conferir à massa a plasticidade necessária para garantir moldabilidade, coesão, conformação e aumento das qualidades mecânicas, sendo responsável também pela retração na secagem (ANDRADE, 2009; ARAÚJO, 2009; MACEDO, 2007), sendo plasticidade o termo utilizado para definir a propriedade de um material úmido se deformar sem rompimento quando submetido a uma tensão, permanecendo deformado quando a tensão aplicada é cessada (SANTOS, 1989; AMORIM, 2007). No entanto, o excesso de plasticidade da mistura dificulta a moldagem das peças devido ao grau de aderência elevado (ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007). Nos revestimentos cerâmicos, a fração argilosa é também responsável por fornecer a composição desejada para o suporte (biscoito) da placa (PINTO, 2010). Os principais grupos argilosos são: caulinitas, micas hidratadas (ilitas) e esmectitas (montmorilonitas) (ABNT, 1995).

Os argilominerais apresentam dimensões inferiores a 2 μm e a composição mineralógica é basicamente de caulinita, ilita e montmorilonita, formadas por camadas tetraédricas de íons de oxigênio (O^{2-}) e silício (Si^{4+}) e octaédricas de alumínio (Al^{3+}) e hidroxila (OH^-), na qual a ordem, espaçamento entre elas e as substituições entre íons, como o alumínio por magnésio ou ferro ou do silício por alumínio ou ferro, são determinantes do tipo de argilomineral (BRUXEL, 2011; ANDRADE, 2009). Quimicamente, os argilominerais possuem em sua composição, principalmente, os elementos: magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros minerais que podem ser considerados impurezas e eliminados por processos físicos (beneficiamento) (BRUXEL, 2011; PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009; AMORIM, 2007).

As argilas podem receber outras denominações com relação à gênese e composição mineralógica, como caulins (*china-clays*), bentonitas, refratárias (*fire-clays*), para cerâmica branca (*ball clays*) entre outras (AMORIM, 2007; MACEDO, 2007; SANTOS, 1989). Os argilominerais mais importantes para a produção cerâmica são descritos a seguir.

3.1.1 Caulinita

As argilas que possuem alto teor de caulinita são consideradas refratárias, devido à alta concentração de sílica (SiO_2) e gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), formando uma estrutura bilaminar com

uma camada tetraédrica de silicato (SiO_4^{4-}) e uma octaédrica de gibsita do tipo 1:1 sobrepostas e ligadas por pontes de hidrogênio (Figura 8a), o que evita a penetração de água entre as unidades estruturais e resulta em baixa expansão e plasticidade (PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009; AMORIM, 2007; ABNT, 1995; SANTOS, 1989), além de fornecer aumento da refratariedade e perda de massa durante a queima (COUTINHO; VIEIRA, 2016). Os silicatos mais abundantes com estruturas em folha estão presentes, por exemplo, nas moscovitas, mica muito comum em vários tipos de rochas, e na caulinita sob a forma de $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PRESS, 2006). Na estrutura da caulinita podem ocorrer substituições no tetraedro de Si^{4+} por Al^{3+} e no octaedro de Al^{3+} por Fe^{2+} e/ou Mg^{2+} (ANDRADE, 2009). A moscovita, devido à sua estrutura lamelar, pode causar defeitos nas cerâmicas, mas pode atuar como fundente quando em tamanho reduzido promovendo a formação de fase líquida durante a sinterização (COUTINHO; VIEIRA, 2016).

Juntamente com outros tipos de argila, as caulinitas compõem cerca de 75% das rochas sedimentares do planeta, e as argilas que contêm caulinita são muito utilizadas na formulação de massas cerâmicas, sendo responsável por conferir plasticidade à mistura (COUTINHO; VIEIRA, 2016), no entanto, a caulinita pura não é recomendada para produção de cerâmica vermelha devido às características de cor branca pós-queima, perda de massa e contração linear elevada, o que proporciona comportamento refratário na sinterização e diminui muito a porosidade dos produtos pós-queima, mas podem ser utilizadas em menores teores se misturada a óxidos de ferro, grãos de areia e outros elementos (BRUXEL, 2011; ALBUQUERQUE, 2009; ANDRADE, 2009; CASSAN, 2008; MACEDO, 2007). Para a fabricação de porcelanatos os teores de caulinita na massa cerâmica variam de 10 a 15% para atribuir a cor branca ao produto (ARAÚJO, 2009).

3.1.2 Esmectitas

A esmectita é um silicato de alumínio e/ou magnésio hidratado e, da mesma forma como na illita, apresenta substituição parcial ou total do alumínio de sua estrutura por outros cátions neutralizantes, como ferro, magnésio e outros. São, em geral, encontradas em rochas derivadas de cinzas vulcânicas, as bentonitas, e tem a propriedade de aumentar as propriedades plásticas e coloidais das massas em conjunto com as illitas, porém causam mais variação linear na secagem e na queima (AMORIM, 2007; MACEDO, 2007).

As montmorilonitas são os principais argilominerais componentes deste grupo, e sua estrutura é formada por uma camada octaédrica de gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) entre duas camadas

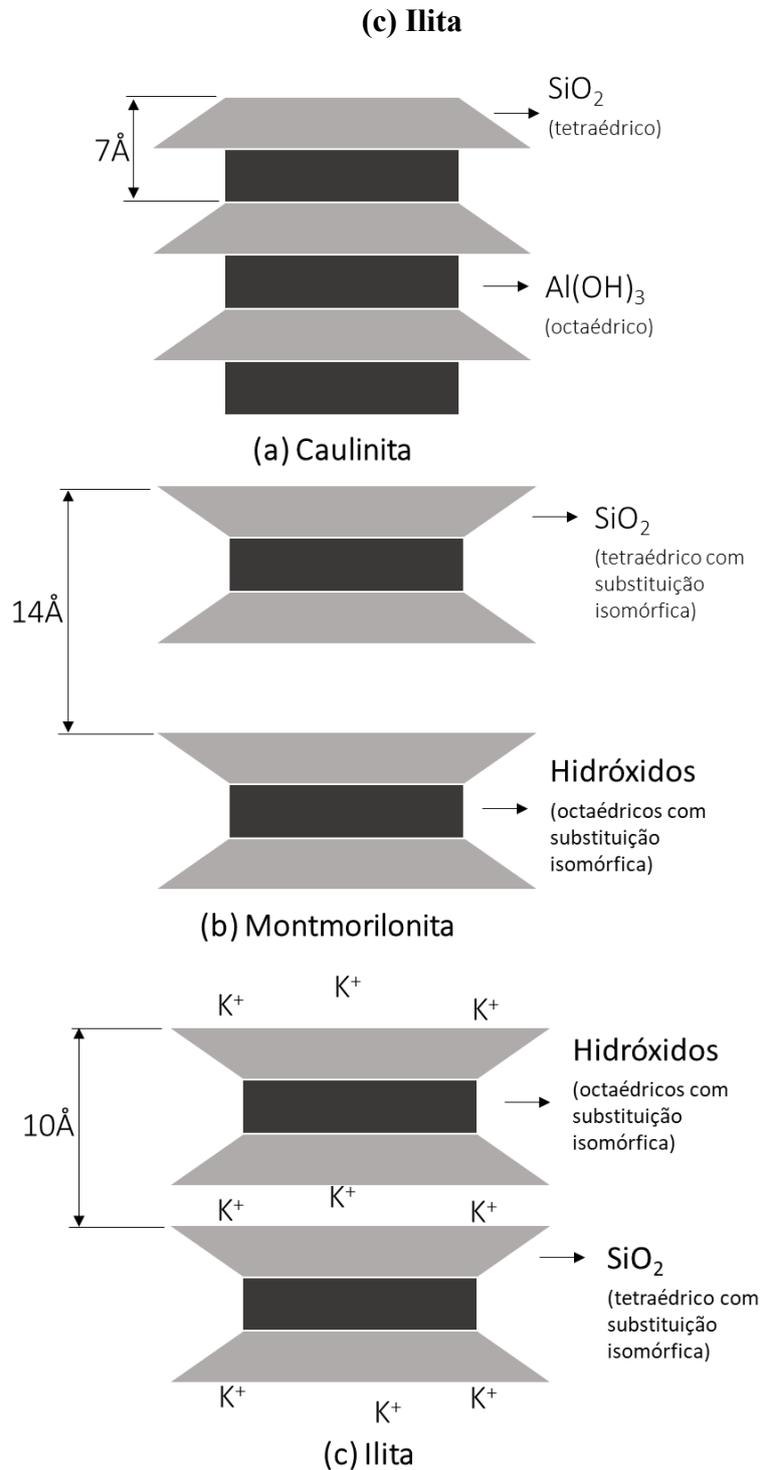
tetraédricas de silicato (SiO_4), apresentando moléculas de água entre essas unidades estruturais (Figura 8b), o que torna fácil a dispersão em água e aumenta a expansão e a plasticidade (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009; ABNT, 1995). Dessa forma, as argilas que contém grandes quantidades de esmectitas possuem alto grau de plasticidade (SANTOS, 1989) e granulometria fina, o que contribui para o preenchimento de microporos durante a prensagem e melhor sinterização dos corpos de prova (CHRISTOFOLETTI; BATEZELLI; MORENO, 2015).

3.1.3 Ilitas

A ilita ou mica hidratada, encontrada em argilas, argilitos e xistos, diferencia-se da montmorilonita pela substituição maior de silício (Si^{+4}) por alumínio (Al^{3+}), o que torna as argilas ricas em ilitas sensivelmente menos refratárias (PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009; AMORIM, 2007; MACEDO, 2007), sendo originada das micas por hidratação (substituição de K por H_2O) sem modificações estruturais (ABNT, 1995). Podem ser descritas, portanto, como um silicato de alumínio hidratado, com alto teor de óxido de potássio e granulometria muito fina, possuindo por isso boa plasticidade e trabalhabilidade, com bom desempenho na secagem. Esse mineral pode ainda contribuir para a coloração avermelhada dos compostos cerâmicos quando possuem ferro em sua composição (MACEDO, 2007).

A estrutura das ilitas se diferencia das montmorilonitas pela presença de cátions de potássio (K^+) entre as unidades estruturais (Figura 8c), o que dá mais estabilidade ao mineral e diminui a capacidade de adsorção de água e permuta catiônica.

Figura 8 – Estrutura em camadas dos argilominerais (a) Caulinita; (b) Montmorilonita;



Fonte: Pinto, 2010 (Adaptado)

Devido à interação do potássio com o alumínio, quando houver pouca substituição do silício as ligações entre as unidades estruturais se mostra mais fraca e, portanto, mais suscetível à adsorção de água (PINTO, 2010).

3.2 Fração não-argilosa (não plástica)

A fração não-argilosa (ou argila magra) atua, primordialmente, na fase de processamento térmico, com o propósito de reduzir a retração e deformação da massa cerâmica no processo de secagem e baixar a temperatura de vitrificação, sendo, portanto, chamados de materiais fundentes (PINTO, 2010; ALBUQUERQUE, 2009; ANDRADE, 2009). A presença das areias nos produtos cerâmicos aumenta sua porosidade, facilitando a perda de água durante a sinterização, com consequências na resistência do material (BRUXEL, 2011). As matérias-primas não plásticas principais são os filitos (rocha composta por sericita, caulinita e quartzo), carbonatos, feldspatos, micas, óxidos metálicos, sais solúveis e matéria orgânica.

3.2.1 Sílica livre

A sílica livre tem a função de reduzir a plasticidade e retração das argilas, podendo aumentar a refratariedade e a resistência mecânica do produto cerâmico quando se forma o silicato de cálcio em associação com o óxido de cálcio (CaO) atuando como uma espécie de esqueleto do material durante a formação da fase líquida (COUTINHO; VIEIRA, 2016; ARAÚJO, 2009; MACEDO, 2007).

O quartzo atua como material de enchimento de poros na massa cerâmica e pode ser utilizado na produção de telhas cerâmicas no percentual de 15 a 30% em peso, no entanto seu excesso pode reduzir muito a plasticidade e resistência mecânica da massa (GOES *et al.*, 2014; MACEDO, 2007). A presença do quartzo é importante também para regulação do coeficiente de dilatação das peças e originar a estrutura do corpo cerâmico no suporte das placas de revestimento cerâmico, apresenta dureza, alto ponto de fusão e capacidade de vitrificação (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009; ARAÚJO, 2009; MACEDO, 2007). A estrutura do quartzo é do tipo tridimensional, no qual se formam redes em que tetraedros de silicato (SiO_4^{4-}) compartilham entre si dois íons de oxigênio para cada íon de silício, tomando a configuração de SiO_2 (CASSAN, 2008; PRESS, 2006).

Um cuidado deve ser tomado com o percentual de quartzo na massa cerâmica, que pode originar peças com resistência mecânica reduzida. Durante o processo de queima, a forma estável do quartzo à temperatura ambiente, chamada quartzo α , transforma-se em quartzo β à temperatura de 573°C com expansão de cerca de 3% de seu volume, o que pode levar ao surgimento de trincas no produto cerâmico (PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009).

3.2.2 Feldspatos

Os feldspatos são compostos sílico-aluminosos alcalinos ou alcalino-terrosos com granulometria fina atuam como fundentes na composição da massa cerâmica, pois apresentam ponto de fusão próximo às temperaturas comuns de sinterização e fazem parte da estrutura cristalina no produto sinterizado (GOES *et al.*, 2014; MACEDO, 2007). Estão presentes em rochas magmáticas e dão origem aos argilominerais. Os minerais componentes dos feldspatos mais importantes para a indústria cerâmica são a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), o ortoclásio (KAlSi_3O_8) e a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009). Os feldspatos, assim como o quartzo, são estruturas tridimensionais, com a junção de tetraedros de silício (SiO_4^{4-}) e compartilhamento dos quatro íons de oxigênio (PRESS, 2006).

Os silicatos compõem cerca de 95% da crosta terrestre, sendo o tipo mais abundante de mineral (KLEIN; DUTROW, 2012; CASSAN, 2008). São compostos de um íon central de silício (Si^{4+}) circundado por quatro íons de oxigênio (O^{2-}), formando SiO_4^{4-} com carga negativa, portanto se liga a cátions, frequentemente, para formar minerais eletricamente neutros, como o sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) ou ferro (Fe^{2+}), e, frequentemente, o alumínio (Al^{3+}) substitui o silício. Podem ser encontrados isolados, quando se ligam a esses cátions, ou quando associados a outros tetraedros de silicato compartilhando íons de oxigênio formando estruturas em cadeias simples, duplas, em folhas ou tridimensionais (CASSAN, 2008).

Ao queimar a temperaturas acima de 1100°C , os feldspatos atuam como fundentes por apresentarem temperatura de fusão relativamente baixa (entre 1100 e 1550°C), diminuindo a temperatura de queima do produto e a porosidade pela formação de fase líquida que preenche os poros por capilaridade, enquanto que, abaixo dessa temperatura, comportam-se como substâncias inertes (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009; ARAÚJO, 2009).

3.2.3 Carbonatos

Carbonatos são compostos pela combinação de carbono e oxigênio, sob a forma de complexos aniônicos dos carbonatos (CO_3^{2-}), que consistem em um átomo de carbono circundado por três íons de oxigênio em um triângulo. Alguns minerais carbonáticos são encontrados combinados com o cálcio e o magnésio, sob a forma de carbonato de cálcio ou calcitas (CaCO_3), carbonato de magnésio ou magnesitas (MgCO_3) e carbonato de cálcio e

magnésio ou dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Similarmente à estrutura foliar dos silicatos, os carbonatos são dispostos em estruturas foliáceas, sendo conectados por esses cátions (Ca^{2+} e Mg^{2+}) (KLEIN; DUTROW, 2012; PRESS, 2006).

A calcita é um dos minerais não-silicáticos mais abundantes, sendo o composto principal das rochas calcárias, e a dolomita, por sua vez, compõe as rochas dolomíticas, sendo formada pela separação alternada por camadas de cálcio e magnésio das folhas de carbonato (KLEIN; DUTROW, 2012; PRESS, 2006).

Para a produção de materiais cerâmicos, o teor de carbonatos, assim como o de compostos de enxofre, deve ser baixo, especialmente pela liberação de gás carbônico (CO_2) durante a dissociação (CaCO_3 a 800°C e MgCO_3 a 600°C) e consequente aumento da porosidade e provocação da formação de eflorescência nos produtos, enquanto os óxidos restantes (CaO e MgO) podem reagir com os outros compostos e atuar como fundentes secundários. Em temperaturas acima de 950°C , a calcita e a magnesita reagem com o quartzo e argilominerais para formação de silicatos resistentes, como o de cálcio (CaSiO_3) e o de magnésio (MgSiO_4) (PINTO, 2010; MACEDO, 2007).

Os carbonatos contribuem para o aumento da porosidade, mas diminuem a retração de queima e expansão por umidade em virtude de não conterem água em suas moléculas (PINTO, 2010). Dessa forma, argilas com alto teor de calcário tendem a formar produtos com menor resistência mecânica após a queima (SANTOS *et al.*, 2016). Os grânulos de calcário (CaCO_3), presente em cascalhos, areias calcárias e outros, passa por quebra durante o processo de queima, resultando em óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO_2). O CO_2 é liberado para a atmosfera e o CaO , por sua vez, hidrata-se na presença de umidade formando o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que se expande com uma pressão maior que a resistência do material cerâmico, produzindo fissuras e lascas no produto. Geralmente, recomenda-se a diminuição da granulometria das matérias-primas e o controle da quantidade de calcário, mantendo o teor abaixo de 8-10% (MACEDO, 2007). O lascamento pela liberação de gases pode ser mais elevado em peças com baixa porosidade, alto teor de argilas de granulometria fina, grandes espessuras e alta velocidade de aquecimento.

3.2.4 Óxidos metálicos

Os óxidos são formados pelos ânions de oxigênio (O^{2-}) combinados com cátions de outros elementos, geralmente íons metálicos, formando minérios de grande importância

econômica, como os minérios de cromo, titânio e ferro (KLEIN; DUTROW, 2012; CASSAN, 2008; PRESS, 2006).

Os principais óxidos metálicos presentes nas argilas são os óxidos de ferro I e II (férico ou hematita – Fe_2O_3 e ferroso – FeO), magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4), limonita (hidróxido de ferro – $\text{Fe}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), goethita (FeOOH), anatásio (dióxido de titânio – TiO_2), ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) e outros. O efeito da presença desses óxidos é, essencialmente, a alteração da cor do produto pós-queima, oxidação da hematita e magnetita proporcionam coloração vermelha e preta, respectivamente, e redução da refratariedade, normalmente encontrados em materiais para telhas cerâmicas em teores de 8 até 10% (CARREIRO *et al.*, 2016; CÂMARA *et al.*, 2013; KLEIN; DUTROW, 2012; BRUXEL, 2011; PINTO, 2010). Conforme Macedo (2007), a soma dos teores de hematita e anatásio deve ser maior que 2% para que os produtos cerâmicos apresentem cor avermelhada, do contrário terão aparência clara e esbranquiçada, entretanto, a presença de anatásio em teores mais elevados nas massas cerâmicas também deixem o produto com a cor acinzentada (SANTOS, 1989).

A presença de teores mais elevados de óxidos de ferro pode acarretar a formação do coração preto, região escurecida no interior dos produtos pós-queima que acarreta inchamento e deformações pirolásticas. Por sua vez, teores elevados de dióxido de titânio tendem a intensificar a cor proporcionada pela oxidação da hematita e magnetita (DAMIANI *et al.*, 2001; PINTO, 2010).

O coração preto é formado pela ocasião de duas reações, a carbonização da matéria orgânica e a redução de óxidos de ferro pelo monóxido e dióxido de carbono gerados pela carbonização, pois os óxidos de ferro reduzidos (Fe_3O_4 e FeO) apresentam coloração mais escura e dificultam a saída de gases, inchando a peça (DAMIANI *et al.*, 2001; PINTO, 2010). O coração preto é assim chamado por caracterizar uma mancha de tonalidade acinzentada a preta no interior do produto, podendo ser visto ao longo de sua secção transversal. É causado pela combustão incompleta da matéria orgânica (compostos de carbono) presente na massa, quando não ocorre a oxidação total das matérias-primas, podendo ser influenciado pela baixa porosidade, pressão de compactação e velocidade de queima, sendo evitado pela adição de substâncias não plásticas (magras) (PINTO, 2010; AMORIM, 2007; MACEDO, 2007). A presença do coração preto, em alguns casos, não é aparente na superfície das peças, todavia é um grande problema em peças pouco espessas, como as cerâmicas de revestimento, provocando deformações pirolásticas e inchamentos que deterioram as características técnicas e estéticas dos produtos (AMORIM, 2007; MACEDO, 2007).

3.2.5 Óxidos e sais solúveis

Os óxidos solúveis de metais alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (MgO e CaO) estão presentes em quantidades mais baixas nas argilas, somando cerca de 5% da composição e podem ser formados durante o processo de sinterização causando alguns inconvenientes, entretanto sua presença contribui para a redução da porosidade e o abaixamento da temperatura de queima, devido à reatividade com a sílica e os argilominerais (ARAÚJO, 2009; MACEDO, 2007; BORLINI *et al.*, 2005). Os cátions metálicos formam ligações iônicas com os átomos de silício, substituindo a ligação covalente existente entre este e os átomos de oxigênio, diminuindo a energia de ativação necessária para formação da fase vítrea e líquida (SANTOS *et al.*, 2017; COUTINHO; VIEIRA, 2016; PINTO, 2010).

Os sais solúveis mais comuns, além dos carbonatos, são os sulfatos, compostos pela combinação de enxofre e oxigênio sob a forma de ânions de sulfato (SO_4^{2-}), no qual se forma uma estrutura tetraédrica com o átomo de enxofre central e quatro íons de oxigênio circundantes (PRESS, 2006). Os sulfatos mais comuns são o de cálcio (CaSO_4), de magnésio (MgSO_4), de sódio (NaSO_4), de potássio (K_2SO_4) e outros que podem provocar o surgimento de eflorescências ao longo do tempo nos produtos cerâmicos (PINTO, 2010).

3.2.6 Matéria orgânica

A matéria orgânica é formada pela decomposição e compactação de restos de organismos vivos (CASSAN, 2008). A presença de matéria orgânica no solo incrementa sua plasticidade, contudo pode influenciar na qualidade final dos materiais produzidos, diminuindo a porosidade do material sinterizado, além de provocar rupturas durante a secagem e a presença do coração preto (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007). Por outro lado, durante a sinterização, a queima da matéria orgânica resulta no desprendimento de gases e consequente aumento dos poros no produto (HEREK *et al.*, 2009).

3.3 Aditivos

Com o intuito de incrementar as propriedades finais dos produtos ou melhorar a qualidade do processamento são adicionados vários aditivos à massa cerâmica, como o carboimetilcelulose (CMC), aumentador da viscosidade da massa, a poliacrilamida

parcialmente hidrolisada (PHPA), usada para inibir e encapsular argilas hidratáveis (ALBUQUERQUE, 2009). Citam-se também, como aditivos, outras matérias-primas minerais, como a alumina, alumina calcinada, carboneto de silício, óxido de zinco e sílica ativa (AMORIM, 2007). A amônia é um aditivo que pode ser utilizado para diminuir o efeito do coração preto (ANDRADE, 2009).

Outros aditivos podem ter a função desplastificante aumentando a granulometria das massas, como a areia, com granulometria entre 50 e 500 μm , chamote ou grog, argila queimada e moída com granulometria entre 80 e 800 μm , e o pó de carvão em teores de 1 a 2%, o que proporciona mais porosidade à massa e reduz o consumo de combustível no forno (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997; MACEDO, 2007).

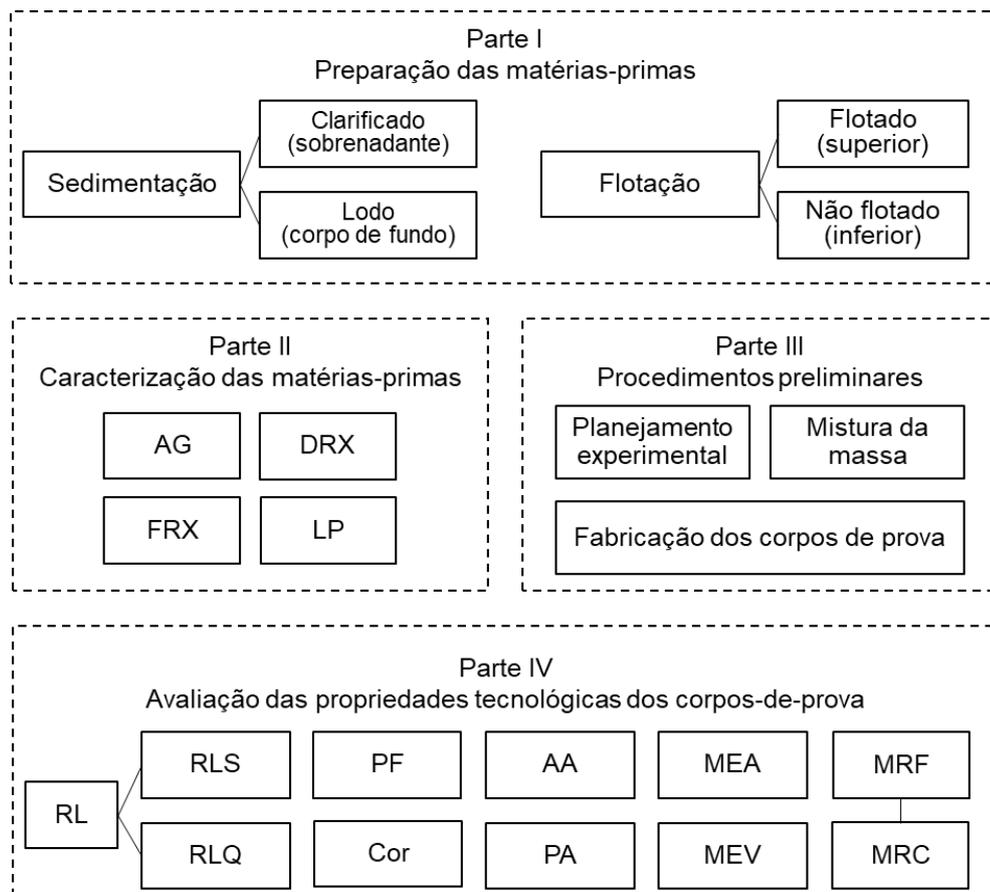
A água, por sua vez, é um aditivo utilizado para compor a massa cerâmica com intuito de fornecer maior plasticidade e tenacidade aos materiais plásticos, facilitando a moldagem e conformação. Neste trabalho, nenhum outro aditivo, além da água, foi adicionado à massa cerâmica.

Dessa maneira, a caracterização das matérias-primas é importante para a previsão das mudanças nas propriedades tecnológicas dos corpos de prova com adição de rejeitos ou outros aditivos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A descrição dos materiais utilizados e os métodos experimentais realizados para caracterização das matérias-primas e dos corpos de prova sinterizados foi dividida em quatro partes (Figura 9). Primeiramente, são descritos os processos de separação utilizados para preparação dos rejeitos antes da adição nas massas, sedimentação e flotação. Na segunda parte, apresentam-se os materiais e métodos adotados para a caracterização das matérias-primas (“argila” e resíduos), discutindo as técnicas de caracterização utilizadas. Na terceira parte, descrevem-se os procedimentos preliminares de produção dos corpos de prova, incluindo a formulação das massas com a proporção de resíduos e a metodologia adotada para moldagem, secagem e sinterização. Na quarta parte, descrevem-se os materiais e métodos utilizados nos ensaios para avaliação das propriedades tecnológicas dos corpos de prova.

Figura 9 – Divisão esquemática das etapas da pesquisa



AG – Análise Granulométrica; DRX – Difração de raios-X; FRX – Fluorescência de raios-X; LP – Limite de Plasticidade; RL – Retração Linear; RLS – Retração Linear de Secagem; RLQ – Retração Linear de Queima; PF – Perda ao Fogo; AA – Absorção de água; PA – Porosidade Aparente; MEA – Massa Específica Aparente; MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; MRF – Módulo de Ruptura à Flexão; MRC – Módulo de Ruptura à Compressão.

1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS (PARTE I)

A preparação do rejeito para utilização como matéria-prima nesta pesquisa está organizada da seguinte forma: moagem e caracterização do rejeito puro, separação/enriquecimento em ferro ou sílica por sedimentação e flotação e estudos de viabilidade de aplicações tecnológicas em materiais cerâmicos.

O rejeito da extração/beneficiamento de ferro da Samarco Mineração em Minas Gerais consiste em uma mistura de resíduos arenosos e argilosos provenientes dos processos de beneficiamento utilizados pelas indústrias (DEY, 2012). Após esses processos de separação, a empresa utiliza a parcela desejada e, ao efetuar o descarte dos rejeitos, as frações são novamente misturadas e depositadas nos reservatórios de barragens. Esses rejeitos possuem um teor relativamente elevado de ferro (10-50 %) e granulometria fina, o que dificulta ou impossibilita o processamento técnico de maneira viável economicamente (DEY, 2012; GOMES, 2011; ROCHA, 2009).

A primeira etapa da preparação das matérias-primas é constituída pela secagem de maneira a eliminar o excesso de umidade. O material é levado à estufa com temperatura menor que 70°C ou, preferencialmente, em local aberto exposto ao sol, o que foi feito neste trabalho tanto para as amostras de solo quanto para as de resíduos.

A segunda etapa é a de cominuição, que se dá pela fragmentação das matérias-primas com o objetivo de reduzir a granulometria, primeiramente por britagem, útil para destorroar o solo quando este é coletado em torrões maiores que 5 cm, e posteriormente por moagem, a qual é de fundamental importância para a redução granulométrica das partículas de maneira a aumentar a reatividade dos compostos e garantir as condições de compactação, uma vez que a forma das partículas influencia na obtenção do produto prensado semiacabado. Contudo, é importante analisar a dureza das matérias-primas, haja vista a alta abrasão que pode gerar nos moinhos, sendo mais indicado nesses casos a moagem por via úmida (ABDI, 2016; PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009). Após a moagem, caso seja notado teor de umidade ainda no solo, o processo de secagem deve ser repetido.

Além desses processos, as amostras moídas de solo foram peneiradas em tamis com abertura de 425 µm (35 mesh) com agitação mecânica, visando uniformizar a granulometria com a separação das partículas de maior tamanho. Para preparação dos resíduos a serem adicionados à massa cerâmica foi efetuada a secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas e destorroamento com uso de almofariz e pistilo.

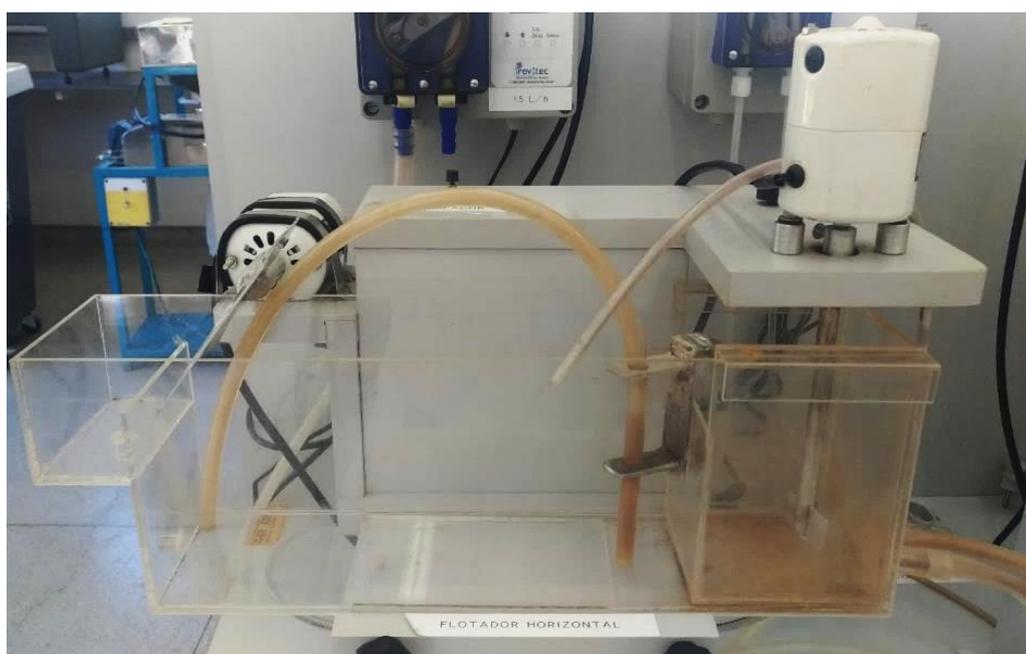
1.1 Sedimentação

O procedimento de sedimentação foi realizado após a dispersão de 500 g de rejeito puro em 500 mL de água (50% em massa) e ajuste do pH para o valor de 10,5 com adição de soda cáustica. Foi utilizada uma proveta de 1000 mL e o tempo de sedimentação utilizado foi de 10 min, após o qual foi drenado o clarificado e, em seguida, exposto à secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$. O lodo do fundo do processo foi realocado para um béquer de 1000 mL e acondicionado em estufa para secagem.

1.2 Flotação

Para o processo de flotação foi preparada a mesma dispersão coloidal com 500 g de rejeito puro em 500 mL de água (50% em massa) e pH de 10,5 ajustado com adição de soda cáustica. A flotação foi realizada no Laboratório de Engenharia I (Curso de Engenharia Química / UFVJM) com a utilização do módulo didático de flotação horizontal de bancada (Figura 10). Foi utilizado o amido de milho como depressor para reforçar o comportamento hidrofílico da hematita, diminuindo a flotabilidade das partículas (MAPA 2006), e a amina como coletora, atuando como estabilizadora da espuma e coletora dos minerais de quartzo (BATISTELI, 2007).

Figura 10 – Flotador horizontal de bancada



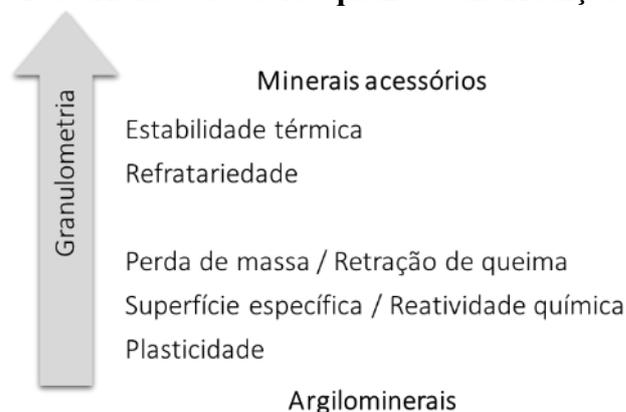
2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS (PARTE II)

Os ensaios para caracterização das matérias-primas são importantes para evitar desperdícios e reduzir custos, além de melhorar a qualidade do produto.

2.1 Análise Granulométrica (AG)

A granulometria do solo está relacionada com a plasticidade e outras propriedades da massa cerâmica, sendo as argilas com granulometria muito fina ($< 2 \mu\text{m}$) mais plásticas e com elevada reatividade química, enquanto as argilas que contêm grãos mais grossos são caracterizadas por apresentarem menor plasticidade e superfície específica, porém maior estabilidade térmica, principalmente com granulometria acima de $60 \mu\text{m}$ (GOES *et al.*, 2014; ANDRADE, 2009; MACEDO, 2007). As propriedades alteradas pela granulometria são apresentadas na Figura 11, apresentando os argilominerais a menor granulometria e os minerais acessórios, a maior.

Figura 11 – Características dos solos quanto à distribuição granulométrica

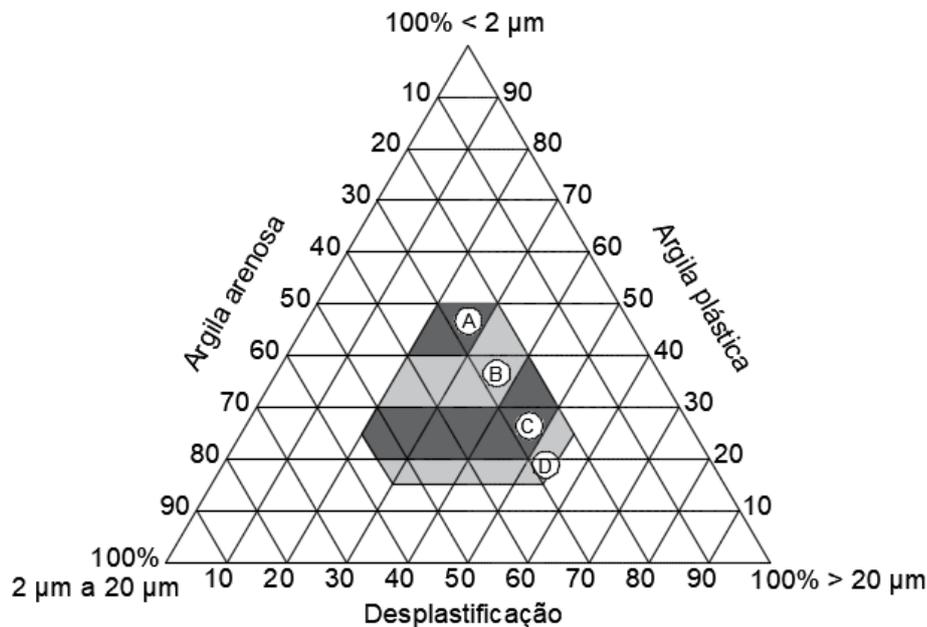


Embora as frações granulométricas finas sejam essenciais para a formulação das massas, produtos cerâmicos não devem ser compostos apenas por argilas ($< 0,002\text{mm}$), mas também por silte ($0,002$ a $0,06\text{mm}$), areia fina ($0,06$ a $0,2\text{mm}$), média ($0,2$ a $0,6\text{mm}$) e grossa ($0,6$ a $2,0\text{mm}$) (ABNT, 1995), cujas proporções são determinadas conforme a NBR 7181. Os métodos de ensaio do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER): ME 051, ME 080 e ME 093 (ABNT, 2016b; ALMEIDA; FRANCO; TAVARES, 2015; DNER, 1994a; 1994b; 1994c), isso porque a fração fina dificulta os processos de conformação da massa, secagem e queima, uma vez que os solos muito finos necessitam de grande quantidade de água

para desenvolver sua plasticidade (SANTOS *et al.*, 2016; ANRADE, 2009). Essas argilas apresentam alto grau de compactação, o que dificulta a eliminação de umidade durante a secagem e sinterização, acarretando expressivas retrações e deformações nos produtos cerâmicos (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997). Conforme Macedo (2007), o solo, para apresentar alta plasticidade e boa resistência à flexão após a secagem, devem possuir 60% de partículas argilosas, 20% de silte e 20% na fração arenosa.

Dessa maneira, é importante dosar as matérias-primas de modo a se obter uma mistura com granulometria adequada, que contenha grãos finos, médios e grossos, buscando uma formulação ideal, conforme o diagrama granulométrico de Winkler (Figura 12) e as composições granulométricas apresentadas na Tabela 1. Este diagrama apresenta graficamente as características granulométricas desejáveis para as matérias-primas, sendo possível determinar o ponto representativo do solo analisado em função do percentual de cada fração obtida (MACEDO, 2007).

Figura 12 – Diagrama granulométrico de Winkler com zonas indicadas para produção de materiais cerâmicos



Fonte: PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997.

Tabela 1 – Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha

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

Fonte: PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997.

O diagrama de Winkler é importante para o estudo da composição granulométrica das massas, sendo fundamental para a caracterização das matérias-primas devido à influência direta da granulometria na qualidade do processamento e propriedades do produto (ANDRADE, 2009).

A análise granulométrica foi realizada em Granulômetro a laser, modelo 1190 da Cilas Líquido, pertencente ao Laboratório de Combustível Nuclear (LABCON) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), com faixa de leitura de 0,04 μm a 2500,00 μm . No ensaio foi disperso cerca de 5 g de material em 50 mL de água e a leitura foi realizada em 60 s em ultrassom com função dispersante para as partículas. A representação gráfica da distribuição granulométrica das amostras é denominada curva granulométrica, na qual a abcissa representa o tamanho das partículas em escala logarítmica (μm), e a ordenada, a percentagem acumulada da massa de solo seco com diâmetro menor que o tamanho identificado pelo equipamento.

2.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

O método de análise por Difração de Raios X (DRX) é muito utilizado para estudos dos minerais componentes de amostras de solo, considerado de suma importância para elucidação das estruturas complexas como um guia para identificação qualitativa de compostos cristalinos (ALBUQUERQUE, 2009). O resultado das análises do difratômetro é expresso no gráfico denominado difratograma, que apresenta a intensidade de radiação espalhada pela amostra em função do ângulo de espalhamento, formando picos de intensidade característicos das estruturas cristalográficas, identificadas aplicando a lei de Bragg (ALBUQUERQUE, 2009; PEDRO, 2007).

Neste trabalho, o ensaio de DRX foi efetuado em Difratorômetro de raios-X automático, marca Rigaku, modelo D/MAX, gerador de raios-X de 3 kW, velocidade de varredura do goniômetro de 4,00°/min, com faixa de 0 a 80°, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X / Serviço de Tecnologia Mineral – SETEM do CDTN.

2.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos solos e outras matérias-primas influencia intimamente o comportamento dos materiais cerâmicos, estando relacionada às propriedades físicas e químicas dos produtos acabados (GOES *et al.*, 2014). Para análise química, destaca-se a importância das técnicas de fluorescência de raios X ou espectrografia por emissão de raios X, técnica analítica multielementar e não destrutiva utilizada para qualificar a composição de substâncias inorgânicas, como os argilominerais (AMORIM, 2007). Na análise de FRX, a amostra é irradiada por um curto período por raios X policromáticos de alta intensidade, que têm sua energia absorvida pela amostra provocando deslocamento de elétrons orbitais e resultando no espectro de emissão de raios X característico de cada elemento componente lido pelo analisador de fluorescência de raios X (AMORIM, 2007; KLEIN; DUTROW, 2012). As amostras foram peneiradas em tamis de 200 mesh (75 µm) e analisadas em equipamento *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*, modelo EDX-720 da Shimadzu, detectando elementos químicos com número atômico entre o Sódio (Na11) e o Urânio (U92), no Laboratório Multiusuário LIPEMVALE/UFVJM.

A técnica de FRX possui a limitação de caracterizar o material de acordo com os óxidos presentes que podem estar combinados entre si formando diversos compostos mineralogicamente distintos, portanto com significado abstrato se utilizada sem o acompanhamento de outras técnicas que forneçam dados físicos e mineralógicos (MACEDO, 2007; PINTO, 2010).

2.4 Limite de Plasticidade (LP)

A determinação do limite de plasticidade é importante para a determinação da quantidade de água a ser adicionada à mistura, pois a adição de menos água que o necessário para a plasticidade adequada acarreta dificuldade nos processos extrusivos, enquanto a adição

de muita água pode levar ao surgimento de muitos poros nos materiais durante a sinterização pela evaporação e consequente formação de gases.

A plasticidade do solo está intrinsecamente relacionada à sua granulometria, presença de matéria orgânica e umidade (ALMEIDA; FRANCO; TAVARES, 2015) e pode ser avaliada a partir dos limites de Atterberg. Esses limites são divididos em limite de plasticidade, limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP). O limite de plasticidade (LP) é tido como o teor de umidade, expresso em porcentagem, necessário para enrolar uma massa de solo (seco a 110°C) em cilindros de 3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, sendo consideradas não plásticas os solos que, com nenhum teor de umidade, é capaz de formar esses cilindros. O limite de liquidez é o teor de umidade acima do qual a massa de solo flui como um líquido quando submetida a agitação. Por sua vez, o índice de plasticidade é obtido pela Equação 1.

$$IP = LL - LP \quad (1)$$

O ensaio de determinação do limite de plasticidade é realizado no passante em tamis de 35 mesh após o destorroamento do solo e secagem à temperatura ambiente. A amostra é colocada em cápsula de porcelana onde se adiciona água destilada em pequenos incrementos, amassando com espátula até se obter uma pasta homogênea e plástica durante 15 min. Em seguida, uma pequena quantidade da pasta (em quintuplicata) foi rolada sobre uma placa de vidro com a palma da mão, a fim de se obter um cilindro com as dimensões mencionadas que, ao ser alcançado, é medido o teor de umidade da amostra, o qual é tomado como o LP do solo (ABNT, 2016a).

3 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES (PARTE III)

Deu-se o nome de procedimento preliminar ao planejamento estatístico dos experimentos e aos processos de fabricação dos corpos de prova descritos neste capítulo. O planejamento dos experimentos foi realizado buscando maximizar o controle dos fatores experimentais, tornando o trabalho mais eficiente que a aplicação do método de tentativa e erro.

3.1 Fabricação dos corpos de prova

O processo de fabricação dos produtos cerâmicos envolve, pelo menos, quatro etapas: a preparação das matérias-primas, geralmente por moagem, a mistura e conformação da massa, com adição de água e extrusão das peças ou prensagem em molde, a secagem, que pode ser natural ou artificial, e a queima ou sinterização, na qual as peças adquirem suas propriedades finais. Para alguns produtos pode haver a necessidade de outras etapas para a finalização e acabamento, o que não será tratado neste trabalho, uma vez que a produção de cerâmica vermelha não requer tratamento pós-queima.

3.1.1 Planejamento experimental e formulação das massas

O planejamento da formulação das massas cerâmicas é fundamental para a definição das características químicas, físicas e mecânicas desejáveis para o produto (PINTO, 2010). As massas cerâmicas devem apresentar uma quantidade considerável de argilominerais de maneira a garantir a plasticidade necessária para o processamento, embora grande quantidade de materiais de granulometria fina dificultem a moldagem pela elevada aderência que confere à mistura, o que prejudica os processos de secagem e sinterização e, conseqüentemente, as características finais do produto. Em vista disso, devem-se adicionar a esses argilominerais argilas com maior teor de impurezas, adequando a distribuição granulométrica dos compostos misturados (MACEDO, 2007).

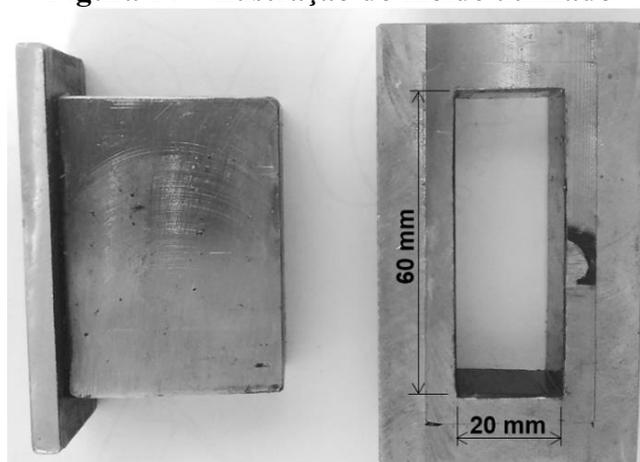
É possível perceber na Figura 13 a variação da tonalidade das amostras em forma de pó seco da “argila” e do rejeito puro e após os processos de sedimentação e flotação passados na peneira de 35 mesh.

Figura 13 – Amostras secas das matérias-primas

Um dos ensaios de caracterização dos corpos de prova é destrutivo (módulo de ruptura), assim, os experimentos foram organizados de maneira que estes fossem realizados por último, garantindo melhor dimensionamento do experimento (número de réplicas) e reduzindo os custos da pesquisa. Além disso, para garantir uma melhor estimativa das características dos corpos de prova, foram utilizadas três réplicas de cada formulação em cada temperatura. Dessa forma o número de corpos de prova foi calculado pela multiplicação Formulações (n) x Número de repetições (3), totalizando 3n corpos de prova que podem ser reaproveitados para cada experimento de acordo com a ordem estabelecida.

3.1.2 Mistura e conformação da massa

Neste trabalho a compactação da massa se deu por moldagem em molde metálico retangular de 20x60 mm (PINTO, 2010; ANDRADE, 2009; DUTRA, 2007), mostrado na Figura 14. O teor de umidade utilizado para mistura da massa e conformação nos moldes foi de 10%, valor máximo indicado por Araújo (2009), devido à proximidade à metade do LP.

Figura 14 – Ilustração do molde utilizado

A prensagem uniaxial com pressão de 20 MPa (200 kgf/cm²) foi aplicada sobre o corpo de prova durante 5 minutos, com a utilização de prensa hidráulica modelo P60100 BOVENAU com capacidade de 60 toneladas.

3.1.3 Tratamento térmico

Neste trabalho a secagem foi realizada em estufa LUCA-82 a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24h até que a diferença entre pesagens sucessivas no intervalo de 1h não ultrapassasse 0,1%. Para a queima, utilizou-se forno mufla Magnu's, com taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até o primeiro patamar de 1h na temperatura de 600°C e $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até o patamar de queima de 120 min na temperatura de 950°C , como pode ser visto no ciclo de queima apresentado no Gráfico 1. O resfriamento foi feito de maneira natural, desligando-se o forno, procedendo a abertura e remoção dos corpos de prova após 24h, quando a temperatura interna da mufla fosse igual à temperatura ambiente.



Outros ciclos de queima podem ser estudados, considerando uma taxa mais lenta de aquecimento ou patamar final de queima mais baixo ou mais elevado. Entretanto, visando limitar as variáveis relacionadas à pesquisa, foi considerado apenas o ciclo de queima apresentado no Gráfico 1, de maneira a restringir a comparação entre a adição de cada tipo de rejeito.

4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS CORPOS-DE-PROVA (PARTE IV)

Conhecer as características dos corpos de prova é de suma importância para orientar a produção dos materiais cerâmicos, uma vez que essas propriedades estão relacionadas entre si de acordo com a composição das massas. Por exemplo, a presença de fundentes nas massas diminui a porosidade e a absorção de água dos produtos; aumenta, porém, a retração linear. Dessa forma, pode-se definir a faixa desejada de absorção de água e a retração linear admissível do produto de acordo com o teor de fundentes e as temperaturas de sinterização analisadas (CÂMARA *et al.*, 2013; ANDRADE, 2009).

Os ensaios de Retração Linear (RL), Perda ao Fogo (PF), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Massa Específica Aparente (MEA), Coloração e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizados para análise das propriedades físicas dos materiais cerâmicos produzidos, os ensaios de Módulo de Resistência à Flexão (MRF) e Módulo de Resistência à Compressão (MRC), para averiguar a resistência dos corpos de prova a solicitações mecânicas.

Todos os ensaios realizados nesta pesquisa foram analisados de acordo com o teste de Tukey, após a verificação da normalidade e independência dos dados e homogeneidade da variância, para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre os resultados de cada ensaio. Nos casos em que os resultados não seguiram distribuição normal, foi utilizado o teste de Kruskal Wallis para verificar se há diferença entre os dados e o teste de Tukey HSD (*honestly significant difference*) para analisar quais dados diferiram mais entre si. Para as análises estatísticas foi utilizado o software R (R, 2017).

4.1 Retração Linear (RL)

A retração linear apresenta a soma da contração apresentada pelos corpos de prova após a secagem, denominada retração linear de secagem (RLs), e a sinterização, retração linear de queima (RLq). Para a medição das dimensões dos corpos de prova foi utilizado paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Os valores para retração linear serão positivos quando houver retração e negativos quando houver expansão, sendo a sua definição de suma importância para o estabelecimento das dimensões dos moldes utilizados, sendo preferível a utilização de argilas com baixos valores de RL (AMORIM, 2007). O conhecimento dos valores de RL é destacado por Bruxel (2011) como sendo importante para uso correto de medidas de

fôrmas, pois, embora a RL não seja regulamentada por nenhuma norma, as medidas dos produtos cerâmicos após a queima o são.

4.1.1 Retração Linear de Secagem (RLs)

A retração linear de secagem representa a variação dimensional dos corpos de prova logo após o destacamento do molde e após a secagem em estufa, calculado a partir da Equação 2.

$$RLq (\%) = \frac{L_0 - L_S}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

L_0 = comprimento do corpo de prova ainda úmido; e

L_S = comprimento do corpo de prova seco.

A RLs não deve exceder valores de 6%, uma vez que alta retração pode provocar surgimento de problemas de deformações e trincamento dos produtos (AMORIM, 2007).

4.1.2 Retração Linear de Queima (RLq)

A retração linear de queima é tida como a variação dimensional linear (comprimento) do corpo de prova após os processos de sinterização, é obtida por meio da medição com paquímetro da maior dimensão linear do corpo de prova antes da queima e comparação com a medição efetuada após a queima, sendo tanto maior quanto maior a temperatura de sinterização (BRITO *et al.*, 2015). O valor da RLq é obtido em percentagem conforme a Equação 3.

$$RLq (\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

L_s = comprimento do corpo de prova seco não-sinterizado; e

L_q = comprimento do corpo de prova após a queima.

Os valores aceitáveis de RLq para produção de cerâmica vermelha e de revestimento são abaixo de 4%, de maneira a garantir a estabilidade dimensional dos produtos sinterizados e reduzir os custos de produção (CÂMARA *et al.*, 2013; PINTO, 2010), é desejável, entretanto, que esse valor seja ainda menor, em torno de 1,5 a 3,0%, sendo os valores

de RLq abaixo de 1,5% considerados ideais (CARREIRO *et al.*, 2016). É necessário atentar para altos teores de fundentes na massa, uma vez que contribuem para a formação da fase líquida e densificação com diminuição da porosidade e consequente aumento da RLq (SANTOS *et al.*, 2017; BRITO *et al.*, 2015; CÂMARA *et al.*, 2013; CÂMARA *et al.*, 2012).

Os valores de RLq negativos indicam a expansão dos corpos de prova, o que pode ser ocasionado pela granulometria grossa das matérias-primas e consequente diminuição da trabalhabilidade e moldabilidade (DUTRA, 2007).

4.2 Perda ao Fogo (PF)

A perda ao fogo é a variação de massa ocorrida entre a secagem ($105 \pm 5^\circ\text{C}$) e as temperaturas de sinterização (750, 850 e 950°C) calculada conforme a Equação 4 e expressa em percentagem. É devida, principalmente, à perda de águas coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais ($\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$), dióxidos de carbono e enxofre, matéria orgânica e componentes voláteis (COUTINHO; VIEIRA, 2016; BRITO *et al.*, 2015; AMORIM, 2007; MACEDO, 2007). Para determinação dessa propriedade, foi utilizada uma balança analítica Shimadzu AUY220 com capacidade de 220 g com precisão de 0,1 mg.

$$\text{PF (\%)} = \frac{P_q - P_0}{P_q} \times 100\% \quad (4)$$

Onde:

P_q = peso do corpo de prova seco sinterizado; e

P_0 = peso do corpo de prova seco não-sinterizado.

Sabe-se que quanto maior a temperatura de sinterização e o teor de matéria orgânica maior a perda ao fogo. Isso ocorre devido à liberação de uma quantidade maior de carbono oxidado e oxigênio (PINTO, 2010). Para diminuir a PF é fundamental que o processo de secagem seja efetivo, eliminando a maior quantidade de água possível durante essa etapa (PINTO, 2010). A excessiva PF está relacionada à porosidade e retração linear de queima (COUTINHO; VIEIRA, 2016; DUTRA 2007).

4.3 Coloração

A análise de coloração é utilizada como um ensaio preliminar de triagem, uma vez que a cor vermelha nem sempre é indicativo das características desejadas para os produtos

cerâmicos (cerâmica vermelha), existindo argilas pobres em ferro que produzem materiais cerâmicos de cores claras com características satisfatórias (SANTOS, 1989).

A coloração avermelhada dos produtos cerâmicos se deve, principalmente, à oxidação dos compostos de ferro, sobretudo a hematita, portanto sua intensidade depende do teor de óxidos presentes nas matérias-primas e a uniformidade da distribuição granulométrica, sendo a cor vermelha mais intensa manifestada em teores mais elevados de Fe_2O_3 (COUTINHO; VIEIRA, 2016; PINTO, 2010; ANDRADE, 2009). Abaixo de 1% desse teor, as cerâmicas ficam brancas após a queima, entre teores de 1 a 5% a cerâmica apresenta coloração rosácea e, acima de 5%, coloração mais intensa de vermelho (COUTINHO; VIEIRA, 2016). O aumento da temperatura de sinterização intensifica a coloração dos produtos, sobretudo a partir de 1000°C , devido à oxidação do ferro bivalente a ferro trivalente, responsável pela cor vermelha (CARREIRO *et al.*, 2016). A presença de óxidos de cálcio e magnésio influenciam na coloração branca e creme, uma vez que os derivados da dissociação desses óxidos tendem a se combinarem com o ferro presente formando silicatos com essa coloração (MACEDO, 2007).

No caso da utilização de pigmentos para coloração da massa cerâmica, o teor de óxido de ferro deve ser baixo, uma vez que a eficácia da pigmentação depende da brancura do produto queimado (ARAÚJO, 2009).

De acordo com a tonalidade do solo utilizado, é possível pressupor a coloração que a cerâmica feita a partir dela irá possuir, como, por exemplo, argilas de cores claras podem ser utilizadas para cerâmica branca, enquanto argilas das tonalidades amarela, ocre, marrom, verde e vermelha tendem a apresentar a cor avermelhada após a queima em temperaturas acima de 950°C , no entanto, de argilas acinzentadas, geralmente pela grande presença de matéria orgânica, não é possível presumir a coloração que a cerâmica apresentará após a queima (SANTOS, 1989).

Neste trabalho utilizou-se a Carta de Munsell para análise qualitativa da coloração dos produtos e classificação mais detalhada da variação das tonalidades dos corpos de prova. A coloração é dada de acordo com a nomenclatura, valor e croma propostos no diagrama da Carta de Munsell (MUNSELL, 2009).

4.4 Absorção de Água (AA)

Para realização do ensaio de absorção de água, os corpos de prova sinterizados secos devem ser pesados e, em seguida, submersos em água por 24 horas. Após esse tempo, os

corpos de prova são emersos, o excesso de água superficial removido com um tecido umedecido e novamente pesados. Os corpos de prova foram pesados e o valor da absorção de água calculado conforme a Equação 5 (ABNT, 2005c).

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_q}{P_q} \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

P_q = peso do corpo de prova seco sinterizado; e

P_u = peso do corpo de prova sinterizado saturado após submersão.

A massa seca é determinada após a limpeza do corpo de prova e secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, efetuando a pesagem em intervalor de 1h assim que retirados da estufa, até que duas pesagens consecutivas não difiram em mais de 0,25%. A massa úmida é obtida imergindo os corpos de prova em um recipiente com volume suficiente de água à temperatura ambiente para mantê-los submersos por 24h, após o qual devem ser retirados do recipiente e o excesso de água removido com um tecido limpo e úmido para pesagem dos corpos de prova (ABNT, 2005c).

É importante que se conheça a taxa de AA para avaliar o comportamento do produto cerâmico na presença de água, indicando a viabilidade de aplicação dos produtos em telhas, blocos e outros, sendo representativa da porosidade do material e indicando o grau de vitrificação (ALMEIDA; FRANCO; TAVARES, 2015; AMORIM, 2007). O aumento da temperatura de queima diminui o teor de absorção de água, o que pode ser explicado pelo maior preenchimento dos poros das peças pela fusão dos óxidos fundentes (MEDEIROS *et al.*, 2017; CARREIRO *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2015). Em contrapartida, a utilização de materiais com alto teor de sílica resulta em produtos mais porosos e, conseqüentemente, maior teor de absorção de água (BRUXEL, 2011). Dessa forma, a absorção de água influencia de maneira inversamente proporcional na resistência mecânica dos produtos (ROCHA; ZOREL JUNIOR; LANDO, 2017).

Nos blocos cerâmicos de vedação e estruturais, a absorção de água deve ser superior a 8% e inferior a 22% (ABNT, 2005a, 2005b), pois blocos com alta absorção de água apresentam problemas de aderência da argamassa de reboco, uma vez que a água da argamassa é absorvida resultando em uma massa seca com baixa fixação (ALMEIDA; FRANCO; TAVARES, 2015). Para a produção de telhas cerâmicas, a absorção de água deve ser inferior à 20% (ABNT, 2005c).

Além da absorção de água, telhas cerâmicas devem ser avaliadas quanto à impermeabilidade, de maneira a verificar se há vazamento caso haja acúmulo de água sobre as telhas, sendo orientada pela NBR 15310 (ABNT, 2005c). Para execução do ensaio de impermeabilidade, coloca-se uma telha inteira em posição horizontal sobre a qual apoia-se um tubo vazado contendo água durante 24 horas. Após esse período, analisa-se a superfície inferior do corpo de prova, verificando se houve ou não vazamento, formação de gotas ou aparecimento de manchas de umidade. A importância desse ensaio se dá pela necessidade de se isentar o usuário de riscos de vazamentos, o que pode provocar, além do inconveniente das goteiras, o apodrecimento precoce do madeiramento dos telhados (MACEDO, 2007).

4.5 Porosidade Aparente (PA)

A porosidade aparente, calculada pela Equação 6, apresenta a medida percentual do volume de poros superficiais abertos dos corpos de prova, baseada no princípio de Arquimedes com imersão em água à temperatura ambiente.

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_q}{P_u - P_i} \times 100\% \quad (6)$$

Onde:

P_u = peso do corpo de prova sinterizado saturado;

P_q = peso do corpo de prova sinterizado seco; e

P_i = peso do corpo de prova sinterizado imerso em água.

O valor da porosidade aparente requerido deve ser abaixo de 20% para manter a integridade mecânica das peças durante o transporte, entretanto a presença de porosidade facilita o processo de secagem evitando o aparecimento de defeitos decorrentes da evaporação de gases durante a queima. Sabe-se que a porosidade está diretamente relacionada à absorção de água das peças e inversamente à presença de fundentes na composição da matéria-prima, que, por sua vez, preenchem os poros durante a formação da fase líquida (CÂMARA *et al.*, 2013; ANDRADE, 2009).

4.6 Massa Específica Aparente (MEA)

O quociente entre a porosidade aparente (PA) e a absorção de água (AA) resulta na massa específica aparente (MEA) ou densidade aparente, conforme a Equação 7, podendo ser calculada considerando o peso seco, saturado e imerso dos corpos de prova.

$$MEA (g/cm^2) = \frac{PA}{AA} = \frac{P_s}{V_a} = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (7)$$

Onde:

P_s = peso do corpo de prova seco sinterizado (g);

V_a = volume aparente (cm³);

P_u = peso do corpo de prova saturado (g); e

P_i = peso do corpo de prova imerso em água (g).

Percebe-se que a MEA é diretamente proporcional à PA e inversamente proporcional à AA, ou seja, produtos com alta absorção de água apresentam baixa densidade. No entanto, a massa específica aparente é maior quando a porosidade da peça é maior, podendo estar relacionada à presença de matéria incombusta na massa, o que predomina sobre a influência de silício e outros metais (ZANIN; KLITZKE; LUZ JUNIOR, 2013). Sabe-se também que, quanto maior a temperatura de queima, maior o valor da MEA, indicando um bom grau de sinterização das partículas componentes da massa cerâmica e formação de fase líquida que penetra e densifica os poros existentes (BRITO *et al.*, 2015).

A granulometria bem distribuída também influencia na MEA dos produtos, uma vez que as matérias-primas de granulometria mais grossas formam poros interstícios entre suas partículas que, por sua vez, são preenchidos por partículas mais finas provocando a densificação e diminuição da porosidade dos materiais (MACEDO, 2007). O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 1985) indica como valor mínimo para a MEA 1,7 g/cm³, de modo a garantir um bom adensamento das partículas.

4.7 Resistência Mecânica (RM)

A resistência mecânica pode ser avaliada por meio de ensaio de ruptura à flexão ou à compressão, a depender do material que será produzido pela indústria. Sendo a ruptura à compressão avaliada para blocos (ABNT, 2005a, 2005b) e a ruptura à flexão, para telhas cerâmicas (ABNT, 2005c). No entanto, as cargas de ruptura indicadas pela norma não

especificam dimensões para realização de ensaios em corpos de prova, sendo necessária a fabricação nas dimensões em que serão utilizados, uma vez que a forma tem grande influência na resistência.

4.7.1 Módulo de Resistência à Flexão (MRF)

O módulo de resistência à flexão ou tensão de ruptura à flexão é obtido do ensaio de ruptura à flexão em três pontos, com a utilização de prensa para ensaio de flexão com célula de carga de capacidade 400 kgf do Laboratório de Materiais de Construção (LMC), no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (LEC/UFV). Os corpos de prova têm suas três dimensões aferidas com paquímetro e após a ruptura no ensaio a MRF é calculado a partir da Equação 8.

$$\text{MRF (MPa)} = \frac{3 \times C_R \times d}{2 \times L \times H^2} \quad (8)$$

Onde:

C_R = carga de ruptura (em Newtons);

d = distância entre os apoios de suporte (em mm);

L = largura do corpo de prova (em mm); e

H = altura do corpo de prova (em mm).

O MRF está diretamente relacionado às propriedades de porosidade do material, como a MEA e a AA, e à temperatura de queima, uma vez que produtos mais densos apresentam maior resistência mecânica (SANTOS *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2015; ANDRADE, 2009). O ensaio de MRF é muito útil para a produção de telhas cerâmicas, pois estas são mais solicitadas em relação a flexão durante sua vida útil, seja durante o transporte, manuseio e montagem ou mesmo após a instalação, quando o usuário pode necessitar transitar sobre o telhado (MACEDO, 2007).

Dessa forma, a NBR 15310 (ABNT, 2005c) define como limite mínimo para a carga de ruptura à flexão de 130 kgf para telhas compostas de encaixe e de 100 kgf para os demais tipos de telhas.

4.7.2 Módulo de Resistência à Compressão (MRC)

As normas de ensaios para blocos cerâmicos estruturais e de vedação (NBR 15270-1, NBR 15270-2 e NBR 15270-3) não apresentam valores normativos para a resistência à flexão, mas apenas para a resistência à compressão. Dessa forma, como neste trabalho optou-se por realizar o ensaio de ruptura à flexão, como exigência para produção de telhas, e este ensaio é destrutivo, considera-se aqui a relação matemática entre os dois ensaios, apresentado na Equação 9 para determinação do módulo de ruptura à compressão (SANTOS *et al.*, 2017).

$$MRC = 10 \times MRF \quad (9)$$

Onde:

MRC = carga de ruptura à compressão; e

MRF = carga de ruptura à flexão;

A resistência mínima à compressão para tijolos cerâmicos maciços é dada pela NBR 7170 (ABNT, 1983), separando-os em três categorias (A, B e C) conforme a Tabela 2. Para os blocos cerâmicos de vedação, a NBR 15270-1 (ABNT, 2005a) define os valores mínimos de resistência à compressão apresentados na Tabela 3, considerando a área bruta, ou seja, sem descontar as áreas dos furos (quando houver). Quanto aos blocos estruturais, segundo a NBR 15270-2 (ABNT, 2005b), a resistência à compressão deve ser superior a 3,0 MPa.

Tabela 2 – Resistência mínima à compressão em relação à categoria

Categoria	Resistência à compressão (MPa)
A	1,5
B	2,5
C	4,0

Fonte: NBR 7170 (ABNT, 1983)

Tabela 3 – Resistência mínima à compressão

Posição dos furos	Resistência à compressão (MPa)
Furos na horizontal	$\geq 1,5$
Furos na vertical	$\geq 3,0$

Fonte: NBR 15270-1 (ABNT, 2005)

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para identificação qualitativa da porosidade superficial e da presença de microfissuras das peças cerâmicas. No microscópio eletrônico de varredura um feixe fino focalizado de elétrons de alta intensidade é varrido sobre uma área específica das amostras promovendo a emissão de elétrons secundários, fornecendo imagens eletrônicas em tons de cinza de mapeamento e contagem desses elétrons com aumentos de até 300.000 vezes (DUARTE, 2003).

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X, AFM e MEV do Departamento de Química (DEQUI/UFVJM), com aceleração de elétrons entre 20 kV.

4.9 Síntese das propriedades avaliadas

Em suma, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) desenvolveu os ensaios físico-mecânicos para determinar os limites mínimos e máximos para usos industriais das “argilas” para produção de cada tipo de materiais cerâmicos. A Tabela 4 apresenta uma síntese dos valores limites recomendados pelo IPT (1985), Santos (1989) e os demais autores discutidos.

Tabela 4 – Limites recomendados para corpos de prova cerâmicos

Ensaio	Tijolos maciços	Tijolos furados	Telhas
RLs (% máxima) ^[1]	6,0	6,0	6,0
RLq (% máxima) ^[1;2]	4,0 ~ 6,0	4,0 ~ 6,0	4,0 ~ 6,0
RL (% máxima) ^[1;2]	10,0 ~ 12,0	10,0 ~ 12,0	10,0 ~ 12,0
PF (% máxima) ^[1]	10,0	10,0	10,0
AA (%) ^[1;2;3;4]	-	8,0 a 22,0	20,0
PA (%) ^[1; 5]	17,0 a 20,0	17,0 a 20,0	17,0 a 20,0
MEA (g/cm³ mínima) ^[1]	1,7	1,7	1,7
Cor de queima ^[1;2]	Vermelho cerâmico	Vermelho cerâmico	Vermelho cerâmico
MRF (MPa mínimo) ^[1;3;4]	2,0	5,5	6,5
MRC (MPa mínimo) ^[3]	1,5 a 4,0	1,5 a 3,0	-

Fonte: [1] IPT (1985); [2] SANTOS (1989); [3] ABNT (2005a); [4] ABNT (2005c); [5] CÂMARA *et al.* (2013).

Embora para a RLq seja dado um valor máximo de 4,0%, uma boa faixa está entre 1,5 e 3,0% (CÂMARA *et al.*, 2013; PINTO, 2010), sendo abaixo de 1,5% o ideal (CARREIRO *et al.*, 2016). Por outro lado, a RL máxima de 10,0% está longe de ser o indicado para manutenção da forma das peças cerâmicas. A absorção de água e módulo de ruptura é dado pelas três partes da norma “Componentes Cerâmicos” (ABNT, 2005a, 2005b, 2005c). Em relação à porosidade aparente, apesar de o IPT indicar valores máximos de 35,0% (IPT, 1985), alguns autores indicam que a PA não deve ultrapassar 20,0% (CÂMARA *et al.*, 2013; ANDRADE, 2009).

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os ensaios realizados para avaliação das matérias-primas (AG, DRX, FRX e LP) apontaram a composição e características principais dos materiais utilizados nesta pesquisa. A partir dessas análises foram avaliados o rendimento e a eficácia do uso dos processos de sedimentação ou flotação utilizados para concentração granulométrica ou mineralógica dos componentes do rejeito.

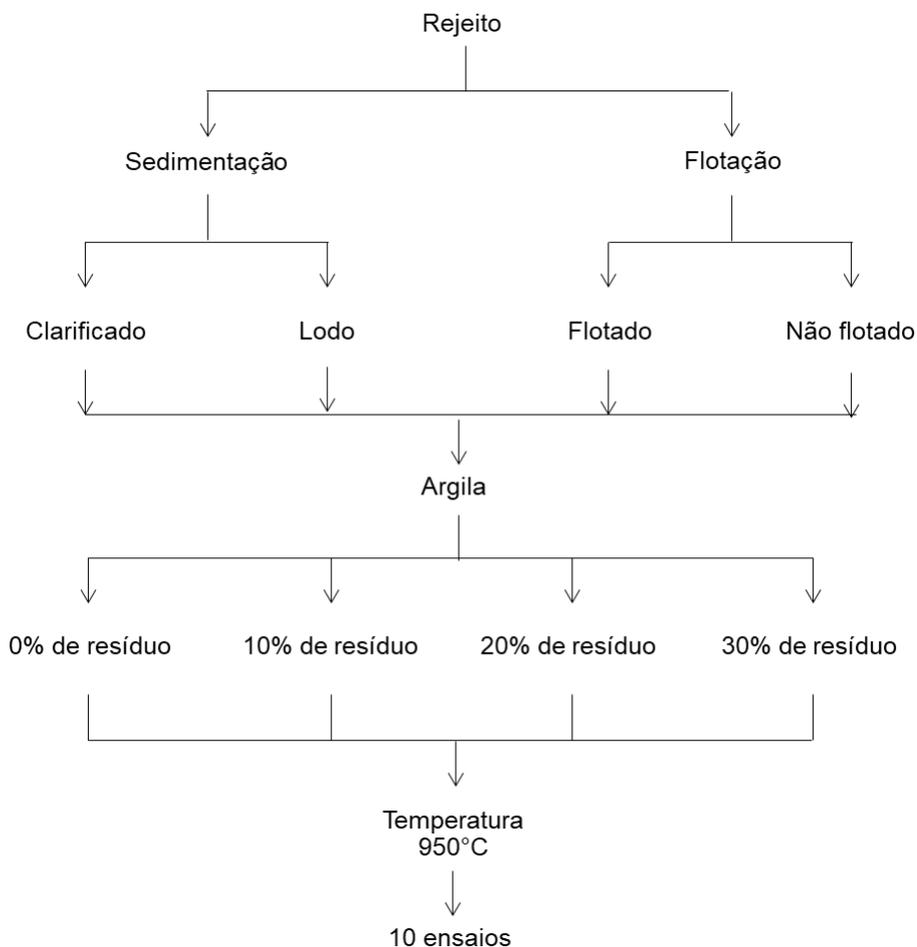
Em vista disso, a partir do conhecimento que se obteve acerca da composição do rejeito de mineração de ferro utilizado, sendo em sua maioria de sílica e minerais de ferro, a hipótese inicial considerou a concentração máxima de rejeito de 30% em peso misturado ao solo coletado na Cerâmica Baixio Ltda. Sob o mesmo ponto de vista, a adição do rejeito processado por sedimentação ou flotação se deu com o mesmo limite máximo de 30 (% p/p) de maneira a propiciar uma comparação mais exata dos efeitos da adição das frações processadas e não processadas.

Buscou-se, dessa maneira, estudar o efeito dessa adição de rejeito à massa cerâmica e compreender, com as concentrações iniciais de 10, 20 e 30 (% p/p) de rejeito nas amostras de solo, quais propriedades tecnológicas seriam incrementadas no produto cerâmico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O planejamento do experimento foi feito considerando-se a variável envolvida no processo de fabricação dos corpos de prova, a porcentagem de resíduo adicionado à “argila”, fixando a temperatura e o patamar de queima. Em substituição parcial da quantidade de “argila” na massa, foram utilizadas as porcentagens de 10, 20 e 30 (% p/p) dos resíduos analisados e corpos de prova com 0% de resíduo para avaliar as propriedades dos materiais produzidos da argila pura (100% p/p). Foi estabelecida a temperatura de queima de 950°C, como visto no esquema apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma de planejamento dos experimentos



Ao final do processo de prensagem todos os corpos de prova foram devidamente nomeados a fim de facilitar a identificação e análise posterior. A nomeação dos corpos de prova seguiu a nomenclatura organizada de acordo com as variáveis aqui consideradas (Tabela 5), utilizando a letra A para argila pura, R para rejeito puro, S e C para o fundo e o clarificado da

sedimentação, respectivamente, e N e F para não flotado e flotado no processo de flotação, acompanhada das porcentagens de resíduos em cada formulação.

Tabela 5 – Identificação das variáveis na nomenclatura dos corpos de prova

Identificação das variáveis			
Formulações	Rejeito, %	Argila, %	Código
Argila pura	0	100	A0
	10	90	R10
	20	80	R20
Argila + Rejeito puro	30	70	R30
	10	90	S10
	20	80	S20
Argila + Lodo / sedimentação	30	70	S30
	10	90	C10
	20	80	C20
Argila + Clarificado / sedimentação	30	70	C30
	10	90	N10
	20	80	N20
Argila + Não flotado	30	70	N30
	10	90	F10
	20	80	F20
Argila + Flotado	30	70	F30

A compreensão da utilização dos códigos visa facilitar a discussão e entendimento dos resultados. Dessa forma, por exemplo, o corpo de prova S20 possui 20% de resíduo de fundo da sedimentação em peso e 80% de “argila”, e assim sucessivamente.

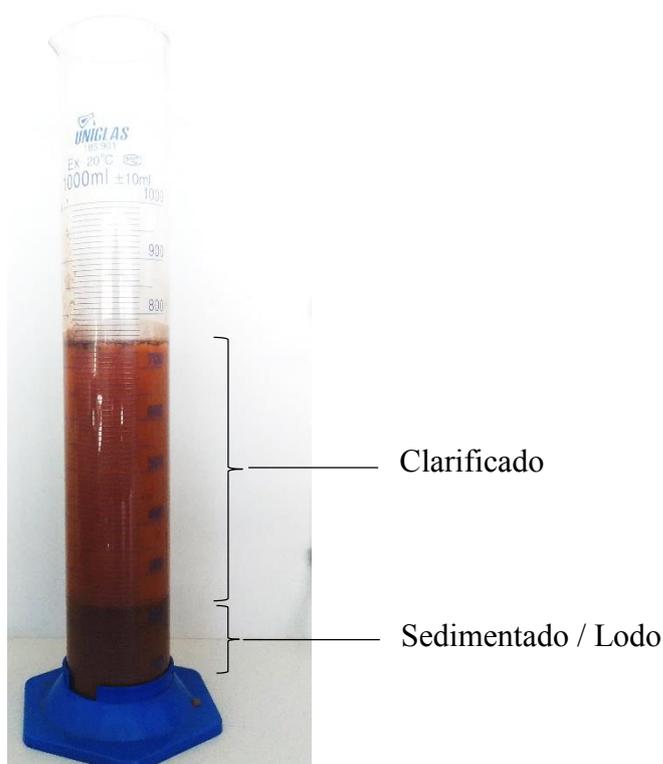
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da realização dos processos de separação por sedimentação e flotação são apresentados a seguir, de acordo com os métodos de caracterização descritos na metodologia desta pesquisa. A caracterização das porções utilizadas como matérias-primas forneceu os subsídios para análise das propriedades dos corpos de prova antes e após a queima.

3.1 Preparação das matérias-primas

A dispersão utilizada para a sedimentação resultou em um volume de 750 mL e, após agitação para mistura total da água e do rejeito, foi transferida para uma proveta de 1000 mL e, após o intervalo de 10 min, tempo necessário para a separação do clarificado e do lodo, como pode ser visto na Figura 16. Após a separação, as porções foram dispostas em béqueres de 1000 mL e colocados em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ para secagem. O rendimento em massa obtido na sedimentação foi de 17,5% de clarificado e 82,5% de lodo de fundo.

Figura 16 – Realização do processo de sedimentação do rejeito de minério de ferro



A flotação foi realizada com a dispersão previamente preparada de maneira análoga à dispersão utilizada na sedimentação. Foi obtido um rendimento de, aproximadamente, 49% de flotado. Na Figura 17 é possível visualizar a separação da espuma do restante do rejeito. As análises da porção flotada e não flotada são descritas a seguir.

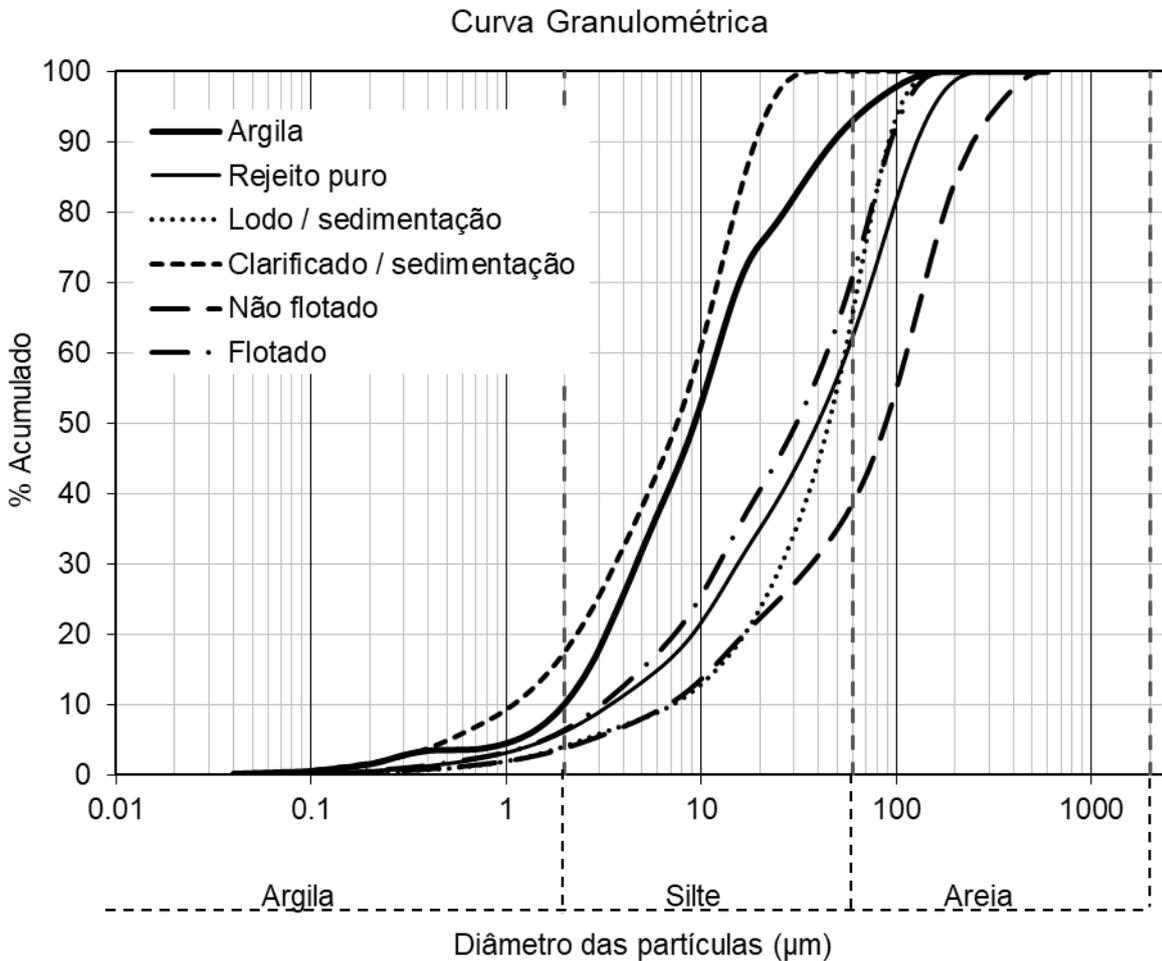
Figura 17 – Realização do processo de flotação do rejeito de minério de ferro



3.2 Caracterização das matérias-primas

A análise granulométrica realizada com granulômetro à laser pode ser visualizada na curva granulométrica do Gráfico 2. É possível notar que a “argila” coletada da olaria apresentou 10,05% de fração argilosa, 82,95% de silte e apenas 7,00% de areia fina, enquanto o rejeito puro possui cerca de 6,20% de fração argilosa, 55,95% de silte e 37,85% areia fina. No processo de sedimentação, percebe-se que o clarificado da sedimentação é a porção de menor granulometria, apresentando 17,42% de porção argilosa e 82,58% de silte, sem nenhuma partícula na fração arenosa, enquanto o lodo apresentou apenas 4,05% de argila, 61,62% de silte e 34,33% de areia. Por sua vez, na flotação tem-se para o flotado e o não flotado, 6,37 e 3,75% (argila), 64,61 e 34,90% (silte) e 29,02 e 61,35% (areia), respectivamente.

Gráfico 2 – Curva granulométrica da “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito

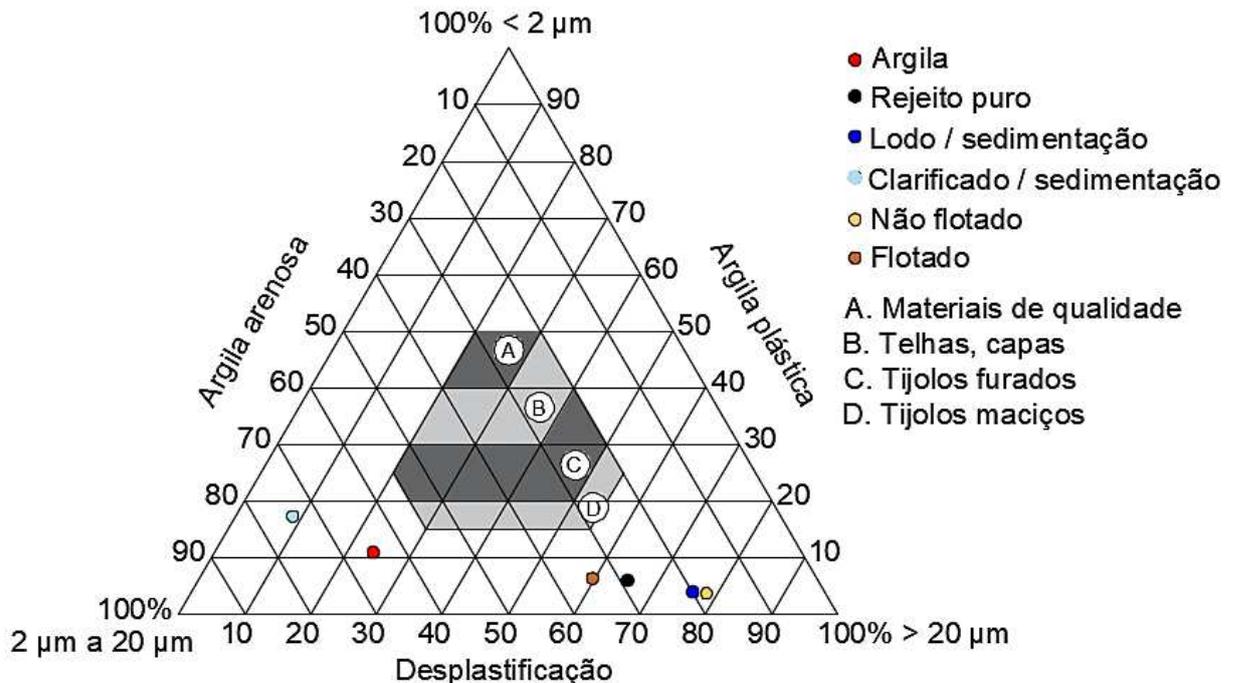


A Tabela 6 e a Figura 18 apresentam a composição granulométrica de acordo com a distribuição de faixas do diagrama de Winkler proposto por Pracidelli e Melchiades (1997), de indicação para fabricação de materiais cerâmicos.

Tabela 6 – Composição granulométrica da “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito

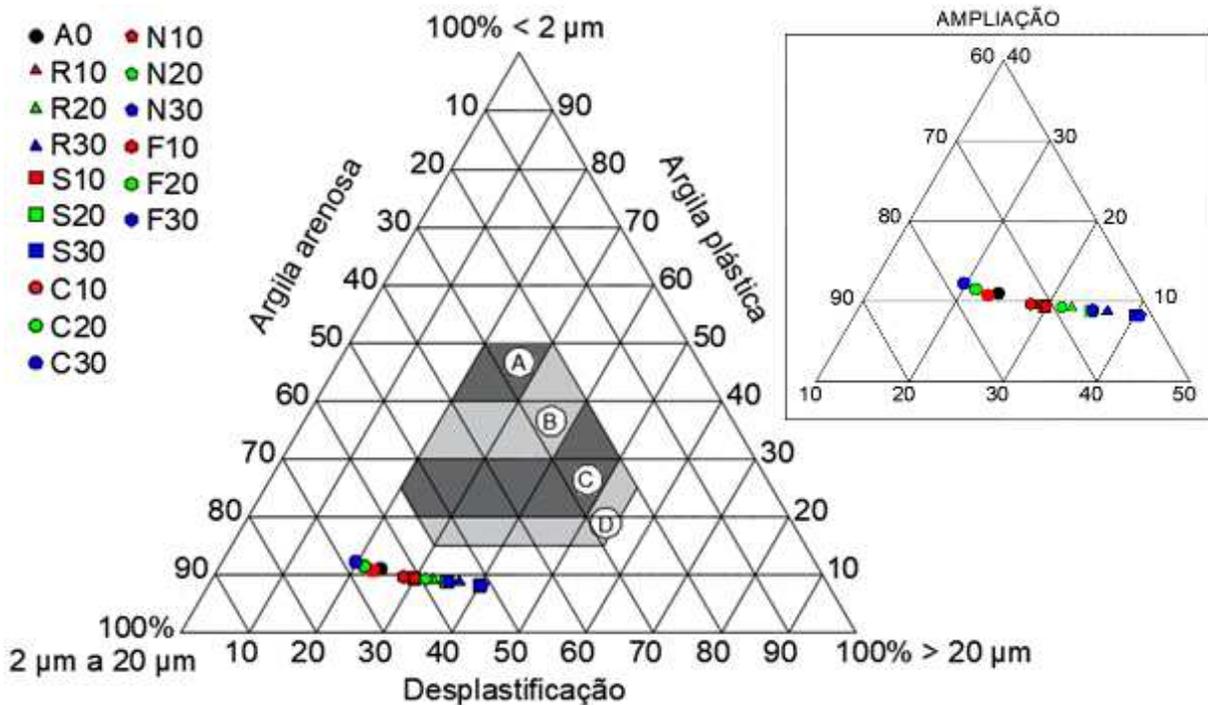
Matéria-prima	Composição granulométrica (%)		
	< 2 μm	2 a 20 μm	> 20 μm
Argila	10,05%	65,37%	24,58%
Rejeito puro	6,20%	28,74%	65,06%
Lodo / sedimentação	4,05%	19,54%	76,41%
Clarificado / sedimentação	17,42%	74,32%	8,26%
Não flotado	3,75%	18,45%	77,80%
Flotado	6,37%	34,06%	59,57%

Figura 18 – Diagrama granulométrico de Winkler para a “argila”, rejeito de minério de ferro, porções da sedimentação e porções da flotação do rejeito



A partir da análise do diagrama, percebe-se que o solo utilizado, bem como o rejeito e as porções da sedimentação e flotação, está fora das faixas indicadas para produção de materiais cerâmicos, seja tijolos, telhas ou materiais de alta qualidade, o que indica que nenhuma das matérias-primas deve ser processada individualmente. Por conseguinte, nenhuma das formulações utilizadas nesta pesquisa se encaixam nas faixas indicadas pelo diagrama, o que pode ser visto na Figura 19, que apresenta o diagrama granulométrico de Winkler calculado matematicamente para cada formulação. Destaca-se, portanto, que o diagrama apresentado na Figura 19 se trata de uma estimativa da composição granulométrica das formulações, demonstrando que, com relação à fração $< 2 \mu\text{m}$, tem-se o mínimo de 8,16% (N30) e máximo de 12,26% (C30), estando ainda abaixo do mínimo indicado para produtos cerâmicos (15%). Na fração de 2 a 20 μm tem-se de 51,29% (N30) a 68,06% (C30), e $> 2 \mu\text{m}$, de 19,68% (C30) a 40,55% (N30), ou seja, as formulações N30 e C30 encontram-se nos limites para cada faixa considerada.

Figura 19 – Diagrama granulométrico de Winkler para as formulações



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

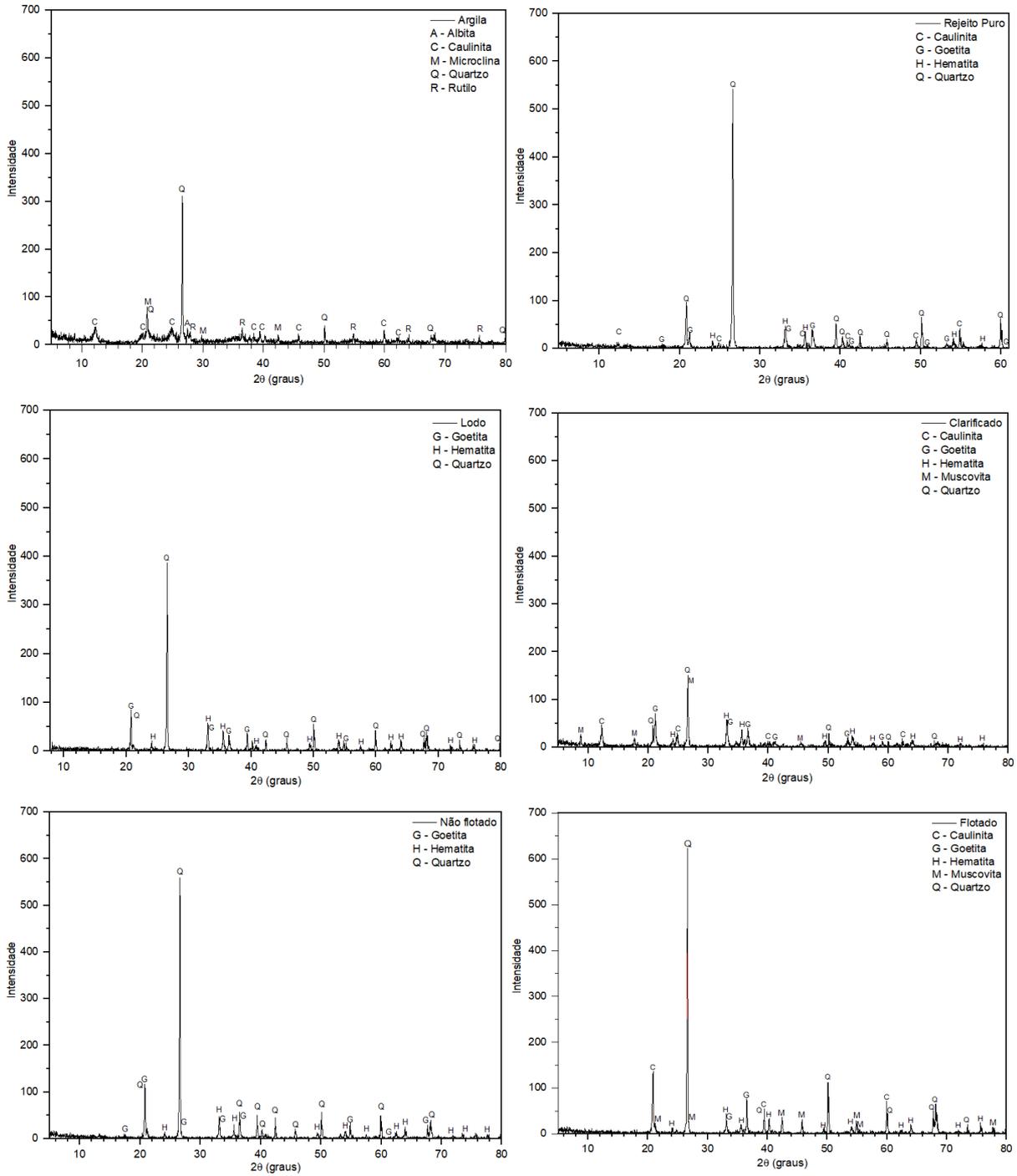
A orientação a partir do diagrama de Winkler é importante para o estudo da composição granulométrica das massas, o que demonstra que as massas cerâmicas não devem

se constituir somente do uso de argilas plásticas devido às dificuldades de processamento, moldagem, secagem e queima (ANDRADE, 2009; PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997). Conforme a Figura 19, o uso do clarificado contribui para diminuição do tamanho médio das partículas da massa enquanto o uso do lodo é o que mais contribui para o incremento de partículas de tamanho médio maior, portanto menos plásticas. Conclui-se, em síntese, conforme o diagrama de Winkler, que nenhuma das matérias-primas se encontra dentro das regiões indicadas para produção de materiais cerâmicos não podendo ser processados individualmente para este fim. Em contraposição, alguns estudos apontados por Santos *et al.* (2017) abordam a utilização com êxito de massas cerâmicas dentro e fora das regiões do diagrama de Winkler (JORDAN *et al.*, 2014; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2011), demonstrando que a distribuição granulométrica está mais relacionada a plasticidade, moldagem, secagem e ao processamento das massas, não podendo, todavia, ser utilizada como único requisito de expressão da adequabilidade dos materiais ao uso para produção de materiais cerâmicos (SANTO *et al.*, 2017; JORDAN *et al.*, 2014; ELICHE-QUESADA *et al.*, 2011).

A partir da análise granulométrica, é de se esperar que as porções de clarificado e de flotado são as que apresentam maiores teores de argilominerais, normalmente presentes na fração argila de materiais argilosos (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2017). Logo, as formulações contendo essas porções devem apresentar alta plasticidade e maior área superficial específica.

A análise das matérias-primas por difração de raios-X para as matérias-primas é apresentada nos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 20. O Quadro 3 apresenta os resultados das análises mineralógica (DRX) e elementar (FRX) das amostras. Nota-se que a “argila” é composta por quartzo, caulinita e outros compostos, não contendo quantidades expressivas de hematita, goethita e outros minerais de ferro; o rejeito puro, por sua vez, mostra-se composto por silicatos e minerais de ferro, principalmente. Por meio da análise dos difratogramas das diferentes fases da sedimentação e da flotação, pode-se notar uma diferença significativa entre as composições. O lodo da sedimentação não apresentou nenhuma quantidade de caulinita, enquanto o clarificado concentrou todos os argilominerais e uma quantidade menor de quartzo. A porção não flotada da flotação concentrou a hematita e maior quantidade de goethita do rejeito, apesar de a porção flotada ter apresentado uma pequena quantidade de minerais de ferro e ter, de maneira análoga ao clarificado, concentrado os argilominerais do rejeito.

Figura 20 – Difratoograma de raios X das matérias-primas



Quadro 3 – Resultados das análises mineralógica e elementar das amostras de argila e rejeito

Argila			
Minerais (fases) - DRX		Elementos - FRX	
Quartzo	Alto ^[1]	Si	Alto ^[1]
Caulinita, Microclina	Médio ^[2]	Al, Fe	Médio ^[2]
Rutilo	Baixo ^[3]	K, Ti	Baixo ^[3]
Albita	Traço ^[4]	Ca, Ba, Mn, Zr, Sr, Zn, Cu	Traço ^[4]
Rejeito puro			
Minerais (fases) - DRX		Elementos - FRX	
Quartzo	Alto ^[1]	Si	Alto ^[1]
Hematita	Médio ^[2]	Fe, Al	Médio ^[2]
Goethita	Baixo ^[3]	K, Mn, Ca	Traço ^[4]
Caulinita	Traço ^[4]		

[1] Alto: acima de 40%; [2] Médio: entre 10% e 40%; [3] Baixo: entre 1% e 10%; [4] Traço: abaixo de 1%

A amostra de “argila” apresentou alto teor de quartzo (53,2%), caulinita (32,9%) e microclina (12,7), seguido de menor teor de rutilo (1,2%), não tendo sido detectada a presença de hematita e goethita em percentual considerável. Dessa forma, as análises de FRX se mostraram necessárias para identificação do percentual de ferro presente na amostra, necessário para a composição da massa cerâmica. A composição mineralógica da amostra do rejeito da mineradora Samarco S.A. utilizada neste trabalho apresenta, por outro lado, 79,3% de quartzo, 9,9% de goethita e 10,2% de hematita. Portanto, o coprocessamento do rejeito junto ao solo se justifica para além da questão ambiental da disposição dos rejeitos de mineração, como também pelo incremento nas concentrações dos minerais de ferro.

Conforme apontado por Silva *et al.* (2017), as concentrações de metais pesados encontradas (Cu, Cd, Pb e Ni) no rejeito sob a forma disponível para o uso das plantas são baixas ou não detectadas, com exceção de Fe e Mn. Dessa forma, pode-se esperar que a utilização de uma porcentagem de rejeito em massa cerâmica não oferece risco de contaminação quanto ao uso dos produtos.

Na análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) para a amostra de solo da olaria Cerâmica Baixio Ltda, apresentada no Quadro 3, nota-se um alto teor de sílica, no qual a relação Si/Al é de 1,22 e, somando-se ao teor de sílica o teor de alumina, ultrapassa-se 78% da composição elementar, na qual a sílica indica a presença de argilominerais e quartzo livre, e a

alumina se relaciona à caulinita (CÂMARA *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2015; ARAÚJO, 2009). Por sua vez, a soma dos teores de ferro e titânio está acima do limite indicado (17,26% - abaixo de 10%) (CÂMARA *et al.*, 2013; KLEIN; DUTROW, 2012; BRUXEL, 2011; PINTO, 2010), e a de cálcio e potássio, que atuam como fundentes na massa, ultrapassa 2,9%, portanto, deve-se atentar ao alto teor de ferro que pode escurecer a tonalidade dos produtos, mas traz a vantagem de se poder sinterizar em temperaturas mais baixas, em torno de 750°C. A presença de altos teores de Si contribui para o aumento da resistência mecânica e diminuição da retração dos corpos de prova, comportando-se como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida (CÂMARA *et al.*, 2012) e a presença do potássio confirma a presença de microclina identificada nas análises de DRX, feldspato alcalino de composição química $KAlSi_3O_8$.

Com relação ao rejeito de mineração da mineradora Samarco S.A. (QUADRO 3), destaca-se o alto teor de ferro (37,11%), o que acarreta um incremento nas misturas com o solo nessa quantidade de fundentes e elementos que afetam diretamente a cor do produto. Por sua vez, a relação de Si/Al é de 3,15, devido ao elevado teor de quartzo detectado nas análises de DRX, com a soma dos teores desses elementos ultrapassando 62% da composição química em massa.

Após a realização dos processos de sedimentação e flotação as porções do lodo e clarificado, flotado e não flotado também tiveram sua composição química semi-quantitativa, em percentagem mássica, analisada com as técnicas de FRX, conforme pode ser visto no Quadro 4, juntamente com a composição mineralógica (DRX).

Quadro 4 – Resultados das análises mineralógica e elementar das porções do lodo e clarificado da sedimentação e flotado e não flotado da flotação

Lodo			
Minerais (fases) – DRX		Elementos - FRX	
Quartzo	Alto ^[1]	Si	Alto ^[1]
Hematita	Médio ^[2]	Fe, Al	Médio ^[2]
Goethita	Baixo ^[3]	K, Mn, Ca	Traço ^[4]
Clarificado			
Minerais (fases) - DRX		Elementos - FRX	
Goethita	Alto ^[1]	Fe	Alto ^[1]
Quartzo, Hematita, Caulinita	Médio ^[2]	Si, Al	Médio ^[2]
Muscovita	Baixo ^[3]	K, Mn, Ca	Traço ^[4]
Não flotado			
Minerais (fases) – DRX		Elementos - FRX	
Quartzo	Alto ^[1]	Si	Alto ^[1]
Goethita	Médio ^[2]	Fe, Al	Médio ^[2]
Hematita	Baixo ^[3]	K, Mn, Ca	Traço ^[4]
Flotado			
Minerais (fases) – DRX		Elementos - FRX	
Quartzo	Alto ^[1]	Si	Alto ^[1]
Hematita, Goethita, Caulinita	Baixo ^[3]	Fe, Al	Médio ^[2]
Muscovita	Traço ^[4]	K, Mn, Ca	Traço ^[4]

[1] Alto: acima de 40%; [2] Médio: entre 10% e 40%; [3] Baixo: entre 1% e 10%; [4] Traço: abaixo de 1%

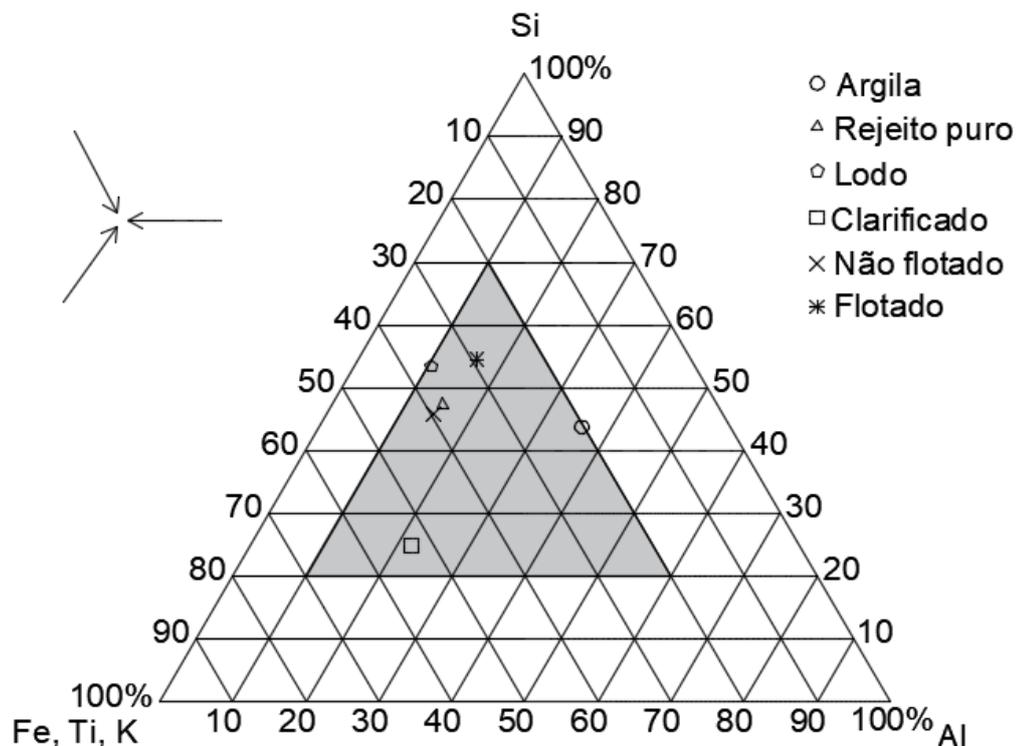
Quanto ao processo de sedimentação, as análises de DRX apontam uma concentração de quartzo (77%) e pequena concentração de goethita (5,8%) e hematita (17,2%) e nenhuma concentração de caulinita e muscovita na porção de fundo, enquanto na porção do clarificado houve uma maior concentração de caulinita (10,3%), muscovita (2,1%) e minerais de ferro, como a hematita (19,5%) e, sobretudo, a goethita (42,6%), apresentando ainda percentual menor de quartzo (25,5%). Por conseguinte, esperou-se que o alto percentual de goethita e hematita no clarificado causasse escurecimento acentuado nos corpos de prova produzidos com essa porção. Os resultados da FRX apontam a concentração de maior percentual de sílica no lodo e ferro no clarificado. Esse percentual é confirmado pelas análises de DRX, que apontam 62,1% de hematita e goethita para 37,9% de quartzo e argilominerais no clarificado; e 23% de minerais de ferro e 77% de quartzo no lodo.

Com relação ao processo de flotação, houve uma pequena variação no teor de sílica entre as parcelas de flotado e não flotado (54,26 e 45,78% respectivamente) e o rejeito puro (47,22%), havendo concentração da caulinita (1,4%) e quartzo (88,3%) na porção flotada e de goethita (10,9%) e hematita (9,8%) na porção não flotada.

O processo de flotação, devido ao baixo teor de caulinita na amostra de rejeito e alto teor de quartzo, apresentou pouca efetividade quanto à concentração de sílica na porção flotada (quartzo – 88,3% e caulinita – 1,4%) quando comparada à porção não flotada (quartzo – 79,4%). Todavia, com relação aos minerais de ferro, a porção não flotada apresentou o dobro do somatório dos percentuais de minerais de ferro (20,7%) quando comparada à porção flotada (10,3%), sobretudo em relação à goethita (10,9% no não flotado e 3,9% no flotado). O flotado apresentou ainda uma pequena quantidade de muscovita (0,2%) enquanto a porção não flotada não apresentou concentração deste mineral. Quanto à análise elementar, a porção flotada apresentou maior teor de Si (54,26%) em relação à porção não flotada (45,78%), sobretudo devido à presença maior de silicatos, argilominerais e quartzo livre no flotado. Todavia, em relação ao ferro, devido ao maior percentual de hematita e goethita na porção não flotada, o teor de Fe foi de 39,28% nessa porção e de 28,85% na porção flotada.

Em ambas as matérias-primas, os teores de fundentes mais expressivos estão relacionados ao ferro. Com essa análise inicial, já é possível prever intensificação da cor dos corpos de prova sinterizados com a presença de alguma percentagem de resíduo, como visto na Figura 13. Mediante o exposto, espera-se maior diferença entre os corpos de prova produzidos com as porções da sedimentação, uma vez que foi identificada uma diferença maior entre a composição mineralógica e elementar das duas fases. O diagrama ternário (Figura 21) apresenta a distribuição das composições em relação aos vértices representados pelo Si, indicando a presença de sílica livre, o Al, como indicativo dos argilominerais, e, por último, o vértice composto pelos elementos Fe, Ti e K, sendo considerada a soma dos componentes de óxidos livres e feldspatos. Nota-se nessa representação a aproximação, com diferença próxima a 10% nos três vértices, do rejeito puro, lodo da sedimentação, flotado e não flotado, enquanto há um distanciamento do clarificado, com exceção do vértice composto pelo Al, e da “argila”, sobretudo quanto aos vértices do Al e dos elementos Fe, Ti e K.

Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Si – Al – Fe + Ti + K



A alta quantidade de fundentes é um indicativo da possibilidade de utilização de menor temperatura de queima para se atingirem as características desejadas; o alto teor de ferro, porém, tende a intensificar significativamente a coloração dos produtos cerâmicos, deixando-os mais escuros e amarronzados.

O limite de plasticidade do solo foi tomado como a média entre cinco ensaios de plasticidade realizados, resultando no valor de, aproximadamente, 28,5%. O valor encontrado para a plasticidade na cápsula 1 foi desconsiderado devido ao desvio maior que 5% da média dos valores, sendo necessário o cálculo da nova média apresentada na Tabela 7.

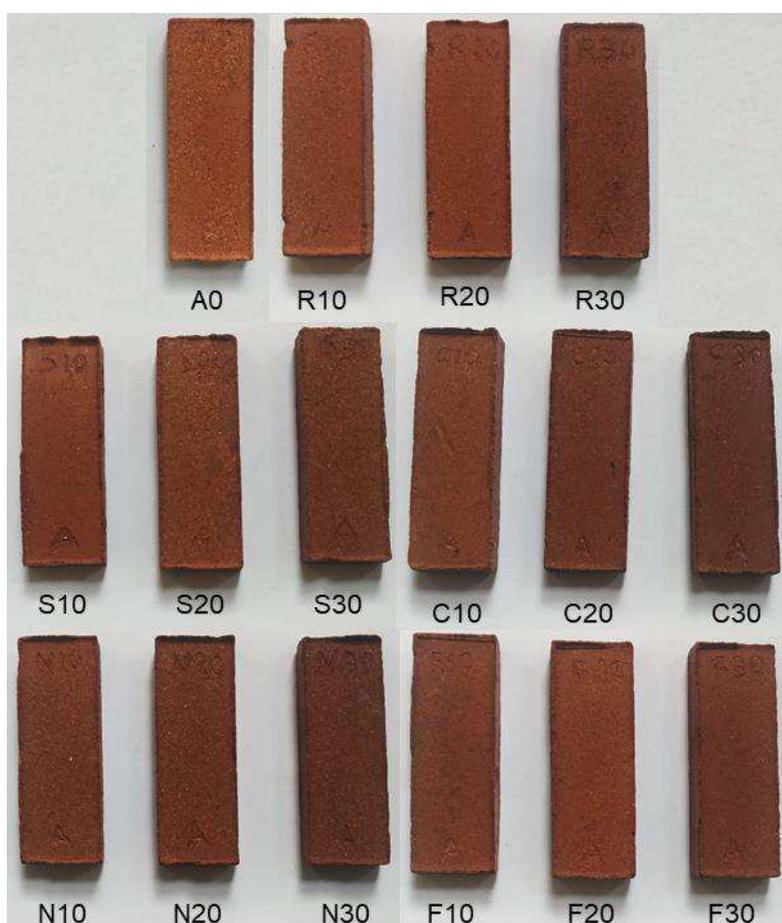
Tabela 7 – Resultado para o Limite de Plasticidade (LP)

Cápsula nº	1	2	3	4	5
Solo úmido + cápsula	7,96	7,99	8,16	7,44	8,37
Solo seco + cápsula	7,48	7,65	7,84	7,10	7,87
Peso da cápsula	5,25	6,42	6,74	5,86	6,21
Peso de solo seco	2,23	1,23	1,10	1,24	1,66
Umidade (h%)	21,4%	27,1%	29,3%	27,6%	29,9%
LP (%)			28,5%		

3.3 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova

Após as análises das matérias-primas, os corpos de prova foram moldados e sinterizados, um dos corpos de prova de cada formulação pode ser visto na Figura 22, separando-os de acordo com os processos de preparação utilizados.

Figura 22 – Corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C

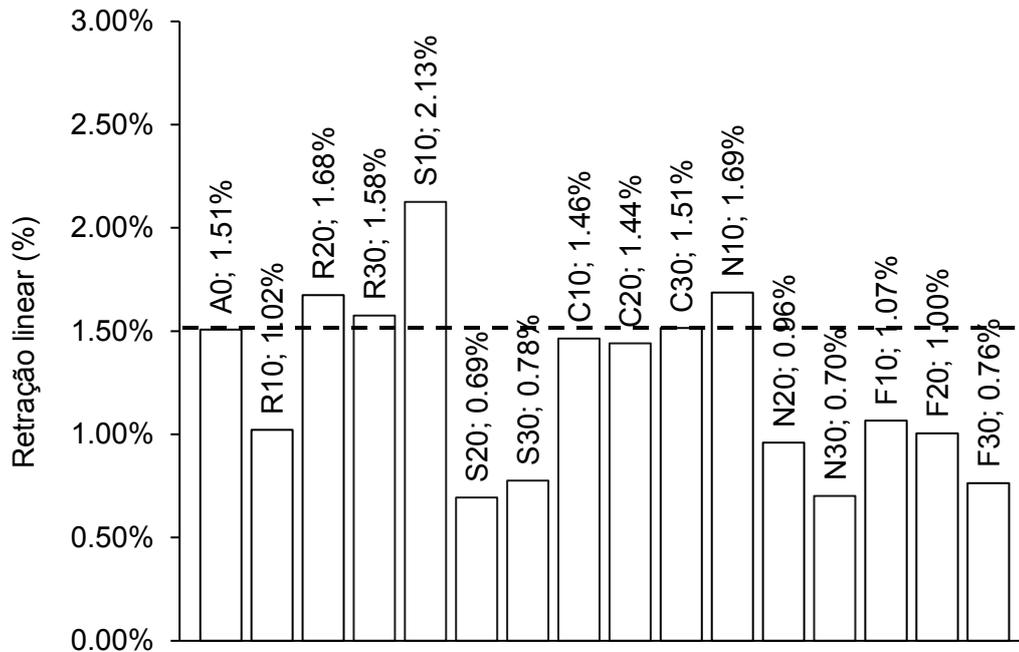


A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Em cada gráfico nos quais se apresentam os resultados das propriedades tecnológicas dos corpos de prova foi desenhada uma linha tracejada que demarca o valor para a propriedade em questão dos corpos de prova produzidos com argila pura para efeito de comparação e melhor visualização do incremento ou decréscimo das características.

Com relação à retração linear (RL) total dos corpos de prova, pode-se perceber, com a análise do Gráfico 3, que, de maneira geral, a adição do rejeito nas massas ocasionou uma diminuição na RL, exceto no uso do rejeito puro e do clarificado da sedimentação, que mantiveram o valor da RL mais próximo do corpo de prova com argila pura. O teste de Tukey aponta os corpos de prova S20, N30, F30 e S30 como os melhores resultados para RL seguidos de N20, F20, R10 e F10; dessa forma, o uso do lodo da sedimentação, do flotado e sobretudo do não flotado resultam em significativa redução da retração linear total.

Gráfico 3 – Retração linear total dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

A diminuição da RL com o aumento da concentração de todas as porções é um efeito do aumento do teor de sílica livre na massa cerâmica. Em contrapartida, os maiores valores de RL foram apresentados pelos corpos de prova produzidos com o clarificado da sedimentação e o rejeito puro. A média de todos os corpos de prova produzidos com cada tipo de resíduo está exposta na Tabela 8.

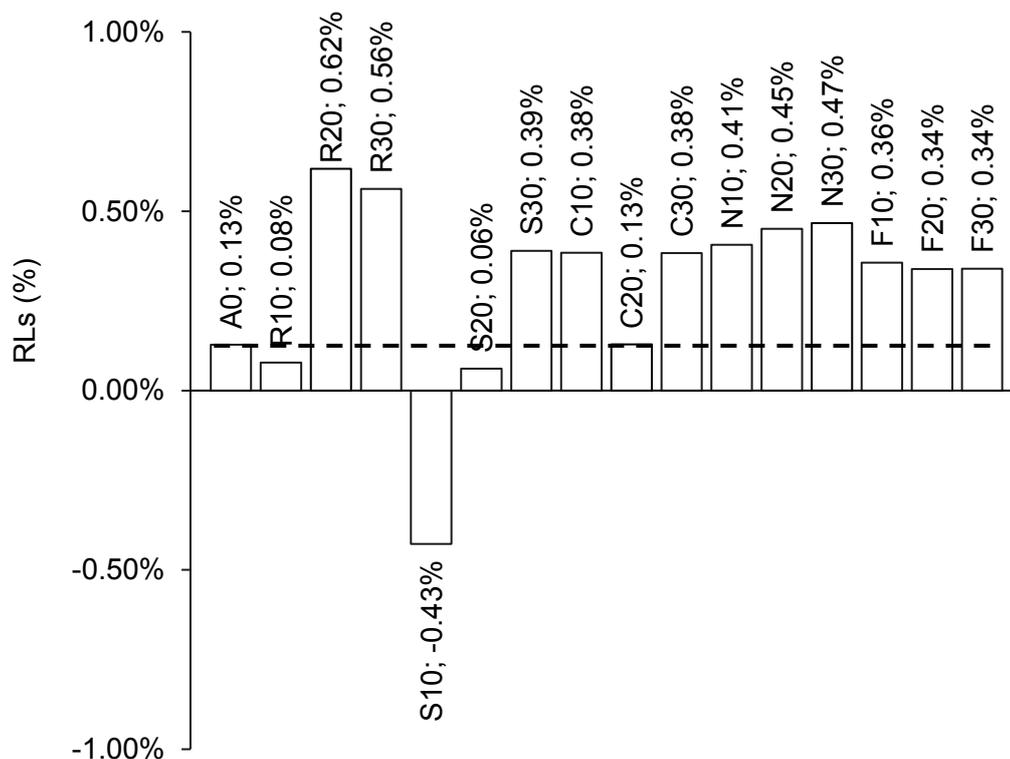
Tabela 8 – Retração linear por tipo de rejeito (não beneficiado ou porções derivadas dos processos de beneficiamento)

FORMULAÇÃO	RL (%)
Argila pura	1,51 ± 0,19
Argila + Rejeito puro	1,42 ± 0,29
Argila + Lodo / sedimentação	1,20 ± 0,18
Argila + Clarificado / sedimentação	1,47 ± 0,09
Argila + Não flotado	1,12 ± 0,15
Argila + Flotado	0,94 ± 0,16

Dados os resultados para RL apresentados na Tabela 8, é necessária a utilização de fôrmas aproximadamente 1,2% maiores para que seja possível chegar à medida desejada dos produtos sinterizados.

Dados os resultados apresentados no Gráfico 4, pode-se assumir que a quantidade de resíduo adicionado à massa cerâmica não apresentou grande influência na retração linear de secagem (RLs) dos corpos de prova, dado o valor máximo de RLs de 0,62% e mínimo de -0,43%. Com a utilização do teste de Tukey, o corpo de prova S10 se difere estatisticamente dos demais, sendo os corpos de prova S20 e R10 os que apresentaram os melhores resultados. Destaca-se o valor negativo para a RLs do corpo de prova S10, o que indica sua expansão durante o processo de secagem.

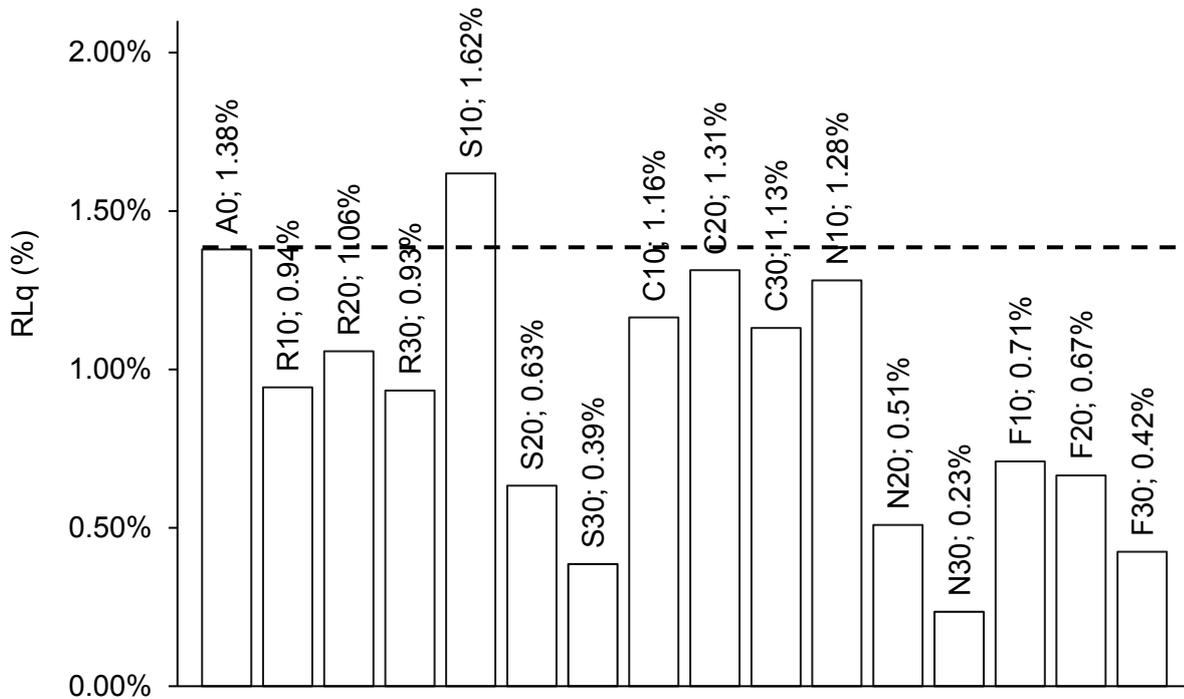
Gráfico 4 – Retração linear de secagem dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Por sua vez, analisando-se a retração linear de queima (RLq) apresentada no Gráfico 5 percebe-se que a adição de resíduo diminui a RLq dos corpos de prova, com exceção dos corpos de prova S10. Conforme exposto na revisão de literatura deste trabalho, os valores de RLq não devem ultrapassar os 4,0%, sendo desejável que se apresente abaixo de 1,5%, como é o caso de todas as formulações preparadas, exceto S10. Embora fosse esperado que o aumento do teor de fundentes aumentasse os valores da RLq, a diminuição desses valores é justificada pela análise quanto à perda ao fogo (PF), uma vez que os corpos de prova com maior concentração de resíduo apresentaram, de maneira geral, valores menores de PF em relação àqueles com menor ou nenhuma concentração. Além disso, a análise granulométrica do resíduo utilizado, aponta a presença de partículas de granulometria mais grossa (> 20 µm), acarretando diminuição da trabalhabilidade, o que prejudica a conformação dos corpos de prova, com exceção do clarificado da sedimentação.

Gráfico 5 – Retração linear de queima dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C

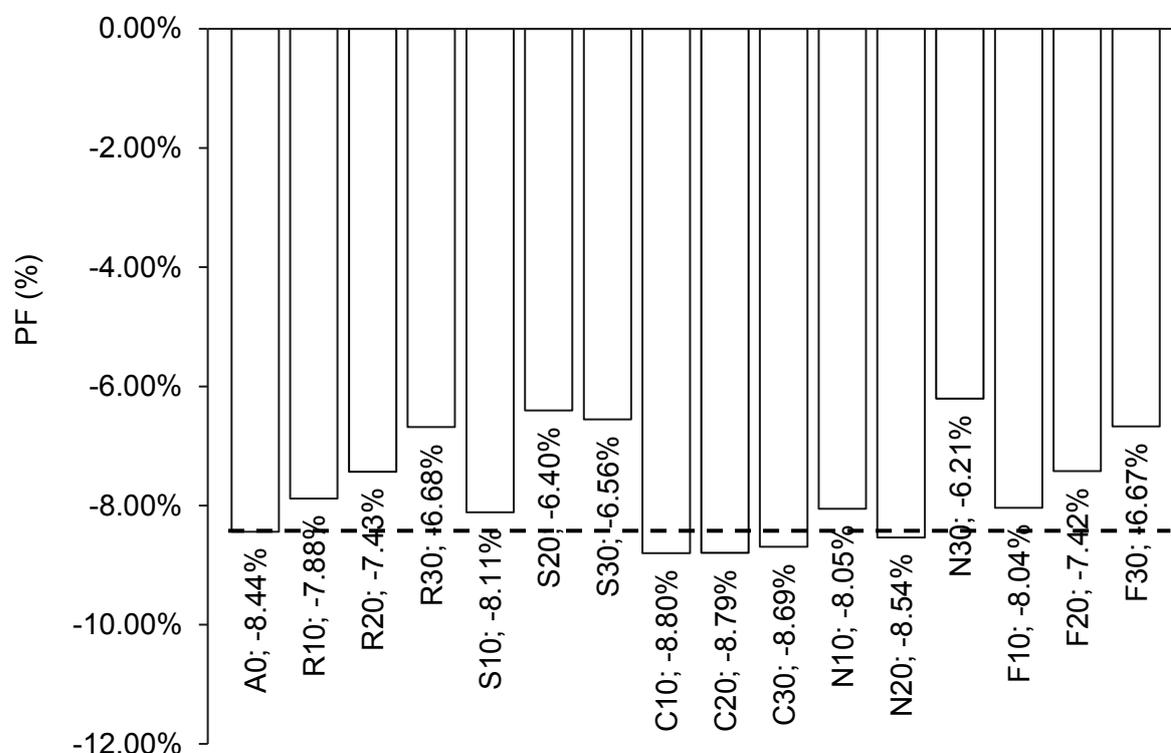


A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Dessa forma, pode-se afirmar que para as formulações utilizadas neste trabalho, a RL se mostrou bem abaixo do limite máximo, caracterizando, portanto, que a adição de resíduos não causa aumento das deformações e do surgimento de fissuras nos produtos.

Com relação à perda ao fogo (PF) dos corpos de prova, apresentou-se diminuição à medida que se aumentou a quantidade de resíduo na massa cerâmica (Gráfico 6). Isso pode ser explicado pela menor quantidade de matéria orgânica no resíduo, que, adicionado à mistura, contribuiu para a diminuição do percentual dessa composição na massa. Entretanto, a adição de clarificado da sedimentação acarretou um pequeno incremento no valor da PF, o que pode ser explicado pelo fato de a matéria orgânica possuir densidade inferior aos demais grãos presentes no rejeito, portanto permanecendo, em sua maioria, flutuando junto ao clarificado.

Gráfico 6 – Perda ao fogo dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Nota-se então, a PF apresentada numa faixa de -8,80% a -6,21%, sendo este o valor médio encontrado para os corpos de prova N30 e aquele, para C10. Todos os corpos de prova apresentaram valores de PF abaixo dos 10% indicado pelo IPT (1985).

No Quadro 5 pode-se observar as cores e tonalidades dos corpos de prova determinadas visualmente e com o auxílio da carta de Munsell. A variação da quantidade de rejeito pouco modificou na coloração dos corpos de prova, deixando-os apenas alguns tons mais escuros à medida que a percentagem de resíduo foi aumentada, sobretudo quando houve adição do clarificado e do não flotado, devido à maior quantidade de minerais de ferro presentes nesses rejeitos.

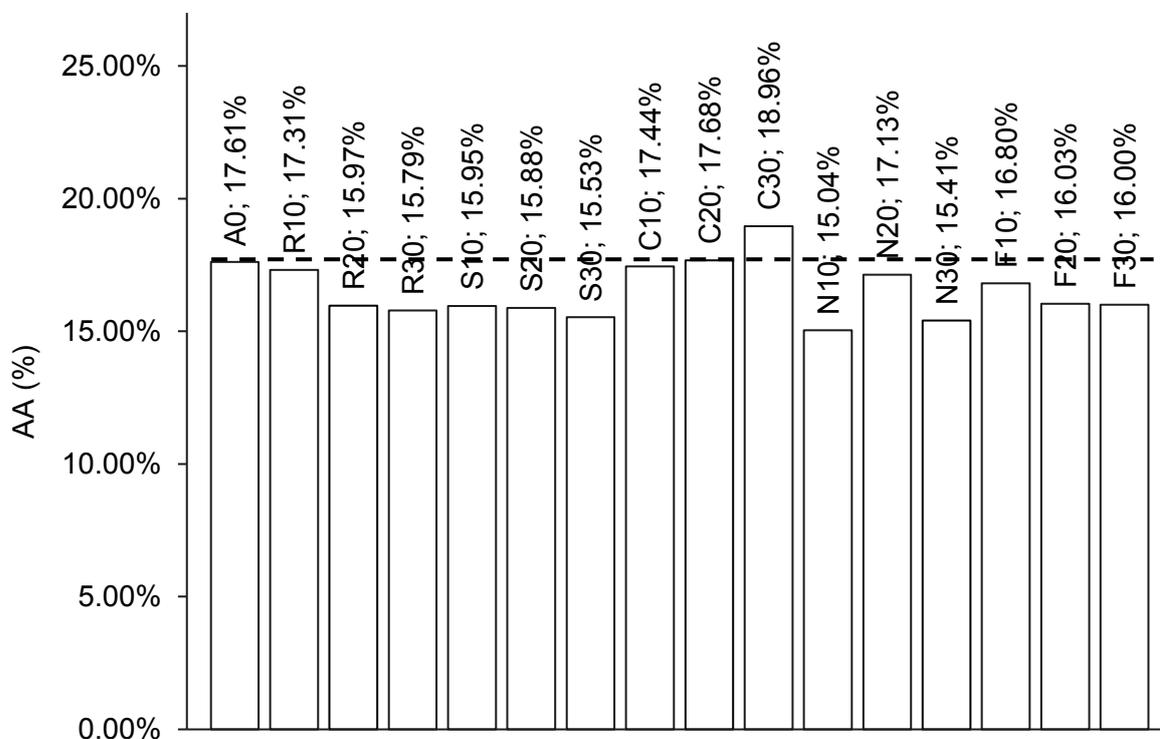
Quadro 5 – Coloração dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C, de acordo com a Carta de Munsell

Formulação	Coloração / Diagrama	Carta de Munsell
A0	Vermelho	2.5YR 5/6
R10	Vermelho	2.5YR 4/6
R20	Vermelho	2.5YR 4/6
R30	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4
S10	Vermelho	2.5YR 4/6
S20	Vermelho	2.5YR 4/6
S30	Vermelho	2.5YR 4/6
C10	Vermelho	2.5YR 4/6
C20	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4
C30	Marrom avermelhado escuro	2.5YR 3/4
N10	Vermelho	2.5YR 4/6
N20	Vermelho	2.5YR 4/6
N30	Vermelho	2.5YR 4/6
F10	Vermelho	2.5YR 4/6
F20	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4
F30	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4

A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

A análise dos resultados do ensaio de absorção de água (AA) dos corpos de prova mostrou que a adição de até 30% de resíduos não alterou significativamente a AA dos materiais. As análises estatísticas para dados não paramétricos mostraram diferença significativa apenas entre C30 e os corpos de prova com $AA \leq 16,03$ %. O Gráfico 7 apresenta os resultados do ensaio realizado.

Gráfico 7 – Absorção de água dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C

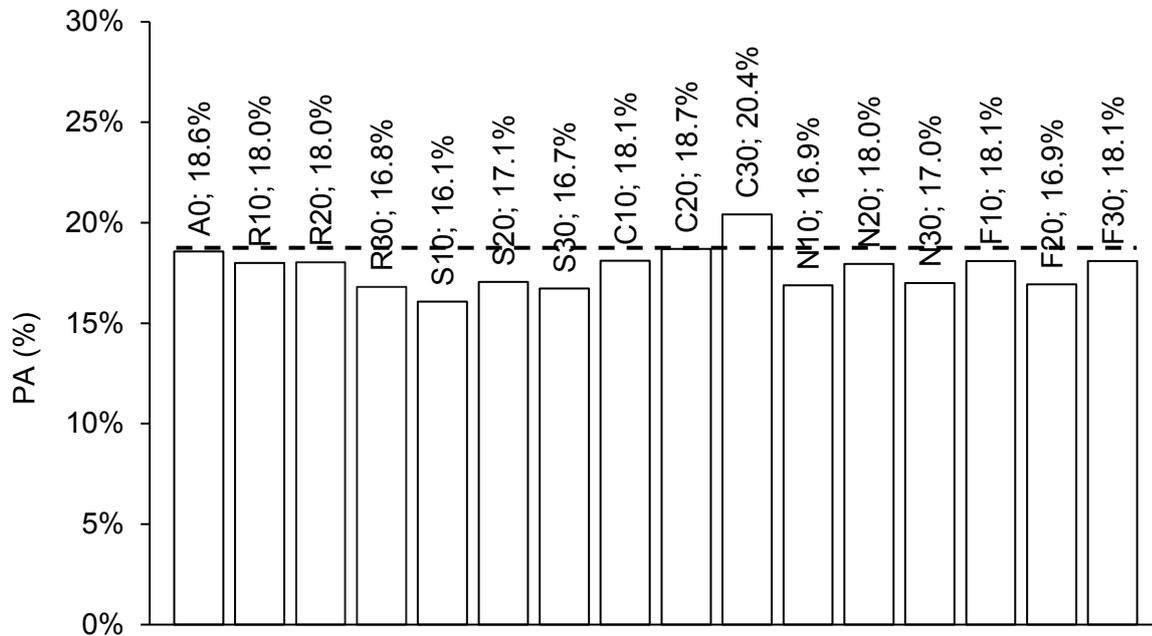


A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

A diminuição da AA com a adição de resíduo pode ser explicada devido ao incremento do teor de fundentes nas massas, o que preenche maior quantidade de poros devido à formação de fase líquida durante a sinterização. Todavia, destaca-se que, quanto à AA, nenhuma das formulações apresentaram restrições para utilização na fabricação de tijolos, blocos (entre 8% e 22%) e telhas (< 20%) (ABNT, 2005a, 2005b, 2005c).

Assim, como nos resultados de AA, a porosidade aparente (PA) diminuiu com o aumento do teor de resíduos na massa, exceto quanto ao uso do clarificado. Os resultados mostrados no Gráfico 8 apontam valores de porosidade aparente inferiores a 20% para os corpos de prova, com exceção da formulação C30. Esse é o valor limite indicado para materiais cerâmicos, acima do qual é difícil garantir a integridade mecânica das peças durante o transporte.

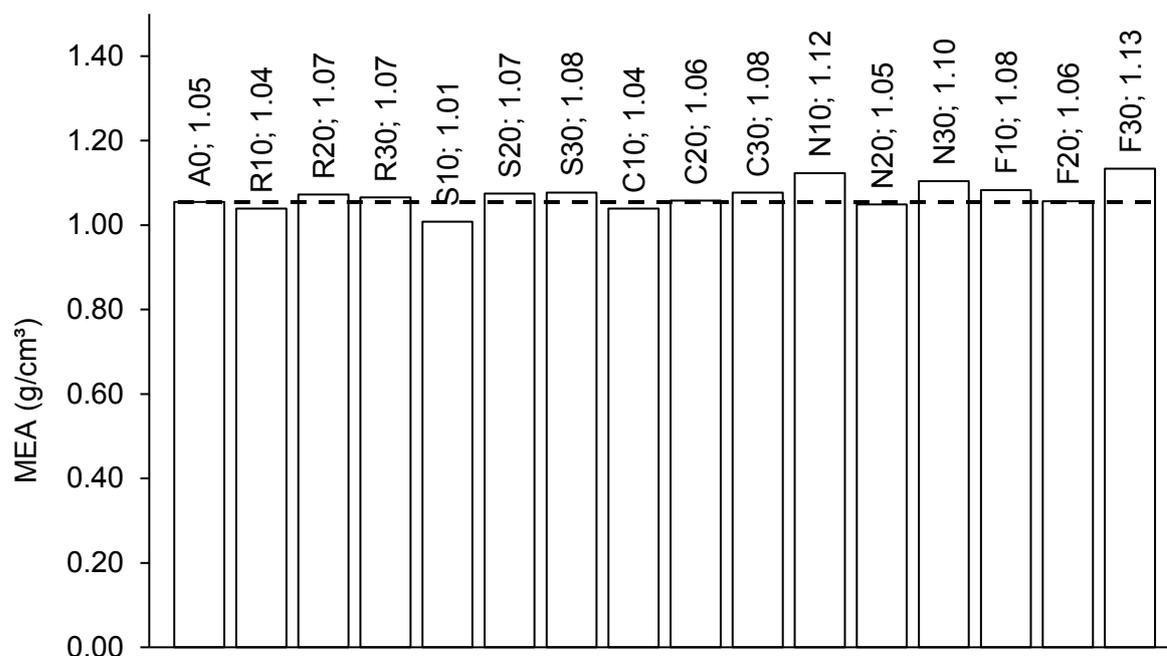
Gráfico 8 – Porosidade aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Com relação à massa específica aparente (MEA) não houve diferenças significativas entre os corpos de prova de maneira geral, somente entre os dois que apresentaram maior densificação (N10 e F30) e o que apresentou menor (S10). A MEA dos corpos de prova apresentou uma diferença média de -39,0% em relação ao valor de 1,7 g/cm³ indicado pelo IPT (1985). Esse desvio indica um adensamento ineficiente dos corpos de prova, o que indica a necessidade de utilização de matérias-primas com granulometria menor ou pressão maior durante a moldagem, sendo viável ainda a análise da conformação por extrusão.

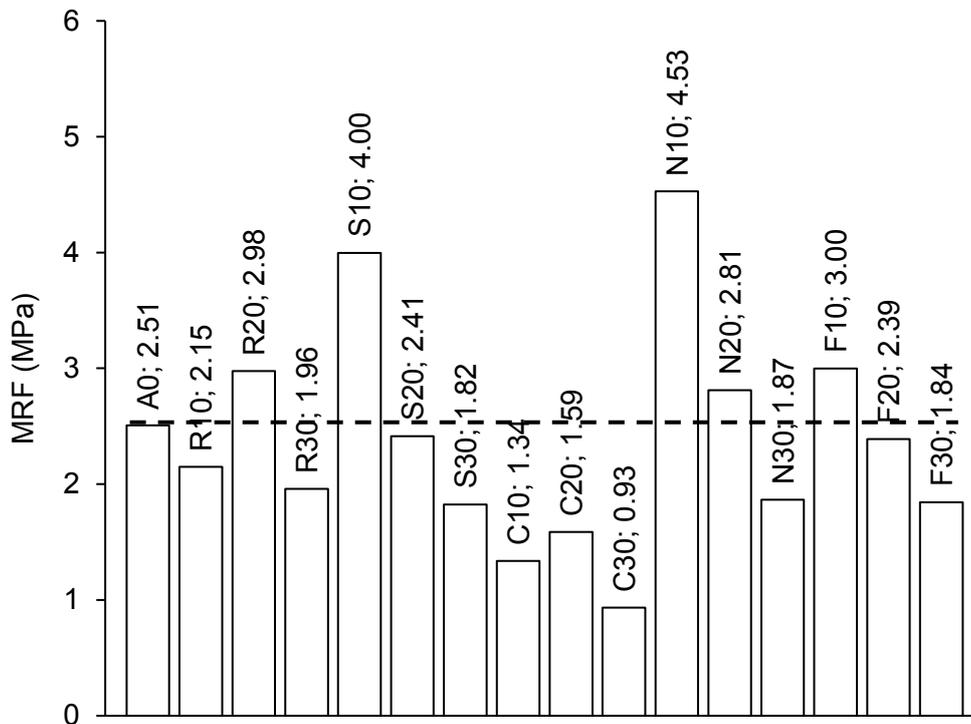
Gráfico 9 – Massa específica aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

No Gráfico 10 são mostrados os resultados do módulo de ruptura a flexão (MRF) dos corpos de prova queimados. Pode-se observar que a adição de pequena quantidade de rejeito aumenta a resistência mecânica, o que é mais evidente com relação ao lodo da sedimentação e a porção não flotada. Com relação aos limites mínimos para o MRF, nenhum dos corpos de prova atingiram o limite mínimo de 6,5 MPa para fabricação de telhas ou 5,5 MPa para produção de tijolos furados, conforme indicado por Santos (1989). Todavia, estimando-se o valor de MRC a partir da Equação 9, todos os valores encontrados estão acima do limite mínimo estabelecido pelas normas brasileiras para tijolos maciços e blocos com furos na horizontal e na vertical.

Gráfico 10 – Módulo de Ruptura à Flexão dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 0, 10, 20 e 30% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



A0 – 100% de argila (sem rejeito); R10, R20 e R30 – 10, 20 e 30% de rejeito puro; S10, S20, S30 – 10, 20 e 30% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30 – 10, 20 e 30% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30 – 10, 20 e 30% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Pode-se observar que a incorporação de resíduos à massa reduziu drasticamente a resistência mecânica dos corpos de prova, ainda que a porosidade e absorção de água tenha diminuído com as adições. Entretanto, a análise estatística de Tukey HSD não apontou diferenças significativas entre os corpos de prova produzidos com adição de rejeitos e os corpos de prova A0 no caso do aumento quanto na diminuição do MRF, sendo percebidas algumas diferenças apenas entre os mais resistentes e os menos resistentes, porém com baixa amplitude.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

As porções da sedimentação apresentaram características químicas e mineralógicas bem diferentes entre si, sendo a granulometria do clarificado muito menor, além deste apresentar teores bem mais elevados de minerais de ferro. Com relação à flotação, as características das porções são, aparentemente, muito próximas, diferenciando-se sobretudo quanto à maior concentração de goethita na porção não flotada e caulinita na porção flotada. No entanto, a flotação é um processo químico de separação que aglutina compostos com maior afinidade, sendo separados em cada uma das porções os minerais com melhor interação entre si, favorecendo a formação de massa mais uniforme quimicamente, o que é evidenciado pela melhoria das características quando se utilizam essas porções.

Algumas das características dos corpos de prova cerâmicos foram melhoradas com a adição do rejeito à massa, como no caso da retração linear, que diminui à medida que a concentração das porções da sedimentação e flotação são aumentadas. A perda ao fogo e absorção de água também foram reduzidas com a maioria das matérias-primas de rejeito, com exceção da porção de clarificado da sedimentação.

Os corpos de prova com adição de rejeitos apresentaram resultados que satisfizeram os valores limites mínimos e máximos dos principais ensaios físico-mecânico recomendados para produção de materiais cerâmicos, sobretudo os produzidos com o lodo da sedimentação, não flotado e flotado, que atingiram os objetivos do trabalho quanto à obtenção de resultados satisfatórios coprocessando a maior porcentagem de resíduo, salvo a resistência mecânica que caiu para valores abaixo do padrão dado pelos corpos de prova produzidos com 100% de “argila”. No entanto, devido à melhoria de grande parte das propriedades tecnológicas, optou-se por aumentar a concentração de resíduos na massa para se encontrar a formulação ideal para cada resíduo estudado.

Destaca-se ainda que, de acordo com o resultado de melhoria em algumas características quando utilizadas as frações processadas em relação ao rejeito puro, pode-se buscar uma padronização quanto ao destino das diversas frações de rejeitos beneficiados pela indústria de maneira individualizada, evitando o armazenamento sem critério de separação em barragens.

CAPÍTULO 2

1 INTRODUÇÃO

Após a análise dos resultados para as propriedades tecnológicas dos corpos de prova com 10, 20 e 30%, foi observado que a adição de rejeitos melhorou as características de retração linear e absorção de água, diminuindo à medida que a concentração de rejeito aumenta, e, embora a resistência mecânica tenha diminuído com a adição de quantidades maiores de rejeito, a diferença não foi significativa além de ainda se apresentarem acima do limite mínimo das normas. Dessa maneira, formulou-se a nova hipótese de melhoria dos produtos com adição em quantidade ainda maior de rejeito, aumentando a concentração para 50, 75 e 100 (% p/p).

A possibilidade do uso da concentração de 100% de rejeito para fabricação dos corpos de prova se deu à presença de 10,3% de caulinita na porção de clarificado da sedimentação, o que poderia proporcionar a coesão necessária para moldagem. No entanto, devido ao alto teor de quartzo tanto no rejeito puro quanto nas porções flotada e não flotada da flotação e no lodo da sedimentação, esperava-se que sem o uso de argila os corpos de prova não apresentassem coesão durante a moldagem ou possuísem baixa resistência mecânica antes e(ou) após a sinterização. Tal fato ocorreu e se mostrou verdadeiro para essas três porções, como também para o uso de 100% em massa de clarificado, portanto foram obtidos resultados para os ensaios apenas dos corpos de prova produzidos com 50 e 75% em massa de resíduos.

O objetivo da segunda parte dessa pesquisa, portanto, foi verificar o teor máximo que poderia ser utilizado de cada porção sem que os produtos ultrapassassem qualquer indicação das normas brasileiras ou recomendações dos autores pesquisados na revisão de literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A segunda parte dos experimentos dessa pesquisa foi planejada considerando-se o aumento da porcentagem de resíduo adicionado ao solo, mantendo fixos a temperatura e o patamar de queima. Em substituição parcial da quantidade de solo na massa, utilizaram-se as porcentagens de 50, 75 e 100 (% p/p) dos resíduos analisados, com a temperatura de queima de 950°C, e dois patamares de queima, como apresentado no Gráfico 1, de modo a seguir o mesmo método do primeiro capítulo deste trabalho.

Seguindo o mesmo padrão de nomenclatura, os corpos de prova foram nomeados conforme a Tabela 9, utilizando a letra R para rejeito puro, S e C para o fundo e o clarificado da sedimentação, respectivamente, e N e F para não flotado e flotado no processo de flotação, acompanhada do percentual de resíduos em cada formulação.

Tabela 9 – Identificação das variáveis na nomenclatura dos corpos de prova

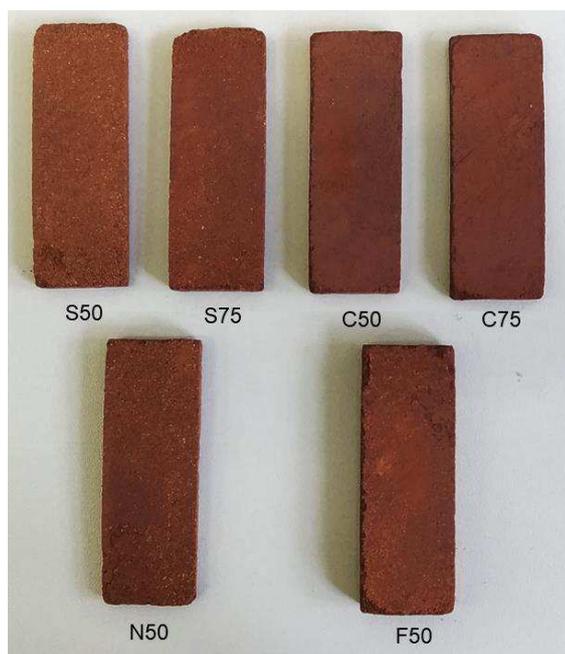
Identificação das variáveis			
Formulações	Rejeito, %	Argila, %	Código
Rejeito puro	50	50	R50
	75	25	R75
	100	0	R100
Argila + Lodo / sedimentação	50	50	S50
	75	25	S75
	100	0	S100
Argila + Clarificado / sedimentação	50	50	C50
	75	25	C75
	100	0	C100
Argila + Não flotado	50	50	N50
	75	25	N75
	100	0	N100
Argila + Flotado	50	50	F50
	75	25	F75
	100	0	F100

Após a mistura e conformação da massa em molde 60x20 mm com a pressão de 200 kgf/cm², as propriedades tecnológicas dos corpos de prova foram avaliadas e os resultados estão descritos a seguir.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a etapa de moldagem os corpos de prova produzidos com adição de 75% da porção não flotada não apresentaram coesão suficiente para adensamento e conformação após a desmoldagem, foram considerados, portanto, para a amostra de não flotado, apenas os corpos de prova com 50% (p/p). Da mesma forma, após a sinterização, os corpos de prova com 50 e 75% de rejeito puro e os com 75% das amostras de flotado e não flotado não apresentaram coesão suficiente e desagregaram facilmente durante o manuseio. Efeito similar ocorreu com os corpos de prova feitos com 75% do lodo da sedimentação, ocasionando rompimento durante o transporte para realização do ensaio de ruptura à flexão. Um corpo de prova de cada formulação pode ser visto na Figura 23, separados de acordo com os processos de preparação utilizados.

Figura 23 – Corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C



S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado; F50 – 50% de flotado.

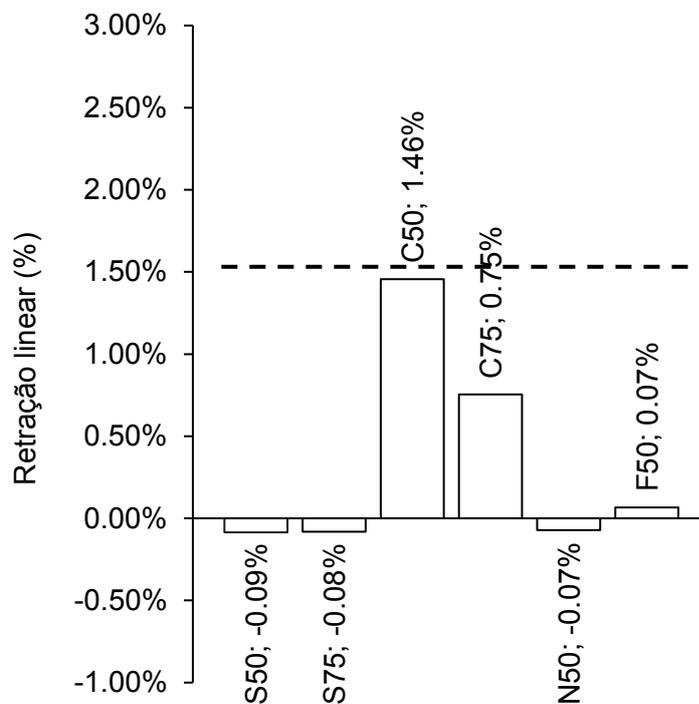
Destaca-se que os corpos de prova C50 apresentaram a liberação de certa quantidade de pó avermelhado quando manipulados e os C75, de maior quantidade de pó, apesar de não afetar diretamente a integridade e significativamente a massa dos corpos de prova, pode indicar a possibilidade de contaminação em momentos de lixiviação (precipitações, no caso de telhas) ou perda de aderência à argamassa (no caso da sua utilização como blocos

cerâmicos) devido à presença de material pulverulento. Essa característica restringe o uso dessa fração da sedimentação, pois pode implicar no surgimento de manifestações patológicas nas construções, devendo ser utilizada apenas em conjunto com emboço de melhor qualidade.

3.1 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova

A retração linear (RL) total dos corpos de prova pode ser vista no Gráfico 11. Os corpos de prova S50, S75, N50 e F50 apresentaram RL bem próxima a zero, não apresentando diferenças estatisticamente significativas entre si. A adição de clarificado à massa apresentou os maiores valores de RL, diferenciando os corpos de prova C50 e C75 entre si e os demais de acordo com o teste de Tukey HSD para dados não paramétricos. Com relação à RL dos corpos de prova de argila pura (evidenciado pela linha tracejada no Gráfico 11. Já os corpos de prova C50 não apresentaram diferença significativa, enquanto todos os demais apresentaram redução significativa na RL.

Gráfico 11 – Retração linear total dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C

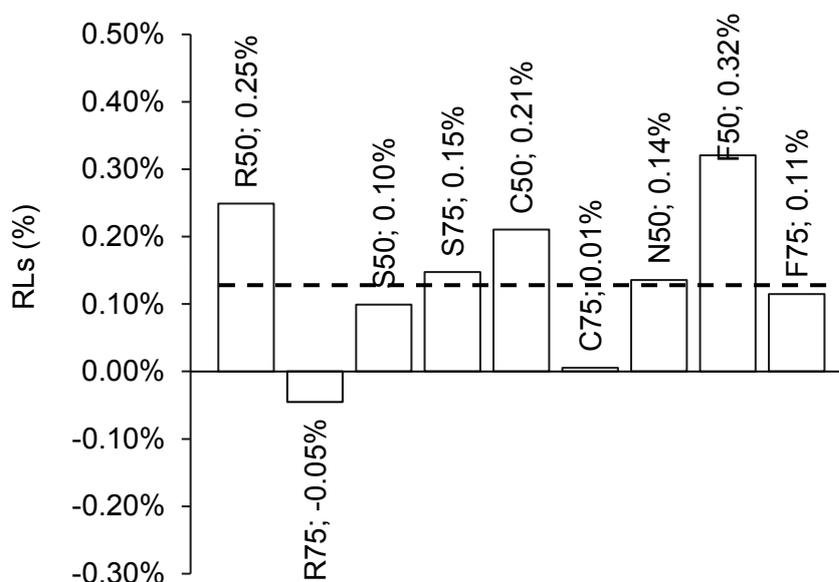


S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado; F50 – 50% de flotado.

De maneira análoga os resultados apresentados no Capítulo 1, os maiores valores de RL foram apresentados pelos corpos de prova produzidos com o clarificado da sedimentação.

Os resultados para retração linear de secagem (RLs) e retração linear de queima (RLq) são apresentados nos Gráficos 12 e 13, respectivamente. Não houve diferença significativa entre os corpos de prova com relação à RLs, reiterando a hipótese de que a quantidade de resíduo adicionado à massa cerâmica não causa grandes variações na RLs dos corpos de prova.

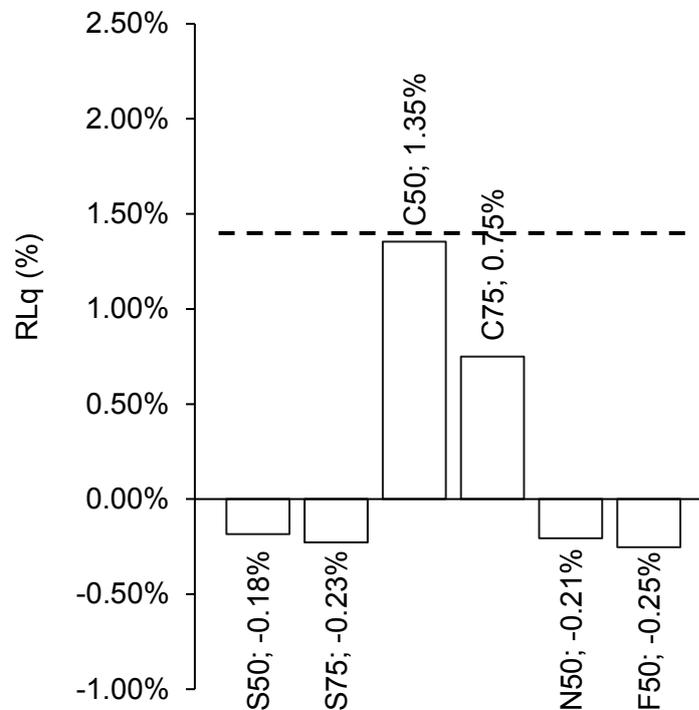
Gráfico 12 – Retração linear de secagem dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e rejeito puro (não beneficiado) ou porções beneficiadas (lodo, clarificado, não flotado e flotado) em concentrações de 50 e 75% (p/p) obtidas após sinterização a 950°C



R50, R75 – 50 e 75% de rejeito puro; S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50, N75 – 50 e 75% de não flotado; F50, F75 – 50 e 75% de flotado.

Nota-se a indicação da RLs para os corpos de prova R50, R75 e F75, pois somente após a queima esses CPs sofreram rompimento. Com relação à retração linear de queima (RLq), conforme o Gráfico 13 e análise estatística pelo teste de Tukey HSD, percebe-se que a adição de resíduo apresentou redução significativa da RLq dos corpos de prova em relação aos corpos de prova A0, com exceção dos corpos de prova C50, que apresentou valores de RLq bem próximos à do A0. Além disso, todos os corpos de prova apresentaram RLq menor que 1,5%, faixa ideal.

Gráfico 13 – Retração linear de queima dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C

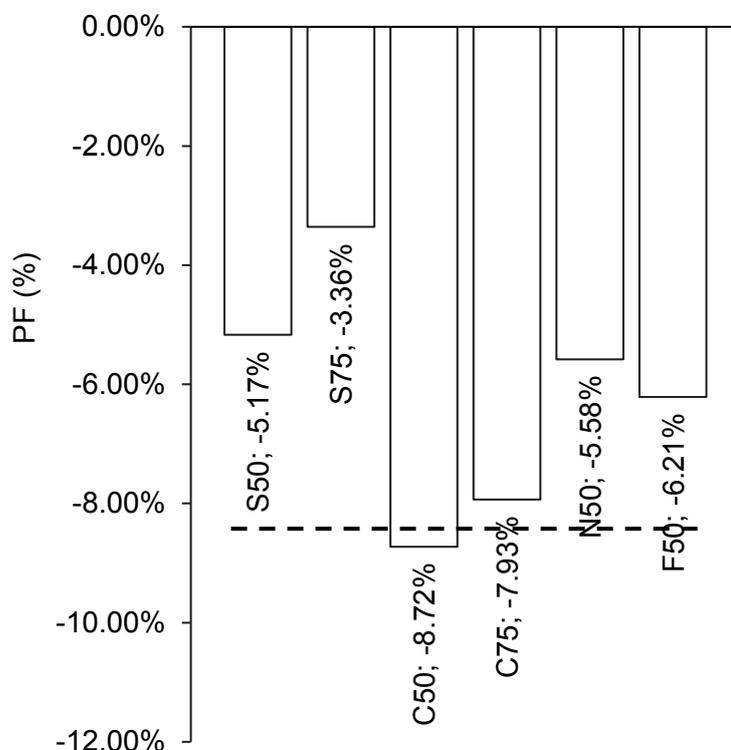


S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado; F50 – 50% de flotado.

Como evidenciado que a adição de resíduos ocasionou diminuição da RL, as novas formulações apresentaram RL bem abaixo do limite máximo de 6%.

Quanto à perda ao fogo (PF) dos corpos de prova, apresentada no Gráfico 14, nota-se que a utilização de quantidade maior de lodo da sedimentação reduziu significativamente a PF para a concentração de 75% em massa (S75), enquanto os corpos de prova S50, N50 e N75 não apresentaram significativas diferenças entre si, mas apontam uma redução acentuada em relação aos corpos de prova A0, C50 e C75, os quais não se diferenciam estatisticamente entre si.

Gráfico 14 – Perda ao fogo dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C



S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado; F50 – 50% de flotado.

Conforme ilustra o Gráfico 14, com adição de quantidade maior de resíduo na massa, a faixa de PF ampliou para -8,72% (C50) a -3,36% (S75).

A coloração dos corpos de prova com 50 e 75% de resíduos em massa se apresentou tonalidades mais escuras de vermelho e marrom, apresentando diferenças mais significativas em relação aos corpos de prova produzidos sem adição de rejeito, conforme pode ser visto no Quadro 6. Mais uma vez a adição do clarificado da sedimentação apresentou maior escurecimento devido ao maior teor de ferro nessa porção.

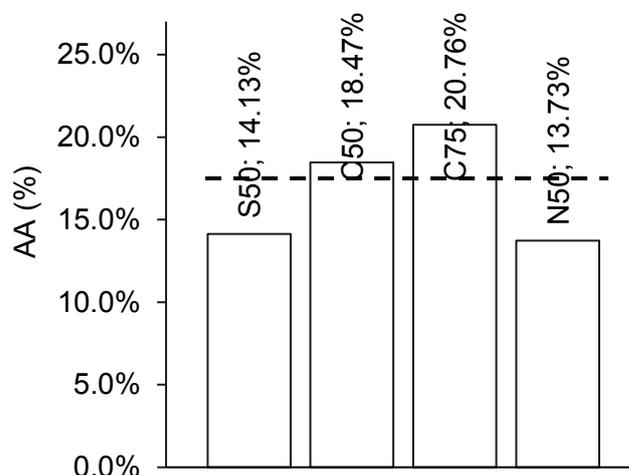
Quadro 6 – Coloração dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de lodo e clarificado e 50% (p/p) de não flotado e flotado obtidos após sinterização a 950°C, de acordo com a Carta de Munsell

Formulação	Coloração / Diagrama	Carta de Munsell
S50	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4
S75	Vermelho escuro	2.5YR 3/6
C50	Marrom avermelhado escuro	2.5YR 3/4
C75	Marrom avermelhado escuro	2.5YR 3/4
N50	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4
F50	Marrom avermelhado	2.5YR 4/4

S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado; F50 – 50% de flotado.

Durante a realização do ensaio de absorção de água (AA), os corpos de prova S75 e F50 apresentaram acentuada desagregação quando imersos em água, não sendo possível a realização do teste completo, levando ao descarte desses corpos de prova, restando apenas os S50, C50, C75 e N50 (Gráfico 15). Neste teste, os corpos de prova que se destacaram foram S50 e N50, por apresentarem, segundo o teste de Tukey HSD, redução estatisticamente significativa em relação aos corpos de prova feitos sem adição de resíduos (A0), assim como as demais formulações. O aumento da concentração do clarificado, por sua vez, gerou um aumento significativo em relação ao A0, apresentando valor de AA um pouco maior que o recomendado pela norma para a fabricação de telhas cerâmicas (ABNT, 2005c).

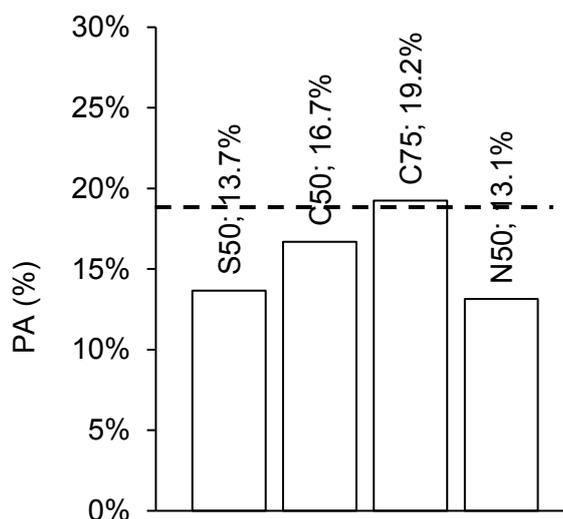
Gráfico 15 – Absorção de água dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C



S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado.

O aumento da AA para os corpos de prova C50 e C75 está relacionado ao aumento da porosidade aparente (PA), como visto no Gráfico 16, ou seja, a adição do clarificado da sedimentação resultou num aumento do volume de poros superficiais. As semelhanças entre os corpos de prova se deram de maneira similar à absorção de água, com destaque para os corpos de prova S50 e N50, que apresentaram melhores resultados quanto à diminuição da porosidade aparente.

Gráfico 16 – Porosidade aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C

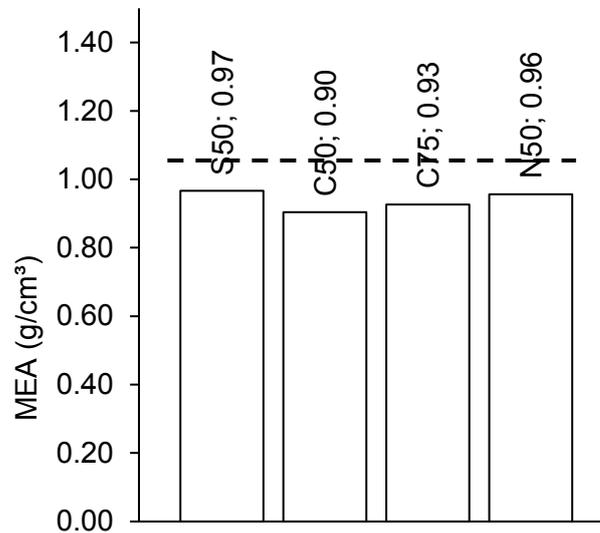


S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado.

A adição do clarificado à massa argilosa implica no aumento da porosidade devido ao desprendimento de gases provenientes da queima de matéria orgânica, presente em maior quantidade nessa porção, confirmada pela PF maior (em torno de 8,6%) nos corpos de prova com esse resíduo.

No Gráfico 17 pode ser visualizado o comportamento dos corpos de prova com relação à massa específica aparente (MEA). Pode-se afirmar, com base no teste de Tukey, que os corpos de prova A0 apresentaram adensamento de partículas estatisticamente superior aos demais, enquanto os corpos de prova C50 apresentaram os menores valores de MEA, embora não se diferenciem estatisticamente dos C75.

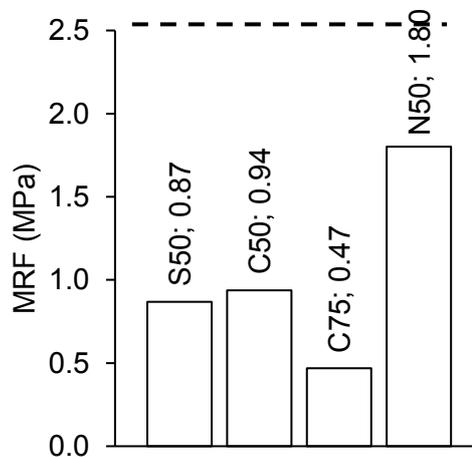
Gráfico 17 – Massa específica aparente dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C



S50, S75 – 50 e 75% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado.

As peças produzidas com maiores concentrações de resíduos apresentaram redução da resistência mecânica à flexão, em relação aos corpos de prova com menos resíduo. O Gráfico 18 apresenta os resultados para o MRF dos corpos de prova com 50% de lodo e não flotado e 50 e 75% de clarificado.

Gráfico 18 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova contendo uma mistura de argila e 50 e 75% (p/p) de clarificado e 50% (p/p) do lodo e do não flotado obtidos após sinterização a 950°C



S50 – 50% de fundo da sedimentação; C50, C75 – 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N50 – 50% de não flotado.

De acordo com as indicações do IPT (1985) para o MRF, essas peças não apresentaram resistência suficiente para produção de tijolos maciços, furados ou telhas cerâmicas. No entanto, de acordo com a estimativa a partir da Equação 9, a resistência à compressão pode estar acima dos limites mínimos indicados pelas normas brasileiras para tijolos maciços e blocos cerâmicos furados, devendo ser mais bem estudada para avaliar essa característica.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

As análises realizadas com o aumento da concentração de resíduos na massa cerâmica foram importantes para se definir o teor máximo possível a ser utilizado para o rejeito puro e para cada porção dos processos de separação, sedimentação e flotação. Durante o procedimento de moldagem, os corpos de prova com adição 100% (p/p) de resíduos não apresentaram coesão suficiente, indicando a necessidade de utilização de outra amostra de solo para aumentar o teor de argilominerais na massa. O mesmo ocorreu com os corpos de prova com adição de 75% (p/p) da porção não flotada. Após a queima, os corpos de prova com 50 e 75% do rejeito puro, da porção flotada e os com 75% de lodo também não apresentaram aglutinação suficiente para as necessidades de transporte ou manipulação para os testes iniciais, rompendo antes da realização do teste de resistência mecânica.

Dessa maneira, conclui-se a impossibilidade de utilização de quantidades em massa iguais ou superiores a: 50% para o rejeito puro e porção flotada; 75% para o lodo da sedimentação; e 75% para a porção não flotada.

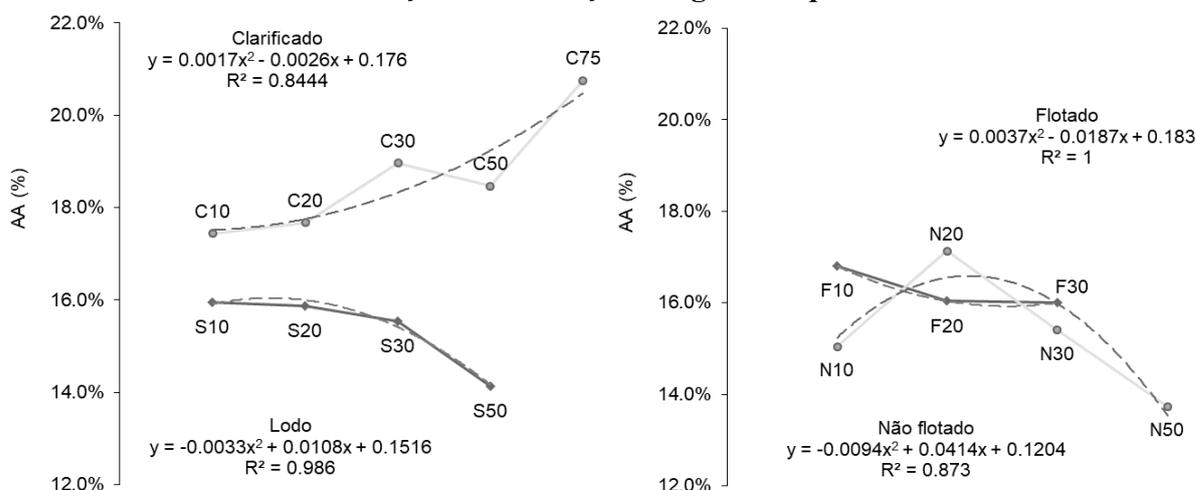
Diante o exposto, com base na proposta inicial da pesquisa, conclui-se que, a utilização da sequência das operações unitárias de sedimentação e flotação como forma de padronização do uso do rejeito para a produção de cerâmica vermelha embora seja viável em concentrações baixas (até 30%), em comparação ao uso do rejeito puro apresenta melhores resultados quanto a algumas das características desejadas. Tais características são expostas e analisadas no tópico a seguir.

DISCUSSÃO GERAL

As formulações desenvolvidas se enquadram dentro do limite especificado para os materiais de cerâmica vermelha, salvo em relação à MEA (abaixo do valor mínimo indicado mesmo com a utilização de argila pura). Pode-se, portanto, considerar que as matérias-primas estudadas apresentaram bom potencial para fabricação de cerâmica vermelha, desde que sejam respeitadas a proporção máxima de 30% para cada resíduo, atentando-se a quais características são mais desejáveis, se menor absorção de água ou maior resistência mecânica.

Para verificação da evolução das propriedades com aumento da concentração de cada porção, os resultados foram plotados em gráficos para verificação da tendência do comportamento dos corpos de prova para as propriedades tecnológicas mais significativas: Absorção de água (Gráfico 19) e MRF (Gráfico 20).

Gráfico 19 – Absorção de água para os corpos de prova produzidos com as porções da sedimentação e da flotação e regressão quadrática



S10, S20, S30, S50 – 10, 20, 30 e 50% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30, C50, C75 – 10, 20, 30, 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30, N50 – 10, 20, 30 e 50% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

Para ambas as porções da sedimentação e da flotação foi calculada a regressão quadrática para estimativa de ponto ótimo para as características de AA e MRF. Nesse sentido, os corpos de prova fabricados com a porção de clarificado foram os que apresentaram os maiores valores de absorção de água, o que pode estar relacionado ao caráter predominantemente caulinitico, maior teor de argilominerais e à maior quantidade de matéria orgânica nessa porção, evidenciada pela maior PF e conseqüente maior porosidade aberta; apresentando aumento da AA à medida que a concentração de resíduo era aumentada ($R^2 =$

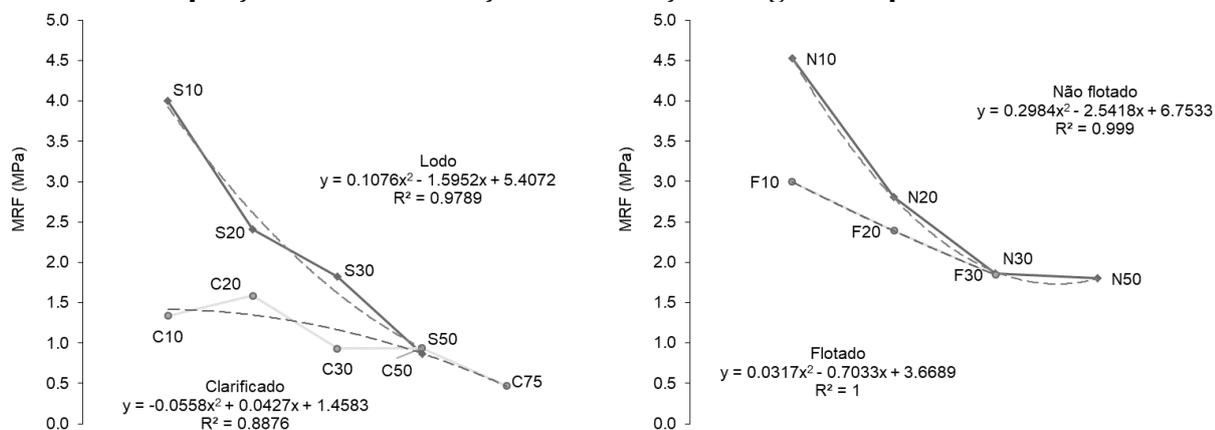
0,8444). A regressão quadrática para o lodo da sedimentação apresentou bons resultados ($R^2 = 0,986$) apontando a diminuição da AA à medida que a concentração de resíduos foi sendo aumentada, o que pode ser justificado pelo aumento do teor de fundentes na massa e ao maior empacotamento das partículas devido à maior quantidade de quartzo nessa porção.

Com relação à porção flotada, a regressão quadrática não se mostra tendenciosa pela existência de resultados para apenas três formulações ($R^2 = 1$), além disso o aumento da concentração desse resíduo apresentou pouca variação (0,80%) entre as formulações com menor e maior concentração. Para a porção não flotada, a peça N20 se apresentou como pico de maior valor de AA, sendo diminuída significativamente com o aumento da concentração do resíduo, com $R^2 = 0,873$.

Dessa forma, apenas o uso do clarificado é delimitado pela absorção de água, consoante a norma NBR 15270 (ABNT, 2005a, 2005b, 2005c), em até 50% na produção de telha cerâmica ($AA < 20\%$), podendo ser utilizados teores pouco maiores para produção de blocos e tijolos ($8\% < AA < 22\%$). Pode-se inferir que o aumento do teor de sílica contribuiu mais para o empacotamento das partículas que para o aumento da porosidade, como poderia ser esperado. De maneira geral, a adição dos resíduos foi importante para diminuição do valor da AA, sobretudo pelo alto teor de fundente que os resíduos contêm contribuindo para a formação de fase líquida e diminuição do volume de poros abertos.

O MRF tem sua evolução avaliada no Gráfico 20, indicando que, para todas as porções dos processos de sedimentação e flotação, o aumento do teor de resíduo diminuiu drasticamente a resistência mecânica das peças.

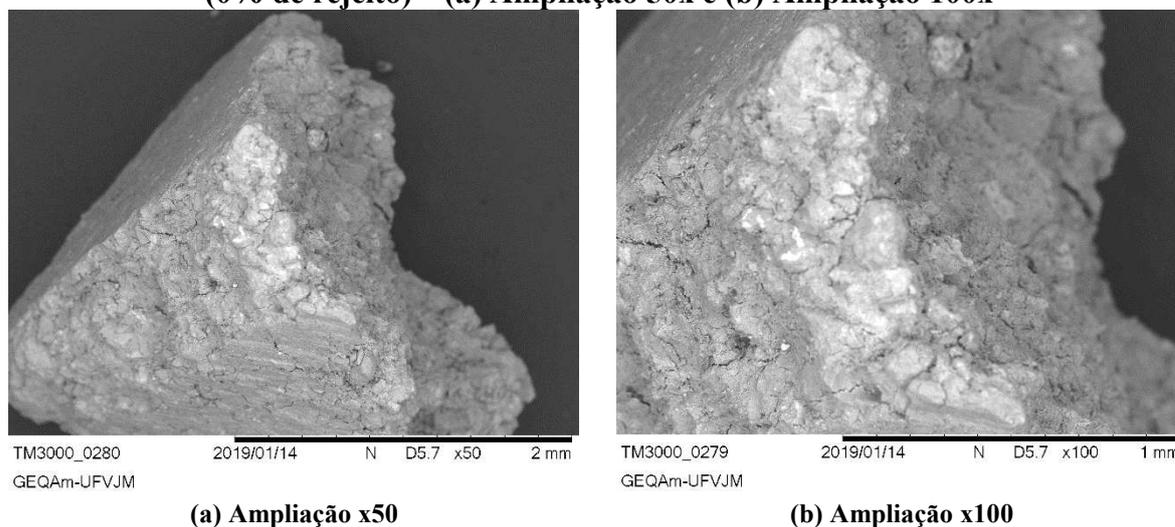
Gráfico 20 – Módulo de ruptura à flexão para os corpos de prova produzidos com as porções da sedimentação e da flotação e regressão quadrática



S10, S20, S30, S50 – 10, 20, 30 e 50% de fundo da sedimentação; C10, C20, C30, C50, C75 – 10, 20, 30, 50 e 75% de clarificado da sedimentação; N10, N20, N30, N50 – 10, 20, 30 e 50% de não flotado; F10, F20, F30 – 10, 20 e 30% de flotado.

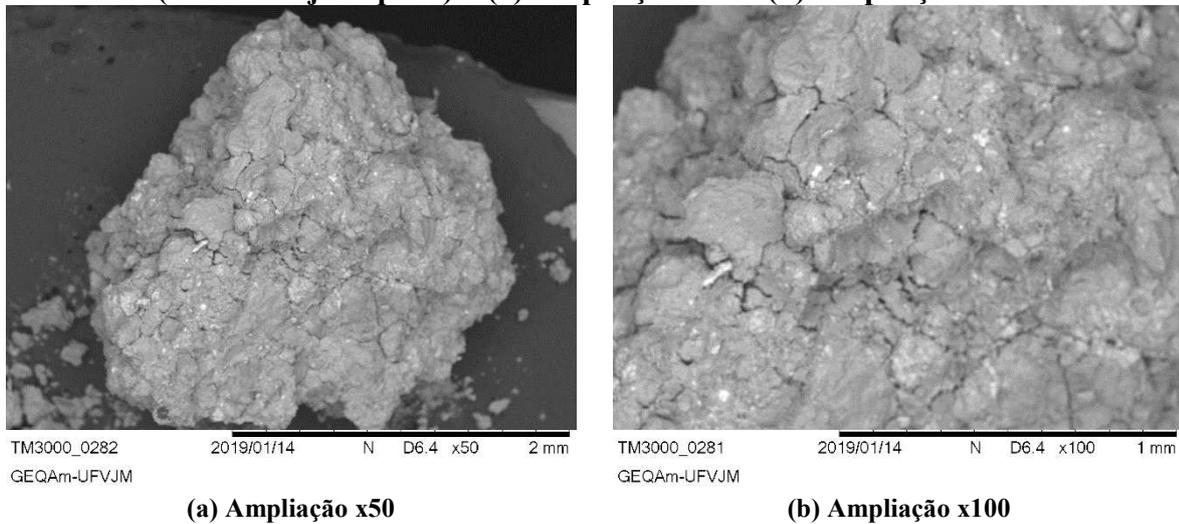
A avaliação da porosidade pode ser mais bem estudada com a comparação das imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas nos corpos de prova. Dessa forma, para os corpos de prova com a concentração ideal de rejeito foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em duas ampliações (50 e 100x). A Figura 24 apresenta as imagens realizadas em uma amostra de corpos de prova A0, produzidos apenas com o solo da olaria Cerâmica Baixio Ltda. Nessas imagens pode-se visualizar a superfície irregular da fratura, onde se verifica a presença de grãos finos associados à matriz formada pela solidificação da fase líquida após a sinterização.

Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova A0 (0% de rejeito) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x



A adição de 30% do rejeito resulta na produção de corpos de prova mais frágeis, com a presença de grãos maiores de minerais (Figura 25), sobretudo de quartzo. Todavia, os corpos de prova produzidos com 30% do rejeito sem tratamento (R30) apresentam maior densificação e preenchimento dos espaços entre esses grãos, o que pode ser confirmado pela diminuição da PA e aumento da MEA em relação aos corpos de prova A0. O excesso de quartzo no rejeito adicionado à massa foi responsável pela redução acentuada da plasticidade e resistência mecânica da massa (GOES *et al.*, 2014; MACEDO, 2007).

Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova R30 (30% de rejeito puro) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x



As imagens de MEV dos corpos de prova com a composição de 30% do lodo da sedimentação (Figura 26) aponta a presença de um número elevado de grãos de quartzo bem definidos. A presença expressiva do quartzo nesses corpos de prova (S30) é resultado direto do processo de separação por sedimentação, uma vez que a granulometria tem influência direta no rendimento do processo e precipita grande volume de quartzo no lodo de fundo. Por sua vez, nos corpos de prova produzidos com 30% do clarificado (Figura 27) é percebido um número reduzido de quartzo, evidenciando a maior homogeneidade da superfície da fratura, o que resulta numa ruptura mais frágil, com menor resistência à flexão.

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova S30 (30% de fundo da sedimentação) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x

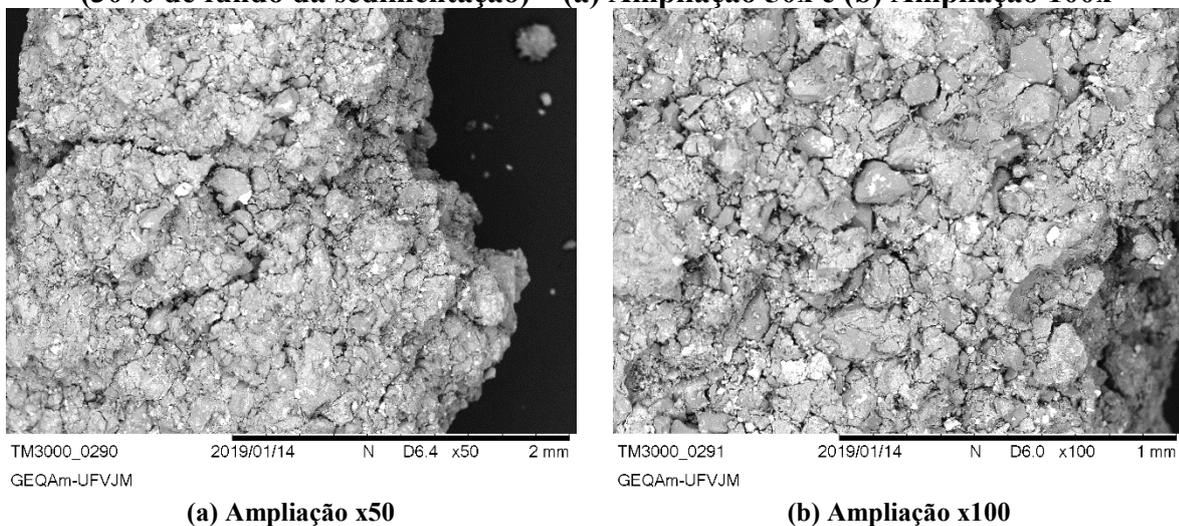
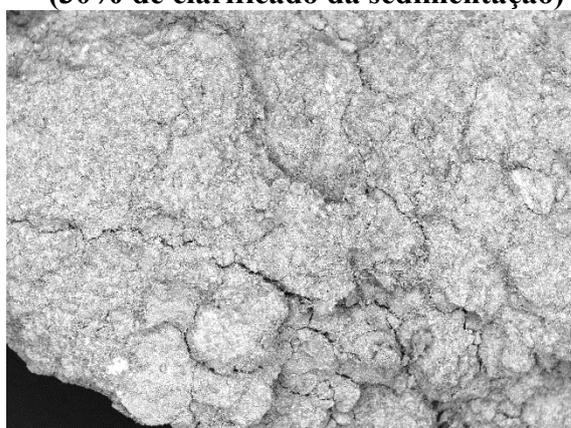
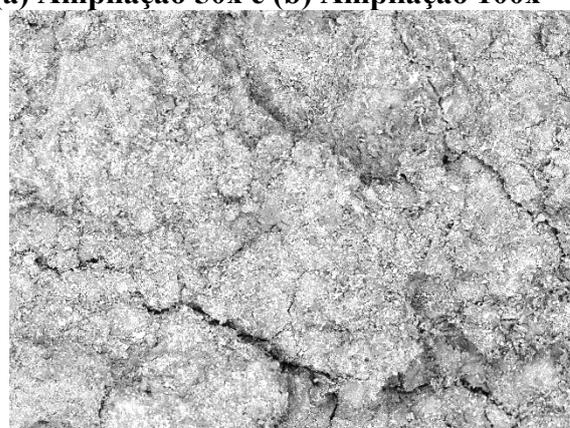


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova C30 (30% de clarificado da sedimentação) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x



TM3000_0287
2019/01/14 N D7.1 x50 2 mm
GEQAm-JFVJM

(a) Ampliação x50

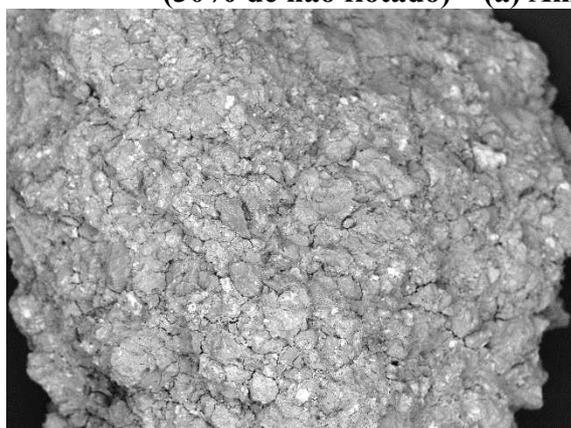


TM3000_0286
2019/01/14 N D7.1 x100 1 mm
GEQAm-JFVJM

(b) Ampliação x100

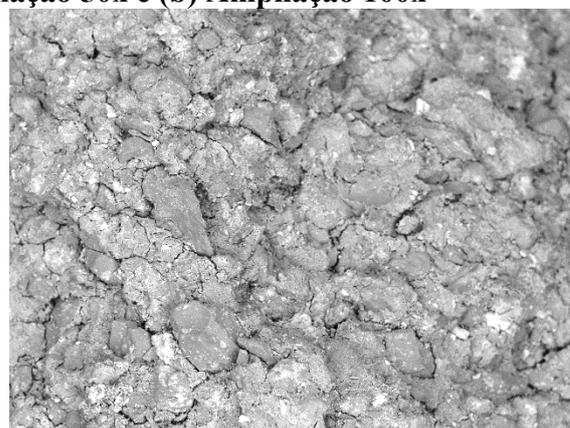
Com relação aos corpos de prova com 30% de não flotado (Figura 28) e 30% de flotado (Figura 29), nota-se a semelhança entre a composição da matriz vítrea entre os grãos de quartzo visíveis nas micrografias. No entanto, a porção flotada apresenta uma matriz mais incorporada e densa, devido sobretudo ao maior teor de caulinita que a porção não flotada.

Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova N30 (30% de não flotado) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x



TM3000_0297
2019/01/14 N D6.3 x50 2 mm
GEQAm-JFVJM

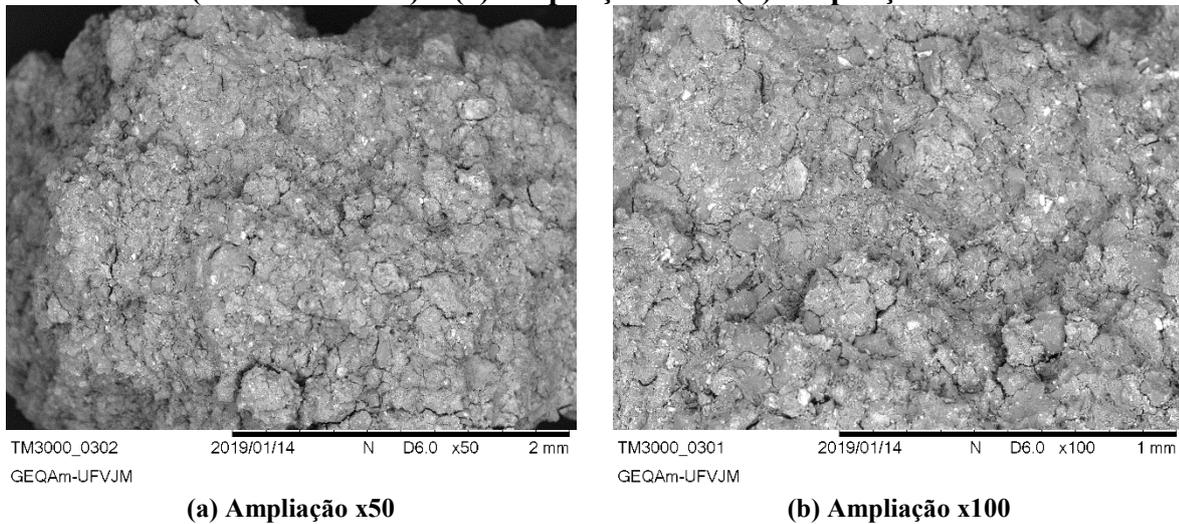
(a) Ampliação x50



TM3000_0296
2019/01/14 N D6.3 x100 1 mm
GEQAm-JFVJM

(b) Ampliação x100

Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova F30 (30% de flotado) – (a) Ampliação 50x e (b) Ampliação 100x



Analisando as microscopias, é visível a presença acentuada de grãos de quartzo nos corpos de prova produzidos com o rejeito, exceto aqueles nos quais se utilizou a porção de clarificado da sedimentação. Destaca-se, portanto, o cuidado que deve ser tomado com o percentual de quartzo na massa cerâmica, que, caso seja muito elevado, pode acarretar diminuição da resistência mecânica e surgimento de trincas nas peças (PINTO, 2010; ARAÚJO, 2009).

Em síntese, a utilização do rejeito puro e das fases do lodo da sedimentação, não flotado e flotado aumentou visivelmente o teor de quartzo na mistura, favorecendo a formação do esqueleto de silicato nesses corpos de prova. Dessa forma, como as micrografias dos corpos de prova produzidos com o clarificado da sedimentação apontaram, o interstício se mostrou mais homogêneo, mas com baixa presença de quartzo, portanto menor resistência mecânica e maior porosidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho permitiu concluir que o coprocessamento dos resíduos de mineração de ferro da barragem de Candonga/MG em solo argiloso para fabricação de materiais de cerâmica vermelha pode ser considerado viável tanto nos aspectos de melhorias das propriedades tecnológicas, quanto na diminuição do volume explorado de jazidas de solo e de barragens de rejeito; trazendo, por conseguinte, ganhos econômicos e ambientais. Contudo as formulações desenvolvidas devem passar por um controle rigoroso da porcentagem a ser utilizada de cada resíduo.

Para entendimento dessa pesquisa, destaca-se aqui que não foi constatada uma formulação ideal a ser utilizada como padrão, uma vez que existem outras variáveis de processamento envolvidas no processo que podem modificar as propriedades finais das peças, como a utilização de diferentes taxas de aquecimento, conformação por extrusão ou maiores pressões de compactação na moldagem, diferentes temperaturas e patamares de queima. Apesar disso, não é indicado um teor maior que 30% para qualquer um dos resíduos utilizados, mesmo para os corpos de prova que apresentaram diminuição acentuada da absorção de água, pois a partir dessa concentração as peças se tornam muito frágeis, principalmente pelo alto teor de quartzo e baixo teor de argilominerais no rejeito.

Não é indicado, portanto, que se utilize uma concentração muito elevada desses resíduos para mistura com argilas de características próximas ao solo utilizado nesta pesquisa. No entanto, a utilização de amostras de solo com maiores teores de argilominerais com granulometria mais fina, pode vir a melhorar as características de plasticidade da massa e melhor preenchimento de poros durante a sinterização, contribuindo para diminuição da porosidade e absorção de água e aumento da resistência mecânica.

Quanto aos produtos mais indicados para serem produzidos com adição desses rejeitos, destacam-se os tijolos maciços, por ser exigida menor resistência mecânica nas normas brasileiras, além da intensificação da coloração (avermelhada) de maneira mais impactante, melhorando sua estética.

Os processos de separação utilizados nesta pesquisa apresentaram uma melhora nos resultados quanto ao aumento da resistência mecânica quando as porções foram utilizadas em concentrações menores e diminuição da absorção de água à medida que maior quantidade de resíduo foi adicionado, salvo no caso do clarificado. A flotação apresentou bons resultados, embora a separação dos minerais não tenha se mostrado significativamente eficiente, o que

pode se justificar pela aglutinação em ambas as porções de minerais e elementos com mais afinidade entre si. Dessa forma, a contribuição dessa pesquisa se encontra no destaque da necessidade de se haver uma padronização mais eficiente na composição do rejeito, indicando as vantagens em se utilizarem as frações de resíduo de maneira individualizada para se melhorarem as características desejadas nos materiais cerâmicos.

Por fim, esta pesquisa pode ser considerada viável, sobretudo por atender às expectativas das partes interessadas na aplicação do estudo. Por um lado, a mineradora Samarco S.A., fornecedora da lama de rejeito de mineração de ferro, tem interesse em dispor melhor seus rejeitos, diminuindo a necessidade de criação de novas barragens e reduzindo o volume de rejeito presente na barragem de Candonga com a destinação mais nobre de resíduos. Por outro lado, usina hidrelétrica de Risoleta Neves, que necessita que o rejeito retido em sua barragem seja removido para que seu funcionamento seja restaurado. A olaria receptora, que teria a exploração de suas jazidas de solo reduzida. Por fim, a sociedade poderá ser beneficiada com a diminuição da quantidade de barragens de rejeito necessárias, além da diminuição dos riscos de acidentes ambientais semelhantes ao rompimento da barragem de Fundão que podem se repetir. Outro ponto de importante destaque é que o material cerâmico produzido é indicado para redução de custos na construção civil, favorecendo a população de baixa renda e moradores da região.

1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para aprofundar os estudos desta pesquisa, é sugerido uma avaliação de outras variáveis de processamento que podem influenciar nas propriedades tecnológicas das peças cerâmicas, como:

1. Estudar o uso de diferentes ciclos e patamares de queima e taxas de aquecimento, de maneira a verificar se a adição de fundentes na massa pode resultar em qualidades superiores em produtos queimados a temperaturas mais baixas;
2. Verificar a influência da pressão de conformação, teor de umidade ótimo e conformação por extrusão, visando aumentar a massa específica aparente dos produtos;
3. Realizar ensaios em escala real na indústria cerâmica onde a amostra de solo foi coletada, avaliando as propriedades tecnológicas em modelos usuais;
4. Verificar a possibilidade de diminuição da granulometria do rejeito com a moagem em diferentes tipos de moinho para verificar se seriam obtidas melhorias na resistência mecânica e na absorção de água dos corpos de prova;
5. Verificar se há melhoria nas composições das porções após a realização em série dos processos de separação aqui apresentados (sedimentação e flotação).

REFERÊNCIAS

- ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica (2016). **Informações Técnicas - Definição e Classificação**. Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao>>. Acesso em 26 ago. 2017.
- ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Estudo Técnico Setorial da Cerâmica Vermelha: Subsídios para a Elaboração do Plano de Desenvolvimento Sustentável da Cadeia Produtiva de Cerâmica Vermelha**. Brasília, 2016, 265 p.
- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. **Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications**. Cerâmica, São Paulo, v. 63, n. 366, p.253-262, abr./jun. 2017.
- ALBERO, J. L. A. **A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial: Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 5, n. 5, p.23-28, set./out. 2000.
- ALBUQUERQUE, L. M. C. **Reciclagem e estudo de reaproveitamento de resíduos cerâmico de indústria de louça sanitária**. 2009. 62 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- ALMEIDA, P. H. S.; FRANCO, J. de M.; TAVARES, C. R. G. **Influência do tipo de argila no processo de solidificação/estabilização de lodo têxtil**. Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 357, p.137-144, jan./mar. 2015.
- ALPER, A. M. **Phase diagrams in advanced Ceramics**. Towanda, Pennsylvania: Academic Press, Inc. 1995.
- ALVEZ, W. A.; BALDO, J. B. **O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico: Parte I - Caracterização**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 2, n. 5/6, p.38-40, set./dez. 1997.
- AMORIM, F. R. **Coprocessamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.
- ANDRADE, F. L. F. **Estudo da formulação de massas cerâmicas provenientes da região do Seridó-RN para fabricação de telhas**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.
- ANICER - Associação Nacional da Indústria Cerâmica (2017). **Setor**. Disponível em: <http://anicer.com.br/setor>. Acesso em: 1/10/2017.

ARAÚJO, P. A. S. **Caracterização de matérias-primas regionais e desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas para porcelanato.** 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7170:** Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 1983. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6502:** Rochas e solos - terminologia. Rio de Janeiro, 1995. 18 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10006:** Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15270-1:** Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005a. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15270-1:** Componentes cerâmicos. Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005b. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15310:** Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005c. 47 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7180:** Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016a. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7181:** Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016b. 12 p.

BALATON, V. T.; GONÇALVES, Paulo S.; FERRER, Luciana M. **Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 7, n. 6, p. 42-45, nov./dez., 2002.

BATISTELI, B. M. G **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

BELLINGIERI, J. C. **A indústria cerâmica em São Paulo e a ‘invenção’ do filtro de água: um estudo sobre a Cerâmica Lamparelli – Jaboticabal (1920-1947).** V Congresso Brasileiro de História Econômica, 6ª Conferência Internacional de História de Empresas, Associação Brasileira de Pesquisadores em História Econômica – ABPHE, Caxambu, 2003.

BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. **Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha - Parte I: características da cinza.** Cerâmica, São Paulo, v. 51, p.192-196, 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos** / Coord. Sandra Maria M. de Almeida Angelo; Equipe Técnica por Henrique Libânio Pinheiro Rocha et. al. Brasília: MME, 2017. 90 p.

BRASILEIRO, L. L.; MATOS, J. M. E. **Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil**. Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 358, p.178-189, abr./jun. 2015.

BRITO, I. P.; ALMEIDA, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES R. R.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L. **Avaliação de novos depósitos de argilas do estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas**. Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 360, p.391-398, out./dez. 2015.

BRUXEL, F. R. **A problemática dos resíduos provenientes do setor de gemas: Avaliação da incorporação de lodo de gemas na massa cerâmica**. 2011. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário Univates, Lajeado, 2011.

CÂMARA, A. P. C.; MEDEIROS, L. C.; MACEDO, D. A.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. **Propriedades físico-mecânicas e ambiental de cerâmica estrutural com estabilização do íon manganês**. Holos, vol. 5, p.142-150, 2012.

CÂMARA, A. P. C.; MEDEIROS, L. C.; MACEDO, D. A.; GALDINO, J. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. **Caracterização Físico-mecânica e Ambiental de Cerâmica Estrutural com Imobilização do Íon Manganês**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 18, n. 1, p.39-42, jan./fev. 2013.

CARREIRO, M. E. A.; SANTOS, R. C.; SILVA, V. J.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. **Resíduo de quartzito - matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural**. Cerâmica, São Paulo, v. 62, n. 362, p.170-178, abr./jun. 2016.

CASSAN, F. (coord.). **Rocks and Minerals**. China: Encyclopædia Britannica, Inc. 2008.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; BATEZELLI, A.; MORENO, M. M. T. **Caracterização geológica, mineralógica, química e cerâmica da formação Corumbataí nos municípios de Tambaú, Porto Ferreira e Santa Rosa do Viterbo - SP, visando aplicação e diversificação de produtos no polo cerâmico de Santa Gertrudes**. Revista Geociências, São Paulo, v. 34, n. 4, p.768-783, 2015.

COSTA, M. G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. **Reutilização *in situ* das lamas residuais de uma indústria cerâmica**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 7, n. 5, p.44-50, set./out. 2002.

COUTINHO, N. C.; VIEIRA, C. M. F. **Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha**. Cerâmica, São Paulo, v. 62, n. 363, p.249-255, jul./set. 2016.

CUSIDÓ, J. A.; CREMADES, L. V.; SORIANO, C.; DEVANT, M. **Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: ten years of industrial experience**. Applied Clay Science, v. 108, p.191-198, mai. 2015.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Coração preto em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 6, n. 2, p.12-16, mar./abr. 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM (DNER). Norma rodoviária. Método de Ensaio - **ME 051**: Solo – Análise granulométrica, 1994a. 12 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM (DNER). Norma rodoviária. Método de Ensaio - **ME 080**: Solo – Análise granulométrica por peneiramento, 1994b. 4 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM (DNER). Norma rodoviária. Método de Ensaio - **ME 093**: Solo – Determinação da densidade real, 1994c. 4 p.

DEY, S.; PANI, S.; MOHANTA, M. K.; SINGH, R. **Utilization of iron ore slimes: a future prospective**. Separation Science and Technology, v. 47, p.769–776, 2012.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B.. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Pesquisas em Geociências, v. 30, n. 2, p.3-15, 2003.

DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. 2007. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ELICHE-QUESADA, D.; MARTÍNEZ-GARCIA, C.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L.; COTES-PALOMINO, M. T.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; CRUZ-PÉREZ, N.; CORPAS-IGLESIAS, F. A. **The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks**. Applied Clay Science, v. 52, n.3, p. 270-276, 2011

FUNDAÇÃO RENOVA (2018). **Manejo de rejeitos**. Disponível em: <http://www.fundacaorenova.org/manejo-de-rejeitos>. Acesso em: 13/07/2018.

GALLUCCI, L.; CUNHA, R. D. **Cerâmica vermelha para construção: telhas, tijolos e tubos**. Revista Técnica ESPM. Estudos de mercado SEBRAE, 2008.

GARCIA, E.; CABRAL JUNIOR, M.; QUARCIONI, V. A.; Chotoli, F. F. **Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo**. Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 358, p.251-258, abr./jun. 2015.

GOES, J. R.; AZEVEDO, T. F.; DUTRA, T. X. C.; SANTOS, V. B.; SEVERO JUNIOR, J. B.; BARRETO, L. S. **Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico.** Cerâmica, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 211-217, abr./jun. 2014.

GOMES, M. A.; PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. **Caracterização tecnológica de rejeito de minério de ferro.** Revista Escola de Minas, v. 64, n. 2, p. 233-236, abr/jun. 2011)

HEREK, L. C. S.; SILVA JUNIOR, A. T.; PAVEZZI, C. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. **Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos.** Cerâmica, São Paulo, v. 55, n. 335, p.326-331, jul./set. 2009.

IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. **Panorama da Mineração em Minas Gerais.** Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Ferro de Metais – Brasília: IBRAM, 280 p., 2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS TÉCNICAS – IPT. **Ensaio de argila visando a utilização em cerâmica vermelha.** São Paulo: IPT, 1985.

JORDÁN, M. M.; PARDO, F.; SANFELIU, T.; MESEGUER, S. **Ceramic behaviour of some clay deposits from Guayas province, Ecuador: Preliminary study.** Applied Clay Science, v.101, p.619-622, 2014.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais.** Tradução de: Rualdo Menegat. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 716 p., 2012.

MACEDO, R. M. P. R. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas.** 2007. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

MAPA, P. S. **Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006.

MEDEIROS, R. R.; GONÇALVES, W. P.; CARTAXO, J. M.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Influência do uso de resíduo de quartzito na expansão por umidade de massas de revestimentos cerâmicos planos.** Cerâmica, São Paulo, v. 63, n. 366, p.134-142, abr./jun. 2017.

MENDES, T. M.; MORALES, G.; REIS, P. J. **Use of basaltic waste as red ceramic raw material.** Cerâmica, São Paulo, v. 62, n. 351, p.157-162, abr./jun. 2016.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles.** Journal of the European Ceramic Society, n. 25, p.1149–1158, 2005.

MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. **Utilização de Pó de Aciaria em Massa de Cerâmica Vermelha**. *Cerâmica Industrial*, v. 8, n.5/6, São Paulo, set./dez., 2003.

MONTEIRO, S. N.; PEÇANHA, L. A.; VIEIRA, C. M. F. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 2349-2356, 2004.

MUNSELL SOIL COLOR COMPANY. **Munsell soil color chats**, Munsell color, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Baltimore, Maryland, USA. 2009.

PEDRO, S. S.; SOSMAN, L. P. **Espectroscopia fototérmica e difração de raios x: Técnicas complementares para a investigação do Cr³⁺ no sistema LiGaSiO₄-LiGa₅O₈-Li₅GaSi₂O₈**. *Revista Matéria*, v. 12, n. 3, p.453-461, 2007.

PINTO, R. C. A. **Estudo de formulação de massa para aplicação em placas cerâmicas**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2010.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. **Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 2, n. 1/2, p.31-35, jan./abr. 1997.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. **Para Entender a Terra**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

R Core Team (2017). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<https://www.R-project.org>>.

ROCHA, L.; PERES, A. E. C. **Aproveitamento econômico das lamas de ferro**. *Revista Escola de Minas*, v. 62, n. 3, p. 291–295, jul./set. 2009.

ROCHA, R. D. C.; ZOREL JUNIOR, H. E.; LANDO, T. **Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 63, n. 365, p.1-10, jan./mar. 2017.

SANTOS, C. A. S.; RIBEIRO, F. G.; ANDRADE, J. L. T.; MATOS, S. F. **Perfil do Ferro e do Aço em Minas Gerais**. Governo do estado de Minas Gerais – Minas Gerais, 49 p., 2013.

SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S. **Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe - Brasil**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 62, n. 362, p.147-156, abr./jun. 2016.

SANTOS, O. C.; BREITENBACH, S. B.; COELHO, R. E.; ANDRADE, J. C. S.; SALES JR, J. C. C.; PASKOCIMAS, C. A.; MARTINELLI, A. E.; NASCIMENTO, R. M. **Caracterização de sedimento proveniente de dragagem de canais pluviais do município de Salvador-BA visando sua utilização em cerâmica estrutural**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 63, n. 365, p.99-108, jan./mar. 2017.

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

SANTOS, R. C.; SILVA, T. R.; NEVES, G. A.; MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. **Interação entre características de argilas e parâmetros de processamento sobre propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos**. Cerâmica, São Paulo, v. 63, n. 367, p.361-368, jul./set. 2017.

SEGADÃES, A. M.; CARVALHO, M. A.; ACCHAR, W. **Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products**. Applied Clay Science, v. 30, n.1, p.42-52, 2005.

SILVA, A. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; FRANCO JÚNIOR, R.; BARRAL, U., M.; FARNEZI, M. M. M.; VIANA, A. J. S.; ARDISSON, J. D.; FERNANDEZ-OUTON, L. E.; LARA, L. R. S.; STUMPF, H. O.; BARBOSA, J. B. S.; SILVA, L. C. **Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil**. Revista Espinhaço | UFVJM, [S.l.], p. 44-53, may 2017. ISSN 2317-0611.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. **Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles**. Journal of the European Ceramic Society, v. 29, n.1, p.23-30, 2009.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J.M.F. **Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations**. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p.3177–3185, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; EMILIANO, J. V. **Incorporação de pó de rocha sedimentar em massas para telhas cerâmicas - Parte 1: Efeitos nas propriedades físicas e mecânicas**. Cerâmica, São Paulo, v. 59, n. 351, p.389-394, 2013.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. **Incorporação de rocha sedimentar em pó em massas para telhas cerâmicas - Parte 2: avaliação microestrutural**. Cerâmica, São Paulo, v. 59, n. 352, p.495-500, 2013.

ZANIN, T. L.; KLITZKE, W.; LUZ JUNIOR, F. L. **Estudo da influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades da cerâmica vermelha**. Cerâmica, São Paulo, v. 59, n. 350, p.231-234, abr./jun. 2013.