

ANALISE COMPARATIVA DA ADIÇÃO DE DOIS TIPOS DE REJEITOS, PROVENIENTES DA EXTRAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, NA PRODUÇÃO DE BLOCOS CERÂMICOS

D. M. Nociti¹, E. Campos¹, M. P. Santos¹, R. M. Bittencourt^{1†}, F. C. L. Melo²

¹Departamento de Materiais e Tecnologia DMT/FEG - UNESP

Campus de Guaratinguetá, SP, Brasil

²Divisão de Materiais – Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE/DCTA

São José dos Campos, SP, Brasil

cci.d@uol.com.br

RESUMO

A adição de rejeitos industriais em cerâmica vermelha vem sendo estudada há alguns anos. Neste trabalho apresentou-se uma análise comparativa da adição de dois rejeitos da mineração de ferro, um na forma de lama e outro sólido, na cerâmica vermelha. Para caracterizar a argila e os rejeitos usaram-se análises de fluorescência e difração de raios-X, granulométrica e térmica (ATD e ATG). Para determinação da proporção do rejeito a ser adicionada utilizou-se ensaios de limite de liquidez e de plasticidade. Após a determinação da quantidade a ser adicionada a massa cerâmica (7,5% rejeito sólido e 5% lama), todas as amostras foram prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 900°C. Para a caracterização das cerâmicas utilizou-se rugosimetria, porosidade aparente e resistência à flexão por três pontos (análise por Weibull). A adição do rejeito lama produziu cerâmicas com maior valor de resistência e módulo de Weibull, em relação às amostras produzidas com rejeito sólido.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, rejeito de mineração de ferro, argila, reciclagem, bloco cerâmico

INTRODUÇÃO

Durante o processo de extração de minério de ferro é gerada uma grande quantidade de resíduos que precisam ser utilizados com o objetivo de resolver um problema social e ecológico.

Os rejeitos são oriundos do beneficiamento do minério de ferro. Têm-se dois tipos de rejeito industrial no processo: o rejeito arenoso e o lama. O rejeito arenoso é

proveniente da flotação convencional (onde ocorre a separação sílica-ferro). O rejeito de lama é oriundo da deslamagem (etapa inicial do beneficiamento) e da planta de finos (processo que tem por objetivo maior recuperação das partículas finas do ferro extraídas na desmoldagem, ou seja, o refinamento deste processo)⁽¹⁻³⁾.

As características dos rejeitos variam em função do material lavrado e dos processos empregados no beneficiamento do mesmo, ou seja, da campanha que a empresa está empregando para atender as necessidades de seus clientes (maior ou menor porcentagem de sílica, de fósforo, etc.). Além disso, as características deles variam, na área de disposição/barragem, em função da distância do ponto de descarga/descarte. Maiores porcentagens de ferro, por exemplo, podem ser encontradas em amostras do rejeito arenoso localizadas mais próximas ao ponto de descarte (princípio da segregação).

Para amostras do rejeito fino (lama) localizadas em diversos pontos de uma área de disposição, a variação na composição química não é muito significativa, embora também ocorra.

Muitos trabalhos têm sido realizados com a incorporação de resíduos no processo cerâmico, tais como: reaproveitamento da lama industrial de mármore e granito em massas argilosas⁽⁴⁾; utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha⁽⁵⁾; estudo da adição do resíduo proveniente da extração de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte⁽⁶⁾; utilização da escória de cobre na fabricação de tijolos maciços em solo-cimento⁽⁷⁾; potencial de utilização de resíduos de serragem de granito na fabricação de revestimento cerâmicos⁽⁸⁾; estudo da fabricação de blocos cerâmicos com a incorporação de rejeitos oriundos da extração de minério de ferro⁽⁹⁾; entre outros.

O trabalho da referência (9), apresentado em 2013 no Congresso Brasileiro de Cerâmica, teve como tema central a produção de cerâmicas vermelhas com adição de rejeito arenoso proveniente da extração de minério de ferro.

Neste presente artigo, tem-se o objetivo de completar o trabalho anterior, apresentando uma alternativa para utilização do rejeito lama, e comparar os resultados obtidos com os encontrados na utilização do rejeito arenoso. Os dois rejeitos são provenientes da mesma mineradora. Porém, para o uso do rejeito lama foi necessário uma alteração na rota de processamento, fazendo uso da moagem do resíduo.

Segundo Ribeiro⁽¹⁰⁾ a moagem intermitente, em moinho de bolas, é um processo de redução granulométrica, frequente na preparação de pastas cerâmicas (porcelana, faiança, grês e terracota) e de vidrados. Habitualmente a sua utilização limita-se à moagem das matérias-primas vulgarmente designadas por não plásticas (ou duras), nomeadamente: areias, calcitas, dolomitas, feldspatos e fritas.

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista: o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, misturar de um modo mais uniforme vários materiais durante o processo de preparação de uma pasta e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização⁽¹⁰⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para que fosse possível uma análise comparativa das cerâmicas produzidas, tendo como base a referência (9), utilizou-se a mesma matéria-prima, a mesma composição (argila + carvão) e a mesma forma de processamento.

A argila e o carvão utilizados foram fornecidos por uma indústria cerâmica da cidade de Guaratinguetá (SP), a argila foi extraída da bacia terciária de Taubaté. A massa foi mantida exatamente como utilizada na empresa e na referência (9), ou seja, a formulação consistiu de 4% de carvão e 96% de argila.

A argila utilizada apresenta as fases cristalinas referente a caulinita, quartzo e moscovita, que são típicas da argila da região, a análise por fluorescência de raios-X indicou que esta argila apresenta basicamente: SiO₂ (51,08%), Al₂O₃ (27,94%), Fe₂O₃ (8,07%), TiO₂ (1,36%), K₂O (1,36%) e MgO (0,44%). Além disso, esta argila apresenta grande quantidade de material arenoso, pois 71,77% do material ficou retido em peneiras maiores que 74 µm⁽⁹⁾.

O rejeito arenoso é constituído basicamente de quartzo (SiO₂) e hematita (Fe₂O₃), respectivamente, na proporção de 75,24% e 23,72%. Além disso, o rejeito apresenta partículas mais finas, praticamente o material só foi retido na peneira de 74 µm⁽⁹⁾.

Para caracterização do rejeito lama foram realizadas análise de difratometria de raios-X (difratômetro Siemens D5005), fluorescência de raios-X e análise

granulométrica por peneiramento, estas caracterizações são idênticas as realizadas na referência (9). Para a análise da distribuição granulométrica por peneiramento, o material foi seco a 110 °C e colocado em conjunto de peneiras vibratórias.

Processamento

Devido a distribuição granulométrica das partículas e da formação de agregados e aglomerados, antes de iniciar o processo de conformação o rejeito lama foi seco em estufa (110°C) por 3 horas, permaneceu 24 horas em temperatura ambiente, passou por moinho de bolas e por fim passou na peneira 40 # (abertura de 0,42 mm).

Todas as amostras foram conformadas a partir de uma composição base contendo 96% de argila e 4% de carvão. Os rejeitos foram adicionados a amostra como excedente, porém, para definir a quantidade a ser adicionada, fez-se uso do **limite de liquidez e índice de plasticidade**^(11,12), normas NBR 6459/84 e NBR 7180/84. O uso destes se baseia no fato de grande parte das cerâmicas vermelhas utilizadas na obtenção de telha, elementos vazados, tijolos, blocos, etc; serem obtidos a partir de uma massa plástica. Portanto, optou-se por adicionar pequenas quantidades de rejeito até obter índices iguais ao da massa base.

Porém, com o intuito de garantir corpos de provas mais adequados para a análise de resistência por flexão, as cerâmicas foram obtidas por prensagem uniaxialmente (30 MPa), sinterizadas em forno elétrico tipo mufla, a temperatura de 900°C, com taxa de 5°C/min e patamar de 1 h.

Caracterização das cerâmicas

Para a análise comparativa das cerâmicas obtidas com adição dos rejeitos, foram determinadas a perda de massa, a retração linear e a rugosidade, esta última análise utilizando um rugosímetro Mitutoyo, SURFTEST 301, sendo avaliando os parâmetros Ra (rugosidade média), Rt (profundidade total da rugosidade) e R_{3z} (rugosidade média do terceiro pico e vale).

Além destas análises, a porosidade aparente foi determinada segundo a norma ASTM C20-00, que é baseada no princípio de Arquimedes, e para a determinação da resistência mecânica fez-se o uso do ensaio de flexão por 3 pontos. Sendo que

para cada tipo de amostra foram produzidos 30 corpos de prova e os resultados obtidos foram analisados pelo método estatístico de Weibull.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 apresenta-se o difratograma do rejeito lama, neste caso além do quartzo e da hematita, nota-se, também, a presença da goetita. As fases cristalinas observadas são praticamente idênticas as observadas no rejeito arenoso⁽⁹⁾. A goetita é um mineral de óxido de ferro, com fórmula química $\text{FeO}(\text{OH})$, que pode ocorrer em vários tons de castanho, laranja, amarelo e vermelho. Este mineral aparece sob a forma de um agregado cristalino fibroso.

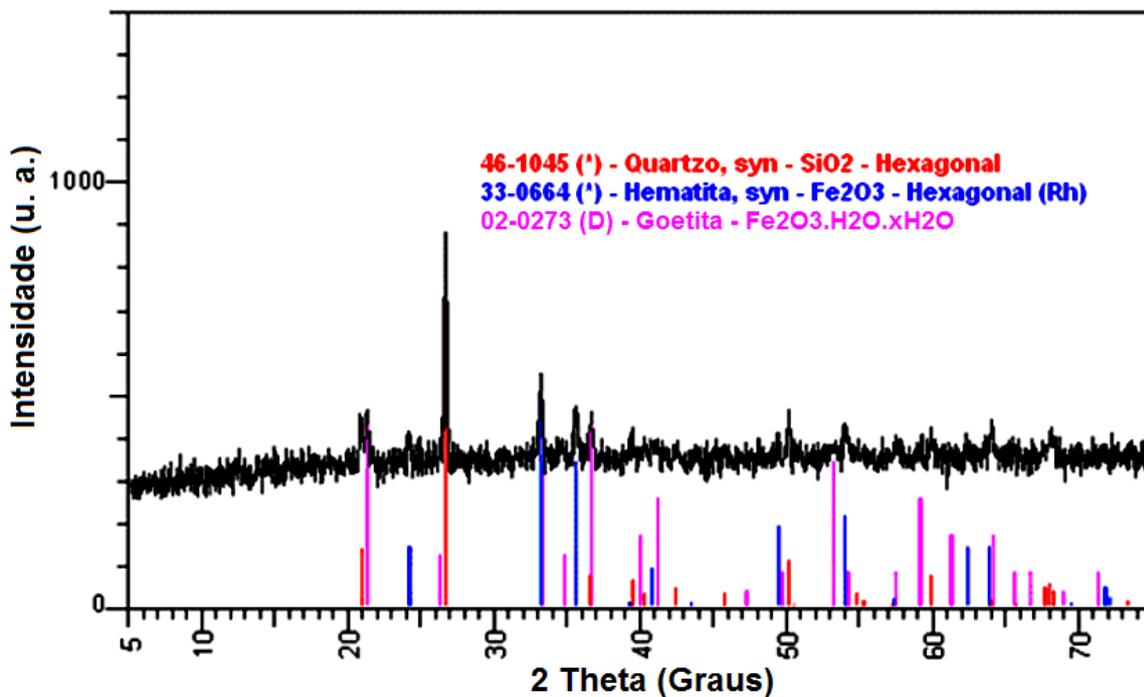


Figura 1 - Difratograma do rejeito lama

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise por fluorescência de raios-X e análise da distribuição granulométrica por peneiramento. Os resultados apresentados demonstram que o rejeito lama, similar ao arenoso, é rico em sílica e óxido de ferro e apresenta partículas com granulometria maior que o rejeito arenoso.

Portanto, a quantidade de rejeito a ser agregado ao material base não pode ser elevada, pois, uma quantidade elevada de sílica, além de ser danoso ao

equipamento, reduz a plasticidade da amostra e o excesso de óxido de ferro, além de alterar a coloração, pode reduzir a resistência mecânica da amostra.

As partículas com maior distribuição granulométrica podem comprometer o processamento do material base.

Tabela 1. Análise química do rejeito lama por fluorescência de Raios-X e análise da distribuição granulométrica por peneiramento.

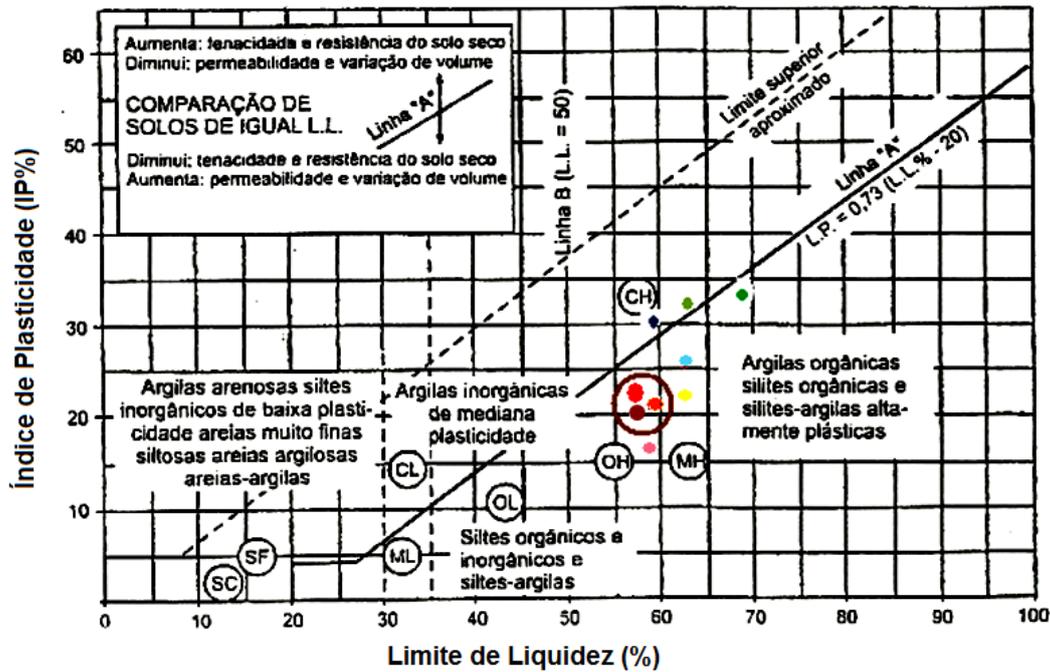
Constituintes (%)											
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	MnO	Cr₂O₅	p. f.
41,15	1,76	53,83	0,05	0,13	0,18	0,10	0,06	0,08	0,07	0,01	2,59
Distribuição granulométrica											
Abertura (µm)			Malha (#)			Retido (%)					
590			30			3,97					
250			60			11,43					
149			100			72,12					
74			200			8,90					
Fundo						3,57					
Total						100,00					

* **p. f.** – *perda ao fogo*

Na Figura 2 apresentam-se os resultados da análise do limite de liquidez e índice de plasticidade. Nesta análise procurou-se adicionar a maior quantidade possível de rejeito ao material base, até obter os valores de liquidez e plasticidade que fossem próximos dos valores encontrados quando analisado apenas o material base. O valor estimado para uso do rejeito lama foi de 5%.

A quantidade de rejeito lama adicionada tem que ser menor que a de rejeito arenoso (7,5%), provavelmente essa redução na quantidade de rejeito deve estar associada a grande quantidade de óxido de ferro e as dimensões maiores das partículas o que resulta em menor plasticidade da amostra.

Após a definição da quantidade de rejeitos a serem acrescentados separadamente na massa cerâmica, foram produzidos três lotes de amostras: um com massa cerâmica (carvão e argila), outro com a massa cerâmica mais a porcentagem ideal definida de rejeito lama e o ultimo lote de massa cerâmica com a porcentagem ideal definida de rejeito arenoso.



● Material base (96% de argila + 4% de Carvão) ⁽⁹⁾	
<u>Adição de rejeito de lama</u>	
● Material base + 1%	
● Material base + 2,5%	
● Material base + 5%	
● Material base + 7,5%	
<u>Adição de rejeito arenoso (9)</u>	
● Material base + 1%	
● Material base + 2,5%	
● Material base + 5%	
● Material base + 7,5%	

Figura 2 – Gráfico do limite de liquidez e índice de plasticidade

Na Tabela 2 são apresentados os valores das medidas realizadas durante a determinação da retração linear e perda de massa.

Tabela 2. Retração linear e perda de massa das cerâmicas

amostra	Perda de massa (%)		
	200 °C	600 °C	900 °C
Matéria base ⁽⁹⁾	1,66 ± 0,09	7,87 ± 0,10	12,25 ± 1,80
Base c/ rejeito arenoso ⁽⁹⁾	1,69 ± 0,12	7,61 ± 1,37	10,67 ± 0,77
Base c/ rejeito lama	1,83 ± 0,12	8,03 ± 0,17	11,04 ± 0,15
Retração linear (%)			
Material base ⁽⁹⁾	0,15 ± 0,11	0,87 ± 0,21	1,00 ± 0,14
Base c/ rejeito arenoso ⁽⁹⁾	0,24 ± 0,24	1,42 ± 0,11	1,96 ± 0,18
Base c/ rejeito lama	0,42 ± 0,13	0,81 ± 0,31	0,97 ± 0,27

Pode-se observar que a adição dos rejeitos praticamente não produziu alterações nos valores de perda de massa. Os valores de retração das amostras produzidas com rejeito arenoso, entre 600°C e 900°C, foram maiores que o material base e as produzidas com rejeito lama.

Nas Figura 3 e 4 são apresentadas as curvas das análises térmicas (ATG e ATD). Observa-se que as curvas são similares, a perda de massa entre 220 °C e 400 °C está relacionada à carbonização de matéria orgânica e perdas do grupo OH⁻ provenientes de hidróxidos. A perda de 420 a 630 °C já está relacionada à dissociação da água de constituição dos argilominerais ^(9,13).

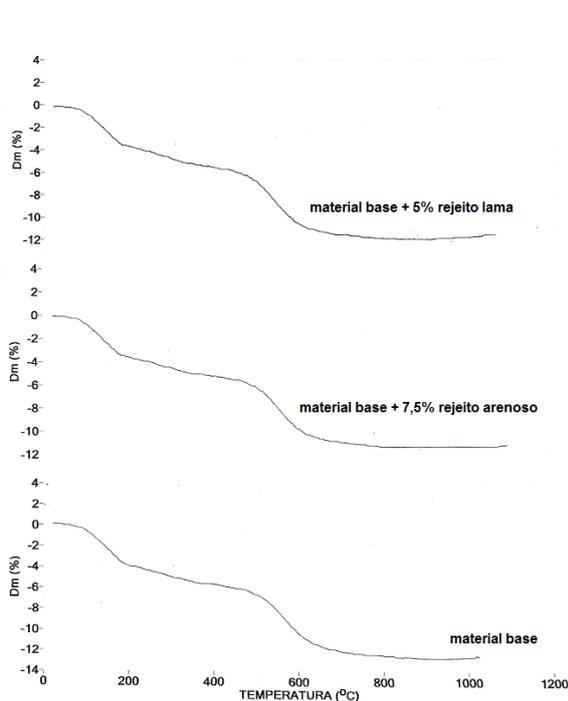


Figura 3. ATG das amostras

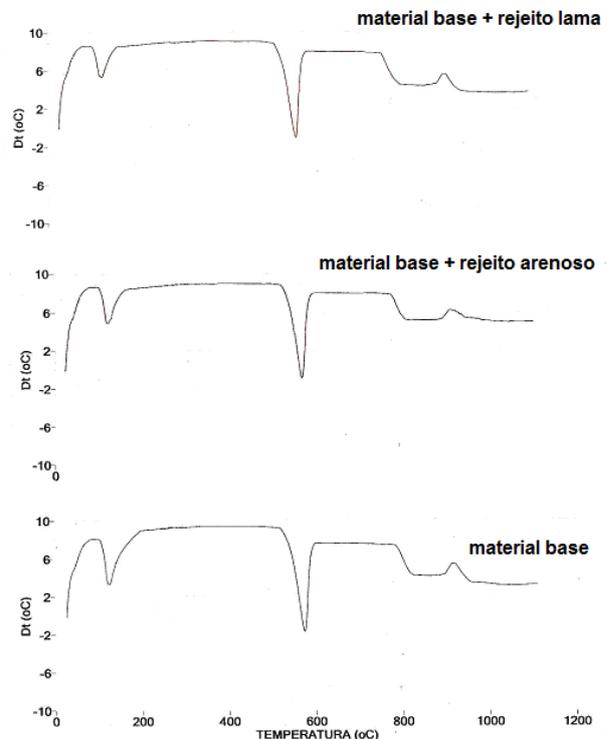


Figura 4. ATD das amostras

Na análise térmica diferencial observa-se dois picos endotérmicos em torno de 150°C e 580°C, devido a perda de água e a liberação coordenada aos cátions e/ou perda de hidroxilas, provenientes de eventuais hidróxidos.

Observa-se também um pico exotérmico 920°C que está relacionado à nucleação da mulita ortorrômbica e formação de espinélio silício-alumínio, com provável decomposição de pequena quantidade de carbonatos ^(9,13).

Na Tabela 3 são apresentados os valores de rugosidade e os da análise realizada com base no Princípio de Arquimedes. Os valores relacionados a

porosidade aparente, massa específica e absorção são similares para todas as amostras.

Os valores de rugosidade, praticamente, não apresentaram alterações significativas com a adição dos rejeitos, devido a grande dispersão dos resultados. A única exceção está no aumento da rugosidade total (Rt), que representa um aumento no valor de maior profundidade o que tende a diminuir a resistência mecânica das amostras.

Tabela 3. Valores da absorção de água, porosidade, massa específica e rugosidade

Amostra	Absorção de água(%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica (g/cm³)
Base ⁽⁹⁾	20,76 ± 0,89	36,48 ± 0,94	1,76 ± 0,04
c/ rejeito arenoso ⁽⁹⁾	20,28 ± 0,70	35,90 ± 0,80	1,77 ± 0,02
c/ rejeito lama	21,13 ± 0,83	37,07 ± 0,88	1,76 ± 0,03
Amostra	Ra (µm)	R_{3z} (µm)	Rt (µm)
Base ⁽⁹⁾	3,10 ± 1,32	5,35 ± 3,33	26,80 ± 10,37
c/ rejeito arenoso ⁽⁹⁾	3,96 ± 1,90	4,66 ± 2,29	39,05 ± 21,29
c/ rejeito lama	4,28 ± 2,49	4,70 ± 2,79	43,32 ± 20,13

Na Figura 5 mostra-se os diagramas de Weibull da probabilidade (P) em função da tensão de ruptura (σ), em MPa. Na Tabela 4 apresentam-se os valores determinados após os ensaios de flexão e análise pelo método estatístico de Weibull.

Observa-se que o acréscimo dos rejeitos reduziu os valores da resistência mecânica, essa redução deve estar relacionada com a maior rugosidade (Rt – rugosidade total), ou seja, maior defeito superficial que gera acúmulo de tensões e menor resistência mecânica.

Apesar desta redução, os valores alcançados com o uso dos rejeitos estão dentro de uma margem para utilização destas amostras como tijolo maciço ou até mesmo como blocos cerâmicos em determinadas classes ^(13,14). Além disso, as amostras obtidas utilizando os rejeitos se mostram mais confiáveis com relação à homogeneidade, apresentando os valores dos módulos de Weibull mais elevados.

Tabela 4. Valores da tensão de ruptura e do módulo de Weibull

Amostra	σ_{50} (MPa)	σ_0 (MPa)	m
base ⁽⁹⁾	7,07	7,36	3,8
c/ rejeito arenoso ⁽⁹⁾	4,08	4,45	5,2
c/ rejeito lama	4,27	4,55	7,7

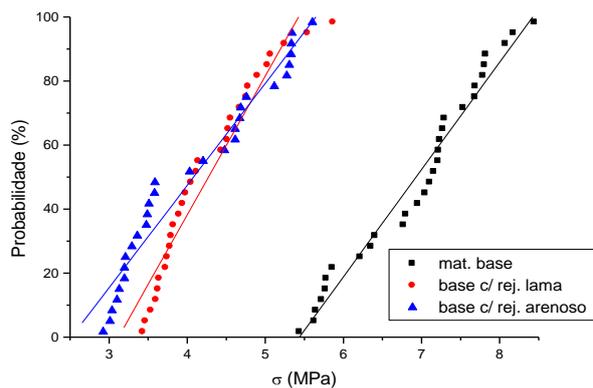


Figura 5. Diagramas de Weibull

CONCLUSÃO

Os rejeitos provenientes da mineradora são basicamente constituídos de sílica e óxido de ferro. Sendo que, para a utilização do rejeito lama foi necessário a inserção de um processo de moagem. Para fabricação de cerâmica vermelha, tendo como referência o índice de plasticidade e o limite de liquidez, sugere-se que sejam agregados a massa cerâmica 7,5% de rejeito arenoso ou 5,0% de rejeito lama.

Em termos de tempo de processamento e economia financeira o uso do rejeito arenoso é mais viável, pois além de não necessitar de moagem, poderá ser utilizado em maior quantidade.

A incorporação dos resíduos, na quantidade especificada, não produz alterações nos processos endotérmicos e exotérmicos, que são mantidos idênticos à amostra base, também não produz alterações relevantes na absorção de água, na porosidade aparente e na densidade aparente das cerâmicas sinterizadas. Apesar do aumento da rugosidade total (R_t) e redução na resistência mecânica, a adição destes tipos de rejeitos a massa cerâmica permitem a produção de tijolos maciços e blocos cerâmicos para determinadas aplicações.

In Memória

Profa. Dra. Rosa Maria Bittencourt, idealizadora deste trabalho, mas que por motivos de saúde nos deixou no ano de 2013. A nossa homenagem e saudade.

REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, A. G. Influência do teor de ferro na condutividade hidráulica saturada de um rejeito de minério de ferro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Ouro Preto. 2004.
- (2) VIEIRA, G. M. Produção de um pellet feed a partir da concentração do rejeito da flotação mecânica da Samarco. Dissertação (Mestrado em Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- (3) PIRES, J. M. M.; LENA, J. C.; MACHADO, C. C.; PEREIRA, R. S. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco mineração: estudo de caso da barragem de Germano. *Árvore*, v.27, n.3, p.393-397, 2003.
- (4) SEGADÃES, A.M.; SILVA, J.B.; ACCHAR,W.; HORTZA, D. Reaproveitamento da lama industrial de mármore e granito em massas argilosas. In: 47º Cong. Bras. de Cerâmica. João Pessoa, 2003.
- (5) PEREIRA FILHO, L. I.; COSIN, S.; VALERA, T. S.; TOFFOLI, S. M. Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. 46º Cong. Bras. de Cerâmica. São Paulo S.P. 2002.
- (6) CHAVES, L. F. M. Estudo da Adição do Resíduo Proveniente da Extração de Minério de Ferro em Argilas do Rio Grande do Norte. Tese (doutorado Eng. de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRGN. 2009.
- (7) NEM, R. W. A. Utilização da escória de cobre na fabricação de tijolos maciços em solo-cimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Univ. Fed. Fluminense. 1995.
- (8) NEVES, G.A. FERREIRA, H.C.; SILVA, M.C. Potencial de utilização de resíduos de serragem de granito na fabricação de revestimento cerâmicos. 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2000.
- (9) NOCITI, D. M., CAMPOS E., MELO F. C. L, SANTOS M. P., BITTENCOURT, R. M. Estudo da fabricação de blocos cerâmicos com a incorporação de rejeitos oriundos da extração de minério de ferro. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal. 2013.
- (10) RIBEIRO, P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial* V. 6, n. 2, p. 7-11. 2001.
- (11) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR6459: Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984

- (12) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR7180: Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984
- (13) VIEIRA, C. M. F., HOLANDA J. N. F., PINATTI, E. D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. Cerâmica v. 46 n. 297. São Paulo. 2000
- (14) TELOEKEN, A. C., VILLANOVA, D. L., BASEGIO, T. M., BERGMANN, C. P. Utilização de lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha e caracterização dos corpos cerâmicos obtidos quanto a propriedades tecnológicas e a imobilização de metais. Cerâmica Industrial. v 16, n 2. p.14 –19. 2011.

COMPARATIVE ANALYSIS OF ADDITION OF TWO TYPES OF WASTE FROM THE EXTRACTION OF IRON IN CERAMIC BLOCK PRODUCTION

ABSTRACT

The addition of industrial waste in red ceramics has been studied for some years. This paper presents a comparative analysis of the addition of two kinds of waste in red potteries. Such waste comes from the iron mining and was used in two ways one the slurry form and the other one in the solid form. Fluorescence and X-ray diffraction, particle size, differential thermal and thermogravimetry analyses were performed in order to characterize the clay and waste. The amount of waste, used in the ceramic mass, was determined by liquid limit and plasticity tests. After determining the amount of waste to be added to the ceramic mass (7.5 % solid waste and 5% sludge), all samples were uniaxially pressed and sintered at 900 °C. Rugosimetry, apparent porosity and three-point flexural tests were used to characterize the samples. The addition of sludge waste produced ceramics with higher strength and Weibull modulus compared to the samples which were produced with solid waste.

Keywords: red ceramic, waste from the mining of iron, clay, recycling, ceramic block