

## **Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro**

SOUZA, C.C.<sup>1</sup>; VIEIRA, C.M.F.<sup>1</sup>; MONTEIRO, S.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF  
Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV  
Av. Alberto Lamego – 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, Brasil.  
e-mail: [baldino7@hotmail.com](mailto:baldino7@hotmail.com), [vieira@uenf.br](mailto:vieira@uenf.br), [sergio.neves@ig.com.br](mailto:sergio.neves@ig.com.br)

---

### **RESUMO**

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na microestrutura de uma cerâmica argilosa. Foram preparadas formulações, com percentuais de rejeito de até 30% em peso, usadas na confecção de corpos-de-prova por prensagem uniaxial para queima nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. A microestrutura da região de fratura das cerâmicas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e porosimetria de mercúrio. Os resultados mostraram que a adição do rejeito à massa argilosa altera significativamente a microestrutura da cerâmica. Incorporações de até 10% em peso do rejeito são benéficas para a qualidade da cerâmica por meio da redução da porosidade aberta.

**Palavras chaves:** Cerâmica argilosa, resíduo, microestrutura, minério de ferro.

---

## **Microstructural changes of clayey ceramic incorporated with iron ore tailings**

### **ABSTRACT**

The objective of this work was to evaluate the effect of the incorporation of iron ore tailings on the microstructure of a clayey ceramic body. Formulations were prepared with up to 30 wt.% of tailings, used for fabrication pressed samples that were fired at 700, 900 and 1100°C in a laboratory furnace. The microstructure of the fractured region of the ceramics was studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and mercury porosimetry. The results showed that the addition of iron ore waste in the clayey ceramic body significantly changes the microstructure of ceramic. Incorporation of up to 10 wt% is beneficial to the quality of the ceramic by means of open porosity reduction.

**Keywords:** Clayey ceramic, waste, microstructure, iron ore.

---

## **1 INTRODUÇÃO**

O Brasil tem o segundo maior depósito de minério de ferro do mundo, sendo também um dos maiores exportadores [1]. A maior parte deste minério é transportado por ferrovias. Entretanto, existe ainda um tipo de transporte através de dutos (mineroduto), onde o minério de ferro é misturado com água para formar uma polpa, facilitando o seu transporte. Na usina de pelotização, esta polpa é submetida a um processo de beneficiamento que tem como objetivo reduzir o seu teor de água. Durante esta etapa é gerado um rejeito o qual é utilizado neste trabalho.

Em trabalho reportado na literatura [2], foi realizado um estudo que teve como objetivo caracterizar o rejeito em questão e avaliar sua influência nas propriedades físicas e mecânicas de uma típica massa de cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que o rejeito de minério de ferro é constituído principalmente de hematita, goethita e quartzo. Sua granulometria é adequada para incorporação em cerâmica vermelha, apresentando 96% das partículas com diâmetro esférico equivalente abaixo de 2 µm. Nas propriedades físicas e mecânicas avaliadas, verificou-se que não ocorreu alteração na retração linear da cerâmica com o rejeito incorporado nas temperaturas investigadas, 700, 900 e 1100°C. O rejeito incorporado na quantidade de 5%

em peso melhorou a absorção de água e a resistência mecânica da cerâmica. Com 10% de incorporação diminui a absorção, mas a resistência mecânica também se reduziu, embora ainda apresentasse valores satisfatórios em comparação com a cerâmica sem rejeito. Quantidades de rejeito incorporadas acima de 10% acarretaram um efeito deletério tanto na absorção de água quanto na tensão de ruptura à flexão da cerâmica.

A utilização de resíduos como matéria-prima, tem sido investigada em todo mundo, com a finalidade de substituir materiais virgens, com custos mais acessíveis e a redução desses resíduos no meio ambiente.

A variabilidade natural das características das argilas e o emprego de técnicas de processamento relativamente simples para fabricação de cerâmicas vermelhas, tais como tijolos e telhas, facilitam a incorporação de outros tipos de materiais. Alguns tipos de resíduos até facilitam o processamento e melhoram a qualidade do produto final [3, 4].

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

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesta investigação foram: uma massa de cerâmica argilosa vermelha e o rejeito de minério de ferro. A massa de cerâmica vermelha é composta da mistura de duas argilas caulínicas, sendo utilizada para a fabricação de tijolos e telhas no município de Campos dos Goytacazes, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. O rejeito é proveniente do processo de beneficiamento da polpa de minério de ferro.

A análise de difração de raios-X da massa argilosa foi realizada num difratômetro Bruker-AXS D5005, do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). A radiação empregada foi a linha  $K_{\alpha}$  de um anodo de Co ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ), para  $2\theta$  variando de  $5^{\circ}$  a  $50^{\circ}$  com varredura na forma de passo de  $0,02^{\circ} / 1 \text{ s}$ .

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios-X num espectrômetro Philips, modelo PW 2400.

Os materiais foram inicialmente secos em estufa à  $110^{\circ}\text{C}$ , peneirados manualmente em 0,840 mm (20 mesh). Posteriormente, foram preparadas composições com 0, 5, 10, 20 e 30% em peso de rejeito incorporado à massa argilosa.

Corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa, com 8% de umidade, nas dimensões de 11,5 x 2,5 x 1,0 cm. Foi empregada a conformação por prensagem uniaxial para facilitar e agilizar o processamento laboratorial, pois a quantidade de material é bem reduzida em comparação com a conformação por extrusão. Esta última necessita de uma grande quantidade de material para preenchimento da câmara de vácuo, bem como da câmara de alimentação. O método de conformação não vai influenciar na microestrutura das cerâmicas queimadas, pois a granulometria da massa argilosa e a densidade aparente a seco das peças conformadas foram controladas para apresentarem valores similares às condições industriais.

Os corpos-de-prova foram secos em estufa à  $110^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Em seguida foram queimados a 700, 900 e  $1100^{\circ}\text{C}$  em um forno elétrico de laboratório, com taxa de aquecimento/resfriamento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 1 hora de permanência na temperatura de patamar.

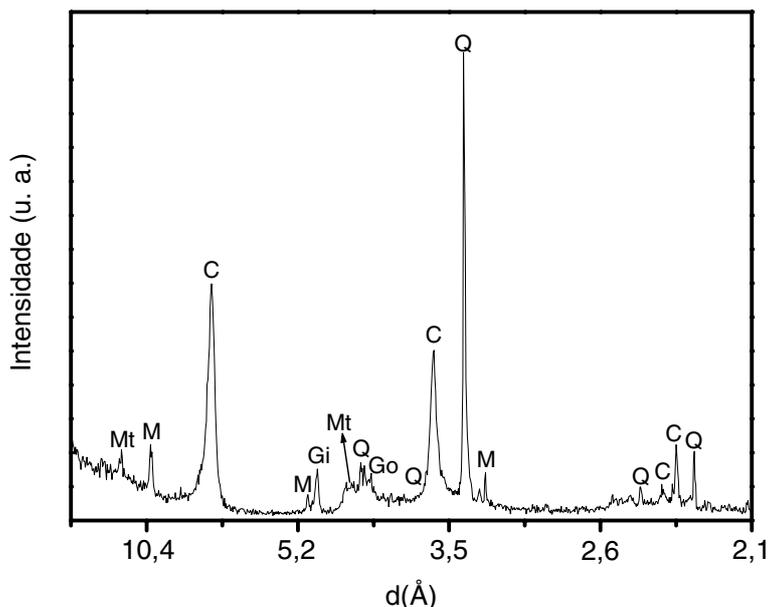
A microestrutura da superfície da fratura das cerâmicas queimadas, previamente submetidas a ensaios mecânicos para a determinação da tensão de ruptura à flexão em três pontos, foi avaliada por microestrutura microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando o equipamento Jeol, modelo JSM 6460 LV, com detector de EDS acoplado.

A identificação das fases cristalinas de queima das cerâmicas foi realizada por difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro Seifert, modelo URD 65 com radiação de  $\text{Co}_{K\alpha}$  e ângulo de varredura  $2\theta$  variando de 5 até  $50^{\circ}$ .

A distribuição de tamanho de poros, entre 0,00648 a 8,8884  $\mu\text{m}$ , foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio, usando um ângulo de contato de  $140^{\circ}$ , em um porosímetro Autoscan 33 Quantachrome.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma raios-X da massa cerâmica. Observa-se que a massa cerâmica apresenta picos de difração predominantes correspondentes da caulinita –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e do quartzo –  $\text{SiO}_2$ . Outros minerais identificados são a montmorillonita –  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , gibbsita –  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , goethita –  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ , e muscovita –  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ .



**Figura 1:** Difratoograma de Raios-X da massa cerâmica. C = caulinita; Gi = gibbsita; Go = goethita; M = muscovita;  $M_t$  = montmorillonita; Q = quartzo.

A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas. Pode-se observar que a massa cerâmica é predominantemente constituída por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em argilas, a sílica,  $\text{SiO}_2$ , normalmente apresenta-se tanto na forma livre, como quartzo, quanto na forma combinada com a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para formar os aluminossilicatos. Por sua vez, a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quase na sua totalidade, encontra-se formando a estrutura dos aluminossilicatos como a caulinita e minerais micáceos. Cabe ressaltar, entretanto, que na massa cerâmica foi observado por DRX, Figura 1, a presença de gibbsita –  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ . Com isso, nem toda a alumina presente estaria associada aos aluminossilicatos.

Observa-se na Tabela 1 que o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da massa cerâmica é de 6,00%. Este óxido é o responsável pela coloração avermelhada da cerâmica. Os compostos de Fe estão predominantemente presentes nas argilas constituintes da massa cerâmica na forma de hidróxidos. Ainda, um menor percentual de Fe pode estar na rede cristalina dos aluminossilicatos em substituição parcial ao Al.

Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) presentes em argilas normalmente estão associados a carbonatos como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{MgCa.CO}_3$ ). Observa-se na Tabela 1 que os teores de óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) para a massa cerâmica são baixos. Possivelmente, tanto o Ca quanto o MgO estejam como cátions trocáveis.

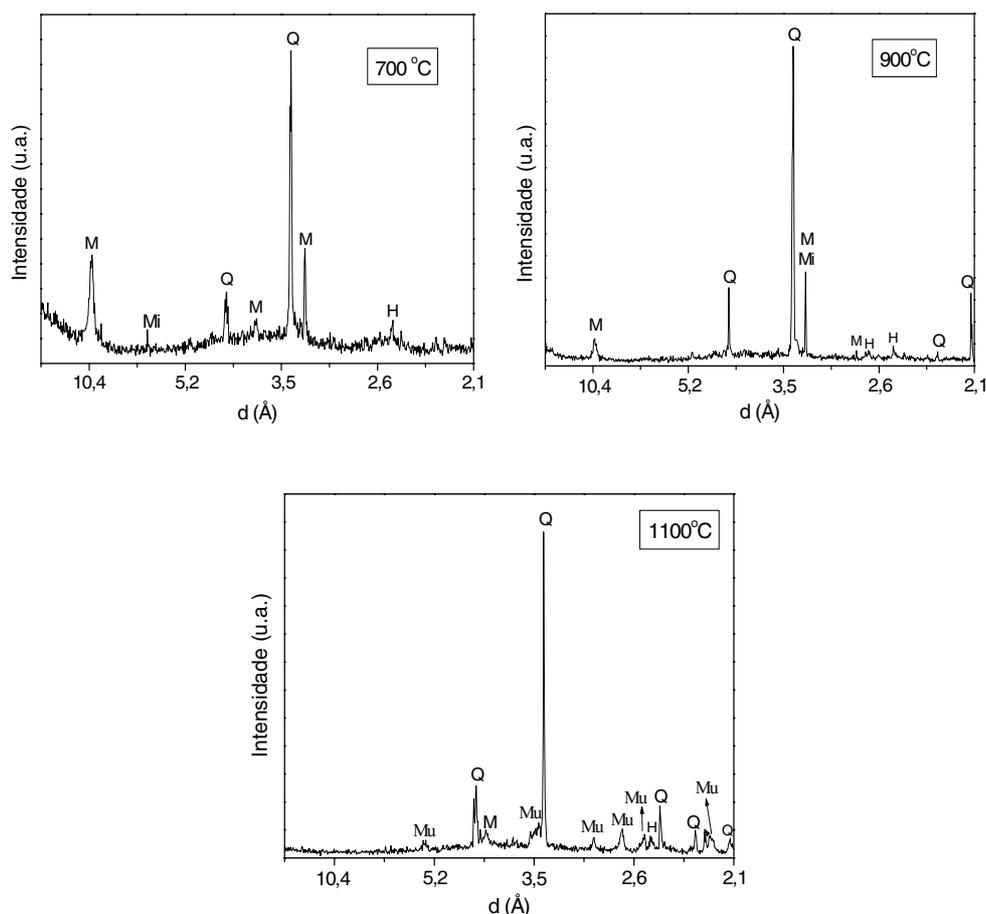
O teor de  $\text{K}_2\text{O}$  da massa cerâmica é de 1,24%. Este percentual é relativamente baixo e típico de argilas cauliniticas. Nas argilas, os óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) encontram-se formando compostos como os feldspatos e a mica. Estes óxidos alcalinos também existem como parte do retículo cristalino de determinados argilominerais, como a illita, ou ainda como sais solúveis. Os óxidos de Na e K também são fundentes muito ativos e têm como principal finalidade, a formação de fase líquida que é necessária para uma densificação acentuada do corpo cerâmico à base de argilas.

A composição química do rejeito de ferro mostra valores relativamente altos de óxido de ferro e baixos de sílica. O ferro encontra-se na forma de óxido e hidróxido. O teor de  $\text{SiO}_2$  de 4,78% está associado predominantemente às partículas de quartzo. A perda ao fogo de 7,17% é atribuída, sobretudo, à eliminação de água da goethita.

**Tabela 1:** Composição química da massa cerâmica e do resíduo de minério de ferro (% peso).

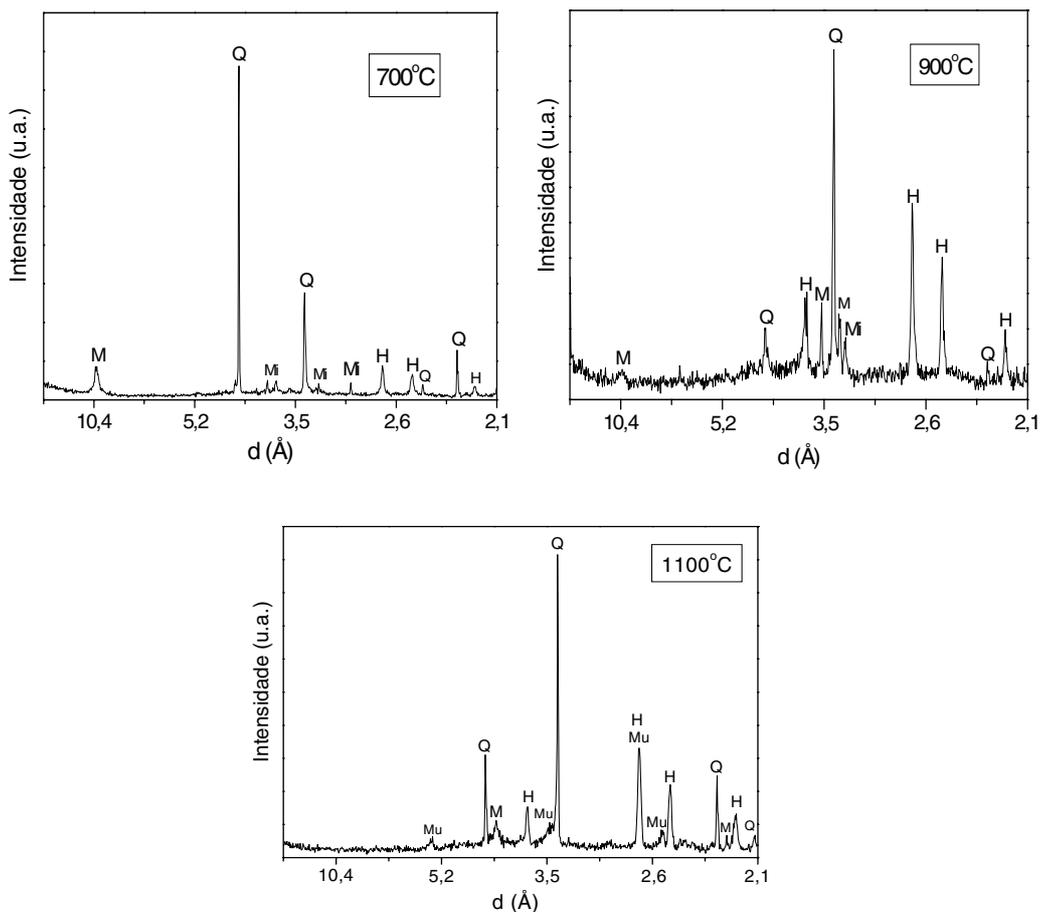
Óxido	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$	PF
Massa cerâmica	50,20	27,88	6,00	1,06	0,24	0,74	1,24	0,18	0,03	12,43
Resíduo de minério de ferro	4,78	3,81	83,55	-	0,20	-	-	-	-	7,17

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X da massa cerâmica argilosa sem rejeito queimada nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. Observa-se a 700°C a presença de quatro fases cristalinas em sua constituição: a muscovita, o quartzo, a hematita e o microclínio. Nesta temperatura, a caulinita sofreu desidroxilação, transformando-se em metacaulinita, fase amorfa. A muscovita, microclínio e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes [5], e mostrado na Figura 1. A 900°C não ocorrem alterações nas fases cristalinas de queima. Entretanto, a 1100°C, observa-se a presença da mullita e a diminuição dos picos de difração da muscovita. A mullita é proveniente da recristalização da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita.



**Figura 2:** Difratogramas de raios-X da cerâmica pura queimada a 700, 900 e 1100°C. **H** = hematita; **M** = muscovita; **Mi** = microclínio; **Mu** = mullita; **Q** = quartzo.

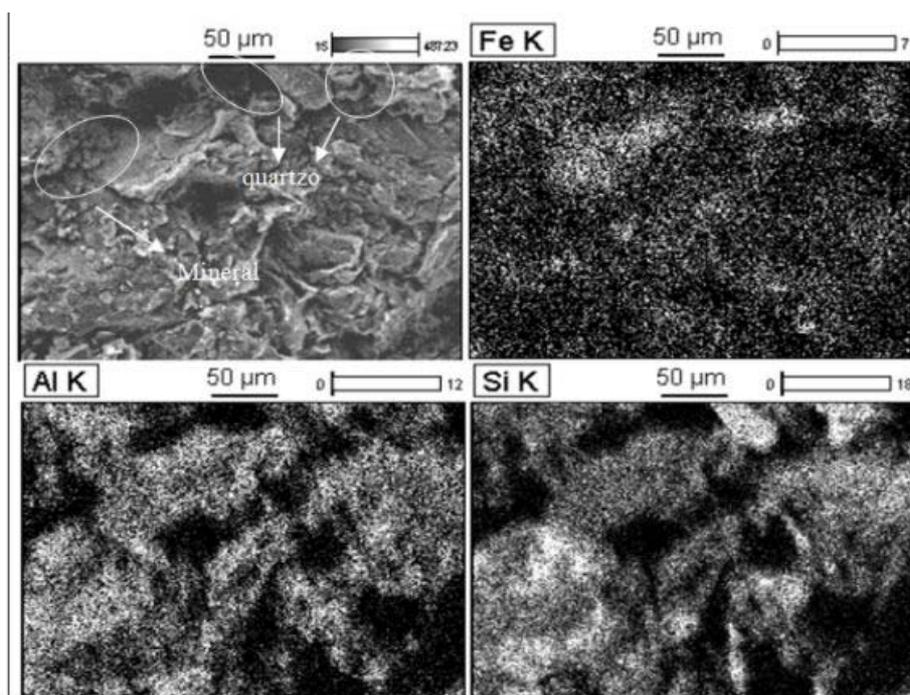
A Figura 3 mostra os difratogramas de raios-X da massa cerâmica argilosa incorporada com 30% em peso de rejeito de minério de ferro queimada nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. Em comparação com os difratogramas da Figura 2, a diferença mais significativa é o aumento na intensidade dos picos de difração da hematita. A maior presença de hematita na cerâmica contribui para enaltecimento da coloração avermelhada da cerâmica. Como será apresentada adiante, a hematita em excesso, material refratário, pode ainda dificultar as reações de sinterização acarretando um aumento da porosidade na cerâmica.



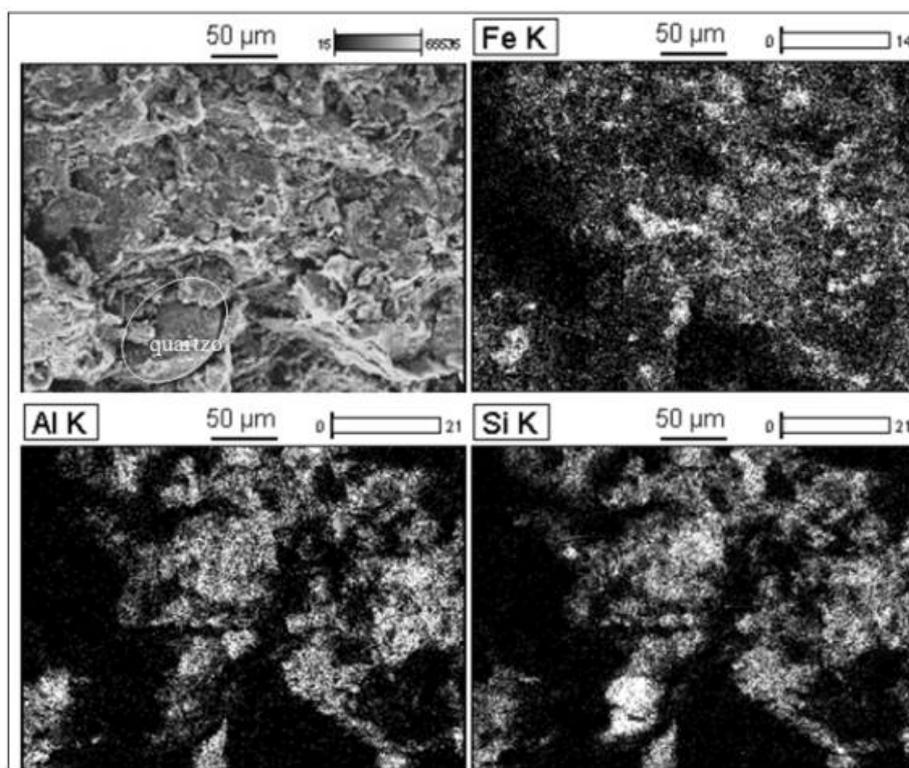
**Figura 3:** Difratogramas de raios-X da cerâmica com 30% em peso de rejeito, queimada a 700, 900 e 1100°C. **H** = hematita; **M** = muscovita; **Mi** = microclínio; **Mu** = mullita; **Q** = quartzo.

As Figuras 4 e 5 mostram as imagens de elétrons secundários de MEV da superfície de fratura da argila pura e incorporada com 30% de rejeito, queimadas à 700°C, respectivamente. Foi realizado também mapeamento químico, por meio de EDS, de Al, Si e Fe. Ambas as cerâmicas apresentam uma superfície de fratura rugosa com muita porosidade. Isto é típico de uma sinterização ineficiente. O mapeamento da Figura 4 mostra um predomínio de Al e Si, os quais estão em sua maior parte combinados, formando a matriz amorfa de metacaulinita. São observados também em ambas as cerâmicas, partículas de quartzo dispersas na matriz amorfa. Na cerâmica pura, é possível notar ainda uma partícula lamelar de mineral micáceo, rico em ferro.

A imagem de elétrons secundários da cerâmica incorporada com rejeito, Figura 5, mostra a presença significativa de aglomerados de hematita, regiões com elevadas concentrações de ferro. A hematita está atuando como um material inerte sem interação química com a matriz de aluminossilicato. A microestrutura da Figura 5 mostra que na região onde se encontra uma quantidade excessiva de resíduo de minério de ferro, existem poros interconectados. Entretanto, não se pode afirmar que estes defeitos são atribuídos à presença dos aglomerados de hematita, provenientes do rejeito, ou inerentes à cerâmica argilosa. Por outro lado, estes defeitos dificultam a consolidação das partículas e como consequência, pode ocorrer um decréscimo da resistência mecânica da cerâmica [2].

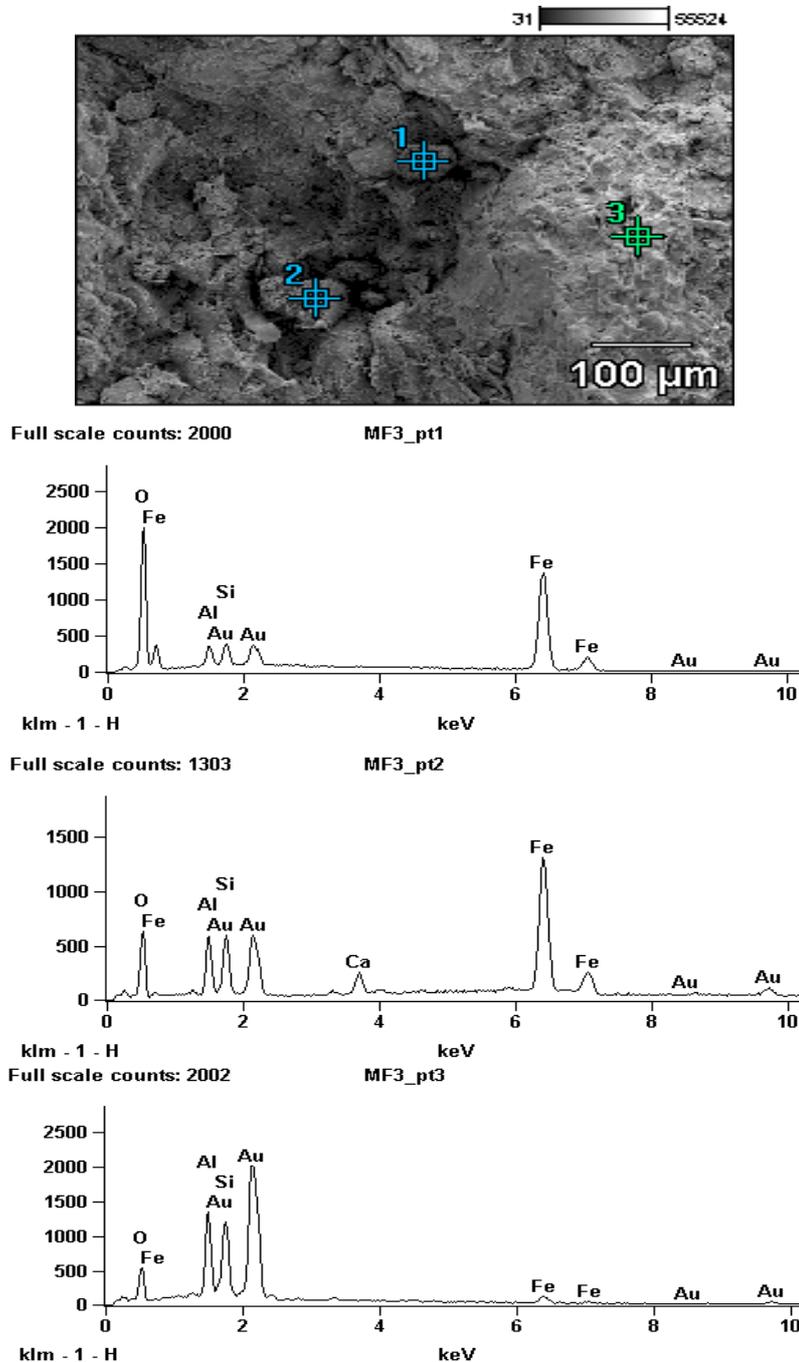


**Figura 4:** Imagem de elétrons secundários de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa pura queimada a 700°C, com mapeamento de Al, Si e Fe.



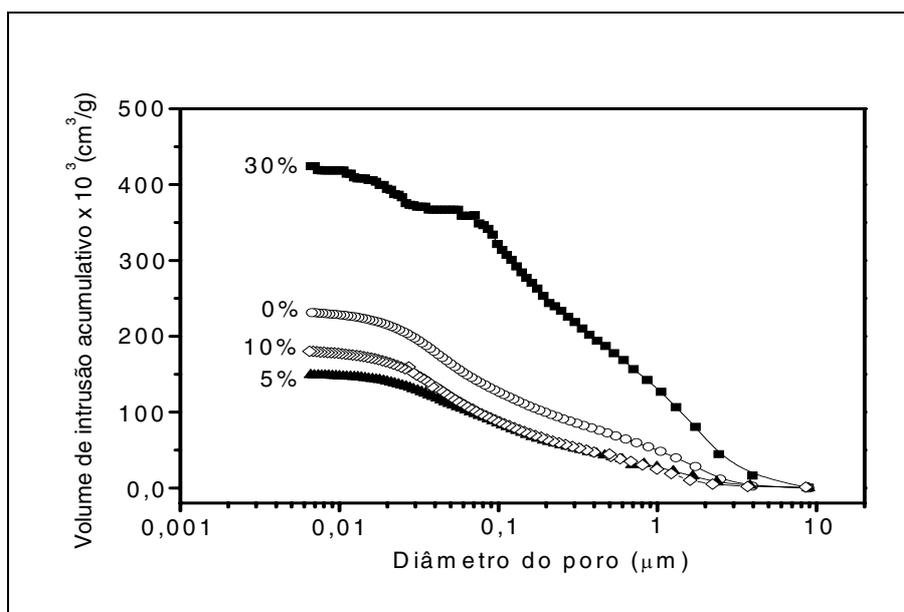
**Figura 5:** Imagem de elétrons secundários de MEV da superfície de fratura da cerâmica argilosa, incorporada com 30% em peso do rejeito de minério de ferro, queimada a 700°C, com mapeamento de Al, Si e Fe.

A Figura 6 mostra uma imagem de elétrons secundários de MEV da região de fratura da cerâmica incorporada com 10% de rejeito queimada a 900°C, bem como análise pontual por dispersão de energia em três regiões. Na região de fratura são observados aglomerados de hematita desprendidos nos pontos 1 e 2, circundados por matriz de aluminossilicato, indicado pelo ponto 3. Embora esta imagem mostre que os aglomerados de hematita, possivelmente provenientes do rejeito, estejam associados a defeitos na cerâmica, os valores de tensão de ruptura à flexão obtidos [2] e as curvas de porosimetria, Figura 6, mostram que a incorporação de 10% do rejeito é benéfica para a qualidade da cerâmica. Neste caso, estes defeitos não devem ser críticos e, portanto, possuem importância secundária em comparação com a interconectividade de poros inerente ao processamento cerâmico.



**Figura 6:** Imagem de elétrons secundários de MEV da superfície de fratura da cerâmica incorporada com 10% do rejeito de minério de ferro queimada a 900°C, bem como os espectros de EDS.

A Figura 7 mostra as curvas de distribuições de tamanho de poros das cerâmicas queimadas a 900°C. É possível observar que a incorporação de até 10% em peso do rejeito de minério de ferro reduz tanto a porosidade aberta da cerâmica quanto o tamanho máximo de poros. Por outro lado, maiores quantidades de rejeito aumentam a porosidade da cerâmica argilosa. Estes resultados, associados ao MEV, indicam que pequenas quantidades de rejeito atuam como um material de preenchimento na cerâmica, contribuindo para a redução da porosidade tanto durante a etapa de compactação quanto na queima, pois o rejeito apresenta uma perda de massa inferior à massa argilosa, conforme mostrado na Tabela 1. Por outro lado, quantidades maiores de rejeito devem dificultar a sinterização das lamelas do mineral argiloso, que ocorre por formação de fase líquida e por difusão no estado sólido. Uma excessiva quantidade de rejeito, fornecedor de hematita e de quartzo, que são materiais refratários, cria pontos de descontinuidade na cerâmica que sobressaem o efeito de material de enchimento.



**Figura 7:** Curvas de porosimetria de mercúrio da cerâmica argilosa queimada à 900°C em função da quantidade de rejeito incorporado.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho de avaliação do efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na microestrutura de uma cerâmica argilosa, foi possível concluir que:

A alteração mais significativa da incorporação do rejeito de minério de ferro nas fases cristalinas de queima da cerâmica argilosa foi o incremento da hematita, o qual contribuiu para conferir à cerâmica uma coloração mais avermelhada;

O rejeito de minério de ferro contribuiu para reduzir a porosidade da cerâmica quando incorporado em até 10% em peso. Quantidades maiores causaram efeito contrário.

A avaliação da superfície de fratura mostrou que embora a cerâmica apresente uma grande quantidade de defeitos, como poros e trincas, o rejeito de minério de ferro incorporado em até 10% em peso atua como um material de preenchimento reduzindo a porosidade da cerâmica. Por outro lado, incorporações em maiores quantidades possivelmente acarretam o aparecimento de defeitos críticos dificultando a sinterização das lamelas de aluminossilicatos tanto por fase líquida quanto por difusão no estado sólido.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro fornecido pelas seguintes agências: FAPERJ, CNPq e FENORTE/TECNORTE e a Coppe/UFRJ pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] DEPARTAMENTO MINERAL DE PRODUÇÃO MINERAL, <http://www.dnpm.gov.br>. Acessado em março de 2008.
- [2] VIEIRA, C.M.F., SOUZA, C.C., MONTEIRO, S.N., “Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e microestrutura da cerâmica argilosa”, In: *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 112-023, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 18 Novembro 2006.
- [3] DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B., “Recycling of industrial and urban wastes in brick production”, *Tile & Brick Int.*, v. 13, pp. 218-225, mar. 1997.
- [4] DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B., “Recycling of industrial and urban wastes in brick production – (Part 2)”, *Tile & Brick Int.*, v. 13, pp. 302-308, abr. 1997.
- [5] MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F., “Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State”, *Tile & Brick Int.*, v. 18, n. 3, pp. 152-157, jun. 2002.