

## ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE RESÍDUOS DE MANGANÊS E DE ESMERALDA EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Victor Antunes Silva Barbosa, victor\_antunes07@hotmail.com<sup>1</sup>  
Olimpio Baldoíno Costa Vargens Neto, olimpiovargens@gmail.com<sup>1</sup>  
Ana Claudia Rangel da Conceição, arangel-ma@hotmail.com<sup>1</sup>  
Mirtânia Antunes Leão, mirtanialeao@gmail.com<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – Campus Salvador, Rua Emídio dos Santos, s/n, Barbalho, Salvador, Bahia, Brasil.

**Resumo:** O desenvolvimento de estudos voltados ao aproveitamento de resíduos sólidos na indústria cerâmica representa uma alternativa eficiente contribuindo para atender a altas demandas do descarte inapropriado, buscando a redução do impacto ambiental e atendendo as exigências tecnológicas. Este trabalho tem como objetivo o estudo dos corpos cerâmicos obtidos com a adição de resíduos de manganês e esmeralda, preparados de acordo com as normas técnicas, com formulações de resíduo de 0%, 5%, 10% e 15% em peso e sinterizadas nas temperaturas de: 900 °C e 1000 °C. Após a sinterização as amostras foram analisadas em suas propriedades físico mecânicas. Concluiu-se que a adição dos resíduos de manganês e de esmeralda na massa cerâmica, para a produção de revestimento cerâmico mostrou-se uma alternativa viável de acordo com as normas vigentes.

**Palavras-chave:** resíduo, esmeralda, manganês, argila, cerâmica.

### 1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBM, 2017), o Brasil é reconhecido devido a suas dimensões continentais, o que dá ao país uma abundância de recursos naturais, principalmente para a extração de minério de ferro, ouro, cobre e manganês e na exploração de gemas, como a esmeralda.

O manganês tem uma grande importância para a economia brasileira, o maior produtor de ferro-liga manganês no mundo (Castro, 2011). A Vale S.A. faz a estocagem dos resíduos provenientes do despoeiramento de lavagem dos gases dos filtros manga de fornos fechados em aterros industriais, estes resíduos são direcionados para aterros industriais.

A utilização de resíduos de manganês agregado à argila, devido ao seu alto índice de material fundente, possui a característica de reduzir a formação da fase líquida durante o processo de sinterização da cerâmica, possibilitando a obtenção de um novo produto com características próprias e melhores propriedades mecânicas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2016).

A exploração da esmeralda é realizada de maneira desordenada por garimpeiros, não trazendo o retorno financeiro esperado devido à grande perda de material, além de gerar uma grande quantidade de passivo ambiental (Cavalcante, 2009). Um grande problema na mineração é a geração de resíduos, que muitas vezes não possui utilidade para as mineradoras e são descartados, contribuindo para um problema ambiental (Casagrande, 2008).

Neste contexto, e considerando a importância tecnológica e ambiental, este estudo tem como objetivo comparar as cerâmicas obtidas com a adição de resíduos de manganês e esmeralda, em corpos cerâmicos sinterizadas com formulações de resíduos: 0%, 5%, 10% e 15% em peso nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C. Foi realizada a avaliação da influência da adição dos resíduos na massa cerâmica, comparando as propriedades tecnológicas e sua classificação segundo a norma vigente.

### 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram a argila cedida pela Cerâmica Candeias, localizada no município de Candeias/BA, o resíduo de esmeralda fornecido pela mineradora Beira-Rio, localizada no município de Jacobina/BA e o pó de despoeiramento do ferro-liga manganês identificado como resíduo de manganês fornecido pela empresa Vale S.A, que fica situada no município de Simões Filho/BA.

A determinação da composição química das matérias primas utilizadas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). A análise mineralógica (DRX) foi realizada com difratômetro modelo XRD 7000, Shimadzu. As condições de

análise foram no campo de varredura de 5° a 80° em 2 $\theta$ , com radiação em tubo de Cobre ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) e velocidade de varredura de 2 °/min.

Foram adicionados teores de 0%, 5%, 10% e 15% em peso de resíduos à argila, enquanto a formulação padrão (A0) é considerada isenta de resíduo. Na Tab. 1 são mostradas as formulações dos corpos de prova, as amostras com formulação M5, M10 e M15 possuem resíduo de manganês; as amostras E5, E10 e E15 possuem resíduos de esmeralda.

**Tabela 1. Formulações dos corpos de prova.**

| Formulações | Argila (%) | Resíduo (%) | Número de CP's |
|-------------|------------|-------------|----------------|
| A0          | 100        | 0           | 10             |
| M5          | 95         | 5           | 10             |
| M10         | 90         | 10          | 10             |
| M15         | 85         | 15          | 10             |
| E5          | 95         | 5           | 10             |
| E10         | 90         | 10          | 10             |
| E15         | 85         | 15          | 10             |

Foram confeccionados corpos de prova de (60 x 20 x 5) mm por prensagem uniaxial de 30 MPa. Utilizou-se cerca de 12 g de massa semi-seca por corpo de prova, com umidade de 8% em peso. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min com patamares em 450 °C por 30 minutos e na temperatura máxima por 30 minutos, sendo seu resfriamento por convecção natural até a temperatura ambiente.

Para avaliar as propriedades tecnológicas dos corpos de prova sinterizados conforme a norma ABNT 13818/97, foram realizados ensaios de retração linear pós-queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA). O módulo de resistência à flexão em três pontos foi determinado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (DL 300 kN EMIC), conforme a norma ISO 10545-4/95.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Caracterização das matérias primas

A Tab. 2 mostra a composição química por FRX da argila e dos resíduos de manganês e esmeralda.

**Tabela 2. Resultado do FRX das matérias primas analisadas (em %).**

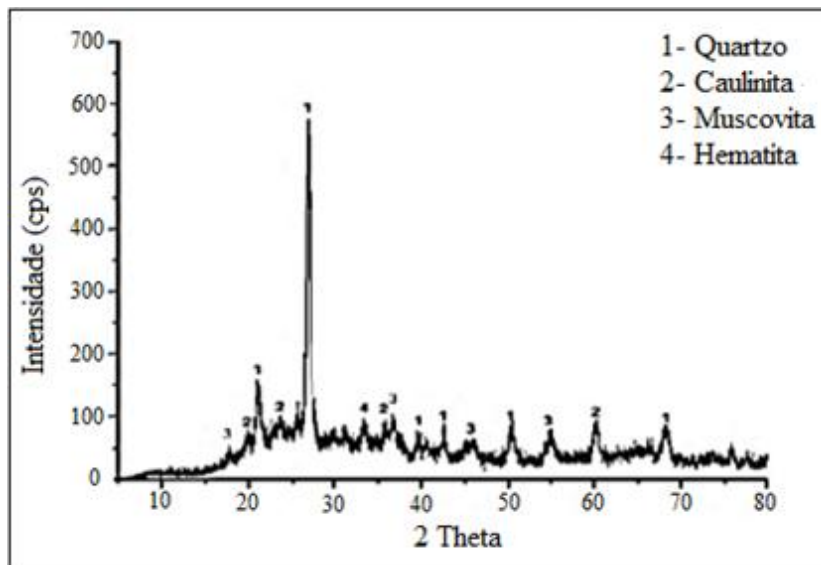
| Matéria Prima        | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | MnO  | ZnO  | Outros |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------|------|--------|
| Argila               | 58,8             | 7,06                           | 22,80                          | 5,12             | 3,51 | -    | -                 | -    | -    | 2,32   |
| Resíduo de Manganês  | 5,65             | 2,95                           | 5,05                           | 3,22             | 1,28 | 3,10 | -                 | 51,1 | 20,4 | 6,64   |
| Resíduo de Esmeralda | 49,1             | 6,56                           | 14,2                           | 4,00             | 2,16 | 1,18 | 1,05              | 0,12 | -    | 3,24   |

Pode-se observar na Tab. 2 concentrações elevadas de SiO<sub>2</sub> (óxido de silício) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de alumínio) presentes na argila, caracterizando uma argila com menor plasticidade e com elevado teor de sílica livre. Os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,06 %) reduzem a refratariedade do material.

No resíduo de manganês se observa altos teores de óxido de manganês (MnO) 51,1%, e a presença dos materiais fundentes óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) totalizando com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro), 10,55% em peso, justificando a queima das massas cerâmicas em baixa temperatura (900 °C e 1000 °C), pois contribuirá para diminuição da absorção e aumento da resistência da ruptura à flexão.

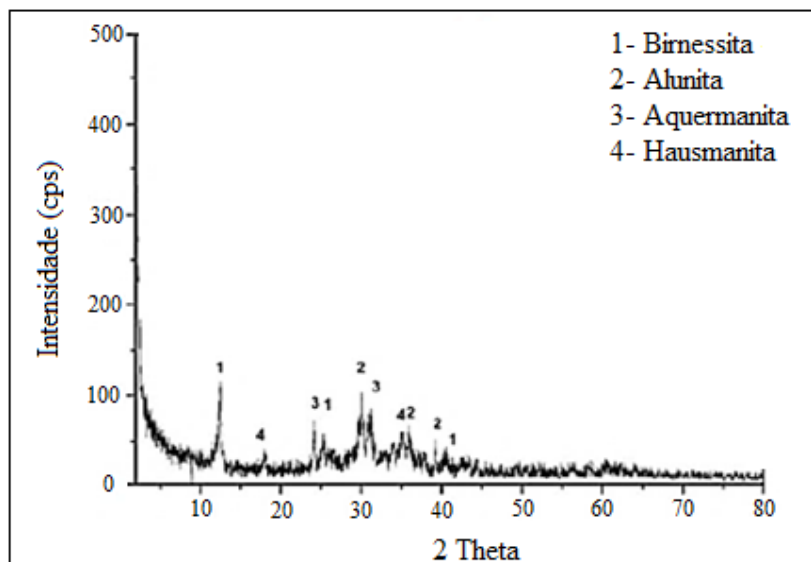
Os teores de óxidos alcalinos (K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O) no resíduo de esmeralda deverão contribuir como fundentes, ou seja, formação de fase líquida em temperaturas baixas de sinterização. O baixo teor de óxido de cálcio (1,18 %) caracteriza o resíduo como não carbonático.

A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios-X da argila utilizada. Os resultados mostram que a argila é constituída principalmente das seguintes fases cristalinas: quartzo (SiO<sub>2</sub>) e caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), além de muscovita (KMgAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), coerentes com o resultado do FRX. A presença da caulinita apresenta-se como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperatura de queima e a muscovita pode atuar como fundente em temperaturas elevadas de sinterização da cerâmica.



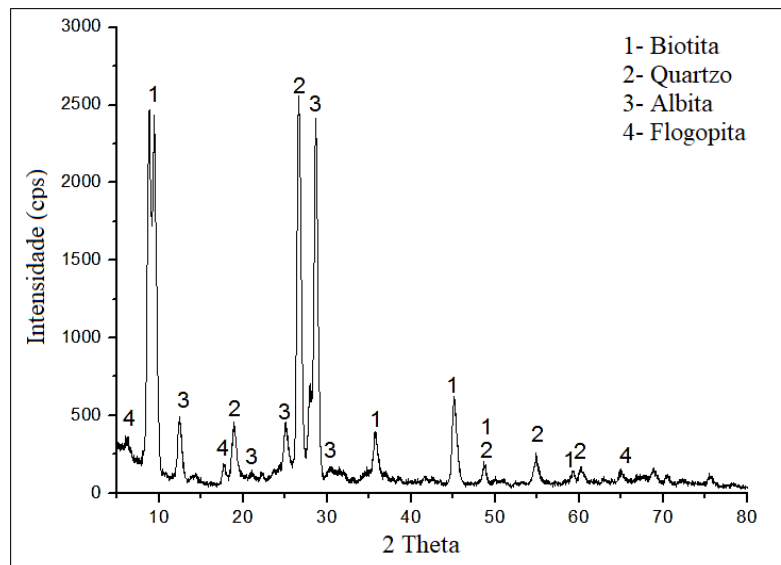
**Figura 1. Difratograma das fases cristalinas da argila.**

Observa-se no difratograma do resíduo de manganês (Fig. 2) a presença dos picos cristalinos de: birnessita ( $K_{0,5}Mn_2O_4(H_2O)_{0,5}$ ), alunita ( $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ ) e aquermanita ( $Ca_2Mg(Si_2O_7)$ ), confirmando a análise química (FRX). A presença dos picos de hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) ocorre devido ao óxido de manganês presente na matéria prima.



**Figura 2. Difratograma das fases cristalinas do resíduo de manganês.**

O difratograma da Fig. 3 mostra as fases cristalinas identificadas no resíduo de esmeralda. A presença de quartzo ( $SiO_2$ ), biotita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) e flogopita ( $AlSi_3O_{10}KMg_3(OH)_2$ ), devido aos altos teores de óxido de silício e óxido de alumínio confirmando as concentrações dos óxidos presentes na análise química por FRX.



**Figura 3. Difratograma das fases cristalinas do resíduo de esmeralda.**

### 3.2. Caracterização das formulações sinterizadas

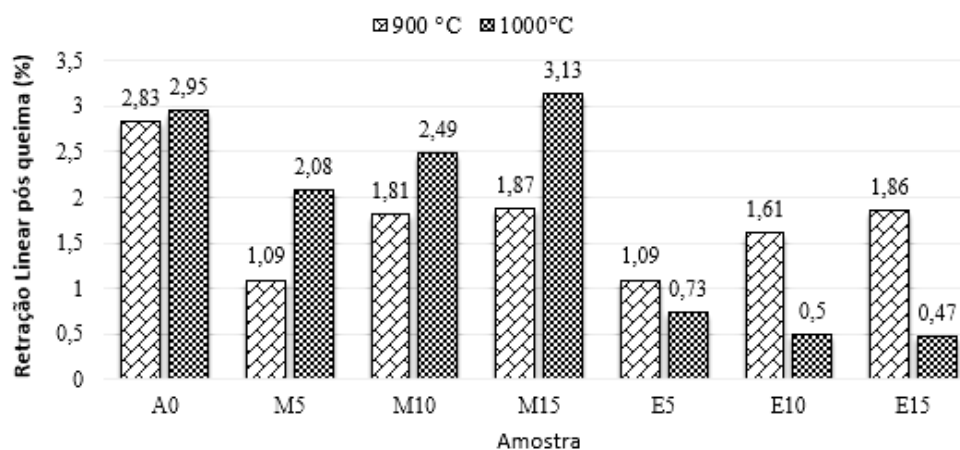
Na Tab. 3 encontram-se os valores médios da retração linear pós queima (RLq) dos corpos de prova sinterizados e seus respectivos desvios padrões.

**Tabela 3. Retração linear pós queima (%) dos corpos cerâmicos sinterizados.**

| Formulações | Temperatura de queima (°C) |           |
|-------------|----------------------------|-----------|
|             | 900                        | 1000      |
| A0          | 2,83±0,70                  | 2,95±0,48 |
| M5          | 1,09±0,24                  | 2,08±0,35 |
| M10         | 1,81±0,38                  | 2,49±0,38 |
| M15         | 1,87±0,28                  | 3,13±0,13 |
| E5          | 1,09±0,03                  | 0,73±0,27 |
| E10         | 1,61±0,09                  | 0,50±0,32 |
| E15         | 1,86±0,09                  | 0,47±0,18 |

Como pode ser observado na Tab. 3, as formulações com resíduo de esmeralda obtiveram os menores percentuais de retração na temperatura de queima a 1000 °C.

Na Fig. 4 tem-se o gráfico comparativo de RLq, a partir dos valores médios contidos na Tab. 3. Assim é possível identificar os efeitos da retração linear de queima para cada formulação.



**Figura 4. Gráfico comparativo da retração linear dos corpos de prova sinterizados.**

Conforme a Fig. 4, as formulações M5, M10 e M15 foram as que apresentaram maiores valores de retração, esse comportamento deve estar associado à presença do resíduo de manganês. Comportamento invertido pode-se observar com o resíduo de esmeralda e a temperatura de queima, ocorrendo uma diminuição da retração linear, haja vista que a introdução do resíduo de esmeralda na massa reduziu a fração argilosa da massa, devendo assim favorecer a estabilidade dimensional do produto cerâmico.

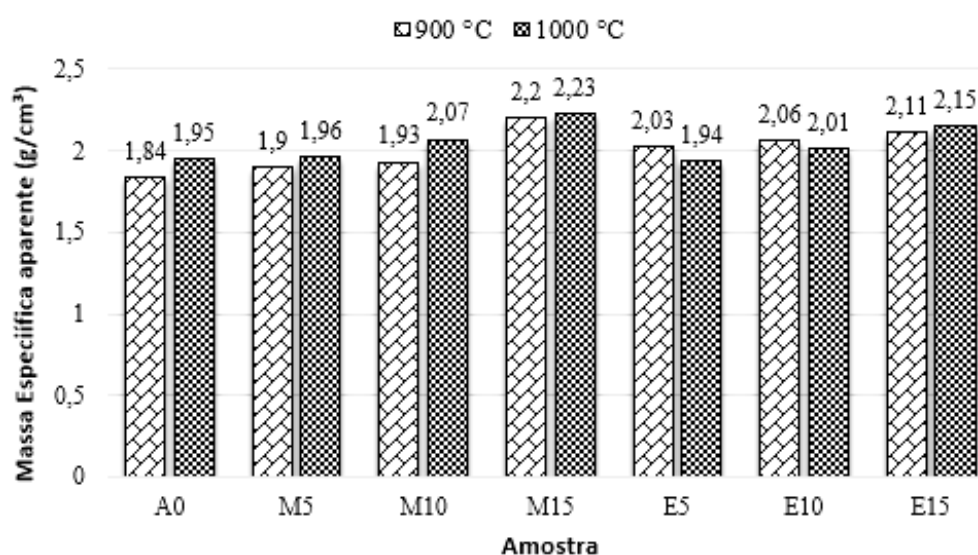
De acordo com Oliveira (2000) durante a queima a retração linear deve ser inferior a 1,5% para revestimento poroso. Pode-se afirmar que todas as massas cerâmicas adicionadas ao resíduo de esmeralda, sob condições de processamento e queima, apresentam boa estabilidade dimensional com retração entre 0,47 e 0,73%.

A Tab. 4 apresenta a massa específica aparente (MEA) das formulações com seus respectivos desvios padrões para cada condição de queima.

**Tabela 4. Massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>) dos corpos cerâmicos sinterizados.**

| Formulações | Temperatura de queima (°C) |           |
|-------------|----------------------------|-----------|
|             | 900                        | 1000      |
| A0          | 1,84±0,01                  | 1,95±0,06 |
| M5          | 1,90±0,12                  | 1,96±0,03 |
| M10         | 1,93±0,02                  | 2,07±0,02 |
| M15         | 2,20±0,07                  | 2,23±0,04 |
| E5          | 2,03±0,09                  | 1,94±0,08 |
| E10         | 2,06±0,08                  | 2,01±0,08 |
| E15         | 2,11±0,08                  | 2,15±0,15 |

Como se pode observar na Tab. 4, o MEA variou entre 1,84 g/cm<sup>3</sup> apresentado na formulação padrão A0 com temperatura de queima 900 °C, e 2,23 g/cm<sup>3</sup> na formulação M15 com temperatura de sinterização de 1000°C. O gráfico comparativo da Fig. 5 mostra o comportamento dessa propriedade nas diversas formulações.



**Figura 5. Gráfico comparativo da massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados**

Como mostrado na Fig. 5, a formulação M15 apresentou os valores de MEA nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C de 2,20 g/cm<sup>3</sup> e 2,23 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Deve-se tal fato ao menor número de poros, em face de maior quantidade de finos e consequentemente maior grau de densificação. O mesmo acontece com a formulação E15 nas mesmas condições de temperatura.

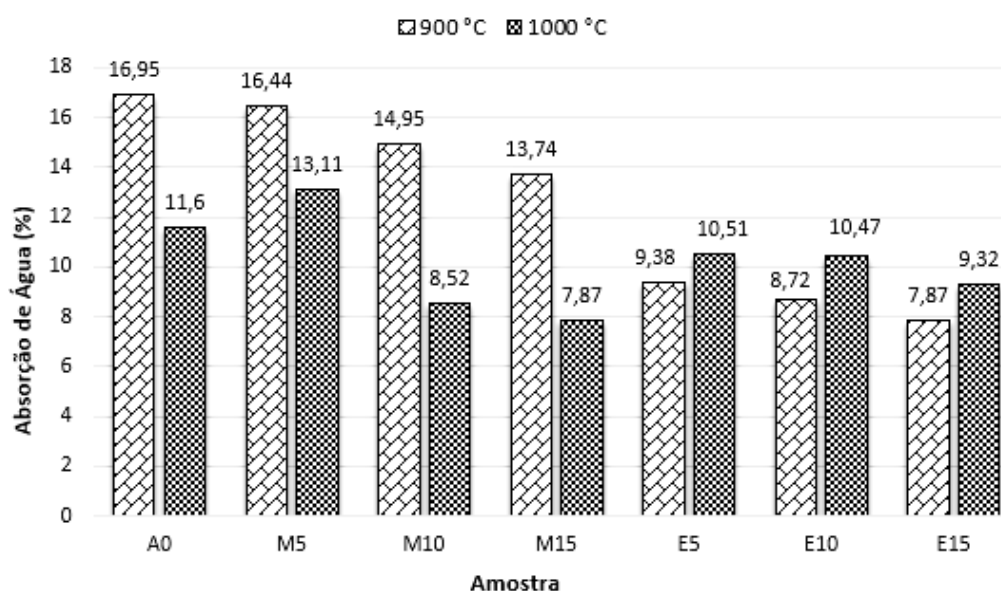
Na Tab. 5, são mostrados os valores médios de Absorção de água (AA) dos corpos de prova após a queima e suas respectivas temperaturas de sinterização.

**Tabela 5. Absorção de água (%) dos corpos cerâmicos sinterizados.**

| Formulações | Temperatura de queima |             |
|-------------|-----------------------|-------------|
|             | 900 °C                | 1000 °C     |
| A0          | 16,95 ±0,25           | 11,60 ±0,13 |
| M5          | 16,44 ±0,27           | 13,11 ±0,35 |
| M10         | 14,95 ±0,19           | 8,52 ±1,25  |
| M15         | 13,74 ±0,87           | 7,87 ±0,13  |
| E5          | 9,38 ±0,49            | 10,51 ±0,61 |
| E10         | 8,72 ±0,73            | 10,47 ±0,24 |
| E15         | 7,87 ±0,67            | 9,32 ±0,45  |

A adição dos resíduos nas formulações não alterou de forma significativa a absorção de água nos corpos cerâmicos quanto à temperatura. Para a queima a 1000 °C houve uma redução de absorção nos corpos de prova incorporados com resíduo de manganês, bem como a formulação padrão A0. No entanto, o aumento da temperatura de queima (1000 °C) provocou o aumento da AA nas formulações com teores de resíduo de esmeralda.

Na Fig. 6 é exibido o gráfico de absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos sinterizados, a partir dos valores médios contidos na Tab. 5.

**Figura 6. Gráfico comparativo da Absorção de Água dos corpos de prova sinterizados.**

Pode ser observado que em todas as formulações sinterizadas a 900 °C, com o aumento do teor de resíduos, ocorreu uma redução da AA. As formulações M5, M10 e M15, com temperatura de queima a 1000 °C, obtiveram a absorção reduzida. Entretanto, comportamento invertido ocorreu nas mesmas condições de queima e processamento nas formulações E5, E10 e E15, isto é, com o aumento da temperatura e aumento do teor de resíduo ocorreu um aumento da AA.

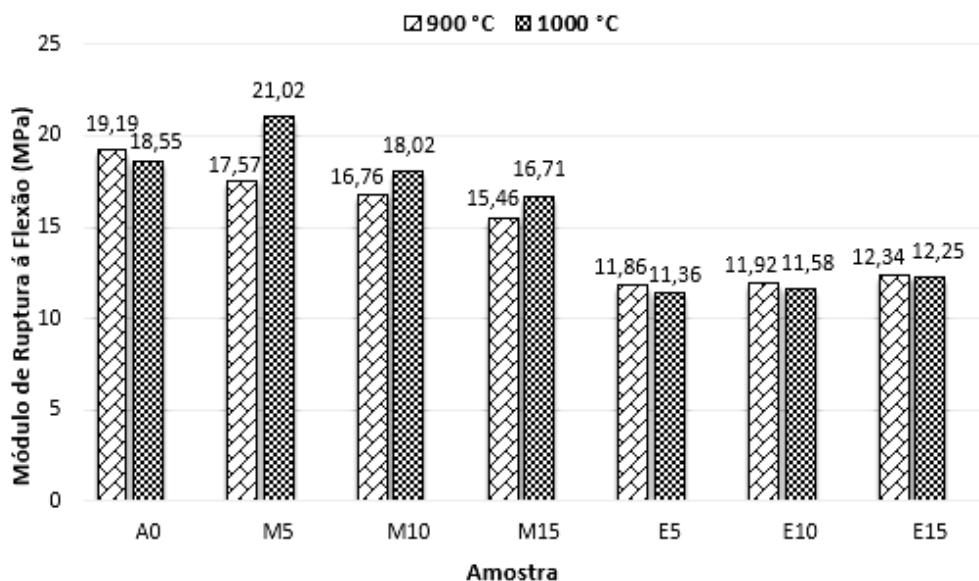
Confirma-se, pois, os resultados da retração linear uma vez que onde a RLq é menor e a absorção é maior temos a porosidade maior, que é o caso das formulações E5, E10 e E15. Já a absorção das formulações M5, M10 e M15 na temperatura de 1000 °C apresentaram baixas absorções e elevadas retrações devido a uma elevada vitrificação criada pelo manganês em abundância confirmado pelo FRX da matéria prima.

Conforme a norma ABNT NBR 13818/97, para a produção de placas cerâmicas para revestimento (Grupo BIII, AA superior a 10), verifica-se que, todas as formulações sinterizadas a 900 °C estão em conformidade, exceto a formulação E15 sinterizada a 900 °C. Ainda de acordo com a norma, as formulações A0, M5, E5 e E10 sinterizadas a 1000 °C estão conforme com o grupo BIII.

A Tab. 6 representa os valores do módulo de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos sinterizados, para as temperaturas estudadas, foi elaborado o gráfico comparativo de MRF conforme a Fig. 7.

**Tabela 6. Módulo de ruptura à flexão (MPa) dos corpos cerâmicos sinterizados.**

| Formulações | Temperatura de queima |            |
|-------------|-----------------------|------------|
|             | 900 °C                | 1000 °C    |
| A0          | 19,19±0,02            | 18,55±0,02 |
| M5          | 17,57±0,04            | 21,02±0,03 |
| M10         | 16,76±0,03            | 18,02±0,05 |
| M15         | 15,46±0,02            | 16,71±0,01 |
| E5          | 11,86±1,27            | 11,33±2,75 |
| E10         | 11,92±0,45            | 11,58±1,24 |
| E15         | 12,34±1,40            | 12,25±0,91 |

**Figura 7. Gráfico comparativo do Módulo de ruptura à Flexão dos corpos de prova sinterizados.**

Pode-se observar na Tab. 6, que com o aumento da temperatura, houve um aumento do módulo de resistência à flexão de todas as formulações adicionadas com resíduo de manganês. Entretanto, para as formulações adicionadas com resíduo de esmeralda, incluindo a formulação padrão (A0), com o aumento do percentual de resíduo houve uma redução do módulo de resistência à flexão. A máxima resistência verificada foi de 21,02 MPa, referente à formulação M5 na temperatura de queima a 1000 °C, pode-se perceber que a adição do resíduo de manganês influenciou para o aumento do MRF.

De acordo com a NBR 13818/97, placa de revestimento cerâmico, as formulações M5, M10, M15, sinterizadas a 900 °C estão enquadradas no Grupo BIII (MRF superior a 12 MPa), bem como as formulações M5, M15 e E15 sinterizadas a 1000 °C. As cerâmicas desse grupo podem ser empregadas em aplicações onde não há esforços elevados, como por exemplo, as placas cerâmicas empregadas em paredes ou fachadas.

A formulação M10 na temperatura de 1000 °C atende as especificações do grupo BIIb, pois apresentam absorção de água entre 6% e 10% e módulo de ruptura superior a 18 MPa. Por apresentarem resistência mecânica maior do que os revestimentos cerâmicos do grupo BIII, este tipo de cerâmica pode ser aplicado em pisos de ambientes domésticos.

#### 4. CONCLUSÃO

As massas cerâmicas adicionadas ao resíduo de esmeralda na temperatura de queima 1000 °C apresentaram boa estabilidade dimensional, com valores entre 0,47% e 0,73%.

Os resultados encontrados mostraram que a utilização do resíduo de manganês na massa cerâmica se mostra uma alternativa viável para a fabricação de cerâmicas a baixas temperaturas de queima.

Baixos teores de fundentes presentes nas formulações com teores de resíduo de esmeralda foram os principais responsáveis pela redução da MRF, bem como da AA nas massas cerâmicas estudadas.

Em todas as formulações com resíduo de manganês a temperatura de queima de 900°C e a formulação com 15% de resíduo de esmeralda a temperatura de 1000°C, de acordo com a NBR 13818/97, podem ser classificadas para placas de revestimento cerâmico do grupo BIII. Para a amostra com 10% de resíduo de manganês com temperatura de queima a 1000°C, classificou-se segundo a norma como revestimento cerâmico do grupo BIIb.

## 5. REFERÊNCIAS

- Instituto Brasileiro de Mineração, 2017, “Relatório Anual de Atividades: Junho de 2016 a Junho de 2017”.
- Casagrande, M. C. *et al*, 2008, “Reaproveitamento de resíduos industriais. Processamento e aplicação no setor cerâmico”, *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 1/2, pp. 34-42.
- Castro, C. G., 2011, “Estudo do aproveitamento de rejeitos ao beneficiamento do manganês pela indústria cerâmica”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.
- Cavalcante, R. F., 2009, “Estudo do potencial de utilização do resíduo da extração de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.
- Conceição, A. C. R. *et al*, 2016, “Avaliação da adição do Pó de Resíduo de Manganês em Matriz Cerâmica para Revestimento”, 22º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.
- Oliveira, A. P. N., 2000, “Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, 5 (6), pp. 37-47.

## STUDY OF THE EFFECTS OF THE ADDITION OF MANGANESE AND EMERALD RESIDUES IN CERAMIC COATINGS

Victor Antunes Silva Barbosa, [victor\\_antunes07@hotmail.com](mailto:victor_antunes07@hotmail.com)<sup>1</sup>  
Olímpio Baldoíno Costa Vargens Neto, [olimpiovargens@gmail.com](mailto:olimpiovargens@gmail.com)<sup>1</sup>  
Ana Claudia Rangel da Conceição, [arangel-ma@hotmail.com](mailto:arangel-ma@hotmail.com)<sup>1</sup>  
Mirtânia Antunes Leão, [mirtanialeao@gmail.com](mailto:mirtanialeao@gmail.com)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Bahia – Salvador Campus, Emídio dos Santos Street, Barbalho, Salvador, Bahia, Brazil.

**Abstract.** *The development of studies aimed at reuse in the ceramic industry represents an efficient alternative contributing to the reuse of raw materials, seeking to reduce the environmental impact and meeting the technological requirements. This work aims to study the ceramics obtained with the addition of manganese and emerald residues in test specimens prepared in accordance with technical standards with 0%, 5%, 10% and 15% by weight residue formulations and sintered at temperatures of 900 °C and 1000 °C. The samples were analyzed for their physical and mechanical properties. It was concluded that the addition of the manganese and emerald residues in the ceramic mass, for the production of ceramic coating, was a viable alternative, since it is in accordance with the current norms.*

**Keywords:** waste, emerald, manganese, clay, ceramics.