

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO PÓ DE RESÍDUO DE MANGANÊS EM MATRIZ CERÂMICA PARA REVESTIMENTO

A.C. R. da Conceição; O. C. Santos; M. A. Leão
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
40301-015
arangel-ma@hotmail.com

RESUMO

A utilização de materiais reciclados na composição de novos produtos segue a tendência mundial de produção atendendo às novas exigências tecnológicas e as preocupações ambientais. Este trabalho tem como objetivo utilizar o resíduo do pó de manganês na massa cerâmica para a fabricação de revestimento cerâmicos. As matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X e difração de raios-X. O resíduo em pó adicionado à argila em percentagens de 0%, 5%, 10% e 15% em peso, foram compactados por prensagem uniaxial de 30 MPa e sinterizadas nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C. As amostras foram avaliadas quanto resistência à flexão, massa específica aparente, absorção de água e retração linear. A variação microestrutural foi analisada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram viabilidade para a produção de cerâmica de revestimento porcelanato (formulações A3 e A4) e grês (formulação A2), de acordo com as especificações das normas técnicas.

Palavras-chave: cerâmica, argila, resíduo de manganês

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação ambiental tem despertado a atenção da comunidade científica devido aos severos danos provocados à saúde humana e ao meio ambiente, levando a sociedade a promover discussões relativas aos impactos de ordem ambiental causados por resíduos, sendo fato de notória necessidade incluí-los na metodologia e desenvolvimento

de pesquisa, visando oferecer materiais alternativos para manter o equilíbrio entre os aspectos tecnológicos, ambientais e econômicos (1).

A utilização de resíduos de manganês, devido ao seu alto índice de material fundente, que tem a característica de reduzir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de sinterização da cerâmica, agregado à argila, dá a possibilidade de obtenção de um novo produto com características próprias e melhores propriedades mecânicas, que se assemelha ao produto comercial e ao mesmo tempo renovável.

Neste contexto, e considerando a importância tecnológica de produção de revestimentos cerâmicos, este estudo pretende fornecer ao leitor em modo objetivo, a obtenção e análise das características mecânicas e microestruturais das cerâmicas sinterizadas com o reaproveitamento do pó de resíduo do manganês como matéria prima.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram argila cedida pela Cerâmica Candeias, localizada na RMS (Região Metropolitana de Salvador), no município de Candeias, BA, e o pó de despoejamento do filtro na produção de ferro-liga manganês identificado como resíduo de manganês fornecido pela empresa Vale S.A., que fica situada no município de Simões Filho, Ba.

A composição química das matérias-primas na forma de óxidos foi determinada por fluorescência de raios X. A análise mineralógica (DRX) foi realizada com um difratômetro modelo XRD 7000, Shimadzu. As condições de análise foram no campo de varredura de 5° a 80° em 2 θ , com radiação em tubo de Cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 2°/min.

Foram adicionados teores de 5%, 10% e 15% em peso de resíduo de manganês à argila, enquanto a formulação isenta de resíduo (100% argila) sendo considerada amostra padrão. Posteriormente foram confeccionados corpos de prova de 60 mm x 20 mm x 5 mm por prensagem uniaxial de 30 MPa, sinterizados nas temperaturas de: 900°C, 1000°C e 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min com patamares em 450°C por 30 minutos e na temperatura máxima do forno por 30 minutos, sendo seu resfriamento por convecção natural até a temperatura ambiente.

Para avaliar as características do produto final, foram realizados ensaios físicos-mecânicos conforme a norma ABNT NBR 13818/97 (2): retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA). O módulo de resistência à flexão em carregamento três pontos foi determinada em uma máquina de ensaios universal (EMIC, modelo 23-20), conforme a norma ISO 10545-4/95 (3). Nas peças cerâmicas sinterizadas foram realizados análises química por FRX, análise mineralógica por DRX e a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As formulações cerâmicas estudadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Formulações cerâmicas estudadas.

Formulações	% em peso das matérias primas		
	Argila	Resíduo de manganês	Nº CP
A1	100	0	15
A2	95	5	15
A3	90	10	15
A4	85	15	15

A Tabela 2 mostra a composição química da argila e do resíduo de manganês. Pode-se observar que a argila possui uma alta composição química de SiO_2 (óxido de silício) e Al_2O_3 (óxido de alumínio). No resíduo de manganês se observa alta concentração de MnO (óxido de manganês). Os materiais fundentes (K_2O , CaO e MgO) totalizando com o Fe_2O_3 , 10,55% em peso, justificam um material com alta fundência.

Tabela 2 – Resultado do FRX das matérias Primas analisadas.

Amostra	Análise Química (%)								
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	MnO	ZnO	Outros
Argila	58,80	7,06	22,80	5,12	3,51	0,00	0,00	0,00	2,32
Resíduo	5,65	2,95	5,05	3,22	1,28	3,10	51,1	20,40	6,64

As análises das fases cristalinas (DRX) da amostra de argila e do resíduo de manganês são apresentadas nas Figuras 1 e 2. As fases mineralógicas identificadas na argila são: quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) muscovita

($\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e hematita (Fe_2O_3). Na amostra do resíduo de manganês foram identificados picos cristalinos de: birnessita ($\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$), que é um polimorfo do óxido de manganês; a alunita ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), que é um sulfato hidratado de alumínio e potássio; a aquermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), e a presença dos picos de hausmanita (Mn_3O_4) se deve à concentração significativa de óxido de manganês na matéria prima.

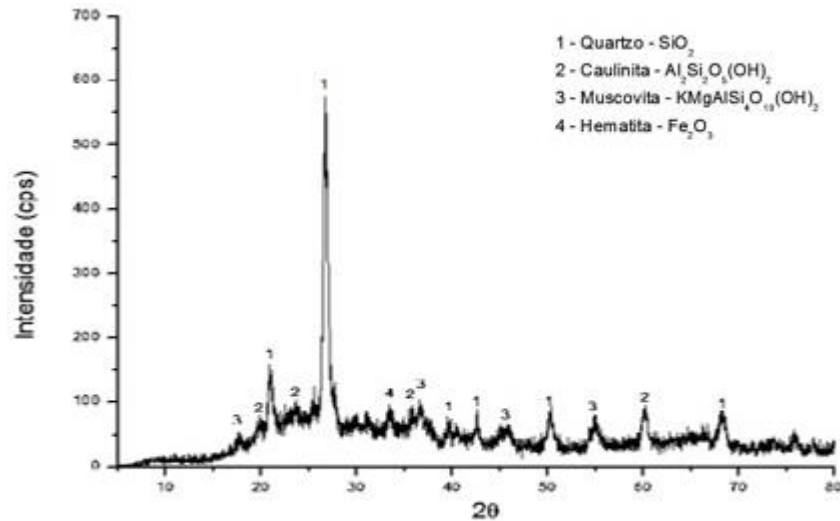


Figura 1 – Difratograma das fases cristalinas da argila

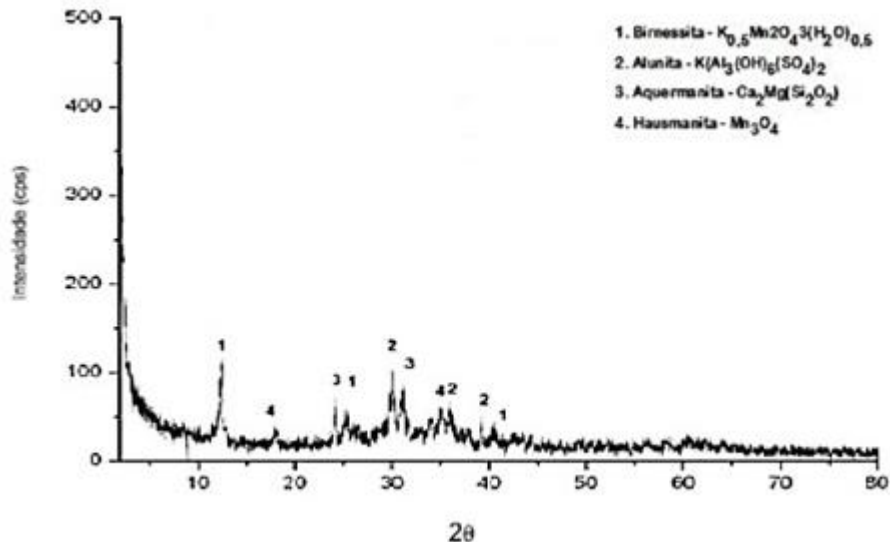


Figura 2 – Difratograma das fases cristalinas do resíduo de manganês.

A Tabela 3 apresenta a composição química dos corpos cerâmicos sinterizados em cada formulação. Podemos constatar que em todas as formulações ocorre a presença do óxido de alumínio (Al_2O_3) e do óxido de silício (SiO_2). Com a adição do resíduo de manganês na argila, enriqueceu as

massas cerâmicas com óxidos fundentes (K_2O , CaO e MgO), tendo nas formulações A1, A2, A3, e A4 respectivamente: 8,63%, 8,54%, 8,41% e 8,34% em peso. O óxido de manganês (MnO), como esperado, está presente em todas formulações, exceto na A1.

Tabela 3 – Resultados das formulações analisadas por FRX.

Formulações	Análise Química (%)							
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	MnO	Outros
A1	58,80	7,06	22,80	5,12	3,51	0,00	0,00	2,32
A2	52,30	7,13	20,90	5,11	2,92	0,51	6,3	4,59
A3	51,50	7,63	20,70	5,09	2,78	0,54	6,3	4,96
A4	51,3	7,16	20,40	5,03	2,73	0,58	7,06	5,32

A Figura 3 apresenta o difratograma comparativo, à temperatura de 900°C e 1100°C, da formulação cerâmica A1. Por meio da identificação dos picos majoritários observou-se a presença de: quartzo, caulinita, muscovita e hematita. À temperatura de 1100°C, surge uma nova fase cristalina, a mulita, devido a decomposição dos alumino-silicatos.

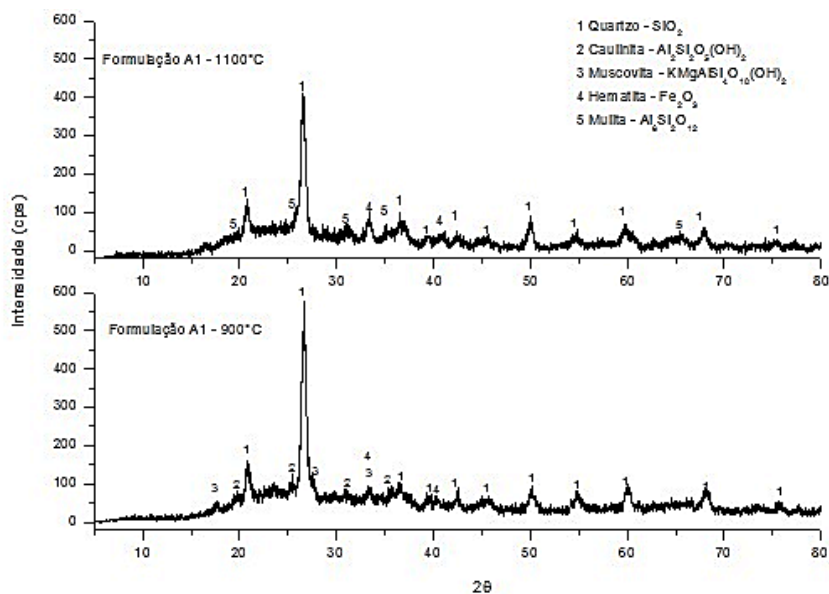


Figura 3 – Resultado do DRX da formulação A1 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

A Figura 4 apresenta os difratogramas comparativos da formulação A2 (nas temperaturas de 900°C e 1100°C). Pode-se observar a presença do quartzo, hematita, muscovita, a piroxmagita e magnetita (devido a adição do resíduo de manganês). A mulita ocorre à temperatura de 1100°C.

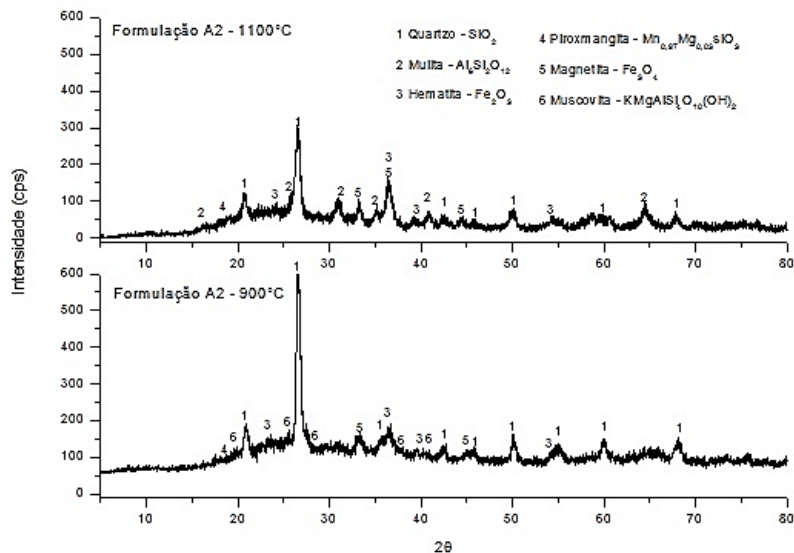


Figura 4 – Resultado do DRX da formulação A2 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Os difratogramas da Figura 5, correspondentes à formulação A3, apresentam os seguintes constituintes: quartzo, hematita, magnetita, flogopita, piroxmagita e mulita (a temperatura de 1100°C). A presença da flogopita, deve-se a concentração de 10% de resíduo de manganês na formulação, sendo suprimida pela nova fase cristalina – mulita, formada pela decomposição de alumino-silicatos.

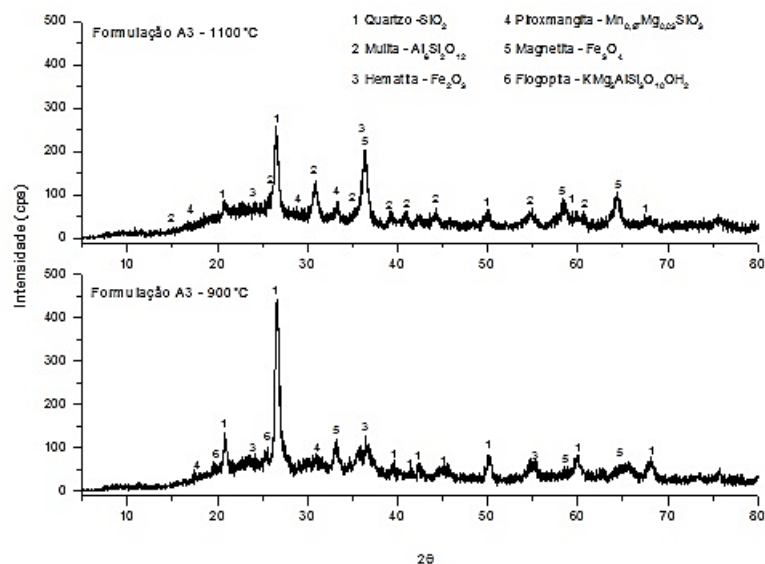


Figura 5 – Resultado do DRX da formulação A3 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Na figura 6, estão presentes os difratogramas da formulação A4 (nas temperaturas de 900°C e 1100°C). Os picos característicos das fases mais relevantes são: quartzo, hematita, magnetita, flogopita, piroxmagita e mulita (exclusivo para temperatura de sinterização de 1100°C).

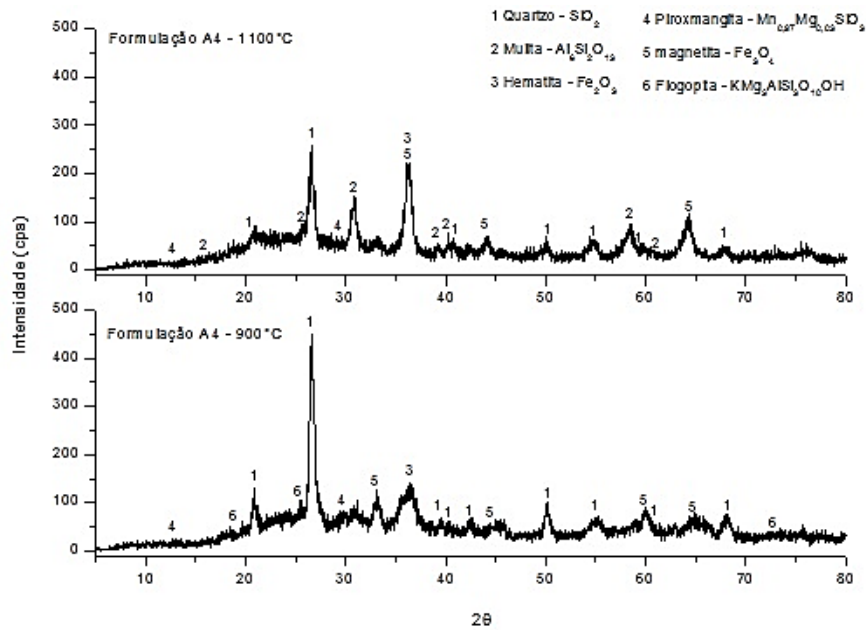


Figura 6 – Resultado do DRX da formulação A4 sinterizadas a 900°C e 1100°C.

Na figura 7, podemos observar que houve um aumento da retração linear pós queima (RLq) em função do aumento da adição do resíduo e do aumento da temperatura, tendo sua variação de 3,22% a 7,51%.

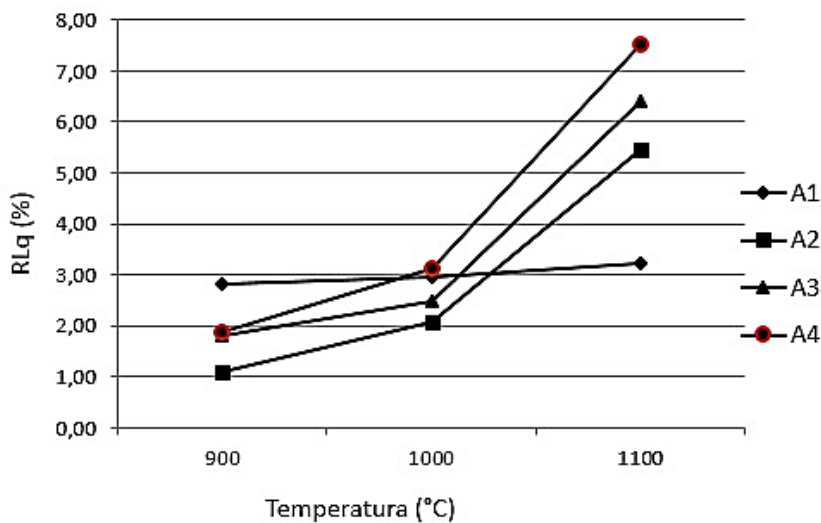


Figura 7 – Gráfico da retração linear dos corpos cerâmicos sinterizados.

A massa específica aparente (MEA) define a durabilidade dos materiais cerâmicos, sendo relacionada com o grau de sinterização dos mesmos. A Figura 8 indica que a adição de resíduo de manganês não alterou o processo de sinterização e densificação dos corpos cerâmicos em relação a formulação A1, sem adição de resíduo de manganês.

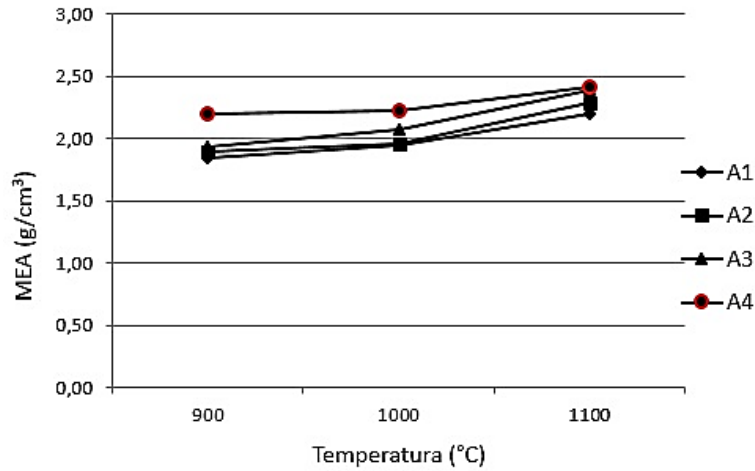


Figura 8 – Gráfico da Massa específica aparente dos corpos cerâmicos.

Na figura 9, pode-se observar que com a adição do resíduo de manganês ocorreu uma variação na absorção de água (AA) com o aumento da temperatura nos corpos cerâmicos sinterizados. Para a queima a 1100°C, as formulações A2, A3 e A4 tiveram uma absorção com 0,63%; 0,43% e 0,39% respectivamente, enquanto a formulação A1, massa padrão, apresentou 5,26% de absorção de água.

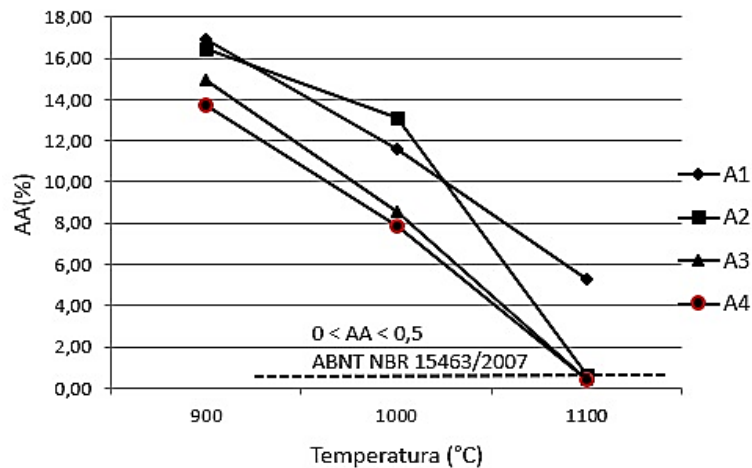


Figura 9 – Gráfico da absorção de água dos corpos cerâmicos sinterizados.

Pode-se observar na Figura 10 que, com o aumento da temperatura de queima todas as formulações apresentaram um aumento do módulo de resistência à flexão.

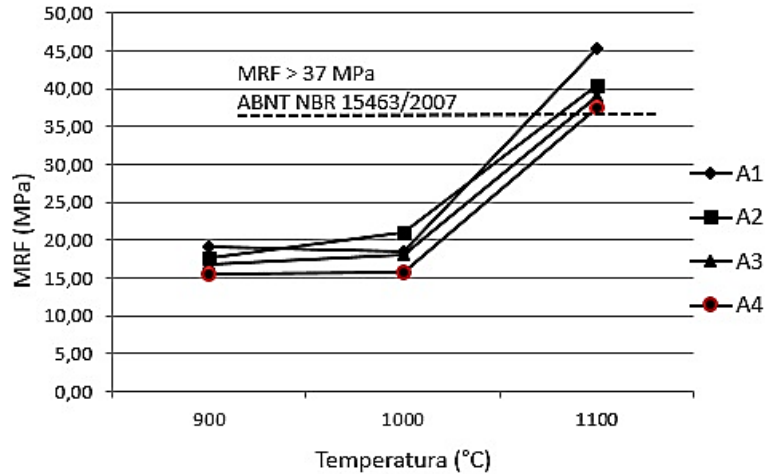


Figura 10 – Gráfico do módulo de resistência à flexão dos corpos cerâmicos.

Pode-se observar que, na cerâmica A1, apresenta uma superfície com fase vítrea, partículas de quartzo e a presença de mulita (Figura 11). A mulita aparece em forma de pequenos cristais e agulhas espalhados na superfície da amostra.

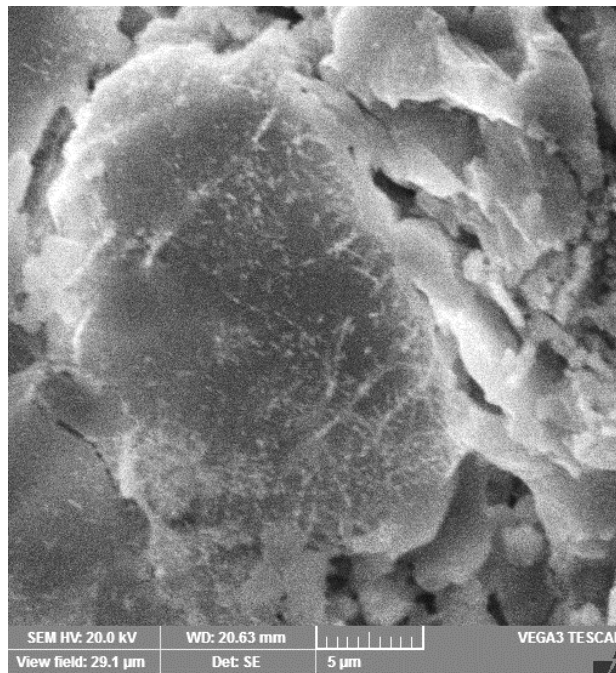


Figura 11 – Micrografia da formulação cerâmica A1 sinterizada a 1100°C

Pode-se observar na Figura 12 que as cerâmicas incorporadas com 5% de resíduo (formulação A2) verificam-se partículas de cristais de quartzo, partículas de mulita precipitadas em uma região de fase vítrea, além de poros e trincas.



Figura 12 – Micrografia da formulação cerâmica A2 sinterizada a 1100°C.

Nas figuras 13 e 14 respectivamente, pode-se observar as regiões de fraturas das formulações A3 e A4 sinterizadas a 1100°C, devido à adição do resíduo de manganês, com partículas de fase vítrea, mulita e quartzo.

Com o mapeamento por EDS, direcionado nas microestruturas presentes na superfície vítrea (Figuras 13 e 14) das formulações A3 e A4, foi possível verificar a presença dos seguintes elementos: Si, Al, K, O, Mn, Fe e Mg, indicando que as matérias primas iniciais não foram dissolvidas em sua totalidade durante a sinterização.

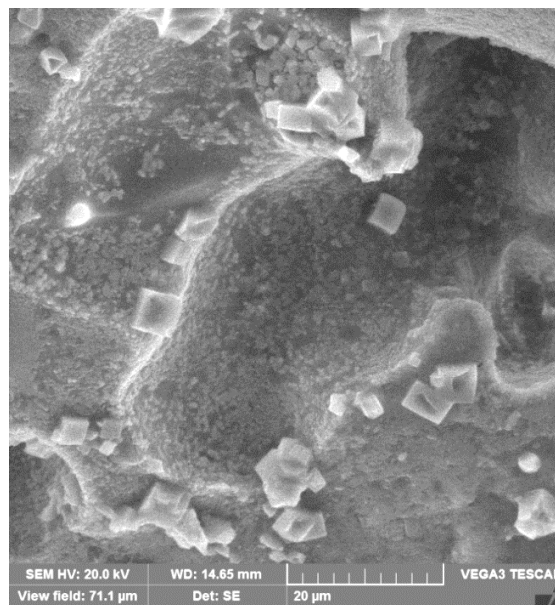


Figura 13 – Micrografia da formulação cerâmica A3 sinterizada a 1100°C.

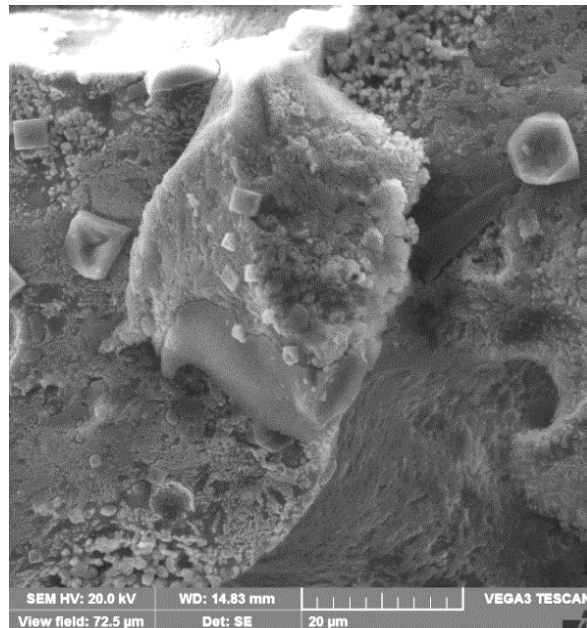


Figura 14 – Micrografia da formulação cerâmica A4 sinterizada a 1100°C.

CONCLUSÕES

A obtenção de revestimento cerâmico com adição de resíduo de manganês é possível, a partir da argila, produzir corpos cerâmicos dentro do limite especificado pelas normas exigidas agregado ao reaproveitamento sustentável. As formulações A3 e A4 sinterizados a 1100°C com absorção de água de 0,43% e 0,39% e módulo de resistência à flexão 37,58 MPa e 38,99 MPa respectivamente, estão de acordo com a norma ABNT NBR 15463/2007 (4), sendo classificadas como cerâmica de revestimento porcelanato, grupo Bla. A formulação A2, apresentou 0,63% de absorção de água e MRF 40,40 MPa, ficando segundo a norma ABNT NBR 13818/1997 como cerâmica de revestimento grês, grupo Blb.

A presença do resíduo de manganês nas massas cerâmicas melhorou suas propriedades mecânicas nas formulações estudadas, bem como reduziu a porosidade superficial da matriz vítrea e aumentou a fundência do material.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof^o.Dr. Oswaldo Cruz (IFBA) e Co-orientadora Prof^a.Dra.Mirtânia Antunes Leão (IFBA).

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, O. C. Formulação de bloco intertravado cerâmico com adição de resíduos urbano e industriais. 2013, 178p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - UFRN, Natal.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818. **Placas cerâmicas para revestimento – especificações e métodos de ensaio.** Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
3. Norma ISO 10545-4 / 95; 1995. **Breaking Strength.**
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15463. **Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato.** Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

POWDER ADDITION ASSESSMENT OF MANGANESE RESIDUE CERAMIC MATRIX COATING

ABSTRACT

The use of recycled materials in the composition of new products follows the production's worldwide trending, meeting new technological requirements and environmental concerns. This work aims to utilize the residue of manganese dust on ceramic mass for the production of ceramic coating. The raw materials were characterized by both x-ray fluorescence and diffraction. The powder residue added to clay in the percentage of 0%, 5%, 10% and 15% (measured in weight) was compressed by a uniaxial pressing of 30MPa and the sintering temperatures were 900°, 1000° and 1100°. The samples were analysed in relation to flexural strength, bulk density, water absorption and linear shrinkage. The microstructural variation was also analysed by x-ray diffraction and electron microscopy. The results showed that there is a viability for the production of porcelain ceramic coating (A3 and A4 formulations) and stoneware (A2 formulation) according to the specification of technical standards.

Key-words: *ceramic, clay, manganese residue.*