

Caracterização Físico-mecânica e Ambiental de Cerâmica Estrutural com Imobilização do Íon Manganês

**Ana Paula Costa Câmara^{a*}, Leonardo Coutinho de Medeiros^b,
Daniel Araújo de Macedo^b, José Nildo Galdino^c, Dulce Maria de Araújo Melo^b,
Marcos Antônio de Freitas Melo^a**

^aPrograma de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, CEP 59072-970, Natal - RN, Brasil

^bPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, CEP 59072-970, Natal - RN, Brasil

^cCentro de Tecnologias do Gás & Energias Renováveis – CTGAS-ER, CEP 59063-400, Natal - RN, Brasil

*e-mail: anapaulacceq@gmail.com

Resumo: Neste trabalho a adição do íon manganês bivalente a uma massa argilosa do Estado do Rio Grande do Norte foi estudada a fim de avaliar a viabilidade das peças sinterizadas para uso em cerâmica estrutural. A matéria-prima cerâmica foi caracterizada por análise química (FRX) e difratometria de raios-X (DRX). Assim, o íon metálico foi adicionado na forma de soluções aquosas nas concentrações de 100, 150 e 200 mg/L. Os corpos de prova obtidos por extrusão e sinterizados entre 850 e 1150 °C foram caracterizados por ensaios de solubilidade. As propriedades tecnológicas avaliadas foram: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão em três pontos. Propriedades como porosidade aparente e absorção de água não apresentaram variações significativas em função da concentração do íon manganês. Por outro lado, a tensão de ruptura à flexão cresce com o aumento da temperatura independente da concentração do íon. Quanto aos resultados, foi possível identificar que a cerâmica com imobilização do íon manganês nas concentrações entre 100 e 200 mg/L é adequada para a fabricação de diversos produtos cerâmicos, tais como tijolo maciço e revestimento semi-poroso, sem oferecer risco ao meio ambiente.

Palavras-chave: imobilização de manganês, cerâmica estrutural, caracterização.

1. Introdução

As atividades industriais geram grande variedade de resíduos sólidos, muitas vezes tóxicos, e efluentes contendo componentes perigosos, não sendo possível simplesmente descartar estes materiais na natureza sem causar danos à saúde e ao ambiente^{1,2}.

A técnica de imobilizar ou inertizar elementos e compostos químicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente é uma importante atividade que vem sendo desenvolvida a fim de preservar os ecossistemas e reduzir a poluição das grandes fontes emissoras de poluentes tóxicos.

Neste contexto, a argila vem sendo bastante utilizada como suporte de resíduos industriais, merecendo destaque as pesquisas com a finalidade de uso na construção civil. Moreira et al.³ estudaram a utilização do lodo de estação de tratamento de esgotos (ETE) de indústria têxtil para a fabricação de materiais de construção; Balaton et al.⁴ avaliaram os riscos ambientais da incorporação de lama galvânica em massa cerâmica vermelha.

Alves e Holanda⁵ estudaram a adição de borra oleosa à massa argilosa para fabricação de blocos cerâmicos de vedação, os resultados mostraram que o teor de borra incorporado é inversamente proporcional à absorção de água e os ensaios de solubilidade classificaram os blocos produzidos como Classe II (não inertes); e Camargo et al.⁶ investigaram os efeitos da adição dos metais cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel, zinco, manganês e cobalto, na forma de seus respectivos óxidos, em uma massa argilosa para produção de cerâmica estrutural.

Comparando-se com outros processos de remoção de metais pesados em efluentes industriais, tais como troca iônica e adsorção,

que utilizam resinas iônicas; a imobilização de resíduos na argila para fabricação de peças cerâmicas não gera outros resíduos, tornando-se um processo limpo para a obtenção de produtos cerâmicos com propriedades tecnológicas apropriadas e a baixo custo.

Neste contexto, este trabalho apresenta o processo alternativo ao tratamento final de efluentes contendo o íon manganês bivalente, neste processo o íon metálico foi adicionado à argila na forma de soluções aquosas e imobilizado para produção de cerâmica estrutural.

2. Materiais e Métodos

A matéria-prima cerâmica utilizada neste estudo foi fornecida pela Indústria Cerâmica Caísa, localizada no município de Goianinha (RN). Esta matéria-prima tem a mesma composição da utilizada pela indústria no seu processo produtivo. Para a obtenção do íon metálico manganês foi utilizado o sulfato de manganês hidratado, $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Cromato Produtos Químicos Ltda). Efluentes sintéticos contendo 100, 150 e 200 mg de sulfato de manganês foram obtidos adicionando-se água destilada até completar o volume de 1 L. Desta forma foram obtidas soluções aumentando em 100, 150 e 200 vezes o valor máximo permissível de 1 mg/L de manganês dissolvido, de acordo com as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes⁷.

A caracterização química por fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada na matéria-prima sem adição do íon metálico. O resultado, apresentado em porcentagem mássica dos óxidos, foi obtido utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X da Shimadzu (EDX-720). As análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (ATD) foram realizadas em equipamentos da Shimadzu

(51/51H e 50/50H) utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar.

No mais, a caracterização mineralógica foi realizada por difração de raios-X (DRX) utilizando radiação Cu K α em um difratômetro da Shimadzu (XRD-6000). A partir dos resultados de FRX e de DRX foi realizada a análise racional da matéria-prima utilizando o programa computacional “MIDS”⁸.

Um planejamento fatorial 3 \times 4 foi utilizado considerando os fatores temperatura de queima e concentração do íon metálico. Estudou-se a influência destes fatores sobre as seguintes respostas (propriedades físico-mecânica e ambiental): absorção de água (AA), retração linear de queima (RL_q), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), módulo de ruptura à flexão (TRF) e solubilidade (Extrato Solubilizado, ES). Para o processo de obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos utilizou-se o procedimento contido na norma NBR 10006/2004⁹, cujo objetivo é avaliar o grau de aprisionamento do metal na matriz cerâmica, tornando o material capaz de reduzir a contaminação ambiental.

Para a realização do planejamento fatorial, foram especificados quatro níveis para o fator temperatura de queima (850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C) e três níveis para o fator concentração do íon metálico (100, 150 e 200 mg/L). Foi adotado o planejamento fatorial

Tabela 1. Códigos para os níveis do planejamento fatorial.

Temperatura de queima (°C)				Concentração do íon metálico (mg/L)		
850	950	1050	1150	100	150	200
-1	0	+1	+2	-1	0	+1

Tabela 2. Análise química da matéria-prima.

Óxidos	Matéria-prima (%)
SiO ₂	56,39
Al ₂ O ₃	27,20
Fe ₂ O ₃	7,46
K ₂ O	3,90
CaO	1,55
TiO ₂	1,09
MnO	0,07
Outros	2,28

completo, onde os ensaios foram realizados em duplicata, sendo usada a média aritmética dos resultados para cada resposta. A Tabela 1 apresenta os níveis e seus respectivos códigos para cada fator do planejamento fatorial.

Após as etapas de umidificação (com as soluções contendo o íon metálico) e laminação, os corpos de prova foram extrudados em uma extrusora Verdés, modelo 051 e série 035. As amostras de dimensões 110 \times 29 \times 19 mm foram secas em estufa elétrica a 110 °C por 24 horas e tratadas termicamente entre 850 e 1150 °C (isoterma de 3 horas) em forno elétrico (Jung modelo 2314).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 contém os resultados da análise química semi-quantitativa, em percentagem mássica dos respectivos óxidos, da matéria-prima em estudo. O alto teor de SiO₂ (>56%) é atribuído à presença de silicatos, principalmente argilominerais, e ao quartzo livre. O quartzo, combinado com o CaO, contribui para o aumento da resistência mecânica e diminuição da retração do material sinterizado, já que este se comporta como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida. O óxido de alumínio (Al₂O₃) está associado à presença do mineral caulinita. Outra importante informação observada é o elevado teor de Fe₂O₃, que é determinante para a coloração avermelhada das cerâmicas sinterizadas.

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X com a análise mineralógica da matéria-prima. Foram identificados picos de difração referentes à caulinita (Al₂(Si₂O₇).(HO)₄), quartzo (SiO₂) e microclínio (KAlSi₃O₈). A análise racional obtida pelo programa computacional MIDS indica que a matéria-prima é constituída majoritariamente pela caulinita (58,15%), seguida de quartzo (14,29%), microclínio (23,15%) e minerais acessórios (4,41%).

A Figura 2 ilustra as curvas obtidas por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). A curva relativa à TG apresenta duas etapas de perda de massa, a primeira perda (3,8%) ocorre até aproximadamente 120 °C, sendo atribuída à perda de água livre. A segunda etapa de perda (3,3%) ocorre entre 400 e 600 °C, podendo ser atribuída à decomposição de compostos orgânicos. A curva de ATD apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro no intervalo de temperatura entre 50 e 120 °C é relativo à desidratação e o segundo na faixa de temperatura entre 450 e 530 °C refere-se à desidroxilação da caulinita em metacaulinita.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA),

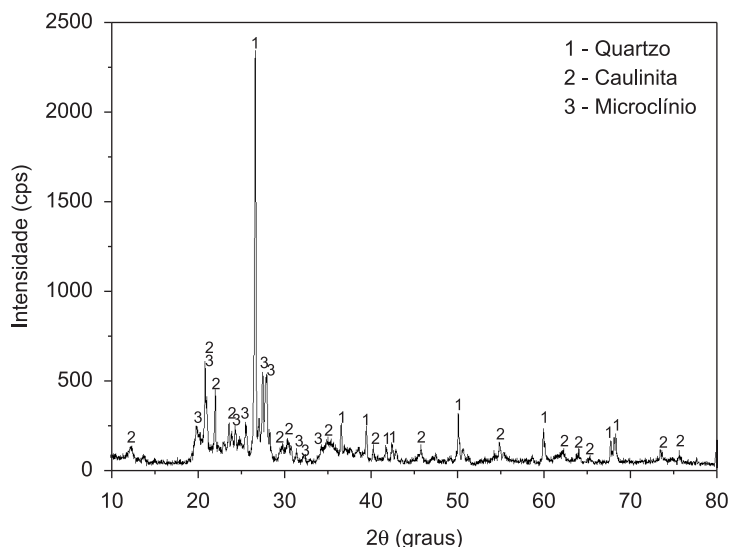


Figura 1. Difratograma de raios-X da matéria-prima.

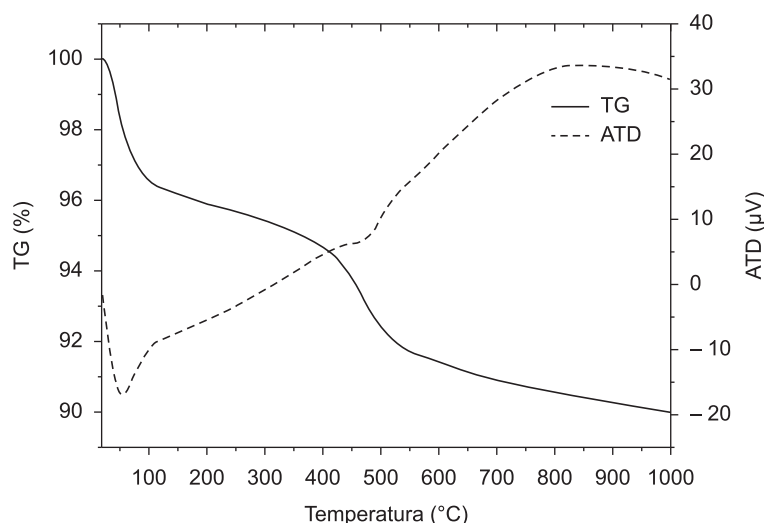


Figura 2. TG e ATG da matéria-prima.

Tabela 3. Ensaio tecnológicos: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente.

	AA (%) PA (%) MEA (g/cm ³)			AA (%) PA (%) MEA (g/cm ³)			AA (%) PA (%) MEA (g/cm ³)			AA (%) PA (%) MEA (g/cm ³)		
	850 °C			950 °C			1050 °C			1150 °C		
M (-1)	12,04	23,24	1,93	10,99	21,53	1,96	8,85	17,71	2,00	6,28	13,07	2,08
M (0)	12,09	23,36	1,93	11,60	22,47	1,94	9,51	18,87	1,98	6,89	14,12	2,05
M (+1)	11,65	22,77	1,95	11,18	21,84	1,97	8,35	16,81	2,02	6,90	14,13	2,05

Tabela 4. Ensaio tecnológicos: retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão.

	RLq (%) TRF (kgf/cm ²)		RLq (%) TRF (kgf/cm ²)		RLq (%) TRF (kgf/cm ²)		RLq (%) TRF (Kgf/cm ²)	
	850 °C		950 °C		1050 °C		1150 °C	
M (-1)	0,86	29,22	1,57	29,58	2,74	29,90	2,83	54,12
M (0)	-0,41	29,30	0,09	29,38	2,50	29,91	2,77	66,40
M (+1)	-0,92	28,86	0,24	28,88	2,89	29,56	2,98	73,38

Tabela 5. Determinação do íon manganês no extrato solubilizado.

Temperatura de queima (°C)	Concentração do íon manganês (mg/L)		
	M (-1)	M (0)	M (+1)
850	0,0902	0,0628	0,0569
950	0,0047	0,0236	0,0302
1050	0,0155	0,0129	0,0169
1150	0,0118	0,0086	0,0076

retração linear de queima (RL_q) e tensão de ruptura à flexão (TRF) das amostras contendo 100, 150 e 200 mg/L do íon manganês e tratadas termicamente a 850, 950, 1050 e 1150 °C. Observou-se que a concentração de manganês não apresenta influência significativa sobre os valores de AA, PA e MEA de peças obtidas numa mesma temperatura de sinterização.

Por outro lado, o aumento de temperatura proporciona apreciável redução destas propriedades, a PA, por exemplo, assume valores inferiores a 20% (requerida para manter a integridade mecânica das peças nas operações de transporte) apenas a partir de 1050 °C. A apreciável presença de elementos fundentes na matéria-prima, comprovada pela análise racional, contribui para a diminuição da porosidade e conseqüente redução da absorção de água durante a formação de fase líquida a alta temperatura. Os resultados indicam que não há restrições quanto à fabricação de tijolos, blocos cerâmicos ou telhas (AA < 20%).

De acordo com a Tabela 4, a RL_q diminui com o aumento da concentração do íon manganês nas menores temperaturas e aumenta

com o aumento da temperatura de queima, exibindo valor máximo de 2,98% a 1150 °C e concentração de 200 mg/L. A explicação está no fato de que, as massas que apresentam maior quantidade de fundentes têm menor porosidade, e a compensação é um aumento na retração linear da peça cerâmica. Os baixos valores de RL_q (<4%) estão dentro da faixa apropriada para fabricação industrial de cerâmica vermelha. Este resultado é importante, uma vez que a obtenção de boa estabilidade dimensional das peças sinterizadas resultará na redução dos custos de produção.

Os resultados para a TRF permaneceram praticamente constantes entre 850 e 1050 °C (para todas as concentrações do íon manganês), já na temperatura de 1150 °C a tensão de ruptura à flexão aumenta com a elevação da concentração de íon, atingindo o valor máximo de 73,38 kgf/cm².

A Tabela 5 apresenta os resultados da determinação do íon manganês no extrato solubilizado. Observa-se que o extrato apresenta concentrações inferiores ao valor máximo permitido pela norma NBR 10004/2004¹³ (limite máximo de 0,1 mg/L de Manganês). Desta forma, as peças cerâmicas podem ser classificadas como resíduos não perigosos inertes, obtendo a classificação IIB.

4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a argila estudada é predominantemente caulinitica, contendo quartzo, microclínio e minerais acessórios. A avaliação das propriedades tecnológicas resistência mecânica e absorção de água demonstrou que as peças cerâmicas com imobilização do

ion manganês podem ser utilizadas como tijolo maciço cerâmico de classe B (NBR 07170/1983)¹⁰ e bloco cerâmico de classe 25 (NBR 7171/1992)¹¹, quando as formulações são sinterizadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C.

Por outro lado, após sinterização a 1150 °C as cerâmicas apresentaram absorção de água típica de revestimento semi-poroso ($6 < AA \leq 10\%$, classe BIIb), de acordo com a NBR 13818/1997¹². O ensaio de solubilidade permitiu classificar todas as peças cerâmicas como materiais inertes (NBR 10004/2004)¹³, uma vez que seus extratos solubilizados não apresentaram risco ao meio ambiente.

Agradecimentos

A CAPES, CNPQ e Funpeq pelo suporte financeiro.

Referências

1. BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.
2. HEREK, L. C. S. et al. Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 55, n. 335, p. 326-331, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132009000300013>
3. MOREIRA, A. H.; OLIVERIA, R. M.; LIMA, P. D. S. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. *Cerâmica*, v. 47, n. 303, p. 158-62, 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132001000300006>
4. BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 6, p. 42-5, 2002.
5. ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, J. N. F. Reciclagem de borra oleosa através de incorporação em blocos cerâmicos de vedação. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 3, p. 41-6, 2005.
6. CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 1: avaliação das características físicas. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 3, p. 39-46, 2005.
7. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.
8. VARELA, M. L. et al. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. *Cerâmica*, v. 51, n. 320, p. 388-392, 2005.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 0717**: Tijolo maciço cerâmico para Alvenaria. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7171**: Bloco cerâmico para alvenaria - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13818**: Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.