ENARC
FOZ DO IGUAÇU-2023

PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO INCORPORADO COM RESÍDUO DE TiO_2: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E FOTOCATALÍTICAS

Production of ceramic material incorporated with TiO_2 waste: Study of physical-mechanics and photocatalytic properties

Stephanie Lya de Lima Castro de Almeida
Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Curitiba, Paraná | stephanie.2021@alunos.utfpr.edu.br

Eduardo Borges Lied
Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Curitiba, Paraná | lied.eduardo@gmail.com

Resumo

O minério não reagido, resíduo gerado durante a produção de dióxido de titânio, apresenta possíveis rotas de utilização na cadeia de produção de materiais cerâmicos, evitando seu descarte em aterros industriais, aproveitando sua propriedade de fotodegradação. O objetivo deste trabalho é investigar o efeito da adição do MNR sobre as propriedades de blocos cerâmicos. Os blocos cerâmicos produzidos foram avaliados em suas propriedades mecânicas, morfológicas, granulométricas, fotocatalítica, mineralógicas e químicas. Os resultados obtidos indicaram que o MNR não comprometeu negativamente as propriedades mecânicas estudadas. A adição do MNR afetou significativamente as propriedades fotocatalíticas e de resistência, promovendo a melhora dessas características, e não afetou significativamente as propriedades físicas de massa específica aparente e de retração linear. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a adição de MNR não prejudica nenhuma propriedade fundamental dos materiais cerâmicos produzidos e pode ser incorporada ao processo, substituindo matérias-primas tradicionais, promovendo um melhoramento da matriz cerâmica e apresentando a capacidade de promover fotocatalise avançada gerando a degradação de sujidades na superfície.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; Fotocatálise; Anatase; Cerâmica.

ABSTRACT

Unreacted ore, a residue generated during the production of titanium dioxide, presents possible routes of use in the ceramic materials production chain, avoiding its disposal in industrial landfills, taking advantage of its photodegradation property. The objective of this work is to investigate the effect of adding MNR on the properties of ceramic blocks. The ceramic blocks produced were evaluated for their mechanical, morphological, granulometric, photocatalytic, mineralogical and chemical properties. The results obtained indicated that MNR did not negatively compromise the mechanical properties studied. The addition of MNR significantly affected the photocatalytic and resistance properties, promoting the improvement of these characteristics, and did not significantly affect the physical properties of apparent specific mass and linear shrinkage. From the results obtained, it is concluded that the addition of MNR does not harm any fundamental property of the ceramic materials produced and can be incorporated into the process, replacing traditional raw materials, promoting an improvement in the ceramic matrix and presenting the ability to promote advanced photocatalysis. generating the degradation of dirt on the surface

Keywords: Titanium dioxide; Photocatalysis; Anatase; Ceramics.

1 INTRODUÇÃO

O reaproveitamento do resíduo do processo de produção do dióxido de titânio (TiO_2), ou minério não reagido (MNR), pode trazer benefícios significativos para a indústria da construção civil. O TiO_2 é amplamente utilizado como pigmento em materiais cerâmicos, como azulejos, pisos e revestimentos. O uso de materiais cerâmicos na construção civil é uma prática comum, devido a suas características de resistência e durabilidade (SANTOS, 2023). O aproveitamento do MNR pode contribuir para o aprimoramento dos materiais cerâmicos utilizados na construção civil. Por exemplo, a adição de MNR à massa cerâmica pode melhorar a resistência mecânica e térmica dos materiais. Além disso, estudos mostram que o uso de MNR na produção de materiais cerâmicos pode reduzir a porosidade e aumentar a densidade dos produtos.

Outro benefício do reaproveitamento do MNR é a redução de resíduos e a preservação de recursos naturais escassos. A utilização de materiais cerâmicos na construção civil demanda uma quantidade significativa de TiO_2, e o aproveitamento do MNR pode aumentar a quantidade de TiO_2 disponível para a produção de materiais cerâmicos, sem a necessidade de extrair novas fontes de minério (RIBEIRO *et al*., 2021). O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da adição do MNR sobre as propriedades de blocos cerâmicos. As propriedades físico-mecânicas e fotocatalíticas dos blocos cerâmicos obtidos da mistura entre argila e MNR foram avaliadas após a adição de 5%, 10%, 15% e 20% de MNR, em relação à massa de argila.

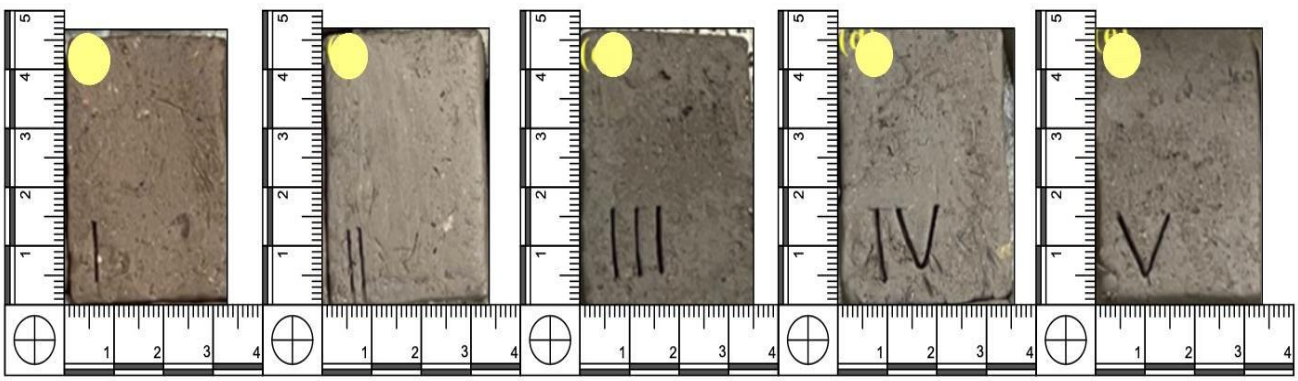
2 METODOLOGIA

A argila utilizada na pesquisa apresenta cor vermelha *in natura* e foi coletada de uma olaria no município de Curitiba, no Paraná. Ela passou por secagem em estufa a 100 ºC, durante três horas, e foi destorroada manualmente com auxílio de almofariz, e peneirada em peneira granulométrica de malha 5-5 equivalente a 4 mm. O resíduo com alto teor de tio_2, denominado MNR, foi fornecido para esta pesquisa por uma indústria de pigmentos, localizada no município de Camaçari, na Bahia. o material apresenta coloração acinzentada, com torrões de 2 a 4 mm. o MNR inicialmente foi seco em estufa durante três horas e submetido a uma etapa de moagem, visando a diminuição dos grânulos.

2.1 CONFECÇÃO DOS BLOCOS CERÂMICOS

Para confecção dos materiais cerâmicos, foram feitas misturas do MNR com a argila nas seguintes proporções: 0% MNR, 5% MNR, 10% MNR, 15% MNR e 20% MNR, conforma Figura 1. As misturas de massa de argila e MNR foram fracionadas em porções de 50 g, sendo cada porção prensada em molde retangular confeccionados nas dimensões de 20 mm x 45 mm x 30 mm. A operação de prensagem ocorreu de forma uniaxial de simples efeito, com pré-prensagem de 1 MPa por 15 segundos e, posteriormente, pressão de 7 MPa por 30 segundos.

Figura 1: Blocos após a prensagem



Fonte: Autoria própria (2022)

2.2 MÉTODOS DE ANÁLISES FÍSICA, QUIMICA, MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

Conforma descrição da Tabela 1, diferentes propriedades do MNR tem sido almejadas no melhoramento de materiais, como: atividade fotocatalítica, degradando o NOx, incorporação no clínquer atuando como mineralizante, propriedades autolimpantes, ganho de resistência. Ainda, para o uso na construção civil, as

misturas normalmente variam entre 0,5 a 60% de MNR a fim de manter os produtos com características físicas e químicas adequadas. Devido às distintas composições dos resíduos utilizados, diferentes porcentagens podem afetar as propriedades de argamassas, clinqueres e cerâmicas, como a perda ao fogo, absorção de água, resistência à flexão, dentre outros Albuquerque.

Tabela 1: Objetivos e resultados conforme referências coletadas.

Objetivo	Resultados	Referência
MNR e as propriedades das argamassas de revestimento.	Atividade fotocatalítica, degradando o NOx	Albuquerque (2018)
MNR imcorporado ao clínquer Portland	Teor de incorporação ideal de MNR	Mariani, Andrade Neto, Amorim Júnior e Ribeiro (2019)
Argamassas contendo MNR	Concluiu-se que o MNR pode ser incorporado às argamassas de revestimento	Albuquerque (2019)
Piso de concreto com MNR	Pavers contendo MNR foram capazes de degradar NOx	Santos, Lied, Trevisan e Morejon (2023)
MNR com concreto	MNR pode ser utilizado para produção de concretos, com um significativo aumento da resistência	Santos (2023)
Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO_2 com MNR	MNR atua como mineralizante, acelerando as reações de clinquerização	Bueno (2021)

Fonte: Autoria própria

Para a análise de Difratometria de raios X (DRX) dos elementos pré-mistura e dos blocos cerâmicos utilizou-se o difratômetro *Empyrean* da Panalytical com raios X de comprimento de onda λ = 1,54 Å, aplicando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA a um alvo de cobre. Foi feita uma varredura em 2θ entre 10° e 100° em temperatura ambiente.

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial foram realizados utilizando uma prensa hidráulica universal marca EMIC, modelo DL30000, com capacidade de 30 toneladas, ajustada à velocidade de 0,5 mm/min, de acordo com a norma NBR 5.014 (ABNT, 2012).

A morfologia e a composição química elementar dos elementos pré-mistura e dos blocos foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *Zeiss*, Modelo EVO-MA10), juntamente com a análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) com detector de raios X da fabricante *Oxford*.

O teste de avaliação da capacidade fotocatalítica foi desenvolvido com base na avaliação de degradação da tinta indicadora de resazurina. Para sua realização foi utilizado o colorímetro CR-400.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

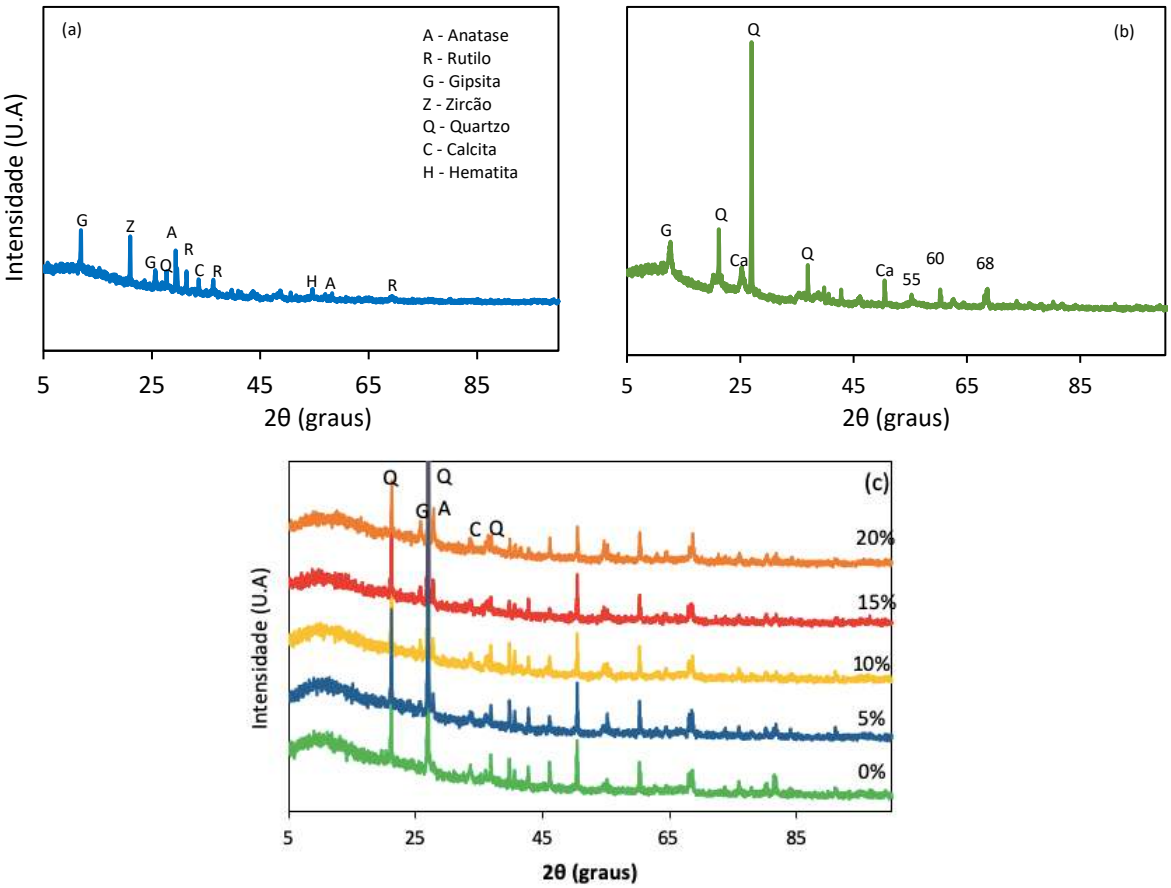
3.1 CARACTERIZAÇÃO MINEROLOGICA DOS BLOCOS CERÂMICOS

Os constituintes mineralógicos (Figura 2) predominantes nos blocos cerâmicos calcinados foram a caulinita (Al_2O_3), rutilo (TiO_2), anatase (TiO_2) e quartzo (SiO_2). A análise das fases cristalinas Anatase e Rutilo não revela indícios que apontem para alterações significativas nessas estruturas cristalinas após o processo de calcinação. Os resultados indicam que as fases Anatase (2θ = 26o e 29o) e Rutilo (2θ = 69o) mantiveram-se estáveis ao longo do tratamento térmico, sugerindo a preservação de suas estruturas cristalinas originais.

Em geral, verifica-se que o efeito da temperatura de sinterização é o de promover a transformação da fase anatase para a fase rutilo (SALEIRO *et al.*, 2010). No entanto, segundo Saleiro *et al.*, (2010), o suporte de cerâmica vermelha tende a inibir essa transformação. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente à composição mineralógica das argilas usadas, que são materiais poliminerálicos. A presença de determinadas impurezas pode acelerar ou retardar a transformação de fase anatase-rutilo, devido ao aumento ou redução da concentração de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do TiO_2.

Essa observação é de suma importância, visto que a manutenção das fases cristalinas Anatase e Rutilo é considerada essencial para a preservação das propriedades e funcionalidades pretendidas em diversas aplicações de materiais contendo dióxido de titânio.

Figura 2 - Resultados de difratometria de raios-x das amostras de (a) MNR, (b) argila e (c) blocos cerâmicos

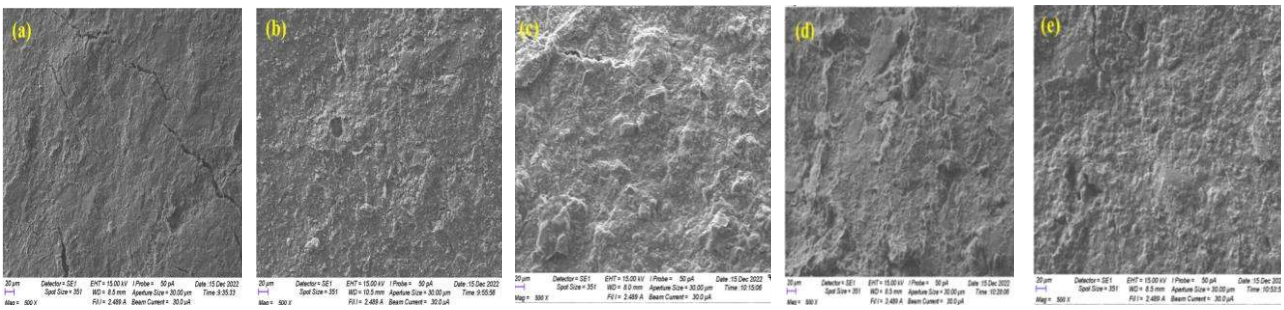


Fonte: Autoria própria

3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGIA DOS BLOCOS CERÂMICOS

A morfologia do MNR foi analisada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Micrografia com ampliação de 500× da superfície dos blocos cerâmicos (a) sem MNR e com MNR nas proporções de (b) 5,0, (c) 10, (d) 15, e (e) 20%.



Fonte: Autoria própria

A menor ocorrência de fissuras nos blocos produzidos com MNR pode estar relacionada à alta finura do resíduo, evidenciada pelos resultados de granulometria. Segundo Ribeiro *et al.* (2021), parte da água é adsorvida pelas partículas de MNR, reduzindo a quantidade de água disponível para a argila. Além disso, partículas finas tem tendência natural de se aglomerar em meio aquoso, tendo em vista a capilaridade e as forças de Van der Waals. Essa característica está associada à capacidade que a mistura do MNR e da argila no estado fresco tem de manter sua trabalhabilidade quando ocorre perda de água por evaporação ou absorção do substrato (CARASEK, 2007).

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS BLOCOS CERÂMICOS

Para o bloco de 0% MNR, o sinal de titânio (Ti) é relativamente baixo (0,2% m/m). Pode-se concluir que o aumento da quantidade de MNR nos blocos cerâmicos resulta em um aumento no sinal de titânio. Por exemplo, na amostra de 10% MNR, o aumento na proporção de titânio (1,1% m/m) se deve aos teores de TiO_2 que são predominantes no MNR (Tabela 2). Na Figura 4 é apresentado o mapeamento químico obtido por EDS da superfície das amostras. Nela é possível verificar a distribuição do titânio conforme o aumento da massa do MNR incorporada ao material argiloso.

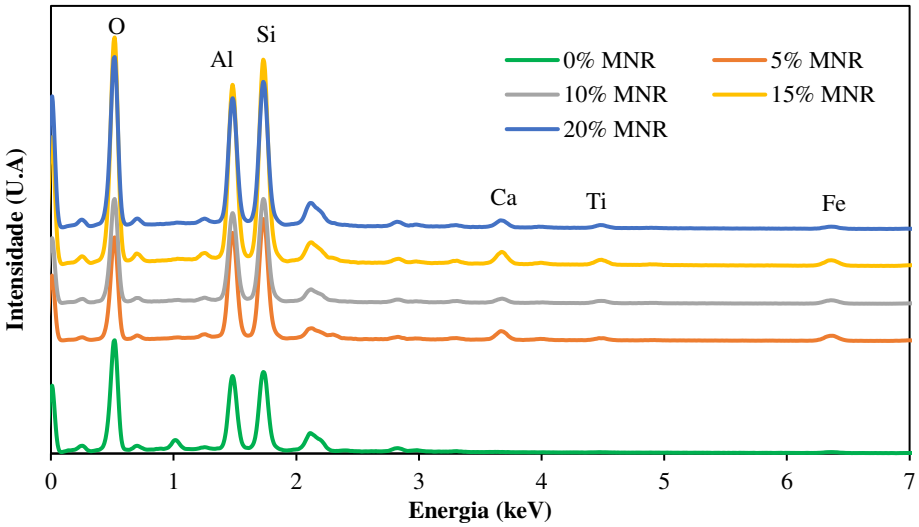
A análise EDS dos blocos cerâmicos revelou também a presença de oxigênio (O), titânio (Ti), cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe) e silício (Si). Para o bloco de 0% MNR, é possível constatar um baixo sinal de titânio, em razão da não incorporação do MNR. Para os demais blocos, conclui-se que o aumento da quantidade do MNR resulta no aumento do sinal de titânio.

Tabela 2: Teor percentual (% m/m) de elementos presentes nos diferentes blocos cerâmicos produzidos

Elemento	Blocos cerâmicos				
	0% MNR	5% MNR	10% MNR	15% MNR	20% MNR
C	14,6	12,8	15,6	15,9	15,9
O	53,7	45,4	48,1	50,0	51,3
Si	13,9	17,0	15,3	14,4	14,1
Al	12,6	14,6	13,0	12,4	12,4
Ca	-	2,5	1,3	1,7	1,4
Na	1,1	-	-	-	-
Fe	1,1	4,4	3,1	2,5	1,4
Ti	0,2	0,9	1,1	1,1	0,9
Mg	0,4	0,6	0,5	0,6	0,5
K	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3
Total	100%	100%	100%	100%	100%

Fonte: Autoria própria

Figura 4: Identificação elementar obtida por espectro EDS para as amostras dos blocos cerâmicos.

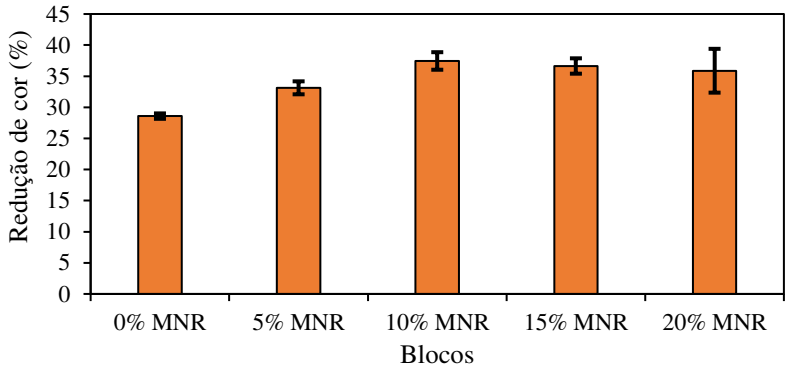


Fonte: Autoria própria

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FOTOCATALISE DOS BLOCOS CERÂMICOS

Como apresentado na Figura 5, os resultados indicam que a taxa de redução da cor aumentou de forma intensa com o aumento da massa de MNR (de 0 a 10% MNR) e, então, estabilizou de 10% para 20% MNR. Esse resultado pode ser explicado devido ao aumento do número de locais de adsorção, quando a quantidade de adsorvente aumenta. Pela ANOVA e pelo teste de *Tukey*, entende-se que os resultados para avaliação do efeito da adição de MNR sobre a fotodegradação apresentaram diferenças significativas (dms = 3,78; $p \leq 0,05$).

Figura 5: Resultados de redução total da cor dos blocos cerâmicos com diferentes teores de MNR.

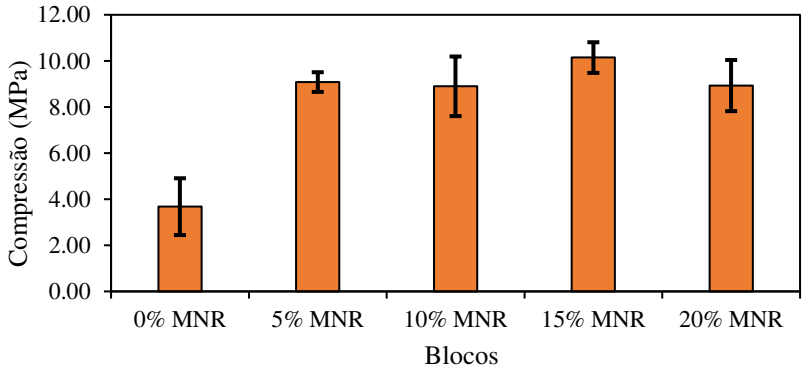


Fonte: Autoria própria

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS BLOCOS CERÂMICOS

A análise mostra que a adição do MNR elevou a resistência média nos blocos. No bloco com adição de 15% de MNR, a resistência média foi superior aos demais blocos, sendo de 8,86 MPa (Figura 5). Como define a norma de blocos e tijolos cerâmicos (ABNT, 2017), os valores recomendados de resistência à flexão para uso em tijolos cerâmicos vermelhos ocos são acima de 5,5 MPa. Portanto, após a incorporação do MNR, as amostras analisadas estão apropriadas com base na recomendação da referida norma.

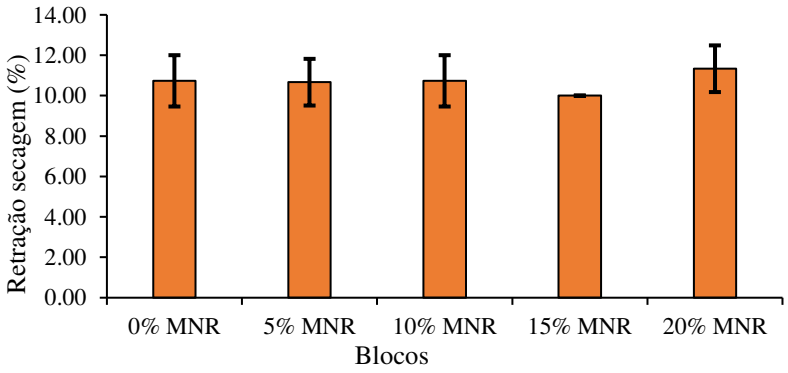
Figura 6: Ensaio de compressão uniaxial



Fonte: Autoria própria

Os blocos foram submetidos a outras análises físicas, como a retração linear (Figuras 7 e 8) após a secagem e retração linear após a queima, ambas as análises não apresentaram significativa mudança no comportamento dos blocos, de acordo com a análise estatística (ANOVA). Além disso, é fundamental ressaltar que o MNR não prejudica as propriedades básicas do bloco cerâmico quando adicionado em teores de até 20%, pois, além de reduzir o consumo de argila e proporcionar uma destinação adequada ao MNR, os blocos cerâmicos produzidos com esse resíduo demonstraram capacidade fotocatalítica satisfatória.

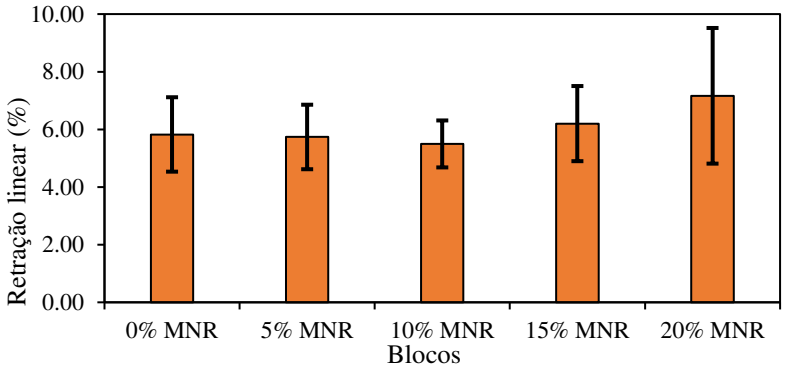
Figura 7: Ensaio de retração linear após secagem.



Fonte: Autoria própria

Quando a RLS é uniforme, significa que não há variações significativas na taxa de evaporação da água presente na cerâmica durante o processo de secagem. Essa uniformidade é extremamente importante na fabricação de materiais cerâmicos, pois de acordo com Batista, Nascimento e Lima (2009), uma vez que uma secagem desigual poderia resultar em deformações e rachaduras indesejadas no material.

Figura 8: Ensaio de retração linear após queima.



Fonte: autoria própria (2023).

A retração que os materiais cerâmicos sofrem durante as etapas de tratamento térmico é um parâmetro importante. No processo de secagem, com a remoção de umidade, uma alta taxa de retração na queima tende a gerar elevada tensão, que leva ao aparecimento de defeitos que comprometem a qualidade das placas cerâmicas. O sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo a porosidade do material. Segundo o Instituto de Pesquisas Técnicas – IPT (1985 *apud* MARIANI et al., 2019), sugere-se que o valor da RLQ não deve exceder 12%. No presente estudo, os coeficientes de retração atingiram valores entre 5 e 7%, aproximadamente.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o minério não reagido pode ser incorporado em matrizes cerâmicas (argila), apresentando resultados satisfatórios de acordo com as exigências normativas impostas. Portanto, tiram-se as seguintes conclusões:

- A adição do MNR afeta positivamente as propriedades fotocatalíticas, resultando no incremento de 9% da degradação do corante resazurina sobre a superfície dos blocos;
- A adição do MNR não afeta significativamente as propriedades físicas de retração linear;
- O processo de queima para a fabricação dos blocos não altera as fases cristalinas do TiO_2 oriundos dos elementos pré-mistura;
- A adição de MNR não prejudica as propriedades estudadas dos materiais cerâmicos produzidos e pode ser incorporado ao processo, substituindo matérias-primas tradicionais. Portanto, adição do MNR no material cerâmico permite a incorporação desse resíduo de forma segura e tecnicamente satisfatória, sem comprometer a qualidade do produto, além de reduzir o consumo de matérias-primas naturais e tornar o MNR um subproduto.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, D. D. M. **Avaliação da Influência do Resíduo Proveniente da Produção do Dióxido de Titânio (MNR) nas Propriedades das Argamassas de Revestimento e na sua Capacidade Fotocatalítica**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFBA, Salvador, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 5.014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes. Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 5014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes. Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. **2012.**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15.270**. Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de Ensaio. 2017

CARASEK, L. A.; DIAS, H. C. **Avaliação da permeabilidade e da absorção de água de revestimentos**, 2007.

MARIANI, B. B.; ANDRADE NETO, J. S.; AMORIM JÚNIOR, N. S. de; RIBEIRO, D. V. Efeito da incorporação de resíduo de TiO2 (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland. Ambiente Construído, Porto Alegre, 19(1):57-71, jan./mar. 2019. Doi: http://dx.doi.org/10.1590/s1678- 86212019000100293

RIBEIRO, D. V. *et al*. **Desempenho e implicações radiológicas da utilização do resíduo da produção de TiO_2 como componente de argamassas de revestimento**, 2021.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. Ceram., v. 56, p. 162-167, 2010.

SANTOS, I. M. G. *et al.* Efeito da adição de rejeito na redução de coração negro em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 144-150, 2023

SANTOS, P. M. M. N.; *et al*. **Desenvolvimento de Piso de Concreto Fotocatalítico a Partir da Incorporação do Resíduo Industrial da Produção de TiO_2**. In: Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 13º, Anais..., v. 13, n. 13, 2023.