



INCORPORAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA EM CERÂMICA VERMELHA

E. L. dos Santos Junior¹, S. C. Intorne¹, D. P. Dias², C. M. F. Vieira¹,
S. N. Monteiro¹

Av. Alberto Lamego, 2000. Campos dos Goytacazes-RJ. Cep.: 28013-600
sintorne@yahoo.com.br

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

¹Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV

²Laboratório de Engenharia Civil - LECIV

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar os aspectos microestruturais e as propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com escória de aciaria. Massas cerâmicas foram preparadas misturando-se argila do município de Campos dos Goytacazes-RJ, com escória de aciaria do processo LD de refino do aço. A incorporação de escória à argila ocorreu nos seguintes percentuais: 0, 5, 10, 20 e 30 % em peso. Foram preparados corpos-de-prova por prensagem uniaxial a 20 MPa para queima nas temperaturas de 650, 850 e 1050°C. A microestrutura das composições foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados mostraram que é possível a reciclagem de escória de aciaria em cerâmica vermelha desde que sejam utilizadas quantidades não superiores a 10% em peso e em temperaturas inferiores à 900°C, para que não ocorra incremento da porosidade e redução da resistência mecânica.

Palavras-chave: Escória de aciaria, resíduos industriais, cerâmica vermelha.

INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica gera uma quantidade significativa e diversificada de resíduos sólidos ^(1, 2). Dentre estes resíduos, as escórias representam um volume de



aproximadamente 80% do total de resíduos gerados ⁽³⁾. A escória proveniente dos processos de refino do aço é denominada escória de aciaria. A composição desta escória depende da matéria-prima, tecnologia de produção de aço e até do revestimento do forno. Atualmente a escória de aciaria é utilizada na produção de cimento e também como base para pavimentos e composição de agregados ⁽⁴⁾. A limitação da escória para aplicação em materiais de construção resulta da expansividade do CaO livre e do MgO não-reagido, bem como do polimorfismo do silicato dicálcico e da oxidação e corrosão do ferro metálico ^(5,6). Outra possibilidade para o uso desta escória seria sua incorporação como aditivo às cerâmicas vermelhas convencionais como telhas e tijolos. A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vermelha é uma prática ambientalmente correta e que resulta, em alguns casos, na melhoria do processamento e da qualidade da cerâmica ⁽⁷⁻⁹⁾. Um outro aspecto favorável para a incorporação de resíduos industriais em cerâmica vermelha é o fato de que a composição da massa argilosa pode tolerar a presença de outros tipos de materiais ainda que em quantidade relativamente elevada. Neste caso, isto ainda resulta em economia de matéria-prima. Em recente trabalho reportado na literatura ⁽¹⁰⁾ investigou-se misturas com até 30% em peso de argila e escória de aciaria, proveniente de processo usando forno a arco elétrico, queimadas em temperaturas variando de 800 a 1100°C. Nesse trabalho foi observado um incremento da absorção de água em todas as temperaturas de queima com a incorporação de escória bem como redução da resistência a compressão com a utilização de elevadas quantidades de escória. Os resultados ⁽¹⁰⁾ indicaram ainda que a escória apresenta uma significativa perda de massa na faixa de 600-800°C atribuída à decomposição de calcita amorfa.

Neste sentido, este trabalho tem por objetivo caracterizar uma escória de aciaria, proveniente de outro processo (LD) de refino de aço e avaliar o efeito da sua incorporação em até 30 % em peso nas propriedades tecnológicas e microestrutura de uma cerâmica vermelha.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: argila normalmente empregada na fabricação de cerâmica vermelha no município de Campos dos Goytacazes e escória de aciaria proveniente de siderúrgica nacional



que utiliza o processo LD de refino de aço. A argila, com coloração amarelada devido ao elevado teor de compostos de Fe, é predominantemente composta de caulinita, quartzo, mica muscovita e gibsita. Em função desta composição mineralógica, a argila apresenta elevada perda ao fogo (PF) e baixo percentual de óxidos fundentes alcalinos ⁽¹¹⁾.

Inicialmente a escória de aciaria foi submetida a ensaios de difração de raios-X (DRX) para determinação de seus constituintes cristalinos, composição química para determinação dos óxidos majoritários, distribuição de tamanho de partículas. Amostras desta escoria foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia das partículas. O ensaio de DRX foi realizado num difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, operando com radiação de Cu- k_{α} , e 2θ variando de 5° a 70° . A composição química foi determinada por espectrometria por fluorescência de raios-X em equipamento Philips PW 2400. A distribuição de tamanho de partículas foi obtida por combinação de técnicas de peneiramento e sedimentação de acordo com norma técnica da ABNT ⁽¹²⁾. As análises por MEV foram realizadas em um microscópio Zeiss, modelo DSM 962, utilizando feixe de elétrons retroespalhados em amostra, na forma de pó, metalizada com ouro.

Composições com incorporação de 0, 5, 10, 20 e 30% em peso de escória de aciaria à argila, sofreram um beneficiamento primário que consistiu de secagem até peso constante, destorroamento em britador de mandíbulas e peneiramento em malha 20 (840 μ m). As misturas das matérias-primas foram realizadas a seco em galga misturadora de pista lisa por 30 minutos. Corpos-de-prova retangulares (114,5 x 25,4 x 10 mm) com 8% de umidade foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa. Em seguida, os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110°C até peso constante. A queima foi realizada em forno de laboratório a 650, 850 e 1050°C . A taxa de aquecimento foi de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o tempo de permanência na temperatura de patamar foi de 60 min. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno e mantendo-se os corpos de prova no seu interior.

A plasticidade das matérias-primas foi obtida através da determinação dos limites de Atterberg, de acordo com as normas NBR 7180-84 e NBR 6459-84 ^(13,14). Propriedades tecnológicas de queima relacionadas com absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão (3 pontos) foram determinadas através de ensaios padronizados ^(15, 16).

A observação da região de fratura de amostras queimadas foi também realizada por MEV seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da Escória de Aciaria

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X da escória de aciaria. Antes de interpretar o resultado da Fig. 1, vale lembrar que uma escória de aciaria pode apresentar uma composição mineralógica bastante complexa. Isto é função das reações que podem ocorrer dentre os diversos constituintes utilizados na obtenção do aço e das próprias características do processamento. Na Fig. 1 foram identificados picos de difração associados a fases cristalinas predominantemente formadas de Ca e Fe. As fases ricas em Ca são a calcita e silicato de cálcio. Já o Fe está presente na forma de magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). Picos de difração de baixa intensidade do MgO também foram identificados, indicando estar este óxido na forma livre – periclásio. Estes resultados estão de acordo com informações da literatura ^(4,6) que indicam a possibilidade de formação das fases identificadas na Fig. 1.

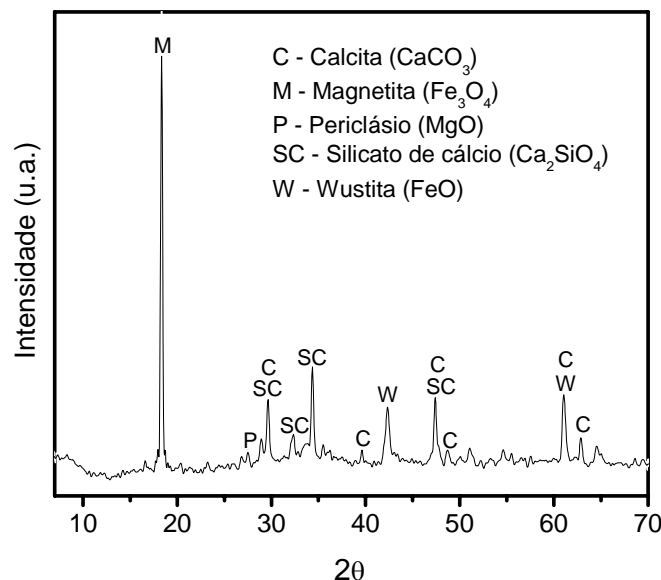


Figura 1. DRX da escória de aciaria.

A composição química da escória de aciaria está apresentada na Tabela I. A escória é predominantemente formada por compostos de Ca, Fe, Mg e Si. De



acordo com o DRX apresentado na Fig. 1, o Ca está presente na forma de silicatos complexos e também como carbonato. O Mg está, na sua maior parte, presente como óxido livre. Já o Fe encontra-se nas formas reduzidas de óxidos como wustita – FeO e magnetita – Fe₃O₄. A elevada perda ao fogo PF da escória é proveniente, sobretudo, da presença de carbonato de Ca. Os resultados da composição química da escória de aciaria ainda identificaram traços de K, V, Ni, Cu, Zn, Nb, Rh, I.

Tabela I. Composição química da escória de aciaria (% em peso).

CaO	Fe _{total}	SiO ₂	MnO	SO ₃	TiO ₂	SrO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	PF
45,10	23,62	10,29	5,40	0,54	0,34	0,18	2,90	1,81	10,33	12,96

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanho de partícula da escória de aciaria no estado natural, isto é, como coletada no pátio da indústria siderúrgica. Observa-se que a escória apresenta uma granulometria bastante dispersa, variando de 20 µm a 30 mm, e com tamanho médio de 7860 µm, que é relativamente grosseiro em comparação com as argilas. Assim, esta granulometria natural da escória é inadequada para a cerâmica vermelha. Na prática, para se evitar defeitos nos equipamentos de homogeneização, cominuição e conformação bem como nas peças cerâmicas, seria necessário fazer um peneiramento em malha de 10 a 20 mesh (2000 a 840 µm) ou então uma cominuição preliminar. No primeiro caso, a determinação da peneira dependeria do esquema de restrição imposto pela indústria cerâmica, como a abertura do laminador. Devido à granulometria grosseira da escória, um peneiramento em malha de abertura de 1680 µm (12 mesh) só permitiria o aproveitamento de cerca de 18% em peso do material. Já uma cominuição, acarretaria um custo adicional, normalmente incompatível com a utilização de um resíduo. A alternativa aparentemente mais viável seria um peneiramento na própria siderúrgica com aproveitamento do material retido para outra atividade. No presente trabalho, a nível de laboratório, realizou-se tanto o peneiramento, quanto a moagem, para adequar o tamanho das partículas da escória de aciaria.

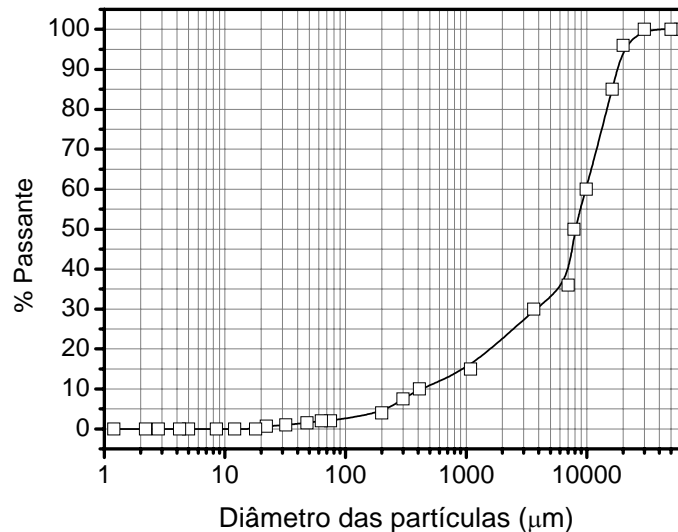


Figura 2. Curva de distribuição de tamanho de partícula da escória de aciaria sem beneficiamento.

A Figura 3 apresenta a micrografia obtida por MEV das partículas de escória de aciaria após moagem e peneiramento em malha de abertura de $840 \mu\text{m}$ (20 mesh). É possível observar que, mesmo após moagem e peneiramento, as partículas predominantes são constituídas de aglomerados de formato relativamente grosseiros, densos e de formato irregular. A densidade real dos grãos de 3,38, obtida por picnometria, é devida à presença de compostos de ferro, conforme indicado na composição química e DRX.

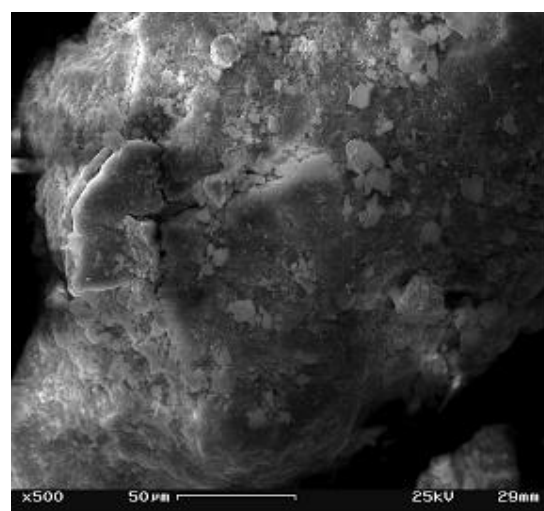
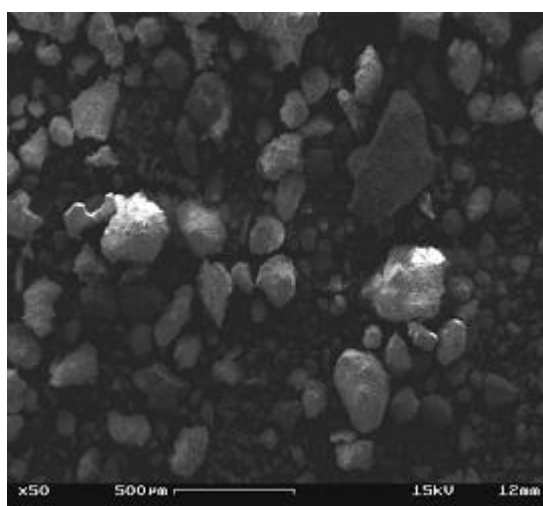


Figura 3. Micrografia obtida por MEV da escória de aciaria após moagem e peneiramento.

Propriedades Tecnológicas das Composições

Através do gráfico da Figura 4, elaborado a partir dos limites de Atterberg ⁽¹⁷⁾, é possível obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão das composições estudadas. Observa-se neste gráfico que a argila utilizada está localizada no limite da região de extrusão aceitável. Constata-se também que uma incorporação de até 10% de escória de aciaria reduz ligeiramente o índice de plasticidade, mas incrementa o limite de plasticidade. Já a incorporação de 30% de escória não altera o índice de plasticidade da mistura **A10E** e reduz o limite de plasticidade. Na verdade, dentro do erro estatístico, estas alterações não são muito significativas. Isto indica que a incorporação de até 30% em peso de escória de aciaria na argila estudada não compromete sua trabalhabilidade.

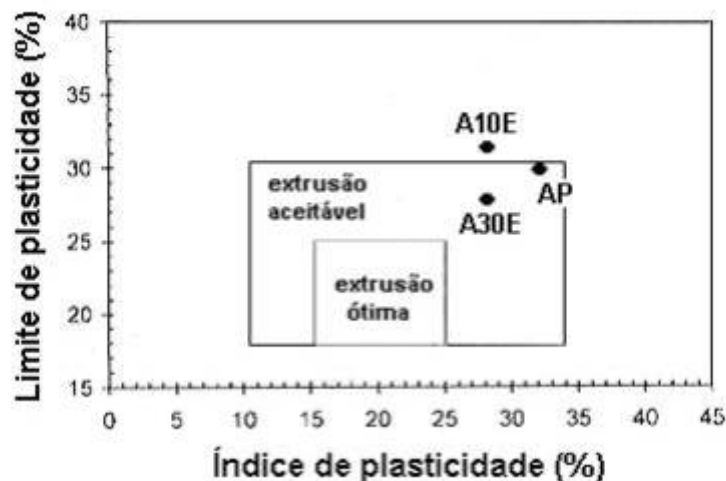


Figura 4. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das composições estudadas. **AP** = argila pura; **A10E** = argila com 10% em peso de escória de aciaria; **A30E** = argila com 30% em peso de escória de aciaria.

A Figura 5 apresenta tanto a densidade aparente a seco quanto de queima das composições investigadas. Observa-se que praticamente não ocorreu variação da densidade aparente a seco da argila com a incorporação de escória. Com relação à densidade de queima a 650 e 850°C, seus valores são inferiores à densidade a seco. Além disto, também não ocorreu variação deste parâmetro nestas temperaturas. Já a densidade de queima a 1050°C é superior à seca até 10% de incorporação. No entanto, com 30% de incorporação a densidade de queima fica abaixo do valor correspondente da seca. Os menores valores de densidade

aparente das composições para as temperaturas de 650 e 850°C, em comparação com as peças secas a 110°C, podem ser atribuídos à perda de massa que ocorre durante a queima e à atuação pouco significativa dos processos de sinterização para a densificação das peças. O comportamento da densidade aparente de queima da argila em função da quantidade de escória incorporada possibilita observar que a escória atua como um material inerte nas temperaturas de 650 e 850°C. Já a 1050°C, a redução da densidade aparente em função do incremento de escória, ocorre predominantemente devido à dissociação do carbonato de cálcio – calcita. Além disso, nesta temperatura, como as argilas de Campos dos Goytacazes apresentam um decréscimo acentuado da porosidade ⁽¹⁸⁾, a incorporação de escória reduz a quantidade de argila que participaria na formação de fase líquida.

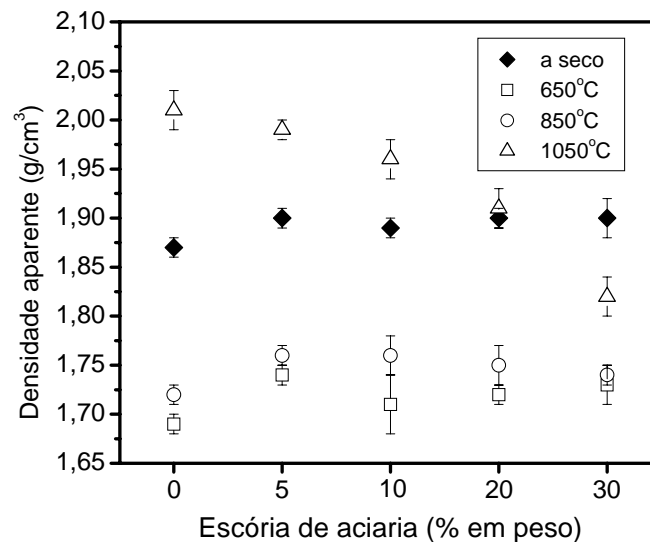


Figura 5. Densidade aparente da massa argilosa em função da quantidade de escória de aciaria incorporada.

A Figura 6 apresenta a absorção de água das composições avaliadas. Pode-se observar que esta propriedade de queima que tem a importância de servir para especificar cerâmicas destinadas à construção civil, não apresenta variação significativa para as temperaturas de 650 e 850°C. Já na temperatura de 1050°C, até pelo menos 20% de escória, ocorre uma significativa redução da absorção de água, que está associada à redução da porosidade aberta das peças queimadas. Nota-se que nesta alta temperatura o efeito deletério da escória na porosidade é pronunciado, contribuindo para um sensível incremento da absorção de água da argila com o aumento de sua quantidade incorporada.

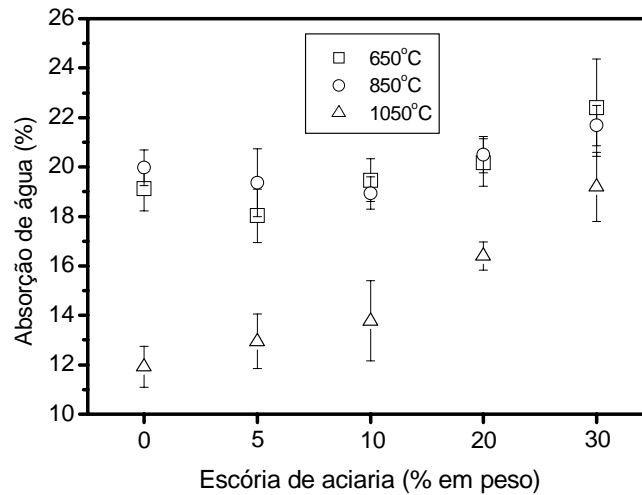


Figura 6. Absorção de água da massa argilosa em função da quantidade de escória de aciaria incorporada.

A Figura 7 apresenta o comportamento da retração linear de queima das composições estudadas. É possível notar que nas temperaturas de 650 e 850°C não ocorreu variação significativa da retração linear da argila com o incremento de escória incorporada. Por outro lado, observa-se uma redução da retração linear em função do incremento de escória na temperatura de 1050°C. Este resultado também pode ser atribuído à perda de massa ocasionada pela decomposição de carbonato de cálcio presente na escória de aciaria.

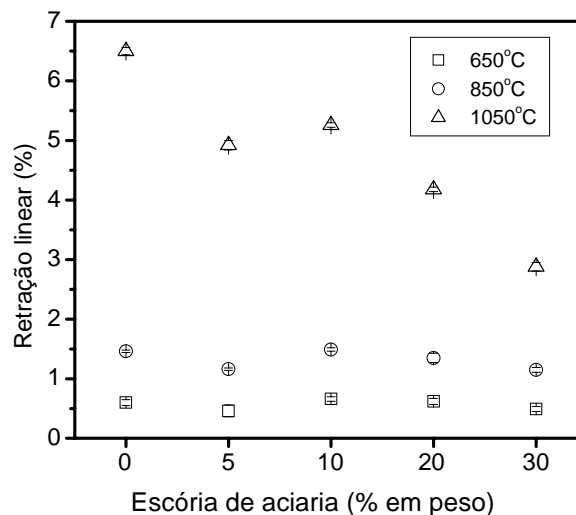


Figura 7. Retração linear da massa argilosa em função da quantidade de escória de aciaria incorporada.

A Figura 8 apresenta a tensão de ruptura à flexão a seco e de queima das composições estudadas. É possível observar que a resistência mecânica a seco da argila praticamente não se altera com a incorporação de escória. Já, para o material queimado, observa-se na Fig. 8 que ocorreu um incremento da resistência mecânica das composições com o incremento da temperatura de queima, sobretudo, à 1050°C. Este comportamento é atribuído aos processos de sinterização que possibilitam uma forte consolidação entre as partículas, reduzindo inclusive a porosidade em altas temperaturas. Com relação ao efeito da escória de aciaria na resistência mecânica de queima da argila, pode-se observar que nas temperaturas de 650 e 850°C, não ocorre variação significativa deste parâmetro até 10% de escória. Com incorporações de escória em maiores quantidades é observada uma pequena redução da tensão de ruptura à flexão. A 1050°C, entretanto, ocorre uma brusca redução da resistência mecânica com o aumento de escória incorporada. Além do comportamento inerte da escória, a decomposição da calcita contribuiu para o incremento da porosidade ocasionando a queda da tensão de ruptura à flexão da argila a 1050°C.

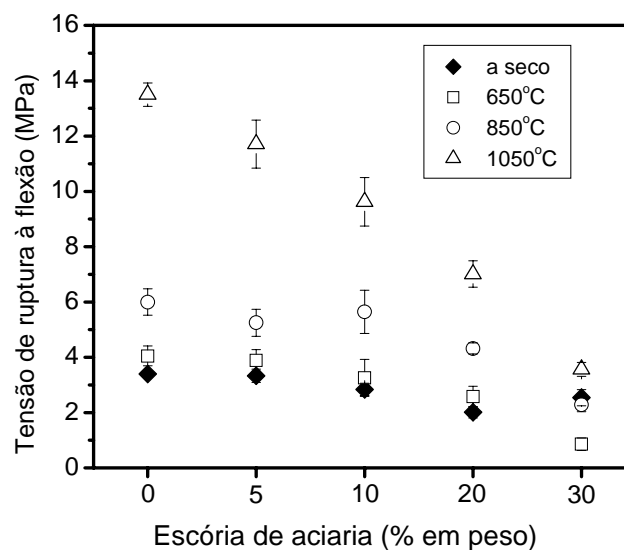


Figura 8. Tensão de ruptura à flexão da massa argilosa em função da quantidade de escória de aciaria incorporada.

Microestrutura das Composições

As Figuras 9 e 10 apresentam as superfícies de fratura tanto da argila pura (a) quanto com 30% de escória de aciaria incorporada (b), ambas queimadas a 650 e 1050°C. É possível observar que o incremento da temperatura possibilita um refinamento da textura grosseira da superfície de fratura das composições investigadas. Nota-se que tanto a 650°C quanto à 1050°C, a incorporação de 30% em peso de escória à argila aumenta relativamente a quantidade de vazios e, em conseqüência, a porosidade. É possível observar também que a superfície de fratura das peças com escória de aciaria apresentam maior ocorrência de partículas “soltas” que foram arrancadas durante a sollicitação mecânica, indicando sua menor coesão durante a sinterização.

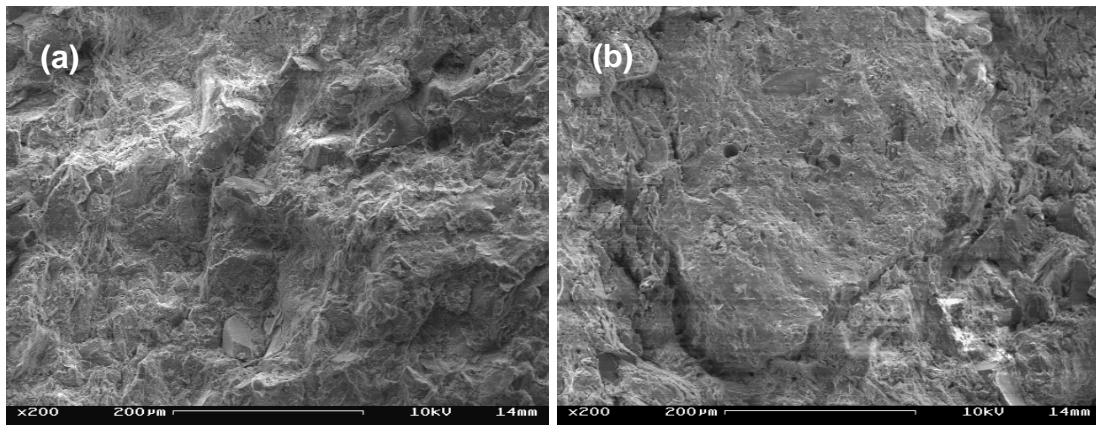


Figura 9. Micrografias obtida por MEV da região de fratura da argila pura. (a) 650°C; (b) 1050°C.

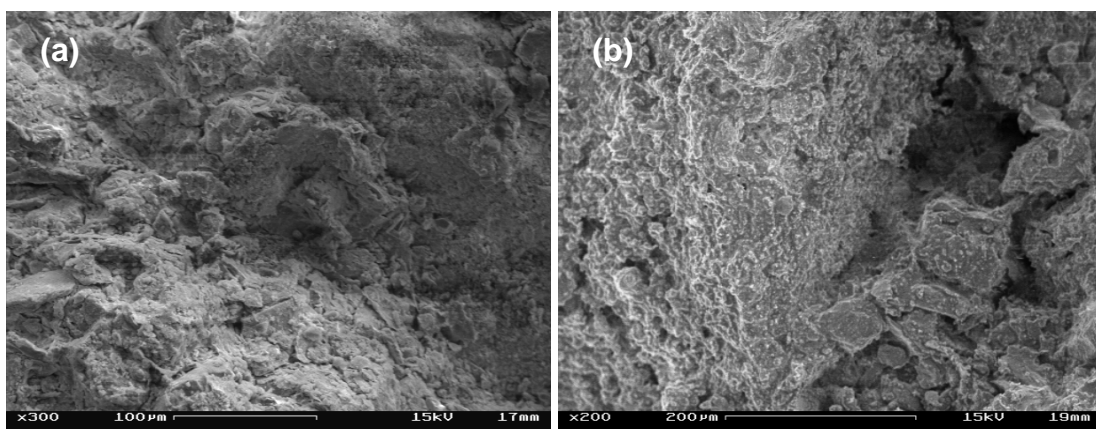


Figura 10. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da massa argilosa com 30% em peso de escória de aciaria. (a) 650°C; (b) 1050°C.



A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-X de queima da argila pura (a) e da composição com 30% de escória de aciaria (b). A argila natural é composta de caulinita, quartzo, mica muscovita e gibsita. Observa-se que tanto a 650°C quanto à 850°C a argila pura apresenta como fases cristalinas mica muscovita, quartzo e hematita. A mica muscovita e o quartzo são fases ditas residuais, isto é, originais do material natural. Já a hematita é proveniente da decomposição dos hidróxidos de ferro tais como goetita e lepidocrocita, eventualmente com picos de difração de raios-X, já identificados nas argilas de Campos dos Goytacazes ⁽¹¹⁾. A 1050°C ocorrem mudanças significativas nas fases cristalinas da argila pura. A mica muscovita não é mais identificada, ocorrendo possivelmente formação de fase líquida das partículas pequenas e amorfização das partículas maiores. Uma parte do quartzo se transforma em outra fase polimorfa, a cristobalita e há formação da mulita proveniente da decomposição da metacaulinita. A Figura 11(b) mostra que os efeitos da incorporação de escória de aciaria nas fases cristalinas de queima da argila são o aparecimento da calcita a 650°C, a formação de feldspato cálcico a 1050°C e a ausência de cristobalita. As fases de óxido ferro na forma reduzida, tais como a magnetita e wustita, identificadas na escória natural, Fig. 1, não aparecem nos difratogramas da Fig. 11(b). Isto indica que estes óxidos de ferro foram convertidos em hematita. Caso o Fe se mantivesse na forma reduzida, possivelmente haveria formação de fase líquida que poderia ser percebida através da redução da porosidade do material. Isto aparentemente não ocorreu, de acordo com as propriedades tecnológicas determinadas e já discutidas. Um outro aspecto positivo com respeito às fases cristalinas de queima é a ausência de CaO livre. Caso ocorresse decomposição da calcita, o CaO livre poderia ocasionar problemas de expansão e de trincas nas peças queimadas. No entanto, o CaO formado logo reagiu com os aluminossilicatos provenientes da decomposição da metacaulinita para formar a anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, não permanecendo assim na forma livre.

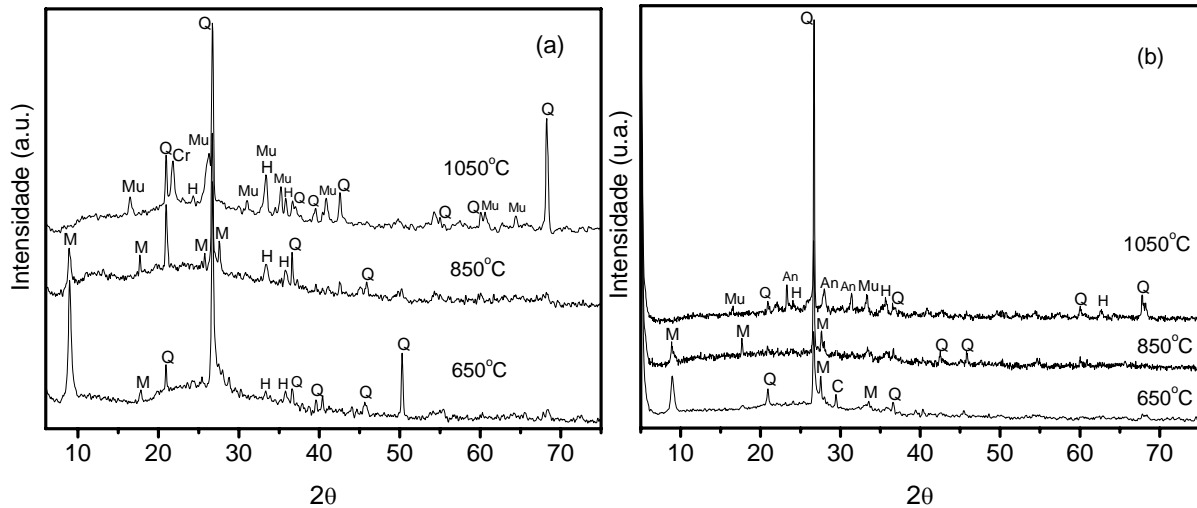


Figura 11. DRX da argila pura (a) e da massa com 30% de escória de aciaria (b) queimada a 650, 850 e 1050°C. **Na** = anortita; **C** = calcita; **Cr** = cristobalita; **H** = hematita; **M** = mica muscovita; **Mu** = mulita; **Q** = quartzo;

Como comentários finais, de uma maneira geral, foi observado que tecnicamente é possível reciclar escória de aciaria em cerâmica vermelha, desde que haja um peneiramento ou redução do tamanho de partículas. Além disto, é importante que sejam realizadas incorporações em quantidades somente até 10% em peso de escoria de aciaria para não comprometer as propriedades do produto cerâmico.

Na continuidade deste trabalho será avaliado o grau de inertização de elementos potencialmente tóxicos através de ensaios de lixiviação e solubilização.

CONCLUSÕES

A escória de aciaria é um resíduo siderúrgico com elevados teores de Ca, Fe, Mg e Si cuja perda de massa a altas temperaturas está associada, sobretudo, à decomposição do carbonato de cálcio. Seu tamanho de partícula grosseiro é inadequado para emprego direto na cerâmica vermelha sem um prévio peneiramento ou operação de cominuição. A incorporação de escória de aciaria em massa argilosa acarreta mudanças significativas nas propriedades tecnológicas do produto cerâmico final. Os resultados indicaram que a reciclagem de escória em cerâmica vermelha deve ser realizada em temperaturas máximas de 850°C, para que não ocorra a decomposição da calcita e para quantidades máximas



incorporadas ao redor de 10% em peso para que não cause um incremento da porosidade e redução da resistência mecânica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro e as bolsas concedidas pelo CNPq, CAPES, FAPERJ e FENORTE/TECNORTE.

REFERÊNCIAS

1. P. J. N. Sobrinho, J. A. S. Tenório, Anais do 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ (2000) 2607.
2. R. C. Nascimento, G. Lenz, D. M. dos Santos, J. D. T. Capocchi, C. Takano, M. B. Mourão, Anais do 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ (2000) 2647.
3. A. G. Gumieri, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, Revista ABM 1, 1 (2004) 69.
4. R. Filev, Escória de aciaria. Disponível em: <http://www.reciclagem.pcc.usp.br/escoria_de_aciaria.htm>. Acesso em: 05 jan. 2005.
5. D. C., Goldring, L. M. Jukes, Petrology and Stability of Steel Slags, *in* Ironmaking and Steelmaking, 24, 6, London (1997) 447-456.
6. N. O. Silveira, M. V. A. M. Silva, E. J. Agrizzi, M. F. Lana, E. A. Silva, R. L. Mendonça, Revista ABM 1, 1 (2004) 1.
7. A. Andrés, M. Carmen Días, A. Coz, J. R. Viguri, A. Irabien, Proceedings 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Spain (2004), 171.
8. M. Dondi, M. Marsigli, B. Fabbri, Tile & Brick Int. 13, 3 (1997), 218.
9. M. Dondi, M. Masigli, B. Fabbri, Tile & Brick Int. 13, 3 (1997) 302.
10. P. Shih, Z. Wy, H. Chiang, Waste Management 24, (2004) 1043.
11. S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, Tile & Brick Int. 18, 3 (2002) 152.
12. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do limite de plasticidade de solos. NBR 6459-84, Rio de Janeiro: Brasil, 1984.
13. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do Limite de Plasticidade, NBR-7180, Rio de Janeiro, 1984.



14. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do Limite de Liquidez, NBR-6459, Rio de Janeiro, 1984.
15. ASTM - American Society for Testing and Materials, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, 1977.
16. ASTM - American Society for Testing and Materials, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, 1972.
17. M. Marsigli, M. Dondi, L'Industria dei Laterizi 46, (1997) 214.
18. S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, Applied Clay Science 27, (2004) 229.

INCORPORATION OF STEEL SLAG INTO RED CERAMIC

ABSTRACT

This work has for objective to evaluate the microstructural aspects and technological properties of red ceramic incorporated with steel slag. Compositions were prepared by mixing clay from the county of Campos dos Goytacazes-RJ with steel slag from the LD steel refining process. The incorporation of steel slag in the clay was made in the amounts of: 0, 5, 10, 20 and 30 wt.%. Specimens were prepared by uniaxial 20 MPa pressure and fired at 700, 900 and 1100°C. The microstructure of the compositions was evaluated by electron scanning microscopy and X-ray diffraction. The results showed that it is possible to recycle steel slag into red ceramic as long as they are used in amounts not higher than 10 wt.% and at temperatures less than 900°C, to avoid the increase of the porosity and decrease of the mechanical strength.

Key-words: steel slag, industrial wastes, red ceramic.