

Incorporação de escórias dos processos siderúrgicos em cerâmica vermelha (Incorporation of slags from steelmaking processes in heavy clay ceramic)

R. C. Almeida¹; C. M. F. Vieira¹; G. C. G. Delaqua¹

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Centro de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
rcalmeida@iff.edu.br

Resumo

No processo siderúrgico surgem os resíduos sólidos na forma de escórias, lama e pó. As massas cerâmicas tem potencial para receber estes resíduos. O trabalho visa incorporar estas escórias em cerâmica vermelha para avaliar as propriedades físicas e mecânicas das peças. Foram utilizados 4 tipos de escórias e a argila, as quais foram caracterizados em granulometria, plasticidade e composição química. As escórias foram analisadas com a classificação ambiental segundo as normas vigentes. Os corpos de prova foram produzidos em 100% argila e com 10% de resíduos incorporados, sendo prensados uniaxial a 25MPa e queimados a 900°C. A utilização de escórias na massa cerâmica indica possibilidade de melhora na qualidade de produtos cerâmicos, de acordo com as propriedades tecnológicas avaliadas: absorção de água, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão. A aplicação de escórias na massa cerâmica minimiza o consumo de energia e o impacto ambiental.

Palavras chave: Siderurgia, Resíduos Sólidos, Cerâmica Vermelha e Impacto Ambiental.

Abstract

Solid waste in the form of slag, mud and dust appears in the steelmaking process. The ceramic masses have the potential to receive these residues. The work aims to incorporate these slag in red ceramics to evaluate the physical and mechanical properties of the pieces. Four types of slag and clay were used, which were characterized in granulometry, plasticity and chemical composition. The slags were analyzed with the environmental classification according to the current norms. The specimens were produced in 100% clay and with 10% of residues incorporated, being pressed uniaxial at 25MPa and burned at 900 ° C. The use of slag in the ceramic mass indicates the possibility of improvement in the quality of ceramic products, according to the technological properties evaluated: water absorption, linear retraction of burn and flexural rupture stress. The application of slag to the ceramic mass minimizes energy consumption and environmental impact.

Keywords: Steel, Solid Waste, Red Ceramics and Environmental Impact.

INTRODUÇÃO

A siderurgia, basicamente, é a industrial de transformação do minério de ferro, carvão e calcário em aço líquido. No refino do aço líquido é feito o controle da composição química, principalmente para diminuir o teor de carbono. Neste processo siderúrgico surgem os resíduos sólidos na forma de escórias, lama e pó [1].

No Brasil, a produção mundial de aço bruto no ano de 2016 foi de 31,3 milhões de toneladas e ocupou a 9ª posição mundial. A maior produtora mundial é a China, que produziu 808,4 milhões de toneladas de aço em 2016. Com isso, a enorme produção de aço no mundo gera grande volume de resíduos sólidos [2].

As normas brasileiras (ABNT) conceituam estes resíduos sólidos, que são analisados quanto aos níveis toleráveis ao ser humano e ao meio ambiente. Os procedimentos usuais em normas brasileiras aplicados para a classificação de resíduos sólidos são a lixiviação e a solubilização [3-6]. A classificação dos resíduos define a melhor opção possível de destinação final, tais como: aterro para resíduos perigosos, aterro para resíduo não perigoso, aterro de resíduo inerte, tratamento térmico (incineração, coprocessamento) e reutilização [2, 7].

Os resíduos siderúrgicos são compostos principalmente pelas escórias. Estas escórias são provenientes do processamento no alto forno (*dry-pit* e granulada), na aciaria e na ação da dessulfuração [8].

A indústria siderúrgica investe cada vez mais na destinação adequada para os resíduos sólidos como uma forma de minimizar os impactos ambientais. Estes estudos pode proporcionar uma melhor viabilidade econômica, tais como as aplicações comuns destes resíduos nas indústrias de cimento e na pavimentação [9, 10].

Atualmente, a cerâmica vermelha tem se apresentado como um setor da indústria que mais tem utilizado resíduos industriais em seu processamento. Isto é benéfico, uma vez que impactos ao meio ambiente podem ser minimizados com a utilização de resíduos como matéria-prima em substituição a outros materiais. Pesquisas sobre as aplicações destes resíduos em massas cerâmicas mostraram possibilidade de uma melhor destinação final, além de diminuir o gasto energético de queima na indústria cerâmica e emissão de CO₂. Estes fatores aumentam as possibilidades, economicamente e ambientalmente, das aplicações das escórias em massas cerâmicas [11]. Como as massas cerâmicas tem potencial para receber resíduos de vários tipos de processos industriais, o que possibilita a incorporação dos resíduos siderúrgicos como alternativas viáveis [10, 12, 13].

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é utilizar resíduos siderúrgicos, na forma de escórias, e incorporá-las na massa cerâmica vermelha avaliando os efeitos de sua incorporação nas propriedades físicas e mecânica das peças.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram 4 tipos de escórias que são provenientes de uma empresa siderúrgica brasileira de alto porte e as argilas que tem origem em grande polos ceramistas regionais brasileiros. As matérias-primas foram caracterizadas em composições químicas, granulometrias, plasticidades e propriedades tecnológicas.

As escórias siderúrgicas estudadas foram: escória de alto forno - *Dry-Pit*; escória de alto forno - granulada; escória de aciaria LD (Linz-Donawitz); escória de dessulfuração de gusa (KR). A escória de alto forno *Dry-Pit* é originada pelo resfriamento lento no basculamento em baia. A escória granulada do alto forno é originada pelo resfriamento rápido por processo de

granulação. A escória de aciaria LD é composta principalmente por fundentes (CaO e MgO), tendo também os silicatos (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e ferro (Fe). A escória de dessulfuração de gusa (KR) consiste em reduzir o grau de enxofre no gusa por meio de agentes dessulfurantes e a agitação mecânica. As análises químicas e granulométricas das escórias foram feitas pelo laboratório da empresa produtora de aço em estudo.

As argilas estudadas são do tipo caulinita, as quais representam a típica argila amarelada, empregadas nas indústrias ceramistas das regiões de Campos dos Goytacazes/RJ e de Itaboraí/RJ. As composições químicas das duas argilas e a areia adicionada foram obtidas por análise de espectrometria de fluorescência de raio X e de espectrometria de absorção atômica.

A distribuição granulométrica da massa cerâmica composta pelas argilas e areia foi feita aplicando os métodos em sequência de peneiramento e sedimentação por gravimetria, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 [14].

Os índices de plasticidades percentuais das massas cerâmicas foram determinados de acordo com as normas ABNT, segundo o método de *Atterberg*, pela diferença entre o limite de liquidez [15] e o limite de plasticidade [16].

As escórias foram analisadas com a classificação ambiental segundo as normas ABNT NBR: 10004/04, 10005/04, 10006/04 e 10007/04. A classificação pela norma ABNT [3] é feita de acordo: resíduos classes “I” em perigosos; resíduos classes “II” em não perigosos, sendo classes “II A” em não inertes e classes “II B” em inertes. Os resíduos sólidos são classificados em perigosos quanto a inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. A classificação em resíduos não perigosos e não inertes (IIA) são caracterizados pela biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilização na água destilada. A classificação em resíduos não perigosos e inertes (IIB) é determinada pelo grau de solubilização na água destilada [3].

Os corpos de prova foram conformados no formato de barra retangular (115x25x10mm), com 60 g de massa por prensagem uniaxial a 25 MPa, e após foram secos em estufa a 110°C por 24h. A queima foi feita em forno tipo Mufla, numa taxa de aquecimento de 0,2 °C/min. e mantidos na temperatura patamar de queima de 900°C por 180 minutos. O resfriamento foi por convecção natural desligando o forno. Os corpos de prova foram controlados em suas massas e dimensões durante a prensagem, secagem e após a queima.

A Tabela I indica as formulações das massas cerâmicas de acordo com a porcentagem de 10% de resíduos de escórias adicionadas. As massas cerâmicas foram identificadas como: somente argilas e areia (AR), com escória de alto forno Dry-Pit (DP), com escória de alto forno granulada (GR), com escória de aciaria LD (LD) e com escória de dessulfuração de gusa (KR).

Tabela I – Teor de resíduos de escórias das massas cerâmicas.

Formulações	AR	DP	GR	LD	KR
Massa cerâmica (%)	100	90	90	90	90
Teor de Resíduo (%)	0	10	10	10	10

As propriedades tecnológicas dos corpos de prova obtidas foram absorção de água, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão. A absorção de água foi feita de acordo com a norma ABNT [17, 18, 19]. A tensão de ruptura à flexão foi feita por três pontos obedecendo a norma ASTM [20] na máquina universal de ensaios Instron 5582.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta as composições químicas percentuais das argilas de Campos/RJ, de Itaboraí/RJ e da areia. Observa-se uma pequena diferença na composição entre as argilas. As argilas e areia apresentam alto teor de sílica (SiO₂) e relativo valor de alumina (Al₂O₃), o que indica provável baixo percentual de minerais argilosos. O teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) é considerado alto, o que confere uma coloração avermelhada às peças após a queima [21]. Os valores baixos dos demais óxidos, possivelmente, não acarretam formações de defeitos de fluorescências e de elevado teor de carbonato.

Tabela II – Composições químicas percentuais (%) das Argilas de Campos/RJ, de Itaboraí/RJ e da areia.

Matéria-Prima	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	PF
Arg. Campos	23,76	53,58	0,33	9,00	1,92	0,99	<0,05	0,50	0,14	1,14	-	8,60
Arg. Itaboraí	26,53	52,72	<0,05	8,64	0,81	0,28	<0,05	<0,05	0,12	1,18	-	9,63
Areia	22,5	62,1	0,46	4,3	2,1	1,6	-	0,56	<0,1	0,86	0,1	5,5

PF – Perda ao fogo.

A massa cerâmica foi composta por 58% de argila de Campos/RJ, 28% de argila de Itaboraí/RJ e 14% de areia. A Tabela III apresenta a distribuição granulométrica percentual desta massa cerâmica. O teor de argilomineral (< 2 µm) na massa é de 39%, de silte de 16% (2-20 µm) e partículas grosseiras de 45% (>20 µm). A massa cerâmica pode ser classificada em “fraca” em razão de baixa porcentagem de argilomineral, que tende a diminuir a plasticidade [21].

Tabela III - Distribuição granulométrica da massa cerâmica.

	Distribuição granulométrica (%)		
	< 2 µm	2 – 20 µm	> 20 µm
Massa cerâmica	39	16	45

As composições químicas das escórias são indicadas na Tabela IV. As composições químicas indicam maiores teores de CaO, o que pode ocasionar os defeitos de eflorescências e alto teor de carbonato. A eflorescência ocorre pelos depósitos salinos na superfície da peça por meio da capilaridade de seus poros. O alto teor de carbonato ocasiona a formação de fases cristalinas em detrimento às fases vítreas em temperatura mais baixas [23]. O alto teor de Fe na massa cerâmica com escória de dessulfuração KR, aliado ao carbono podem ocasionar a formação do defeito chamado de coração negro, que ocorre em atmosfera redutora [23]. O teor de carbono na escória KR pode indicar um menor consumo de energia durante a queima da massa misturada.

As análises granulométricas das escórias indicaram que a granulada de alto forno apresenta em torno de 70% dos grãos entre 0,3 e 1,18 mm. A escória de alto forno *Dry-Pit* indicou em torno de 65% dos grãos entre 0,42 e 4,80 mm, e a escória de dessulfuração KR apresenta a granulometria menor de 9 mm.

Tabela IV – Composições químicas percentuais (%) das escórias de alto forno granulada (GR), *Dry-Pit* (DP), de aciaria LD e de dessulfuração KR.

Escória	FeO	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO	Mn	MnO	S	P ₂ O ₅	C
GR/DP	0,42		36,76	10,54	42,45	6,25	0,58	0,28		1,08		
LD		14 - 22	11 - 15	0,8 a 4	23 - 46	5 - 13						
KR		30,13	12,72	3,67	43,17	4,49			1,57	0,82	0,67	2,43

A Figura 1 apresenta o posicionamento das massas cerâmicas de acordo com os limites de *Atterberg*, relacionando às extrusões em ótima e aceitável [22]. As massas de argila (AR) e de dessulfuração do gusa (KR) possuem uma extrusão aceitável. As massas de aciaria (LD), de alto forno *Dry-Pit* (DP) e alto forno granulada (GR) possuem melhor plasticidade, tendo uma extrusão ótima.

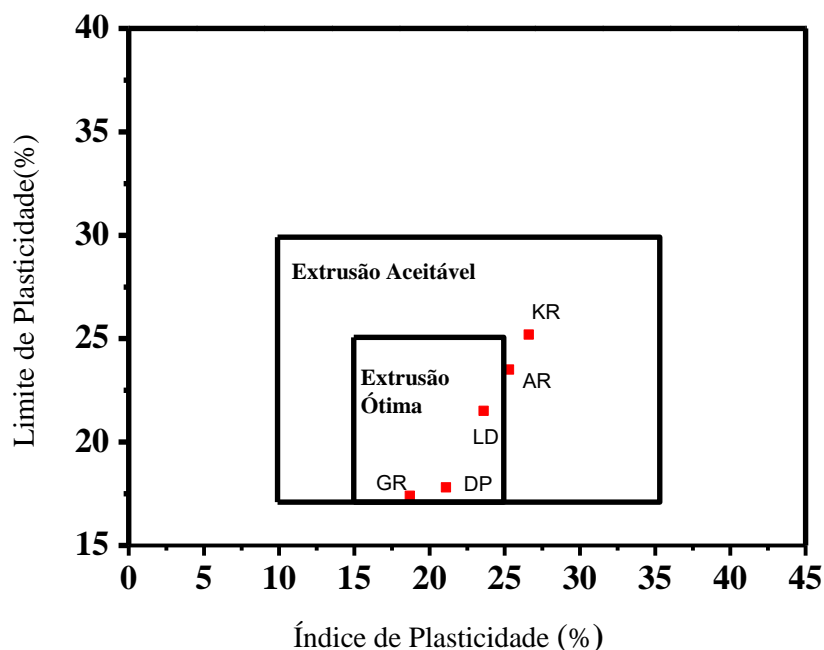


Figura 1 - Apresenta o posicionamento das massas cerâmicas de acordo com os limites de *Atterberg*.

Na análise ambiental na forma de relatórios [24-26], 3 tipos de resíduos obtiveram classificação em Classe IIB (não perigoso e inerte): escória de alto forno (*Dry-Pit*), escória de alto forno (granulada) e escória de aciaria LD. Esta classificação indica a possibilidade de incorporação destas escórias em massa cerâmica, sem restrições ambientais. De acordo com a Tabela V, a análise no relatório [27] da escória de dessulfuração de gusa (KR) obteve classificação em Classe IIA (não perigoso e não inerte) em razão do parâmetro inorgânico de índice de fenóis (0,02 mg/L), que apresentou o dobro do valor mínimo indicado por norma [3]. A incorporação de escória de dessulfuração de gusa (KR) em massa cerâmica indica a necessidade de análise de processo de queima nas emissões de gases e a possibilidade da absorção dos fenóis na queima do corpo de prova.

Tabela V –Parâmetros inorgânicos da escória de dessulfuração (KR) de gusa [27] (Adaptado).

Parâmetros	Extrato Lixiviado		Extrato Solubilizado	
	Concentração (mg/L)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo F)	Concentração (mg/L)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo G)
Arsênio	<0,01	1,0	<0,01	0,01
Bário	1,1	70	<0,01	0,7
Cádmio	<0,05	0,5	<0,005	0,005
Chumbo	<0,05	1,0	<0,01	0,01
Cromo total	<0,05	5,0	<0,01	0,05
Fluoreto	1,1	150	1,5	1,5
Mercúrio	<0,01	0,1	<0,001	0,001
Prata	<0,1	5,0	<0,01	0,05
Selênio	<0,01	1,0	<0,01	0,01
Alumínio	NA	NL	<0,01	0,2
Cianeto	NA	NL	<0,005	0,07
Cloreto	NA	NL	27	250
Cobre	NA	NL	<0,008	0,01
Índices de Fenóis	NA	NL	0,02	0,01
Ferro	NA	NL	<0,01	0,3
Manganês	NA	NL	<0,01	0,1
Nitrato	NA	NL	<0,25	10
Sódio	NA	NL	<0,02	200
Sulfato	NA	NL	<3	250
Surfactantes	NA	NL	<0,05	0,5
Zinco	NA	NL	<0,02	5,0

NA – não analisado; NL – não legislado.

O gráfico da Figura 2 apresenta a retração linear de queima em razão dos 5 tipos de massas cerâmicas. Observa-se que a retração linear de queima apresentou diminuição significativa em 2 tipos de corpos de prova com a incorporação de 10% de resíduos na massa cerâmica, que foram as escórias de alto forno *Dry-Pit* (DP) e de aciaria LD. A retração é consequência do fechamento da porosidade da peça cerâmica. Com a adição dos resíduos houve a diminuição da porosidade nas peças, que pode estar associado com melhor empacotamento dos grãos durante o processo de prensagem.

O gráfico da figura 3 mostra a absorção de água pelos 5 tipos de massas cerâmicas. A absorção de água apresentou diminuição significativa em 3 tipos de corpos de prova com incorporação de resíduos, que foram as escórias: alto forno – granulada (GR); alto forno – *Dry-Pit* (DP); e aciaria LD. As misturas cerâmicas e a argila indicaram absorção de água abaixo dos valores máximos permitidos por normas [17, 18, 19] para aplicações para telhas (20%) e blocos de vedações (25%).

A Figura 4 apresenta a tensão de ruptura à flexão por três pontos para misturas cerâmicas com escórias e a argila pura. Os resultados indicam que os corpos de prova com a incorporação dos resíduos possuem valores compatíveis aos produzidos somente com argila. Observa-se que todas as composições atendem o recomendado por Santos (1989), para a fabricação de tijolos maciços (2MPa), e para blocos de vedações, sendo acima do limite

referência de 5,5 MPa [28]. E considerando a barra de erro, a massa referência contendo somente argila, e a massa com incorporação da escória KR, atenderiam a recomendação para a produção de telhas, que é de 6,5 MPa [28].

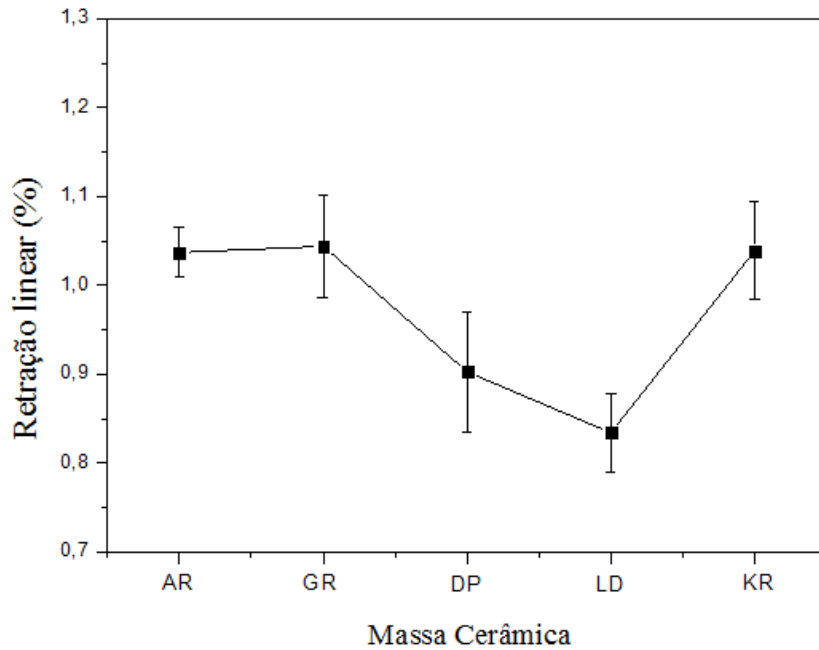


Figura 2 - Retração linear de queima das massas cerâmicas.

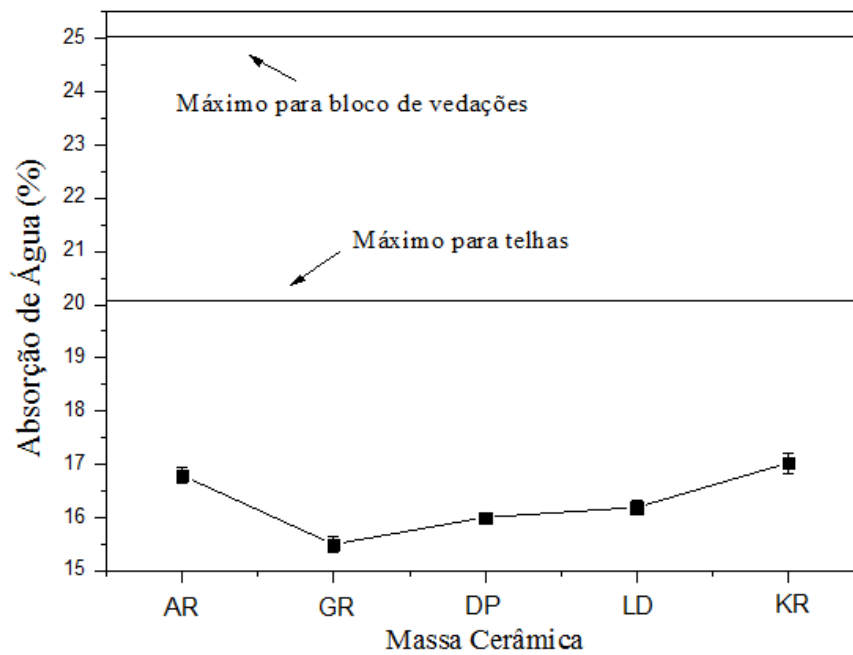


Figura 3 - Absorção de água das massas cerâmicas.

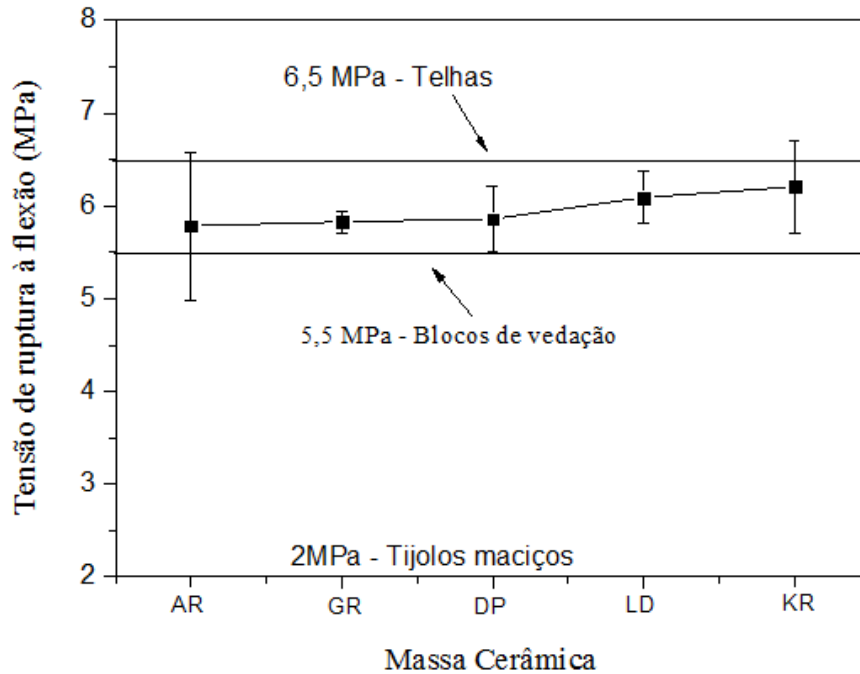


Figura 4 - Tensão de ruptura à flexão para misturas cerâmicas com escórias e a argila pura.

A argila utilizada da indústria cerâmica campista é empregada na produção de blocos de vedações e telhas. A adição de escórias no teor de 10% nas massas cerâmicas indicou determinadas melhoras nas propriedades mecânicas com possível melhora de qualidade dos produtos cerâmicos desta argila. O destaque maior pode ser dado a minimização do impacto ambiental nas jazidas de argila, ao qual diminui em 10% a necessidade desta matéria-prima com adição da escória. As incorporações de escórias nas massas cerâmicas têm grande impacto ambiental e econômico, tendo a destinação correta destes resíduos de acordo com as legislações em vigor.

CONCLUSÕES

A utilização das escórias na massa cerâmica minimiza o impacto ambiental, pois diminuem em 10% as necessidades da matéria-prima argila. As escórias indicam em diversas pesquisas a diminuição do consumo energético durante a queima e possível diminuição de emissão de CO₂.

As massas cerâmicas foram classificadas de acordo com o grau de plasticidade, sendo determinadas as extrusões das massas de aceitável a ótima.

Os resíduos classificados na Classe IIB (escórias GR, DP e LD) podem ser incorporados em massas para indústria cerâmica, sem restrições ambientais. A escória KR foi classificada em IIA, mas sendo necessário maior estudo.

Os valores das propriedades tecnológicas de retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, após a incorporação das escórias, indicaram a possibilidade de melhorar a qualidade dos produtos cerâmicos.

O teor de CaO aumenta muito nas massas das argilas com a incorporação das escórias estudadas, o que pode ocasionar os defeitos de eflorescências e alto teor de carbonato.

O projeto apresenta em princípio, de acordo, com os tipos de resíduos sólidos analisados um grande potencial de pesquisa quanto às porcentagens dos resíduos na massa, os tipos de defeitos na peça, a análise ambiental e a viabilidade econômica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGECM/UENF).

REFERÊNCIAS

- [1] L. A. O. Araujo, Manual de siderurgia: produção, Editora Arte e Ciência, Brasil, (1997) p.470.
- [2] MME, Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico 2017, Brasil (2017) p. 95.
- [3] ABNT NBR 10004, “Resíduos Sólidos- classificação”, Rio de Janeiro (2004).
- [4] ABNT NBR 10005, “Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos” Rio de Janeiro (2004).
- [5] ABNT NBR 10006, “Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro (2004).
- [6] ABNT NBR 10007, “Amostragem de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro (2004).
- [7] C. L. S. Sisinho, Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro , 2003, v. 19, n. 2, pp. 369-374.
- [8] M. B. Mourão, Introdução à siderurgia, ABM, Brasil (2011), p. 428.
- [9] B. S. Oliveira, J. Cordeiro, P. C. B. Neves, G. Calazans, J. G. S. Costa, Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, Florianópolis, 2018, v. 7, n. 2, pp. 206-229.
- [10] Y.N. Dhoble, S. J. Ahmed, Journal of Material Cycles and Waste Management, 20 (2018) 1373.
- [11] R. J. Galán-Arboledas, J. Á. Diego, M. Dondi, S. Bueno, Journal of Cleaner Production, 142 (2017) 1778.
- [12] C.M.F. Vieira, S. N. Monteiro, Revista Matéria, Rio de Janeiro, 2009, v. 14, n. 3, pp. 881-905.
- [13] M. R. Santos, C. E. Teixeira, C. T. Kniess, Revista Adm. UFSM, Santa Maria, 2014, v. 7, pp. 75-92.
- [14] ABNT NBR 7181, “Determinação da Análise Granulométrica de Solos”, Rio de Janeiro (1984).
- [15] ABNT NBR 6459, “Solo - Determinação do limite de liquidez”, Rio de Janeiro (2016).
- [16] ABNT NBR 7180, “Solo - Determinação do limite de plasticidade”, Rio de Janeiro (2016).
- [17] ABNT NBR 15270-1, “Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria: Requisitos”, Rio de Janeiro (2017).
- [18] ABNT NBR 15270-2, “Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria: Métodos de ensaios”, Rio de Janeiro (2017).
- [19] ABNT NBR 15310, “Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaios”, Rio de Janeiro (2009).
- [20] ASTM C674-77, “Flexural properties of ceramic whiteware Materials”, (1977b).
- [21] C. M. F. Vieira, “Introdução à tecnologia de cerâmica vermelha”, Rio de Janeiro (2002) p. 134.

- [22] M. Marsigli, M. Dondi, *L'Industria dei Laterizi*, 46 (1997) 214.
- [23] M. F. Abajo, *Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos*, Ed. Beralmar S.A., Espanha (2000) p 360.
- [24] Merieux NutriSciences, Relatório de Ensaio N° 212722/2016-0 - Identificação da amostra: Escória de alto forno- Dry-Pit, Piracicaba, S. P., 2016, p. 8.
- [25] Merieux NutriSciences, Relatório de Ensaio N° 212751/2016-0 - Identificação da amostra: Escória de alto forno- Granulada; Piracicaba, S. P., 2016, p. 8.
- [26] Tecam Laboratórios, Relatório final RL4456/2008-1.0 - Laudo de classificação de resíduos de escória de aciaria LD, São Paulo, 2008, p. 11.
- [27] Cetrel, Relatório LC 04/14 - Laudo de Classificação de resíduo sólido: escória de dessulfuração de gusa (KR), Bahia, 2014, p. 8.
- [28] P. S. Santos, *Ciência e tecnologia de argilas*, Ed. Edgar Blücher, 2ª ed., v.1, São Paulo (1989) p. 499.