UTILIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO DA SINTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA EM CERÂMICA VERMELHA

M. M. Ribeiro*, R. Sánchez, S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira
[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF
Laboratório de Materiais Avançados-LAMAV
Av. Alberto Lamego, 2000. Campos dos Goytacazes-RJ. CEP: 28013-602.
mmanhaes@iff.edu.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo caracterizar e incorporar em cerâmica argilosa um resíduo na forma de pó proveniente da etapa de sinterização de uma usina siderúrgica integrada. O resíduo foi submetido a ensaios de caracterização mineralógica, química e física. O resíduo foi incorporado na massa argilosa na quantidade de 10% em massa. Foram preparados corpos de prova retangulares por prensagem uniaxial a 20 MPa com 8% de umidade para queima a 650ºC, 850ºC e 1050ºC. As propriedades físicas e mecânicas avaliadas foram: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. Os resultados indicaram que o resíduo apresenta granulometria apropriada para incorporação em cerâmica vermelha. O resíduo é predominantemente constituído de hematita e calcita, o que confere ao resíduo um comportamento não plástico durante e etapa de conformação. A incorporação do resíduo melhorou a absorção de água e a retração linear da cerâmica argilosa. Desta forma, o setor de cerâmica vermelha apresenta potencial para reciclagem deste resíduo.

Palavras-chaves: cerâmica argilosa; incorporação; resíduo; siderurgia.

INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma enorme variedade de resíduos no decorrer de seu processo, principalmente em se tratando de usinas integradas. No Brasil, entre os meses de março de 2009 e 2010, a produção de aço bruto foi de 29,5 milhões de toneladas com crescimento calculado no período de 63,4 % referente ao mês de

março[1]. Tal crescimento na produção é acompanhado de aumento na produção dos resíduos gerados, os quais podem ser classificados em resíduos recicláveis, resíduos carboquímicos e escórias. Entre os resíduos recicláveis contendo ferro estão os resíduos da sinterização. A sinterização consiste em misturar e homogeneizar finos de minério de ferro, finos de carvão ou coque e fundentes, além de umidade controlada, seguida de combustão do carvão da mistura que leva à elevação de temperatura do material até 1350ºC[2]. O aquecimento leva à perda da umidade e fusão parcial gerando material resistente e poroso em grânulos de até 50 mm [3] que fazem parte da carga do alto-forno numa proporção entre 80 e 90% em massa[2]. Tal processo gera resíduos como óxidos de carbono, nitrogênio, enxofre além de dioxinas e material particulado[3]. Os finos obtidos da sinterização, material particulado, por meio da retenção em precipitador eletrostático poderiam eventualmente ser reaproveitados na própria etapa. Isto não acontece, porque apresentam inconvenientes para a sinterização em função do tamanho de partícula e para o processo de redução em função de sua composição química. Este material particulado resultante da sinterização foi estudado e os resultados são apresentados neste trabalho.

A incorporação em cerâmica vermelha do pó do precipitador eletrostático (PPE) da etapa de sinterização de uma usina siderúrgica integrada é uma solução tecnológica para redução do passivo ambiental, uma vez que a variabilidade natural da composição das argilas, além da facilidade de processamento e da baixa exigência na composição dos produtos de cerâmica vermelha permitem níveis de impurezas relativamente elevadas.

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação do PPE nas propriedades das massas e peças de cerâmica vermelha.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foi utilizada uma argila de coloração amarela e de predominância caulinítica[4] (AAC) extraída em Campos dos Goytacazes e frequentemente usada para produção de produtos de cerâmica vermelha. Inicialmente esta argila foi seca em estufa a 110ºC por 24h, triturada em moinho de mandíbulas e peneirada a 10 mesh (2 mm).

Foram utilizadas duas composições. Argila pura (M0) e argila com 10% em massa de PPE bruto (M10). A composição M10 foi homogeneizada por 20 min em recipiente de porcelana lisa.

Inicialmente o PPE e a AAC foram caracterizados para determinação de composições química e mineralógica, além de distribuição de tamanho de partículas.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X em espectrômetro Philips, modelo PX 2400.

A composição mineralógica qualitativa da AAC e do PPE foi determinada por difração de raios-X em equipamento Bruker-D4 com os parâmetros de operação: radiação Cu Kα (35 kV/40 mA); velocidade igual 0,05º 2θ por passo; tempo de contagem de 2s por passo com variação de 2 até 100º 2θ. As interpretações qualitativas foram realizadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

A determinação da distribuição por tamanho de partículas das matérias-primas foi determinada utilizando a técnica de sedimentação por gravimetria e peneiramento de acordo com norma ABNT NBR 7181[(5)].

Foi realizada também análise termogravimétrica com espectrômetro de massa acoplado em equipamento modelo SDT 2960 da TA Instrumentos. Os parâmetros adotados foram: atmosfera constituída de ar sintético e taxa de aquecimento de 10ºC/min entre 25 e 1000ºC.

As composições M0 e M10 foram umedecidas com 8% de água, homogeneizadas e peneiradas novamente para garantir a homogeneidade do tamanho das partículas. Com 8% de umidade as peças de aproximadamente 60 g foram conformadas por prensagem uniaxial a 20 MPa em matriz de dimensões 114 x 25 mm. Foram obtidas peças de cerca de 11 mm de altura.

Após secagem em estufa a 110ºC as peças foram medidas e pesadas. Em seguida, as peças foram queimadas nas temperaturas 650, 850 e 1050ºC. Utilizou-se uma taxa de aquecimento/resfriamento de 3ºC/min com 180 min de tempo de patamar. Após a queima, as peças foram novamente medidas para cálculo de retração linear de queima. As propriedades físicas e mecânicas avaliadas foram a absorção de água[(6)] e tensão de ruptura por flexão a três pontos[(7)].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos materiais AAC e PPE é mostrada na Tabela 1 a seguir. Os dados da argila indicam predominância de sílica (43,59%) e de alumina (25,64%). Estes óxidos apresentam-se quase totalmente combinados na constituição da caulinita. A relação sílica/alumina da argila investigada é de 1,70 enquanto o valor teórico da caulinita é 1,18[8], Isto evidencia a existência de quartzo livre e teor relativamente elevado de argilomineral. Este último confere elevada plasticidade à argila. Por outro lado, a presença de gibsita (hidróxido de alumínio) indicada no difratograma de raios-X mostrado na Figura 1, indica que parte da alumina não está associada aos argilominerais, contribuindo também para a elevada perda ao fogo da argila investigada.

Observa-se também na Tabela 1 elevado teor de óxido de ferro, responsável pela coloração avermelhada do material após queima.

A presença de óxido de potássio é confirmada pelo pico indicativo da presença de mica no difratograma de raios-X sendo essencial como fundente, ou seja, facilitador da formação da fase líquida de grande importância durante a sinterização das peças durante a queima. Os óxidos de cálcio e magnésio presentes na argila apresentam-se em baixos teores.

A composição química do resíduo PPE apresenta elevado teor de óxido de ferro 3 (Fe_2O_3), como responsável por mais de 50% em massa do material. Este óxido foi identificado através da presença de picos de hematita (α-Fe_2O_3) e maguemita (γ-Fe_2O_3) no difratograma de raios-X da Figura 1. A maguemita apresenta grande similaridade com a magnetita[9], sendo inclusive ferromagnética e, portanto, capaz de ser separada através de concentração magnética, e é responsável pelas propriedades magnéticas do resíduo. A presença de cálcio foi confirmada pelos picos de calcita e sulfato de cálcio, já a de sílica pelos picos de quartzo.

Tabela 1. Composição química de AAC e PPE.

Argila (AAC)		***Resíduo (PPE)***	
Componente	**%**	**Componente**	**%**
MgO	0,658	MgO	2,050
Al_2O_3	25,64	Al_2O_3	1,156
SiO_2	43,59	SiO_2	5,527
P_2O_5	0,252	SO_3	1,639
K_2O	1,629	Cl	0,183
CaO	0,154	K_2O	1,527
TiO_2	1,550	CaO	13,68
MnO	0,105	MnO	0,970
Fe_2O_3	10,38	Fe_2O_3	61,26
PF	15,20	PF	10,40
Traços: Na, Cr, Rb, Sr		*Traços: Na, P, V, Cr, Ni, Rb.*	

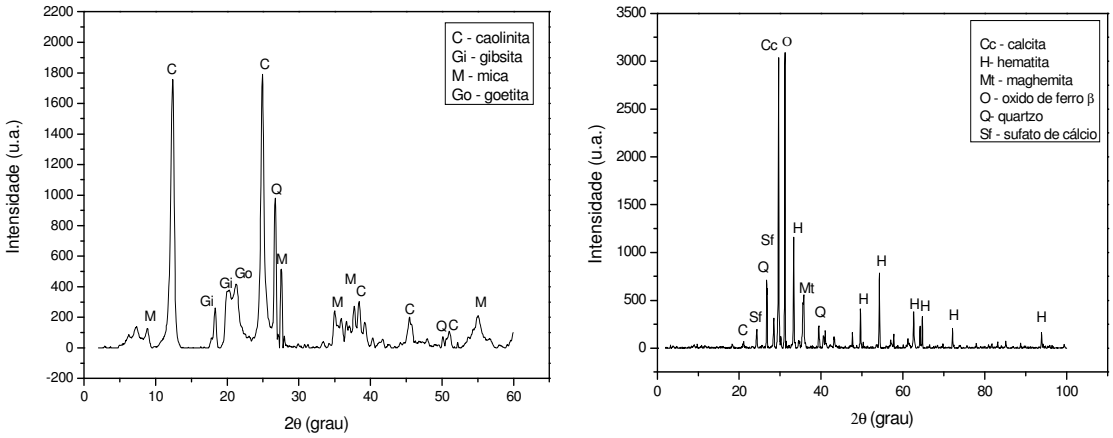

Figura 1. Difratograma de raios-X da argila (AAC) e do resíduo (PPE).

A Figura 2 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo. Observa-se uma distribuição de tamanho de partícula bastante apropriada para cerâmica que geralmente utiliza material laminado abaixo de 2-3 mm. Todas as partículas do resíduo apresentam tamanho inferior a 1 mm. Aproximadamente 50% das partículas apresentam-se com tamanho inferior a 0,1 mm. Esta característica do resíduo, além de facilitar sua incorporação, minimiza eventuais problemas que possam ocorrer na cerâmica devido à presença de carbonato de cálcio e ainda a atuação da hematita como concentrador de tensão. A distribuição por tamanho de partículas do material AAC (não apresentada neste trabalho) apresentou 50,5% de fração “argila” o que indica elevada plasticidade.

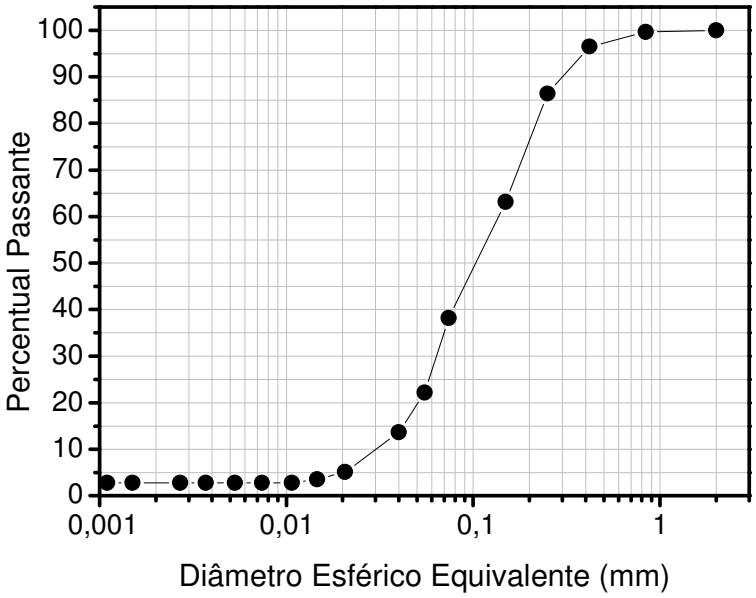

Figura 2. Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo **PPE**.

A análise termogravimétrica mostrou que o resíduo PPE não produziu, durante o aquecimento em presença de oxigênio gasoso, o anidrido sulfuroso de massa igual a 64, mas apenas dióxido de carbono e água de massas moleculares 44 e 18, respectivamente. Ficou evidente ainda que a maior perda de massa do material ocorreu entre aproximadamente 500 e 700ºC devido à formação de dióxido de carbono provavelmente resultante da decomposição da calcita.

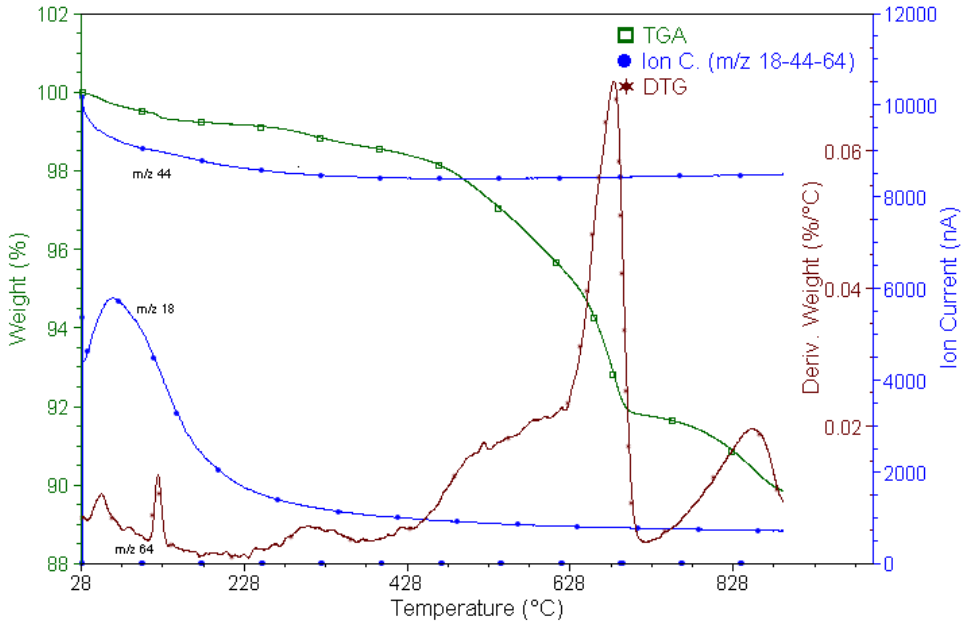

Figura 3. Termograma do resíduo (PPE).

As Figuras 4 a 6 apresentam a absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima, respectivamente.

Nota-se que para as duas composições não ocorreu variação da absorção de água nas temperaturas iniciais. Já a 1050^{o}C, ocorre uma brusca redução deste parâmetro. Isto é devido à maior formação de fase líquida que contribui para o fechamento da porosidade. Pode-se observar ainda uma ligeira redução no percentual de absorção de água da argila pura, composição M0, com a incorporação de 10% do PPE nas três temperaturas investigadas. Esta redução foi de 8 e 6% para as temperaturas mais usuais de cerâmica vermelha, 650 e 850^{o}C, respectivamente. Isto ocorre devido ao aumento no grau de empacotamento da argila durante a etapa de conformação, devido à granulometria mais grosseira do resíduo, bem como à redução da perda de massa durante a queima com a substituição parcial da argila pelo resíduo. Os compostos de ferro só atuam como fundente na forma de óxidos reduzidos, o que não é o caso.

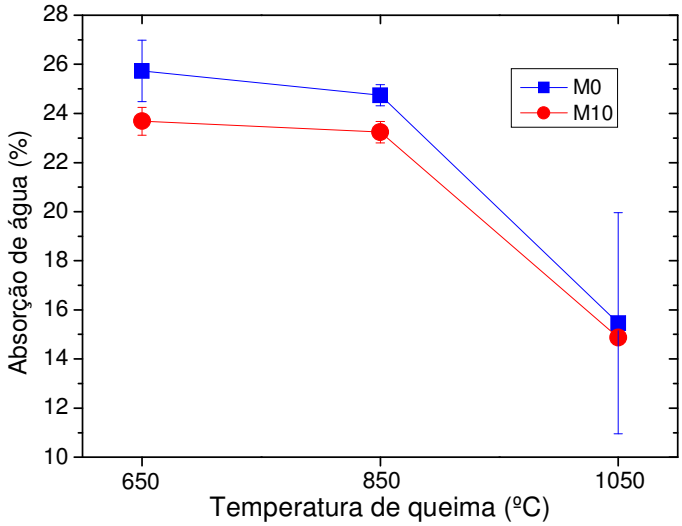

Figura 4. Absorção de água das composições M0 e M10 em função da temperatura de queima.

Pode-se observar na Figura 5 que ocorre um aumento da retração para as duas composições com o incremento da temperatura de queima. Isto é conseqüência dos mecanismos de sinterização. Nota-se ainda que também ocorre uma redução na retração linear com a incorporação de 10% do resíduo PPE nas três temperaturas investigadas. Acima desta faixa de temperatura, o acréscimo deste

óxido levaria à formação de defeitos nas peças em função da formação de fase líquida com viscosidade abaixo da ideal.

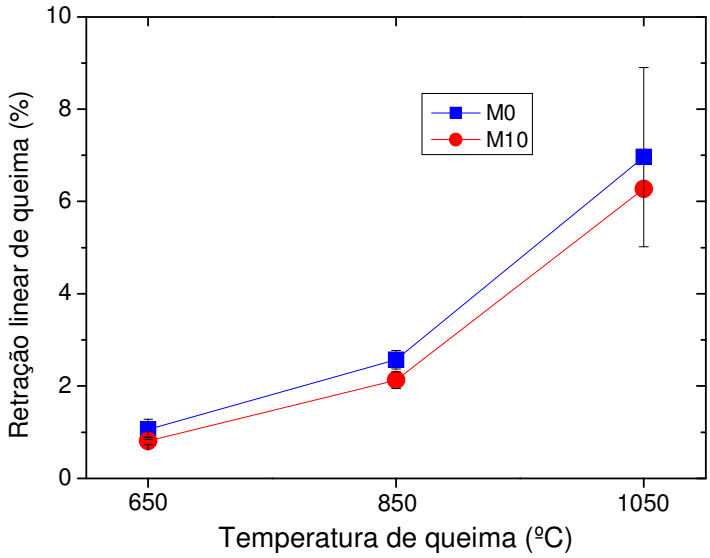

Figura 5. Retração linear composições M0 e M10 em função da temperatura de queima.

Nota-se na Figura 6 um aumento da resistência mecânica das composições com o incremento da temperatura de queima. Isto é conseqüência de uma microestrutura mais consolidada e com menos poros, sobretudo, a 1050°C. Pode-se observar também que a tensão de ruptura praticamente não sofreu alteração com a incorporação de 10% do resíduo PPE a 650°C. Já a 850 e 1050°C, a redução foi de 25,4 e 37,7%, respectivamente. Embora os percentuais de redução sejam significativos, os valores obtidos são satisfatórios para a cerâmica vermelha, uma vez que foi utilizada uma argila altamente plástica e que geralmente possibilita a obtenção de elevados valores de resistência mecânica. Como o resíduo atua como componente inerte, com o incremento da temperatura e maior ativação dos mecanismos de sinterização, a consolidação das partículas fica prejudicada. O resíduo pode também atuar como concentrador de tensão, apesar do seu tamanho de partícula fino, em função da aglomeração durante a mistura. Estes dois fatores mencionados anteriormente são possivelmente os responsáveis pela queda da resistência mecânica da argila nas temperaturas de 850 e 1050°C.

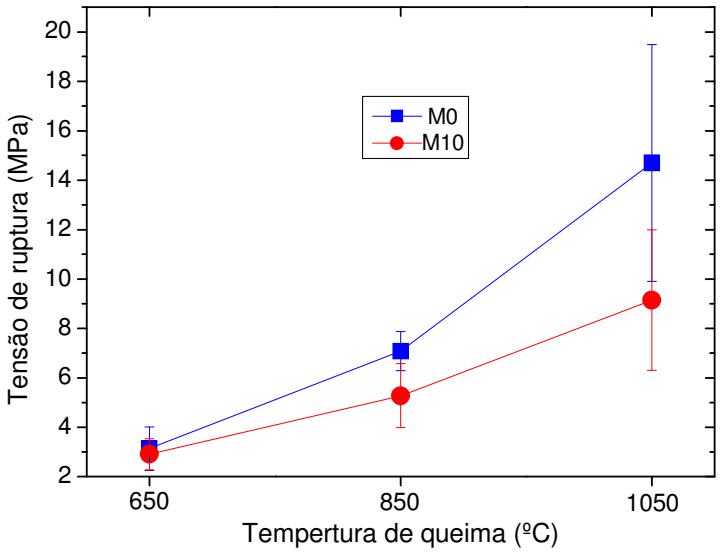

Figura 6. Tensão de ruptura à flexão água das composições M0 e M10 em função da temperatura de queima.

CONCLUSÕES

Neste trabalho de caracterização do material particulado da planta de sinterização e de avaliação da sua incorporação em 10% em massa nas propriedades físicas e mecânicas de uma cerâmica argilosa queimada a 650, 850 e 950^{o}C, as seguintes conclusões foram obtidas:

• O resíduo apresenta características adequadas para a utilização pelo segmento de cerâmica vermelha, como granulometria fina e composição a base de óxidos, sobretudo de Fe.

• Devido à sua constituição mineralógica, o resíduo melhora a trabalhabilidade/plasticidade de argilas altamente plásticas, possibilitando assim uma otimização na etapa de conformação da cerâmica com redução na quantidade de água de extrusão e ainda da retração de secagem.

• O resíduo contribui para melhorar ligeiramente a absorção de água, bem como a retração linear da argila. Por outro lado, o resíduo reduziu a resistência mecânica da argila nas temperaturas de 850 e 1050^{o}C. Como a argila apresenta valores bastante satisfatórios de resistência mecânica, esta redução não compromete sua utilização.

• Os resultados indicam que o resíduo investigado apresenta grande potencial de uso pelo segmento de cerâmica vermelha, sobretudo, devido à possibilidade de ajuste da plasticidade e de redução da absorção de água e da retração linear.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ, processo n. E-26/103.023/2008, e ao CNPq, processo n. 306027/2008-9.

REFERÊNCIAS

(1) INSTITUTO AÇO BRASIL. ***Números de mercado/Estatísticas.*** Disponível em: www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp. Acesso em: 11 de abril de 2010.

(2) RIZZO, E. M. S. ***Introdução aos Processos Siderúrgicos***. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

(3) MOURÃO, M. B., et al. ***Introdução à Siderurgia.*** Coleção Metalurgia e Materiais nº 02. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

(4) VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Características e propriedade tecnológicas de argilas plásticas do Município de Campos dos Goytacazes/RJ, Brasil. ***Tile & BricK***, v.18, n.3, p.152-157, 2002.

(5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Determinação da Análise Granulométrica de Solos, NBR 7181*, Rio de Janeiro, 1984.

(6) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ***Water Absorptin, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C373-72 (reapproved 1977)***, USA, 1972.

(7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ***Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C674-77***, USA, 1977.

(8) SANTOS, P. S. ***Ciência e Tecnologia de Argilas vol.1.*** São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

(9) WYLEN, G. V.; SONNTAG, R. e BORGNAKKE, C. ***Fundamentos da Termodinâmica Clássica.*** São Paulo: Edgard Blücher, 2003. p.42-92.

USE OF PARTICULATED MATERIAL FROM THE SINTERING PLANT OF STEEL-MAKING INDUSTRY INTO RED CERAMIC

ABSTRACT

This work has at its objective to characterize and to incorporate into a clayey ceramic a waste, in the form of powder, from the sintering stage of an integrated steel making plant. The waste was submitted to mineralogical, chemical and physical characterization tests. The waste was incorporated in the clayed ceramic with 10 wt.%. Specimens were prepared by uniaxial mold-press at 20 MPa with 8 wt.% of humidity and then fired in a laboratory furnace at 650, 850 and 1050ºC. The evaluated physical and mechanical properties were: linear shrinkage, water absorption and flexural rupture strength. The results showed that the waste has a particle size appropriated for its incorporation into red ceramics. The waste is predominantly composed of hematite, magnetite and calcite that give a non plastic behavior during the forming stage of the ceramic. The waste incorporation enhanced the water absorption and linear shrinkage of the clayey ceramic. In this way, the red ceramic sector shows potential to recycle this type of waste.

Key words: clayey ceramic; incorporation; waste, steel making industry.