

CARACTERIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES CERÂMICAS UTILIZANDO ESCÓRIA DE ALTOFORNO

A. A. Rabelo; C. R. de Oliveira; E. O. Alves; E. Fagury Neto; M. P. M. Pimentel;

Universidade Federal do Pará – Campus II

Folha 16, Quadra 30, Lote 14, 68511-270, MARABÁ – PA; mirly.patricy@gmail.com

RESUMO

O Município de Marabá/PA passa por um grande crescimento industrial siderúrgico, estas siderúrgicas atuam processando parte do minério de ferro produzido nas minas de Carajás. Em consequência, grandes volumes de resíduos industriais são produzidos todos os anos. Este estudo teve por objetivo desenvolver e caracterizar formulações cerâmicas a partir da introdução de escória de alto-forno para uso nas indústrias tradicionais de cerâmica vermelha. Formulações contendo argila e escória foram homogeneizadas, em seguida, corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial e sinterizados no intervalo de temperatura de 850 °C a 1150 °C. As formulações foram avaliadas quanto às características físicas antes e após a queima, mecânicas, transformações de fases e microestruturas finais.

Palavras-chaves: escória de alto-forno, cerâmica vermelha, formulações cerâmicas.

INTRODUÇÃO

As indústrias siderúrgicas enfrentam dificuldades, em especial, no que diz respeito à disposição dos resíduos gerados devido à diversidade e quantidade de rejeitos produzidos, os quais não possuem destino apropriado. Assim, estudos voltados para o aproveitamento destes resíduos são de fundamental importância.

A produção de ferro-gusa produz lixo sólido, líquido e gasoso. Sem um destino adequado funcionam como uma fonte de poluição do solo, da água e do ar. Os principais poluentes são: sólidos em suspensão; cianeto; fenol; amônia; óleos; graxas; escória do alto forno; finos de carvão; lama de lavagem de gases; e pó de

balão. Estes poluentes podem provocar intoxicação, problemas circulatórios e respiratórios, e outros muito mais graves.

As escórias de alto forno são subprodutos inevitáveis nos processos siderúrgicos, comportam-se como agregados inertes e são classificadas segundo a norma ABNT NBR 10004 como resíduos classe II B – inertes, isto é, seus constituintes não podem ser solubilizados à concentrações superiores a padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor ⁽¹⁾. A escória é constituída basicamente por alumino-silicatos e tem como principal função a eliminação de Al_2O_3 , SiO_2 e CaO e outros óxidos em geral, sendo que suas características finais são dependentes do processo de resfriamento, e este, governa a microestrutura, cristalina ou vítrea, com enormes implicações nos seus comportamentos e nas suas aplicações finais, sejam como agregado ou como aglomerante ^(2,3).

A incorporação da escória em cerâmica vermelha pode ser justificada, em parte pela semelhança entre algumas características típicas das matérias-primas convencionais e as de inúmeros subprodutos industriais. Um parâmetro, freqüentemente citado como critério de similaridade, é a composição química, onde muitos subprodutos podem ser utilizados como fonte de sílica, cálcio e magnésio, entre outros ⁽²⁾.

O setor cerâmico é um dos setores produtivos que mais apresenta possibilidades para a incorporação de resíduos industriais, visto que na prática as massas cerâmicas resultam da transformação de compostos argilominerais, como quartzo, feldspatos, calcários, etc., as quais são compostas basicamente de óxidos de alumínio, silício ferro sódio, cálcio entre outros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada como matéria-prima uma mistura de duas argilas provenientes da região e escória de alto-forno cuja composição química está apresentada na Tabela 1. A escória empregada neste estudo foi resfriada lentamente, isto é, é do tipo cristalizada, originando um produto maciço e cristalizado utilizada como agregado para construção civil e pavimentação.

Tabela 1: Composição química da escória de alto-forno

Componentes	SiO₂	Al₂O₃	CaO	FeO	MgO	MnO
[%]	44,47	15,88	31,18	0,64	3,95	1,73

As argilas foram caracterizadas através de Difração de raios-X, análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Diferencial. A massa argilosa e a escória de alto-forno foram preparadas por trituração em almofariz e moinho de jarros SC35, respectivamente, passadas em seguida em peneira com abertura 100 µm.

As massas cerâmicas utilizadas para o estudo foram elaboradas a partir da adição de escória de alto-forno à mistura de argilas, em teores de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. A designação para cada composição está descrita na tabela 2.

Tabela 2: Designação para as formulações.

Composição	Designação
0%	E0
10%	E10
20%	E20
30%	E30
40%	E40
50%	E50

Na preparação dos corpos-de-prova utilizou-se uma matriz cilíndrica com dimensões de 31mmx5mm. A pressão de compactação utilizada foi 26,5 MPa. A queima dos corpos-de-prova foi realizada em forno INTI FE 1500. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C, permanecendo 20min. a 200°C, 40min. em 500°C e 1,5h na temperatura de patamar. Os corpos-de-prova foram avaliados quanto à densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear e resistência à fratura através de ensaio de compressão diametral.

O ensaio de resistência à compressão diametral foi realizado em prensa eletrohidráulica com indicador digital SOLOTEST com capacidade máxima de 200 toneladas força.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam aspectos morfológicos obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila Barro Bom, com barras de dimensão de 2 μm e 5 μm , respectivamente. Através das micrografias verifica-se a presença de partículas finas e grossas em um largo intervalo de dimensões. Na Figura 1 verifica-se a presença de aglomerados. A Figura 2 revela a presença de partículas com um formato irregular e cantos agudos, parecendo partículas de quartzo, que nesse caso, é um dos principais constituintes da argila Barro Bom.



Figura 1: MEV da Argila Barro Bom.

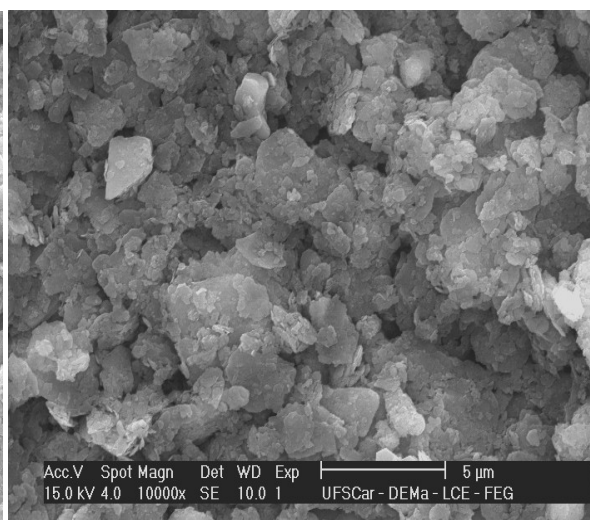


Figura 2: MEV da Argila Barro Bom.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila Barro Bom e Itupiranga, respectivamente. Na Figura 6, é possível verificar dois picos, um endotérmico e outro exotérmico. O pico endotérmico em torno de 514 $^{\circ}\text{C}$ provavelmente está associado à desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está associado à formação de mulita primária em torno de 954 $^{\circ}\text{C}$. Com base na curva TG e DTG observa-se uma acentuada perda de massa entre 450 e 600 $^{\circ}\text{C}$, associada provavelmente a desidroxilação da caulinita, em torno de 5,5%.

A Figura 4 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila Itupiranga. O pico endotérmico em torno de 500 $^{\circ}\text{C}$ está associado à desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está associado à formação de mulita primária em torno de 942 $^{\circ}\text{C}$. A

curva DTG mostra uma acentuada perda de massa entre 450 e 600 °C, associada à desidroxilação da caulinita, em torno de 6,5%.

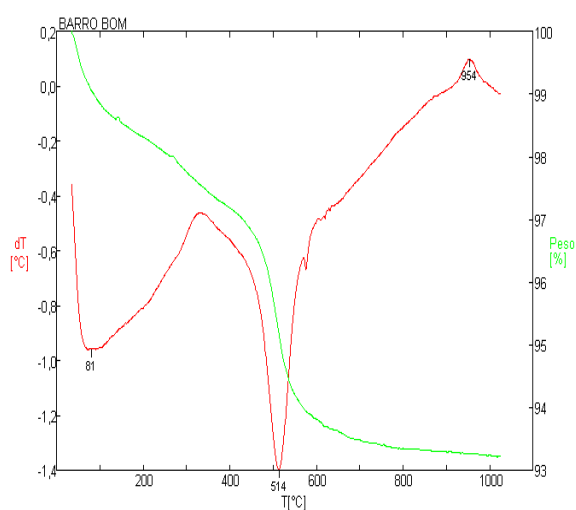


Figura 3: Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial DTG da argila Barro Bom.

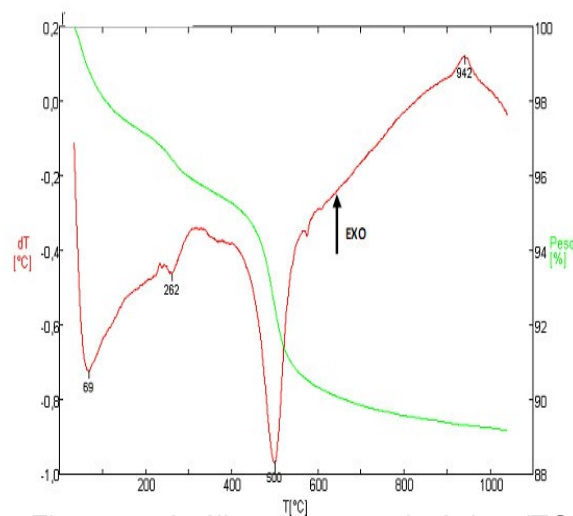


Figura 4: Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila Itupiranga.

Quando se trabalha a formulação de massas cerâmicas um fator importante é a composição química da matéria-prima, pois é a presença de determinadas substâncias que propicia o desenvolvimento das fases. Elas favorecem o desenvolvimento de características que permitem a utilização da massa cerâmica em um dado processo com o mínimo de perda. Através do difratograma apresentado nas Figuras 5 e 6 verifica-se que a argila Barro Bom e Itupiranga apresentam os mesmos microconstituintes: quartzo, caulinita, rutilo, mica e feldspato.

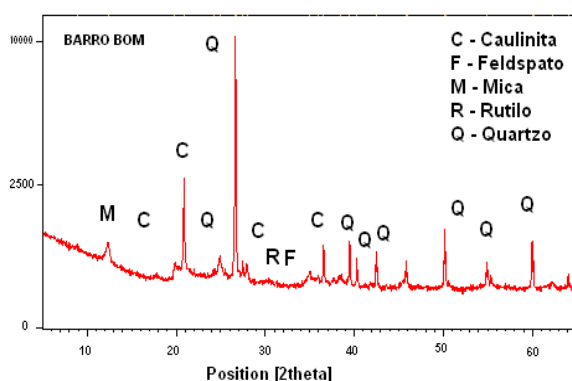


Figura 5: Difratograma de raios-X da argila Barro Bom.

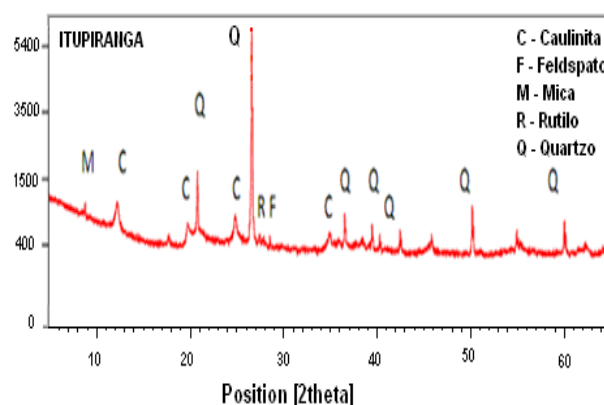


Figura 6: Difratograma de raios-X da argila Itupiranga.

As Figuras 7 e 8 apresentam os gráficos de absorção de água e porosidade aparente, respectivamente. Todas as formulações em estudo apresentam o mesmo comportamento em relação à temperatura de queima, isto é, com o aumento da temperatura há um aumento nos índices de absorção e porosidade; o que ocorre devido à formação de fase vítrea, a qual é responsável pelo fechamento dos poros, assim, a absorção de água na peça é menor. As formulações E0, E10, E20, E30 e E40 apresentaram comportamento linear de absorção e porosidade, diminuindo com o aumento da temperatura. A formulação E50 apresenta um desvio na temperatura de 950 °C, com aumento porosidade, indicando que maiores teores de escória incorporada resultam em comportamento não-adequado com aumento da porosidade. Este efeito está intimamente relacionado com a perda de massa devido à decomposição de carbonatos ⁽³⁾.

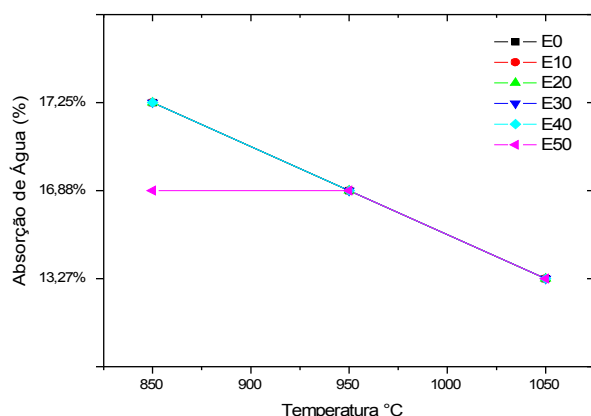


Figura 7: Gráfico do comportamento da Absorção de Água em relação à temperatura de sinterização.

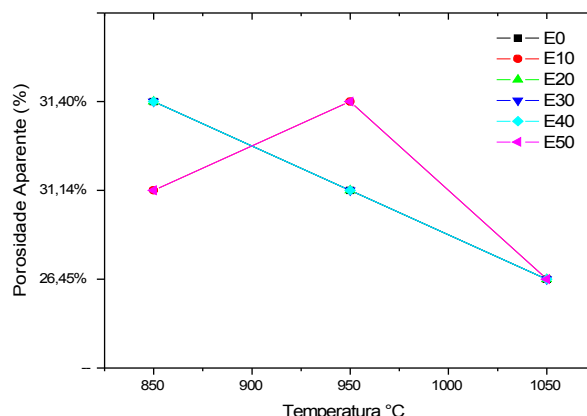


Figura 8: Gráfico do comportamento da Porosidade Aparente em relação à temperatura de sinterização.

Analisando a Figura 7 verifica-se que os valores de absorção estão dentro dos valores especificados pela norma ABNT NBR 15270-1, 15270-2 para blocos cerâmicos para alvenaria de vedação e estrutural, respectivamente, segundo as quais os valores devem estar compreendidos em um intervalo entre 8% e 22% ^(4,5); e norma ABNT NBR 15310 para telhas cerâmicas, a qual especifica que os índices de absorção devem ser menores ou iguais a 20% ⁽⁶⁾. A análise da Figura 8 mostra que os valores de porosidade estão dentro do especificado ($\leq 35\%$) determinado por Sousa Santos ⁽⁷⁾.

As Figuras 9 e 10 mostram o comportamento da densidade aparente e retração linear de queima, respectivamente, em relação à temperatura de sinterização. A densidade e a retração linear de queima aumentam com o aumento da temperatura, pois com o aumento da temperatura a argila vitrifica e endurece perdendo assim porosidade, o que conseqüentemente, aumenta a densificação e produz retração nas peças. No início do processo de secagem, as partículas de argila estão envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação entre as partículas diminui o que ocasiona a retração. Em termos de produto, é necessário que essa retração seja mínima, para garantir controle dimensional das peças e minimizar a perda de massa.

O aumento da quantidade de escória incorporada à argila produz corpos mais densos devido ao aumento da quantidade de óxido de ferro (fundente) presente nas peças, apresentando níveis de densidade entre 1,78 e 2,03 g/cm³, com os maiores índices para maiores teores. As escórias cristalinas, ou seja, aquelas resfriadas lentamente carecem de propriedades hidráulicas ⁽⁸⁾, esta característica faz com que para concentrações acima de 20% o índice de retração seja menor. Para a retração linear de queima os valores variaram de 0,81% a 3,58%.

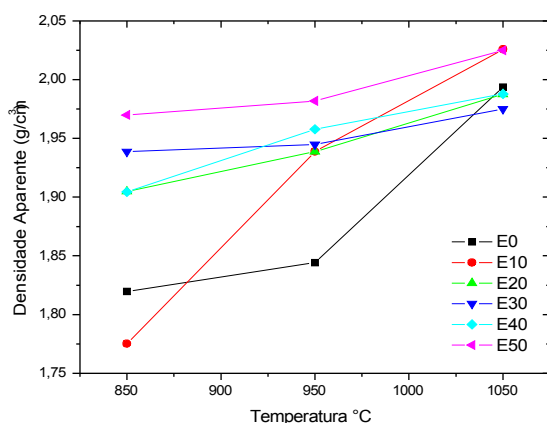


Figura 9: Gráfico do comportamento da Densidade Aparente em relação à temperatura de sinterização.

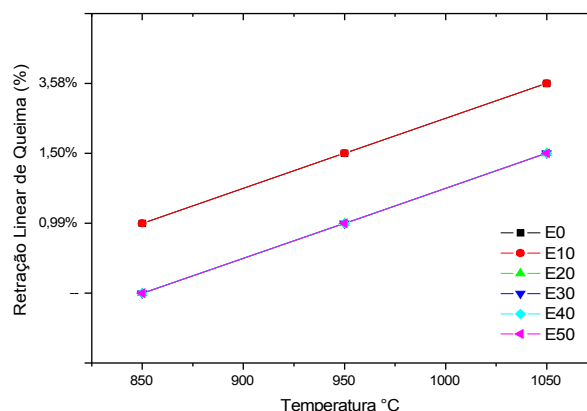


Figura 10: Gráfico do comportamento da Retração Linear de Queima em relação à temperatura de sinterização.

A Figura 11 apresenta o gráfico de resistência à compressão diametral em relação à temperatura de sinterização. A resistência à compressão não apresenta o comportamento esperado, isto é, aumentar com o aumento da temperatura, isto é devido à instabilidade química da escória de alto-forno mediante aquecimento.

Os valores obtidos de resistência à compressão estão dentro dos valores especificados pelas normas ABNT NBR 15270-1 para blocos cerâmicos para alvenaria de vedação segundo a qual deve ser $\geq 1,5$ MPa para blocos com furos na horizontal e $\geq 3,0$ MPa para blocos com furos na vertical; e ABNT NBR 15270-2 para blocos cerâmicos para alvenaria estrutural a qual especifica valores $> 3,0$ MPa ^(4,5).

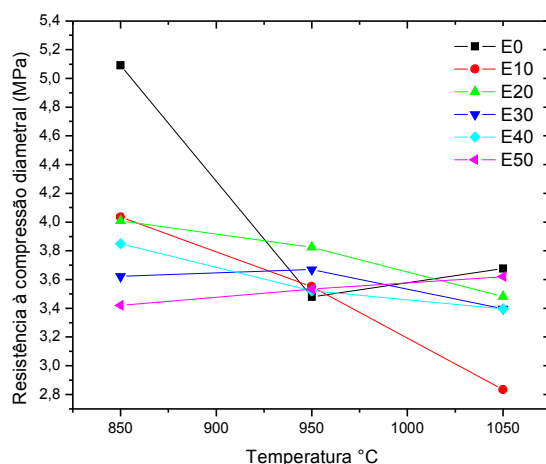


Figura 11: Gráfico do comportamento da Resistência à Compressão Diametral em relação à temperatura de sinterização.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram a evolução microestrutural das formulações estudadas nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, respectivamente. Em todas as formulações há a presença de quartzo na forma de tridimita, grãos de aspecto vítreo, resultante da transformação do quartzo beta em torno de 800 °C. As pequenas placas cinza escuras são quartzos que foram atacados possivelmente por feldspatos, visto que são fases mais acessíveis para os mesmos, principalmente nos contornos. A presença de quartzo é identificável, principalmente, devido a sua expansão térmica, assim, durante o processo de sinterização o material se expande, quando o corpo resfria o grão retrai e dependendo do coeficiente de expansão térmico da matriz ocorre o desgaste da mesma.

Com o aumento da temperatura e do teor de escória incorporado nas massas cerâmicas observa-se a redução dos grãos de quartzo, e dos outros minerais acessórios normalmente encontrados em argilas vermelhas como feldspatos e micas. As formulações E0 (50% argila Barro Bom – 50% Itupiranga) apresentam em todas as temperaturas de estudo a presença de FeO na forma de grãos de formato irregular, os quais apresentam uma diminuição no tamanho de acordo com o aumento da temperatura, indicando que os mesmos estão sendo consumidos para a formação da fase vítrea.

Para maiores temperaturas e teores de escória verifica-se a crescente formação de placas de silicato de cálcio, as quais se formam devido as reações que ocorrem entre o quartzo e o CaO em temperaturas acima de 900 °C, contribuindo para maior resistência mecânica do produto ⁽⁹⁾. O aumento da temperatura de sinterização promove o refinamento das placas de silicato de cálcio, através do processo de nucleação, que flui da matriz para o silicato de cálcio, fato que fica evidente nas imagens 13A, 13B e 14B. Este refinamento contribui para o aumento da porosidade intragranular, levando a uma redução considerável da resistência mecânica.

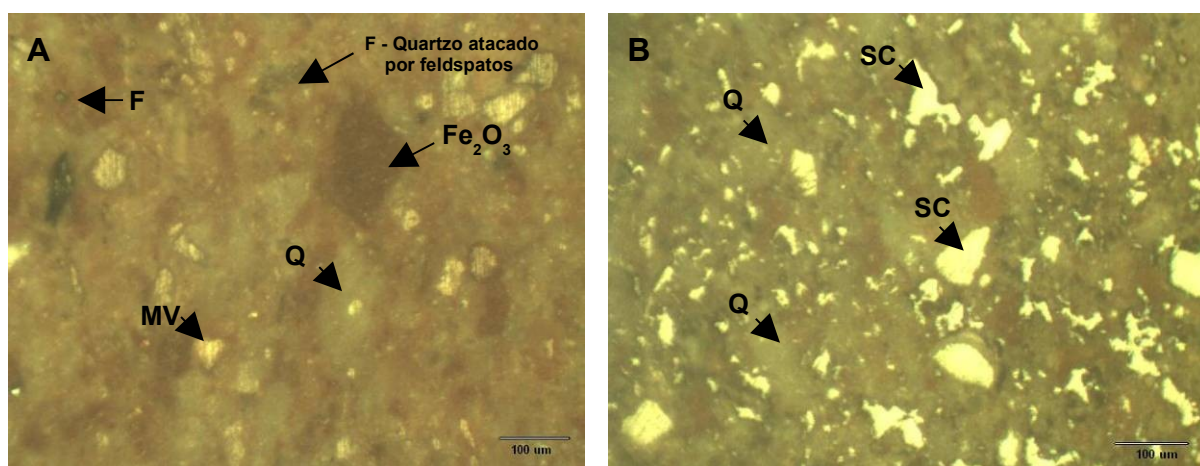


Figura 12: Aspectos microestruturais das formulações: E0 e E40 sinterizadas a 850 °C. Onde: Q - Quartzo; F – Quartzo atacado por feldspatos; SC – Silicato de cálcio; MV – Mica muscovita.

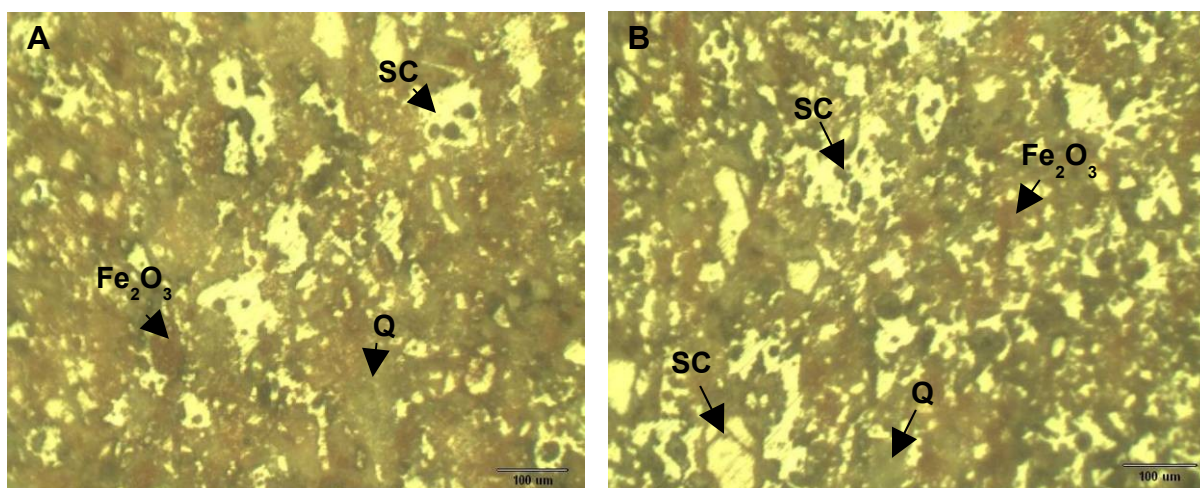


Figura 13: Aspectos microestruturais das formulações: E30 e E40 sinterizadas a 950 °C. Onde: Q - Quartzo; SC – Silicato de cálcio; Fe₂O₃ - Hematita.

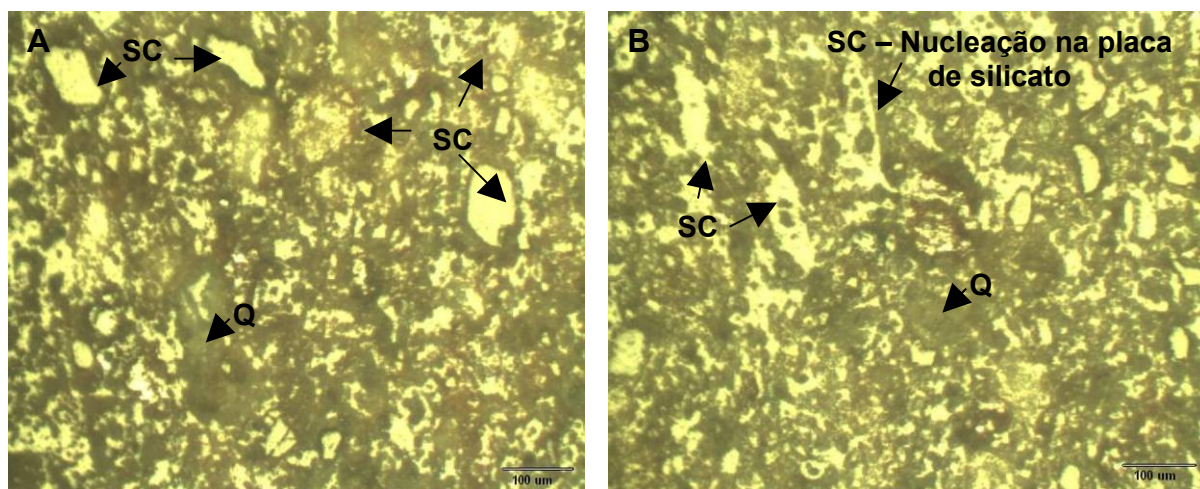


Figura 14: Aspectos microestruturais das formulações: E40 e E50 sinterizadas a 1050 °C. Onde: Q - Quartzo; SC – Silicato de cálcio.

AGRADECIMENTOS

À CMT Engenharia pela realização dos ensaios de compressão diametral.

CONCLUSÕES

As formulações contendo escória de alto-forno apresentaram comportamento linear de absorção e porosidade, diminuindo com o aumento da temperatura. Os valores obtidos estão de acordo com níveis especificados pelas normas ABNT NBR 15270-1, 15270-2 e 15310 podendo ser empregadas na produção de blocos cerâmicos para alvenaria de vedação e estrutural telhas cerâmicas.

O módulo de resistência à compressão diametral está dentro dos padrões estabelecidos pelas normas ABNT NBR 15270-1, 15270-2 para blocos cerâmicos para alvenaria de vedação e estrutural. A produção de telhas requer o ensaio de resistência à flexão, o que não foi contemplado neste estudo.

Temperaturas acima de 1150 °C são excessivas para formulações contendo escória mesmo em baixos teores, como 10% por exemplo, levando à fusão dos corpos-de-prova.

REFERÊNCIAS

- (1) Norma ABNT NBR 10004. **Resíduos sólidos: classificação**. 2004. 71 p.
- (2) DOS REIS, J.P.; WEHLE, M.; FOLGUERAS, M.V.; CORREIA, S.L.; Incorporação de escória de alto forno e vidro reciclado em cerâmica vermelha. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, BA, 2007.

Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, ABC, 2007. Ref. 03-018. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/51cbc/artigos/51cbc-3-18.pdf>. Acesso em: 18 de abril de 2010.

- (3) MOREIRA, A.C.M.; COSTA, D.S.; Estudo do aproveitamento da escória de alto forno das siderúrgicas de Marabá-PA para fabricação de material cerâmico. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, PR, 2006. Foz do Iguaçu/PR. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais.** São Paulo, Metallum, 2006. Ref. 112-031. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-112-031.pdf>. Acesso em: 18 de abril de 2010.
- (4) Norma ABNT NBR 15270-1. **Componentes cerâmicos – parte 1: blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – terminologia e requisitos.** 2005. 11 p.
- (5) Norma ABNT NBR 15270-2. **Componentes cerâmicos – parte 2: blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – terminologia e requisitos.** 2005. 11p.
- (6) Norma ABNT NBR 15270-2. **Componentes cerâmicos – telhas terminologia, requisitos e métodos de ensaio.** 2009. 47p.
- (7) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas.** Ed.2. vol.1. Edgard Blücher. São Paulo, 1992.
- (8) MOREIRA, C.C. Características e desempenho da escória de alto-forno como agregado para utilização em camadas granulares de pavimentos. In: **37º RAPAv/11º ENACOR.** Goiânia, 2006. Disponível em: <http://www.solocap.com.br/trabalhotecnico002.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2010.
- (9) DE MORAES, M.L.V.N. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico – 2007, 153p.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM/RN, Natal.

CHARACTERIZATION OF CERAMIC MASSES WITH THE INCORPORATION OF BLAST FURNACE SLAG

ABSTRACT

The city of Marabá has been presenting an ironmaster industrial increasing, these industries act processing part of the iron ore produced at Carajás mine. Consequently, big volumes of industrial wastes had been produced every year. The present study aimed at development and characterization of ceramic masses with the incorporation of blast furnace slag for the use at red ceramic industries. Ceramic masses containing a mix of red clays and slag were homogenized, after that, samples were prepared by uniaxial pressing and sintered at temperatures between 850 °C and 1150 °C. The masses had their physical and mechanical properties, transformations of phases and microstructural variations evaluated.

Key-words: blast furnace slag, red ceramic, ceramic masses.