



ADIÇÃO DE ESCÓRIA DO REFINO SECUNDÁRIO VIA ACIARIA ELÉTRICA EM MATERIAL CERÂMICO¹

Marília Duarte Cardoso²
Carlos Alberto Mendes Moraes³

Resumo

A caracterização e segregação são etapas fundamentais para se verificar as potencialidades da reciclagem de resíduos sólidos. Atualmente ainda não se tem aplicações consolidadas para a reciclagem de escória de refino secundário gerada no processo de fabricação de aço via aciaria elétrica, o que se torna fundamental para valorizá-los como co-produtos possibilitando que menos resíduos sejam dispostos em aterros, minimizando o impacto ambiental. Foram produzidos em laboratório, no presente trabalho, corpos de prova cerâmicos contendo escória do refino secundário de aciaria elétrica para avaliar a influência do tempo de estocagem em pilha nas propriedades mecânicas e estruturais dos CP cerâmicos produzidos. Foram analisadas a propriedades de resistência mecânica na flexão, absorção de água, e porosidade aparente. Os resultados mecânicos mostraram que a escória tem potencialidade para ser utilizada como adição em material cerâmico nas condições do presente trabalho. Os resultados ainda indicaram que o tempo de estocagem no pátio deve ser ampliado para garantir a estabilização do resíduo. Esta estabilização significa evitar a presença de cal livre no co-produto, pois este composto gera expansibilidade quando misturado com água na massa cerâmica durante seu processo de secagem e sinterização.

Palavras-chave: Escória; Reciclagem; Aciaria elétrica; Material cerâmico.

ADDITION OF SLAG FROM SECONDARY REFINING OF ELECTRIC STEELMAKING ROUTE IN CERAMIC MATERIAL

Abstract

The characterization and segregation are the first steps to verify the potential of recycling of a solid waste. Currently there are no consolidated applications for the recycling of secondary refining slag from electric steelmaking, which is critical for valuing them as byproducts allowing less waste in land fields. Ceramic samples were built in laboratory scale containing secondary refining slag from electric steelmaking. It was evaluated the influence of land fielding time in piles in the mechanical and structural properties of the ceramic samples. It was analyzed the mechanical strength in flexion, water absorption, and apparent porosity. The mechanical properties results showed that this slag has potentiality to be used as addition in ceramic material. However, the result also indicated that the land fielding time should be greater to guarantee the stabilization of the solid waste. Such stabilization means to avoid the presence of free lime in the byproduct, because this compound generates expansibility when mixed with water in the ceramic material during the sinterization process.

Key words: Slag; Recycling; Electric steelmaking; Ceramic material.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

² Geóloga, Mestre – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade do vale do Rio dos sinos Unisinos. e-mail: marilia.geologia@gmail.com

³ Membro da ABM, Prof. Dr. – Eng. Metalúrgico – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Núcleo de Caracterização de Materiais, Universidade do Vale do Rio dos Sinos /Unisinos. e-mail: cmoraes@unisinos.br



1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como propósito avaliar a reciclagem da escória de aciaria elétrica previamente beneficiada, gerada durante o refino secundário no processo siderúrgico de fabricação do aço. O objetivo foi a incorporação da escória em material cerâmico baseado nas etapas prévias de caracterização e segregação do resíduo com a finalidade de verificar a influência do tempo de estocagem nas propriedades mecânicas e estruturais dos corpos de prova cerâmicos.

As etapas de caracterização de um resíduo têm como objetivo principal a determinação das suas características físico-químicas e a avaliação da sua periculosidade. A caracterização química, física e de fases de um resíduo sólido são etapas fundamentais para avaliar a viabilidade de reciclagem, e devem ser realizadas da forma mais completa possível.⁽¹⁾

Nas siderúrgicas brasileiras o processo de refino secundário via aciaria elétrica, tipo forno panela é o mais utilizado.⁽²⁾ A Figura 1 mostra esquematicamente as entradas de matéria prima no forno panela utilizado no refino secundário do aço.

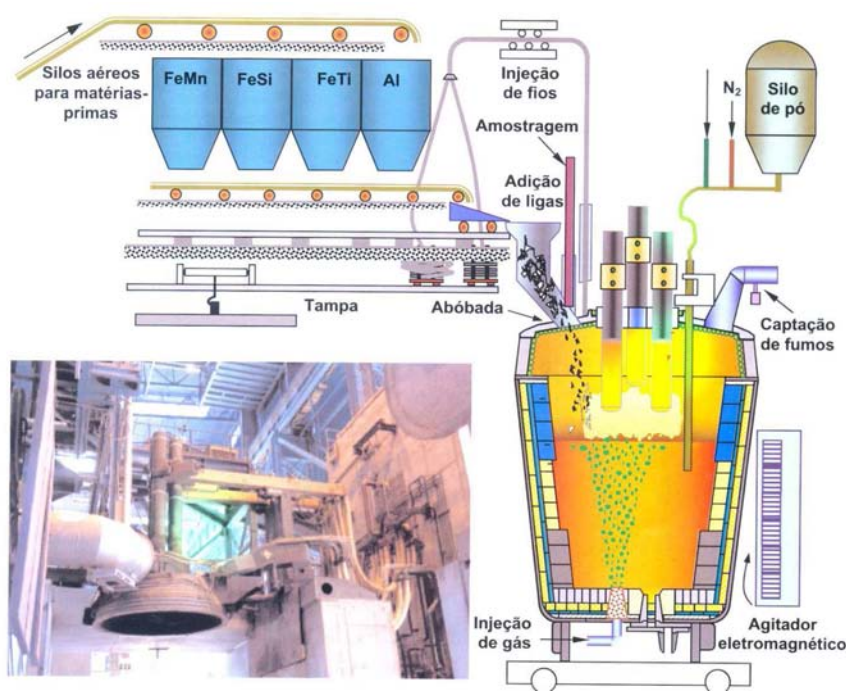


Figura 1 -
do refino
secundário
panela nas
siderúrgicas

Brasil.⁽²⁾

Etapas
forno-
usinas
no

A escória possui na sua composição óxidos metálicos e não-metálicos. Na siderurgia a cal (>49% de CaO) é utilizada como fundente e fluxante. Na produção de aços comuns, a quantidade de cal consumida no FEA é de 25 kg a 30 kg de cal calcítica e 7 kg a 12 kg de cal dolomítica por tonelada de aço líquido. Na produção de aços especiais o consumo é maior.⁽³⁾

A escória é um dos resíduos mais gerados numa siderúrgica, por isso é tão importante que se pense em sua reciclagem. A geração da escória de aciaria FEA pode variar entre 70 e 170 kg por tonelada de aço líquido.⁽⁴⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental compreendeu 3 etapas: segregação e amostragem, caracterização (resíduo e argila) e a confecção dos corpos de prova.

Os CP'S produzidos neste trabalho, em escala laboratorial, foram confeccionados com diferentes teores de adição de escória e dois tempos de estocagem: 1 Dia (D1) e 45 Dias (D45) de estocagem, para mostrar a influência do tempo de estocagem no material. Após essa etapa, foram realizados ensaios tecnológicos (resistência mecânica na flexão, absorção de água, e porosidade aparente) para analisar as propriedades mecânicas e estruturais do material (Figura 2).



Figura 2 – Fluxograma da metodologia.

Neste trabalho o foco está na adição do resíduo ao cerâmico, as etapas de segregação, amostragem, e caracterização foram realizadas de acordo com Cardoso e Moraes⁽⁵⁾ e Cardoso.⁽⁶⁾

2.1 Composição Química do Material e Formulação dos Traços

A argila e a escória utilizadas nesta pesquisa tiveram suas composições químicas previamente definidas.

A análise química qualitativa da argila foi realizada pelo método de fluorescência de raios – X (Tabela 1), no Laboratório de Análises químicas do CIENTEC/RS, em espectrômetro, marca Rigaku, modelo RIX 3100.



Tabela 1 – Análise Química qualitativa da argila

Elementos	Argila
Maior quantidade	silício (Si) e ferro (Fe)
Menor quantidade	alumínio (Al), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti) e manganês (Mn)
Traços	magnésio (Mg), rubídio (Rb), estrôncio (Sr), fósforo (P) e zircônio (Zr).

A análise química da escória foi realizada nas amostras D1 e D45, como recebidas, pelo método de fluorescência de raios-x (qualitativa e quantitativa) no laboratório da empresa siderúrgica e pelo mesmo método, entretanto apenas qualitativa no Laboratório de Metalurgia Física da UNISINOS, em espectrômetro, marca Shimadzu. Foram realizadas duas análises químicas em cada laboratório, uma para cada amostra de escória (D1 e D45). Os elementos analisados foram: Si, Mn, P, S, Cr, V, Ti, Al, Mg, Ca, Fe, Na e K.

Os resultados (Tabela 2) foram transformados de óxidos para a forma elementar, por ser mais coerente já que muitos elementos não se apresentam na forma de óxido mais estáveis na escória.

Tabela 2 – Composição química elementar das escórias

Elemento (%)	D1	D45
Si	14,90	13,85
Ca	21,35	19,4
Fe	13,11	19,20
Mg	9,56	10,01
Al	6,28	4,16
Mn	1,70	1,70
Cr	0,95	0,59
P	0,07	0,09
S	0,29	0,37
Ti	0,19	0,17
Na	0,30	0,11
K	0,20	0,08
V	0,054	0,05
Total elementar	68,95	50,47

Os teores de adição da escória 5%, 10% e 15% com uma granulometria \leq 0,59mm ao material cerâmico. A granulometria foi escolhida pela quantidade predominante. Foram ao todo confeccionados 700 corpos de prova cerâmicos, sendo 100 corpos do traço referência e 600 com as escórias D1 e D45, cujos traços são mostrados na Tabela 3.



Tabela 3 – Formulação⁽⁶⁾

TRAÇOS	TEORES		
	5%	10%	15%
D1	argila (12 kg) escória (1,2 kg) e água (27,62%)	argila (12kg) escória (2,4 kg) e água (26,25%)	argila (12kg) escória (3,6 kg) e água (25,58%)
TD45	argila (12 kg) escória (1,2 kg) e água (27,77%)	argila (12kg) escória (2,4 kg) e água (26,21%)	argila (12kg) escória (3,6 kg) e água (25,64%)

A argila e a escória foram previamente preparadas. A argila utilizada foi seca em estufa, em temperatura de 110°C por 48 horas. Após a secagem, partes da argila mais consolidadas foram cominuídas, para homogeneizar a amostra e facilitar a mistura. A escória foi seca em estufa em temperatura de 100°C por 24 horas, para que sua umidade não interferisse na umidade da mistura e, conseqüentemente, nos resultados.

A escória precisou ser moída antes da adição ao material cerâmico. Esse procedimento foi realizado através de um teste para saber qual o tempo ideal (para evitar desperdício de tempo e energia) de moagem. Para isso foi utilizado o moinho excêntrico, modelo CB2-T. Controlou-se o tempo em 30 min, 1h e 1:30h. Nesses tempos, o moinho era parado e toda a amostra era peneirada, para se verificar a quantidade obtida de escória $\leq 0,59$ mm. O tempo ideal determinado para o funcionamento do moinho foi de 30 minutos.

A argila e o resíduo, após a etapa de preparação foram então colocados num misturador de argamassa, modelo MH – 50, para que houvesse a homogeneização da mistura. O tempo foi de aproximadamente 10min., variando de acordo com o traço.

A água é um fator determinante para as características dos CP, principalmente após a sinterização. Deve-se colocar pouca água na mistura, pois os teores excessivos podem gerar elevadas contrações durante as etapas de secagem e queima, acarretando num aumento da porosidade, perda de resistência mecânica e aumento de permeabilidade à água.⁽⁷⁾ Por isso, a adição de água em massa à escória foi feita aos poucos, até que a massa se tornasse plástica, variando de acordo com a porcentagem de resíduo no traço.

2.2 Conformação, Secagem e Sinterização dos Corpos de Prova

As formulações foram extrudadas em uma maromba a vácuo (modelo 051), no Laboratório de Materiais de Construção da Unisinos.

Os CP's após serem conformados ainda contêm de 5% a 35% de água, por isso a etapa de secagem é tão importante quanto à etapa de sinterização. Sendo assim, a secagem dos corpos-de-prova foi executada em duas etapas: secagem ao ar e em estufa⁽⁸⁾.

A secagem ao ar foi realizada com a exposição das peças conformadas em uma sala climatizada, com temperatura constante de 24±1°C e umidade relativa de



≈70%. O tempo de secagem ao ar foi de 72 horas, visualmente suficiente para o desaparecimento da umidade superficial dos corpos-de-prova. Nas primeiras 24 horas ficaram cobertos com pano úmido. A secagem em estufa foi realizada a temperatura de 100°C por 24 horas.

A sinterização dos corpos de prova foi em forno elétrico tipo mufla, em temperaturas de 850°C e 950°C. Estas temperaturas foram escolhidas por serem temperaturas usuais utilizadas em olarias.

2.3 Ensaios Tecnológicos

Ensaios de resistência mecânica na flexão, absorção de água, e porosidade aparente foram realizados nos CP's sinterizados.

2.3.1 Resistência Mecânica à Flexão a 3 Pontos

A resistência mecânica dos corpos de prova foi realizada através da determinação da resistência mecânica à flexão a três pontos, segundo a norma NBR 15270-1.⁽⁹⁾

Para o cálculo foi utilizada a equação 1, abaixo:

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L-l)}{b \times d^2} \quad (1)$$

Onde:

σ = tensão máxima de ruptura (MPa);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

l = distância entre os apoios superior (mm);

L = distância entre os apoios inferior (mm).

O equipamento utilizado para a realização do ensaio foi a máquina universal de ensaio, modelo DL 2000, classe I (EMIC), do Laboratório de Materiais de construção da Unisinos.

2.3.2 Absorção de Água e Porosidade Aparente

Na realização do ensaio de absorção de água foi considerado a mesma massa da amostra seca (P_s), a massa da amostra úmida (P_u) e a massa da amostra imersa (P_i). Para garantir o fechamento dos poros do corpo de prova imerso e úmido é necessário que ele tenha sido imergido em água por um mínimo de 24 horas. Na realização da massa imersa, utilizou-se o Princípio de Arquimedes, de deslocamento de um fluido por um corpo imerso.

A equação 1 refere-se ao método de Arquimedes para o cálculo da porosidade aparente.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (2)$$

Para o cálculo da absorção de água foi utilizada a equação 3.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3)$$



Para a pesagem dos corpos-prova secos e saturados e imersos foi utilizada balança eletrônica de precisão, com sensibilidade de 0,1g e tempo de estabilização de 3s (modelo AM 5500) do Laboratório de Materiais de Construção / UNISINOS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos Ensaio realizados nos CP's sinterizados.

3.1 Resistência Mecânica à Flexão a 3 Pontos

Segundo a NBR 15270-1,⁽⁹⁾ a tensão mínima de ruptura após a sinterização é de 1,5 MPa (cerâmicos e blocos comerciais de vedação) e 3,0 MPa (cerâmicos e blocos comerciais com função estrutural). Para o ensaio de resistência mecânica na flexão a três pontos, após a sinterização foram analisadas 20 medidas de corpos de prova ,que estão representadas no gráfico da Figura 5 (TD1) e na Figura 6 (TD45).

A variação de resistência mecânica para o Traço-D1 ficou entre 4,32 MPa a 8,55 MPa, enquanto o Traço-D45 ficou entre 5,32 e 8,60 MPa de resistência mecânica na flexão.

Quanto aos corpos de prova D1, a resistência mecânica diminuiu com o aumento de adição de escória em relação ao CP referência. A menor resistência mecânica foi com a adição de 10% (nas duas temperaturas de sinterização).

Os corpos de prova D45 (10% e 15% de adição), na temperatura de 850°C, tiveram um aumento na resistência mecânica, entretanto para a temperatura de 950°C houve uma diminuição da resistência com o aumento do teor de escória, isto pode estar relacionado a uma maior densificação dos corpos de prova.

Os corpos de prova D1 e D45, sinterizados em 950°C, apresentaram resistências mecânicas um pouco maiores que os da temperatura de 850°C. Vilela *et al.*⁽¹⁰⁾, ao estudarem escória de aço inoxidável em material cerâmico também atribuíram a melhor resistência a este fator. Colatto,⁽⁸⁾ ao estudar resíduo de ETE de indústria de papel, também relacionou que o aumento da resistência mecânica tinha relação direta com o aumento da temperatura de sinterização.

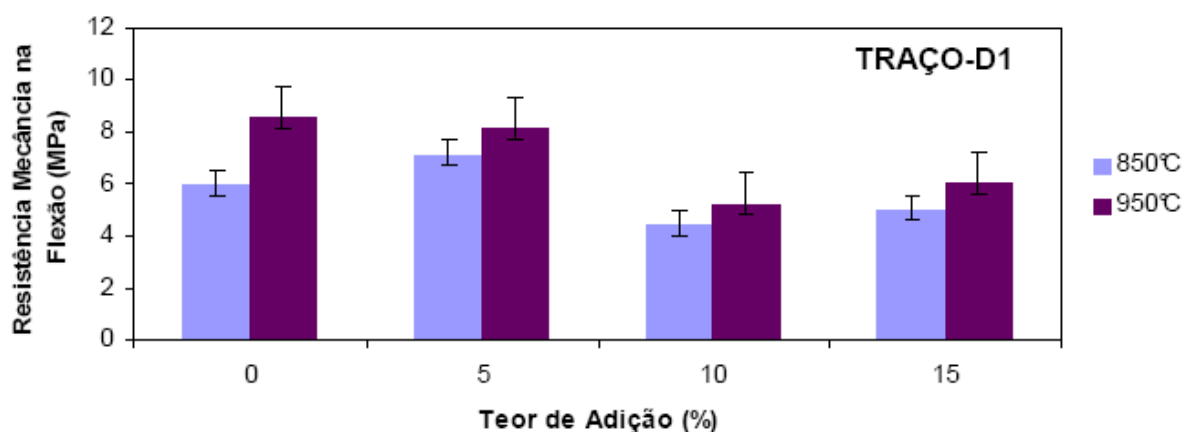


Figura 5 – Resistência mecânica dos CP D1.

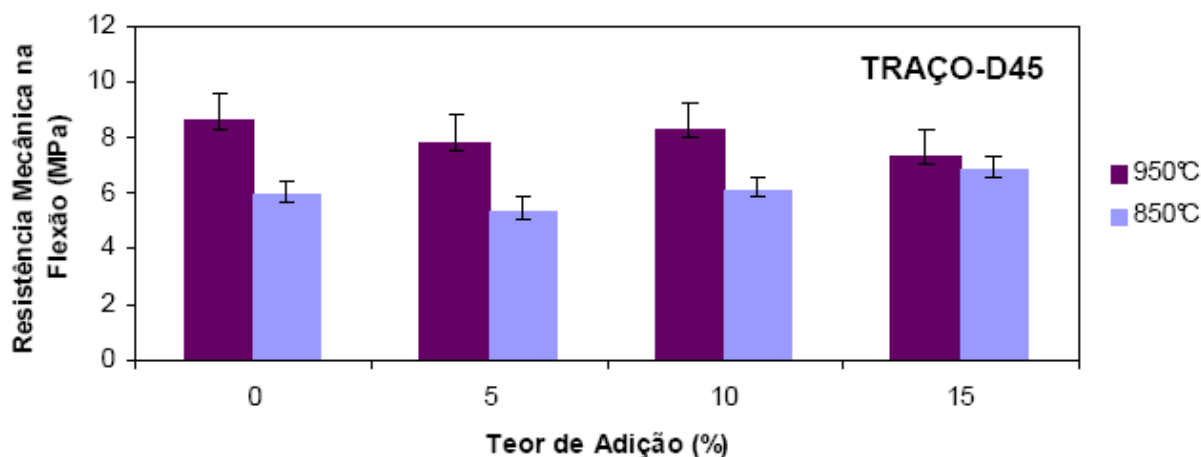


Figura 6 – Resistência mecânica dos CP D45.

Dana *et al.*⁽¹¹⁾ verificaram no seu estudo que a escória quando adicionada ao material cerâmico, melhora a resistência mecânica do material cerâmico, devido à presença de óxidos alcalino-terrosos na escória que desenvolvem mulita e anortita em altas temperaturas (acima de 1.000°C).

Em relação ao traço Referência, o D1 com 5% de escória apresentou resistência mecânica maior. Já nos corpos D45, os sinterizados a 850°C com 10 e 15% de adição ficaram acima do referência enquanto para a temperatura de 950°C nenhum ficou com resistência acima do referência.

As melhores resistências mecânicas foram: D1 com 5% de escória (para as duas temperaturas) e D45 com 10% e 15% de escória (as duas temperaturas). Resultados semelhantes foram verificados por Vilela *et al.*,⁽¹⁰⁾ ao estudarem escória de aço inoxidável em adição ao material cerâmico.

Todos os Traços ficaram dentro da norma inclusive bem superior ao mínimo necessário para blocos cerâmicos de vedação (1,5 MPa), para resistência mecânica na flexão a três pontos após a sinterização

3.2 Absorção de Água

Segundo a norma NBR 15270-1,⁽⁹⁾ o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% e nem superior a 22%.

A absorção de água variou para o Traço-D1, que ficou entre 7,62% a 17,49%, enquanto o Traço-D45 ficou entre 3,6% e 17,63% (Figuras 7 e 8).

Em relação ao CP Referência, os corpos de prova D1 e D45 mantiveram valores de absorção similares, menos para o D1 (5% de adição) em D45 (10% de adição).

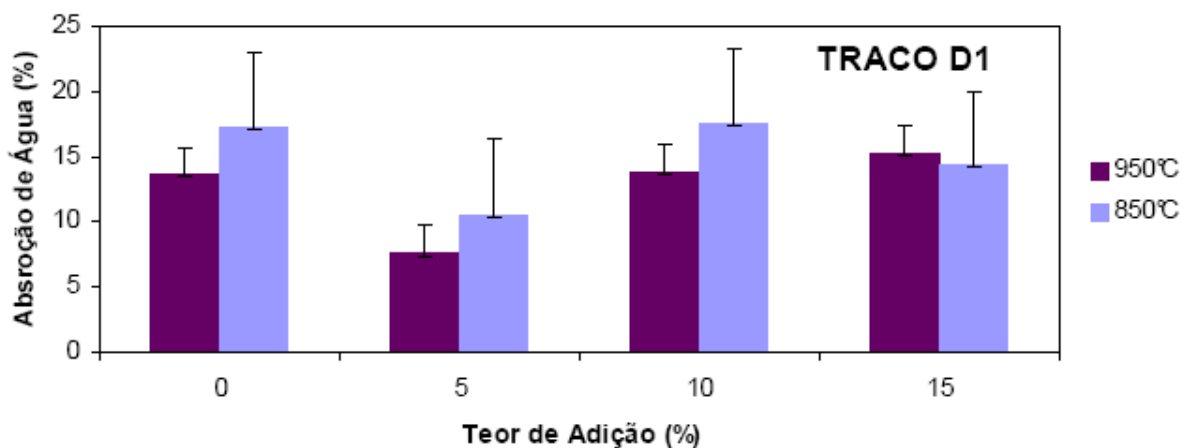


Figura 7 – Absorção de água dos CP D1.

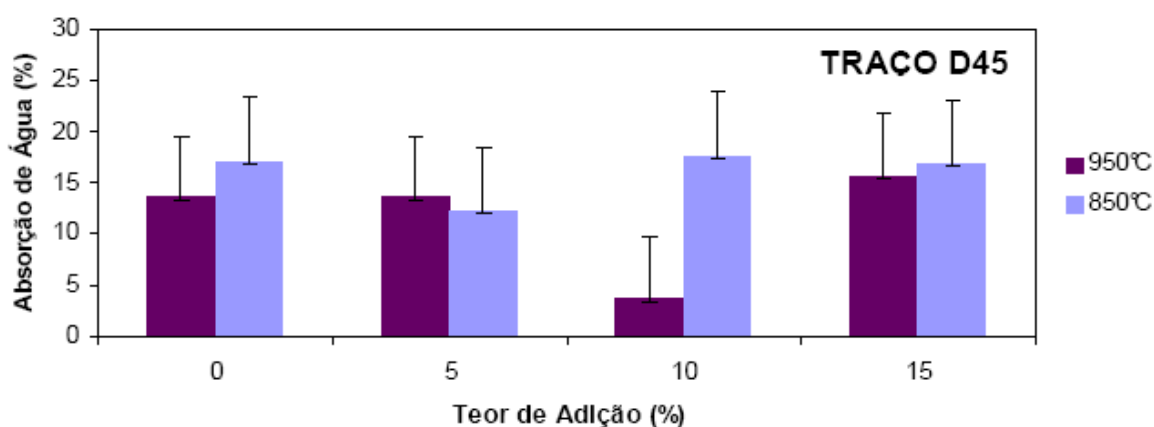


Figura 8 – Absorção de água dos CP D45.

Os corpos de prova sinterizados a 950°C tiveram uma menor absorção de água, isso pode estar ocorrendo porque esses corpos estão mais densos, isto é, sua estrutura é mais compacta e provavelmente menos porosa. Corpos de provas sinterizados acima de 900°C com 5% e 10% de lodo de ETE também tiveram redução na absorção de água, de acordo com Collatto⁽⁸⁾ devido a maior densificação do material.

Os corpos de prova D1 e D45 sinterizados na temperatura de 850°C, ficaram dentro da norma, enquanto os sinterizados a 950°C: D1 com 5% e D45 com 10% ficaram fora da norma, por apresentarem uma absorção de água menor que 8%.

3.3 Porosidade Aparente

A porosidade aparente do Traço-D1 ficou entre 15,08% a 32,34%, enquanto o Traço-D45 ficou entre 7,94% e 32,2%.

Nos Traços-D1 e D45, para a maior temperatura ocorreu uma menor porosidade aparente, exceto no teor de 5% do Traço-D45, provavelmente devido a uma maior densificação dos CP's, conforme constatado também em estudo com adição de escória de aço inoxidável (Vilela)⁽¹⁰⁾.

Quando comparados aos CP's Referências, os CP D1 e D45 apresentam uma porosidade aparente similar, com exceção dos corpos D1 (com 5%) e D45 (com 10%). Resultados similares foram encontrados por Vilela *et al.*⁽¹⁰⁾ ao adicionarem escória em material cerâmico.

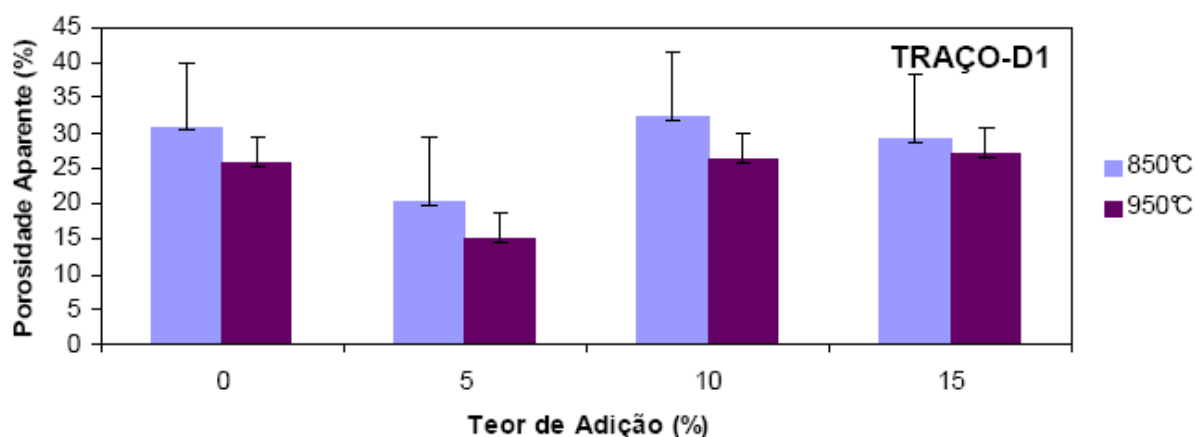


Figura 9– Porosidade Aparente dos CP D1.

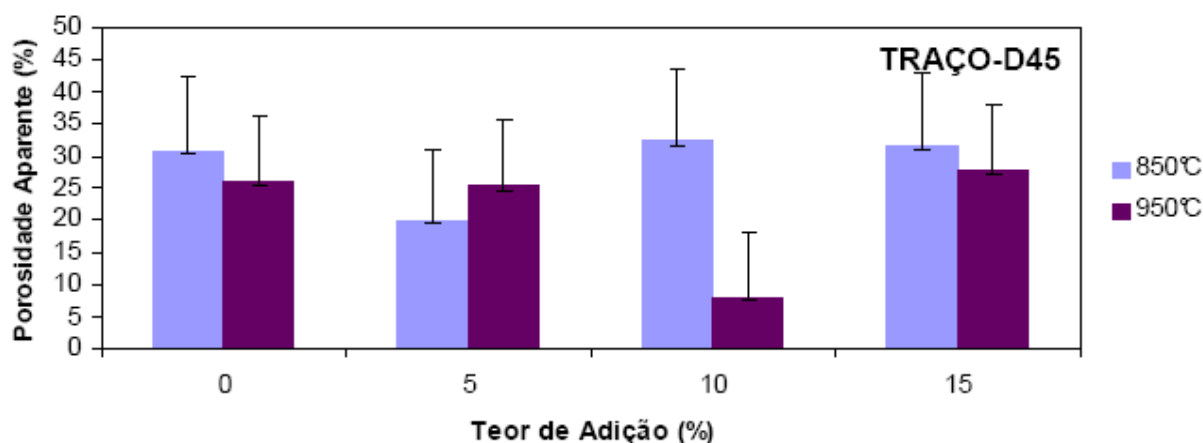


Figura 10– Porosidade Aparente dos CP D45.

Os corpos de prova para ambos os Traços de temperatura de sinterização de 950°C mostram uma tendência a poros em idade aparente menor que os da outra temperatura, inclusive no CP referência. Isto possivelmente está relacionado a densificação dos corpos de prova, o que não ocorre para a temperatura de 850°C, em ambos os CP's D1 e D45. À medida que o teor de escória aumenta a porosidade também aumenta. Vieira *et al.*⁽¹⁰⁾ alertaram que teores de adição de escória acima de 10% na cerâmica, causam aumento da porosidade final do produto.

Em relação aos corpos de prova sinterizados a 950°C, a tendência de redução de porosidade e absorção de água em função da adição de escória e sua vitrificação foi mascarado pelo maior aparecimento de fissuras junto a pontos brancos da amostra correlacionados a liberação de óxidos de cálcio na superfície durante sinterização (Cardoso).⁽⁶⁾

5 CONCLUSÃO

Os resultados mecânicos mostraram que a escória tem potencialidade para ser utilizada como adição em material cerâmico, considerando as condições estabelecidas no presente trabalho.

Nos corpos de prova após a sinterização, à influência nas características se deve ao tipo de escória, teor de adição e temperaturas de sinterização.



Pagnussat⁽¹²⁾ estudou o tempo de estocagem em escória e confirmou que não há um consenso no meio científico a respeito da estabilização volumétrica de qualquer tipo de escória. A partir disto, acredita-se que a estocagem utilizada neste trabalho ainda não pode ser considerada adequada, apesar dos resultados favoráveis em termos de propriedades mecânicas. O trabalho indica a necessidade de se estudar períodos de estocagem maiores, para garantir a estabilização do resíduo, em especial no que tange a presença de óxido de cálcio livre.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa, que possibilitou a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 MORAES, C. A. M., KIELNG, A G., PANAZZOLO, D., BREHM, F. A., KULAKOWSKI, M. A Influência da Segregação e Caracterização no Gerenciamento e Valorização de Resíduos Sólidos Industriais. In: 63^o Congresso da ABM 2008. pp. 1800-1809.
- 2 RIZZO, E. M.S., Introdução aos Porcessos de Refino Secundário dos Aços. ABM. São Paulo, 2006, pp.102.
- 3 MORAES, C.A.A., CALHEIRO, D., VARGAS, M., SANTOS, C. NETO, F.A.O., PIRES, D.C. Avaliação da Minimização do Consumo de Cal em Aciaria Elétrica e sua Contribuição para a Redução de Emissão de Gases de Efeito Estufa In: XL Seminário de Aciaria – Internacional, 2009, pp. 443- 453.
- 4 ROSA, M. A. Caracterização da Incorporação da Escória de Aço Inoxidável em Materiais Cerâmicos quanto a Imobilização de Cromo. Tese de Mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2001, pp. 129.
- 5 CARDOSO, M.D. Reciclagem de Escória de Forno Panela de Aciaria Elétrica em Material Cerâmico. Tese de Mestrado, PPGEC, UNISINOS, São Leopoldo, 2009, 179p.
- 6 CARDOSO, M.D. e MORAES, C.A.M. ESCÓRIA DE REFINO SECUNDÁRIO – ACIARIA ELÉTRICA: INFLUÊNCIA DA SEGREGAÇÃO NA RECICLAGEM In: 3o Seminário Regional Sul de Resíduos Sólidos, 2009, Caxias do Sul. Anais do 3º Seminário Regional Sul de Resíduos Sólidos. , 2009. v.1.
- 7 KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, C. G.A. Materiais da Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 1, pp 563-585, 2007.
- 8 COLLATTO, D. Utilização de Resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes de Indústria de Papel como Matéria-prima na Fabricação de Cerâmica Vermelha. Tese de Mestrado, PPGEM, UFRGS, 2008, pp.114.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 15270-1:componentes cerâmicos parte 1: blocos cerâmicos para alvenaria de vedação: terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.
- 10 VILELA, Antonio Cezar Faria, MORAES, C. A. M., MASUERO, Angela Borges, BERNARDES, Andrea, BERGMANN, Carlos. Reciclagem e Reaproveitamento de Escórias de Aço Inoxidável, 1994. (Relatório de pesquisa) pp. 150.
- 11 DANA, K., DEY, J., DAS, S.K. Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles. *Ceramics International*, 31:147–152, 2005.
- 12 PAGNUSSAT, D.T., MASCOLO, R. , POLISSENI, A.E., MASUERO, A.G. Avaliação da Expansibilidade de Escórias de Aciaria de Diferentes Siderúrgicas Brasileiras. In: 63º Congresso Anual da ABM, 2008, pp. 3262-3273.