

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DO CORTE DE GRANITO E ESCÓRIA DE ACIARIA LD PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND¹

Luiz Alberto Baptista Pinto Junior²

Felipe Fardin Grillo³

Bryane Prando Brandão⁴

José Roberto de Oliveira⁵

Jorge Alberto Soares Tenório⁶

Eduardo Junca⁷

Resumo

Este estudo aborda sobre a viabilidade técnica do aproveitamento de resíduo proveniente do corte de granito para ajustar a composição química da escória de aciaria LD visando à produção de cimento Portland. Para isso, foram realizadas a caracterização química dos resíduos e atingir a relação CaO/SiO_2 de 0,9 e 1,2 para escória de aciaria. Foram selecionadas amostras dos resíduos, misturadas, fundidas e resfriadas em água e no forno. Nas amostras resfriadas em água, após a análise no difratograma de raios-X, se apresentaram predominantemente amorfo. Para as amostras resfriadas ao forno, que se apresentaram vítreas, observou-se a presença das fases mineralógicas akermanita e gehlenita, a qual é considerada como a fase mineralógica ideal para a atividade hidráulica das escórias. O ajuste da composição química da escória de aciaria através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, transformando estes resíduos em um produto, que do mesmo modo da escória de alto-forno pode ser utilizada na fabricação de cimento.

Palavras-chave: Escória de aciaria LD; Resíduo de granito; Cimento Portland.

RECOVERY OF WASTE CUTTING OF GRANITE AND STEEL WORKS SCORES FROM LD FOR PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT

Abstract

This study focuses on the technical feasibility of utilization of waste from the cutting of granite to adjust the chemical composition of slag from steelworks LD aiming at the production of Portland cement. For that, the chemical characterization of waste was carried out and to achieve the relationship CaO/SiO_2 of 0,9 and 1,2 for the steelworks slag. We selected samples of the waste, mixed, melted and cooled in water and in the oven. Samples cooled in water, after being examined by the spectrum of X-ray diffraction presented predominantly amorphous. For samples cooled in the furnace, which were vitreous, there was the presence of mineralogical phases akermanita and gehlenita, which is considered as the ideal stage for the mineral water activity of the slag. The adjustment of the chemical composition of slag from steel works by the addition of waste granite was efficient, transforming the waste into a product, that's the same for blast furnace slag can be used in the manufacture of cement.

Key words: LD of steelworks slag; Residue of granite; Portland cement.

¹ *Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Ambiental e Tecnólogo em Processos Metalúrgicos.*

³ *Tecnólogo em Processos Metalúrgicos.*

⁴ *Tecnólogo em Processos Metalúrgicos e Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais..*

⁵ *Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais –PROPEMM – IFES.*

⁶ *Professor Doutor e titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP.*

⁷ *Mestrando do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP.*

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produção industrial traz consigo um grave problema, que está na disposição final dos resíduos gerados. A transformação dos resíduos industriais em subprodutos pode ser economicamente viável, uma vez que o descarte ou a disposição deste acarreta gastos para a empresa, como os relacionados ao transporte, ao controle ambiental ou a destinação final destes resíduos.⁽¹⁾

Neste trabalho foi estudada a viabilidade técnica do aproveitamento de resíduo proveniente do corte de granito para ajustar a composição química da escória de aciaria LD visando à produção de cimento Portland. Para isso, foram realizadas a caracterização química dos resíduos, atingir a relação CaO/SiO_2 de 0,9 e 1,2 para escória de aciaria, e verificar a formação de fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias. A presença das fases mineralógicas akermanita e gehlenita, são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.⁽²⁾

Diferentemente da escória de alto-forno, a utilização da escória de aciaria na fabricação de certos produtos, ainda é um obstáculo a ser superado. Tal fato se deve a alta relação CaO/SiO_2 presente na composição da escória de aciaria (em torno de 4), fazendo com que haja CaO livre.⁽³⁾ A fase CaO livre apresenta expansão e levam-se longos tempos para a sua estabilização, e, além disto, o CaO livre diminui a vitrificação da escória.⁽⁴⁾

O resíduo de granito possui alto teor de sílica, portanto uma nova rota para o seu aproveitamento pode estar no ajuste da composição química da escória de aciaria. O ajuste de composição se dará através da adição do resíduo de granito, que possui cerca de 60% de SiO_2 e 4% CaO , na escória de aciaria ainda líquida, que possui aproximadamente 45% CaO e 11% de SiO_2 , e do resfriamento rápido desta mistura em água a fim de tornar a nova escória formada vítrea, que é outro requisito básico para utilização da escória na fabricação de cimento.

Outro impasse na utilização do resíduo de granito como adição na escória é o seu elevado teor de ferro, proveniente da granalha e da serras usadas no corte dos blocos, este teor pode chegar até 21%, que segundo Cruz et.al.,⁽⁵⁾ a oxidação do FeO também pode prejudicar as propriedades do cimento se presente em teores acima de 4%.

A escória de aciaria também possui restrições com relação ao teor de ferro metálico, que em alguns casos pode chegar a 12%. Portanto para utilização proposta, ambos resíduos precisam ser submetidos a uma separação magnética, para a eliminação do ferro.⁽⁵⁾

Segundo Gumieri,⁽⁶⁾ o fenômeno da expansibilidade das escórias de aciaria é provocado pela hidratação do óxido de cálcio livre e do óxido de magnésio não-reagido. Em presença de umidade, estes óxidos hidratam, aumentando de volume. A expansão também pode estar associada ao polimorfismo do silicato dicálcico (C_2S) e à oxidação e corrosão do ferro metálico (Fe^0).

Porém o uso da escória de aciaria tem suas limitações, devido a sua expansibilidade, decorrente da presença, principalmente, de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livre.⁽⁷⁾

Para Machado,⁽⁸⁾ a composição química das escórias de aciaria é semelhante ao do cimento Portland, podendo ser utilizados para compor a matéria-prima da produção do clínquer. Entretanto os teores dos elementos expressos em forma de óxidos presentes, isto é, Si^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} , são consideravelmente diferentes.

Segundo Cruz et al.,⁽⁵⁾ os constituintes indesejáveis nos agregados de escória são o silicato dicálcico (C_2S), os sulfetos e o elevado teor de ferro. No entanto, como já mencionado, a transformação do silicato dicálcico da forma β para γ conduz à expansão e desintegração da escória. Entretanto, este fenômeno apenas ocorre para elevados teores de cal e, portanto a sua presença deve ser controlada através da relação CaO/SiO_2 , que relaciona a basicidade da escória.

Devido aos elevados teores de FeO , MnO e baixos teores de Al_2O_3 na escória de aciaria, as condições para fabricação de cimento Portland não é satisfeita, uma eventual utilização desse rejeito na fabricação de tais materiais de construção civil deve incluir a redução parcial dos óxidos instáveis e a adição de agentes estabilizantes do CaO e MgO livres, tais como SiO_2 e Al_2O_3 , até níveis compatíveis com a composição do clínquer ou a escória de alto-forno.⁽⁵⁾

Entretanto, um ajuste de composição química e conseqüente ajuste da basicidade, tão expressivo como o citado acima, seria possível através da adoção de algum processo pirometalúrgico que permitisse a redução dos óxidos instáveis FeO e MgO e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO_2 e Al_2O_3 , além da separação das partículas metálicas ou formadas na redução.⁽⁵⁾

Os resíduos provenientes do beneficiamento do granito são constituídos em sua maior parte por compostos químicos, expressos na forma de óxidos: sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), seguidos pela cal (CaO) e óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O). Também podem ser encontrados significativos teores de óxidos de ferro, mas o seu papel durante o processamento não é tão importante, sendo fundentes somente a altas temperaturas.⁽⁹⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas para a realização deste trabalho foram:

- seleção das amostras;
- caracterização química da escória de aciaria LD e do resíduo de granito;
- balanço de massa e preparo da composição das misturas;
- processo de fusão das misturas; e
- caracterização dos produtos.

2.1 Seleção das Amostras

A aquisição das amostras dos resíduos utilizadas nesta pesquisa foram à escória de aciaria LD e o resíduo proveniente do corte de granito. Na amostra de escória de aciaria, já foi realizada a separação do ferro contida na escória. Quanto às amostras de resíduo do corte de granito, não ocorreu contaminação da amostra com o ferro, pois o seu corte foi realizado com fio diamantado.

2.2 Caracterização Química da Escória de Aciaria LD e do Resíduo de Granito

Foram realizadas as análises químicas dos resíduos separadamente, para ajuste da basicidade da escória de aciaria LD e conseqüente calculo do balanço de massa e preparo da composição das misturas.

A Tabela 1 apresenta a composição química da escória de aciaria LD, realizada pela Arcelor Mittal Tubarão, situada na Serra/ES, indicando a percentagem de cada elemento presente na amostra.

Tabela 1. Análise química da escória de aciaria

Elemento	Composição Química (% em massa)	Desvio Padrão
CaO	46,00	0,200
MgO	7,00	0,100
SiO ₂	10,00	0,200
Al ₂ O ₃	1,50	0,040
MnO	6,00	0,070
P ₂ O ₅	2,00	0,100
FeO	27,00	0,200
S	0,04	0,003

A análise química do resíduo de granito foi realizada no Laboratório de Química Analítica da CELQA – Análises Técnicas Ltda., situada em Sorocaba/SP. A Tabela 2 apresenta a composição química do resíduo de corte de granito, indicando a porcentagem de cada elemento presente na amostra.

Tabela 2. Análise química do resíduo de corte de granito

Elemento	Composição Química (% em massa)
SiO ₂	59,60
CaO	4,60
MgO	1,80
Al ₂ O ₃	18,10
MnO	0,05
Fe ₂ O ₃	1,80
Na ₂ O	3,10
K ₂ O	3,70
TiO ₂	0,92
B ₂ O ₃	0,48
Umidade	0,45

Fonte: CELQA – Análises Técnicas Ltda.

2.3 Balanço de Massa e Preparo da Composição das Misturas

As proporções utilizadas na mistura entre escória de aciaria e resíduo de granito foram realizadas com o intuito de se obter as basicidades de 0,9 e 1,2. As proporções utilizadas para compor a relação SiO₂/CaO requerida para a realização deste estudo, está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Cálculo da massa de escória de aciaria e resíduo do corte de granito

BALANÇO DE MASSA PARA BASICIDADE (SiO ₂ /CaO)							
Massa do granito (g)	Auxiliar % em massa CaO	Auxiliar % em massa SiO ₂	% CaO na escória (fixa)	% SiO ₂ na escória (fixa)	Massa de CaO (granito-escória)	Massa de SiO ₂ (granito-escória)	Basicidade (SiO ₂ /CaO)
51,0	2,346	30,396	46,0	10,0	48,35	40,40	1,20
75,0	3,450	44,700	46,0	10,0	49,45	54,70	0,90

2.4 Processo de Fusão das Misturas

Para os ensaios de fusão foi utilizado um forno tubular Flyever – Modelo FE50RP Controlador, com capacidade de aquecimento de até 1.600°C. As amostras de cerca de 100 gramas da mistura dos resíduos foram introduzidas em um cadinho de alumina, que por sua vez, foram colocados em um cadinho de carbono para introduzi-lo ao forno. As quantidades de cada amostra utilizada na mistura, para atingir a basicidade requerida estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de cada amostra utilizada na mistura para atingir a relação SiO₂/CaO desejada

Basicidade	Quantidade de escória de aciaria (g)	Quantidade de resíduo de granito (g)
0,9	18	13,59
1,2	20	10,2

As temperaturas de ensaio utilizadas para a fusão das misturas estão apresentadas na Tabela 5, exemplificando a faixa de temperaturas de aquecimento do forno, mantendo a amostra na temperatura de 1500°C por um tempo aproximado de 45 minutos, que são suficientes para garantir uma completa fusão das amostras.

Tabela 5. Velocidades de aquecimento para sinterização dos cadinhos

Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)	Permanência na Temperatura máxima (min)
25 - 800	1	-
800 - 1500	5	45

2.5 Processo de Resfriamento das Amostras

Depois de realizado ensaio de fusão das misturas, as amostras foram obtidas por meio de dois processos de resfriamento, bruscamente em água e lentamente ao forno, caracterizando uma amostra para cada uma das basicidades estipuladas e posteriormente realizado a análise química do produto.

2.6 Caracterização dos Produtos

O material resfriado foi seco e submetido a ensaios de caracterização para verificar se ocorreu a formação das fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias, que permitem a sua utilização na fabricação de cimento, usando as seguintes técnicas:

- difratometria de raios-X (DRX);
- microscopia eletrônica de varredura (MEV); e
- espectrometria a dispersão de energia (EDS).

3 RESULTADOS

A Tabela 6 apresenta a porcentagem em massa dos elementos presentes no produto para as basicidades de 0,9 e 1,2, calculada a partir da composição química da escória e do granito.

Tabela 6. Análise química do produto

Elemento	Composição Química (% em massa)	
	Basicidade de 0,9	Basicidade de 1,2
CaO	28,26	32,02
SiO ₂	31,26	26,75
MgO	4,77	5,25
Al ₂ O ₃	8,62	7,11
MnO	3,45	3,99
FeO	16,12	18,44
P ₂ O ₅	1,14	1,32
S	0,02	0,03
Na ₂ O	1,33	1,05
K ₂ O	1,59	1,25
TiO ₂	0,39	0,31
B ₂ O ₃	0,21	0,17

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios-X correspondentes as amostras resfriadas em água para as basicidades de 0,9 e 1,2, respectivamente.

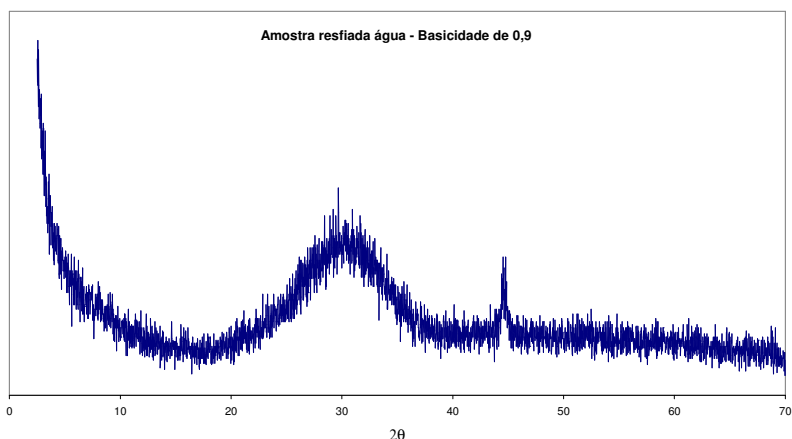


Figura 1. Espectro de difração de raios-X da amostra resfriada em água com basicidade de 0,9.

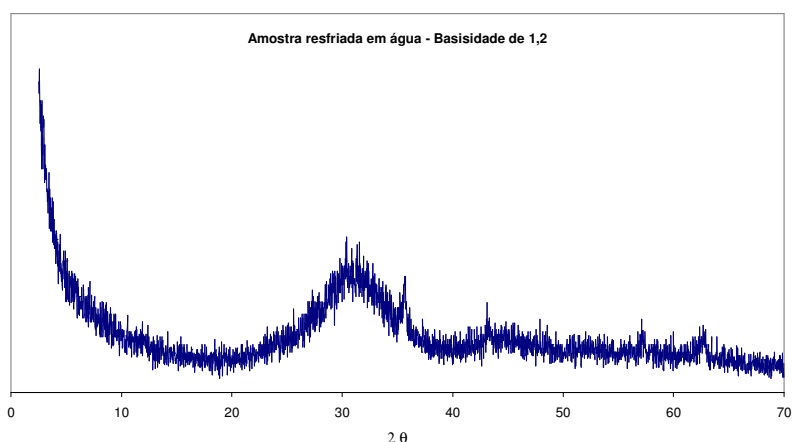


Figura 2. Espectro de difração de raios-X da amostra resfriada em água com basicidade de 1,2.

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios-X correspondentes as amostras resfriadas ao forno para as basicidades de 0,9 e 1,2, respectivamente.

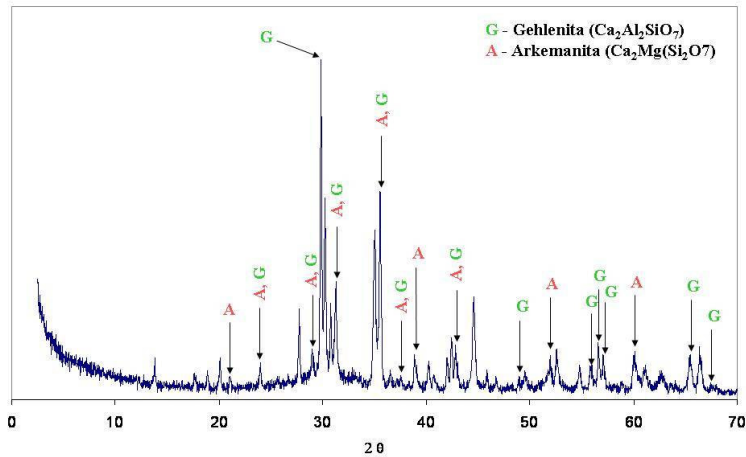


Figura 3. Espectro de difração de raios-X da amostra resfriada ao forno com basicidade de 0,9.

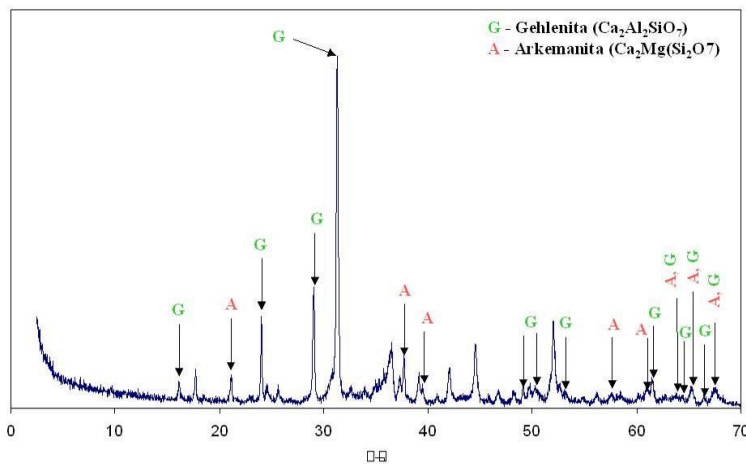


Figura 4. Espectro de difração de raios-X da amostra resfriada ao forno com basicidade de 1,2.

Através da análise indicativa por MEV/EDS permitiu identificar as fases presentes na mistura. As micrografias e os espectros de EDS das amostras resfriadas rapidamente (em água) e lentamente (ao forno) para as basicidades de 0,9 e 1,2 estão apresentadas nas Figuras 5 a 8.

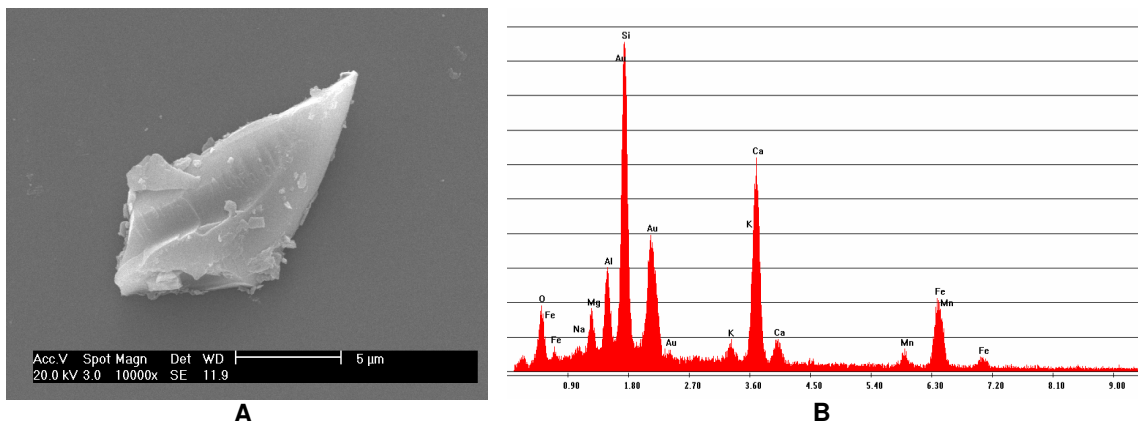


Figura 5. Análise indicativa por MEV (A) e EDS (B), na região da amostra, resfriada rapidamente e com basicidade de 0,9.

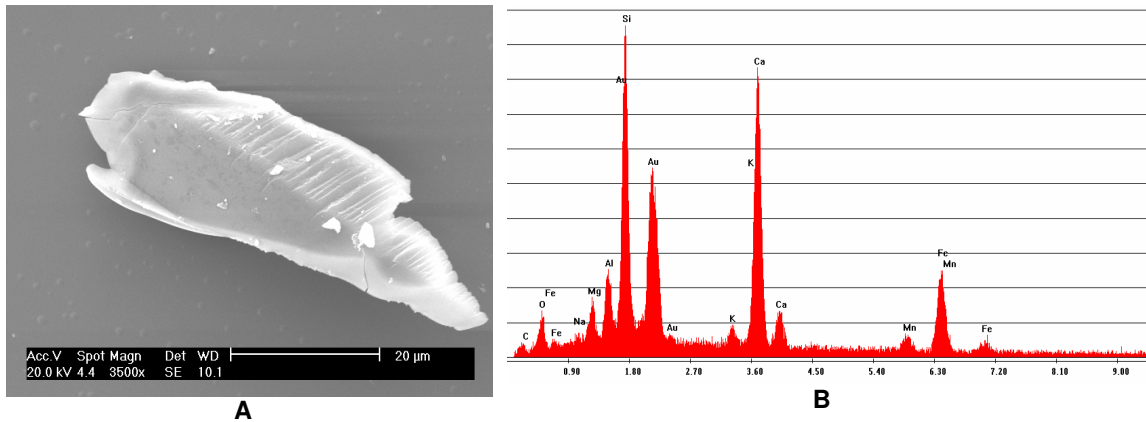


Figura 6. Análise indicativa por MEV (A) e EDS (B), na região da amostra, resfriada rapidamente e com basicidade de 1,2.

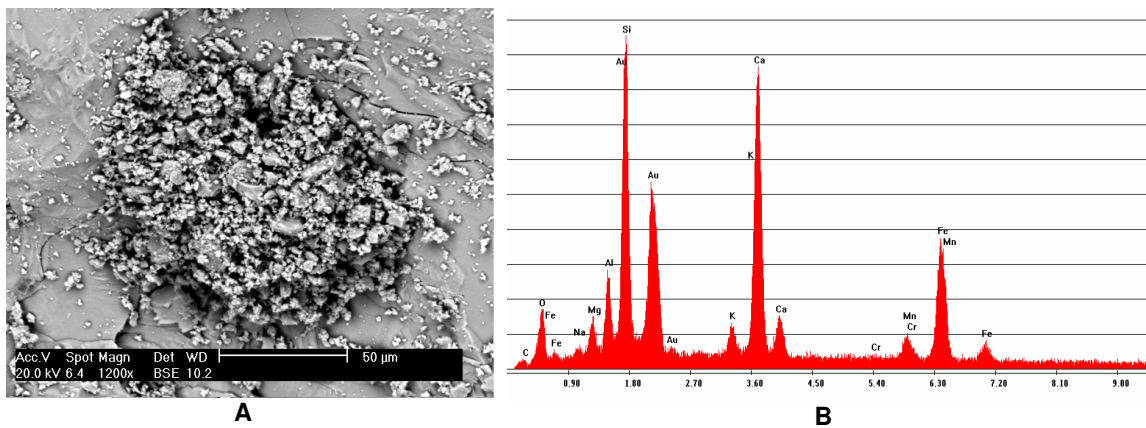


Figura 7. Análise indicativa por MEV (A) e EDS (B), na região da amostra, resfriada lentamente e com basicidade de 0,9.

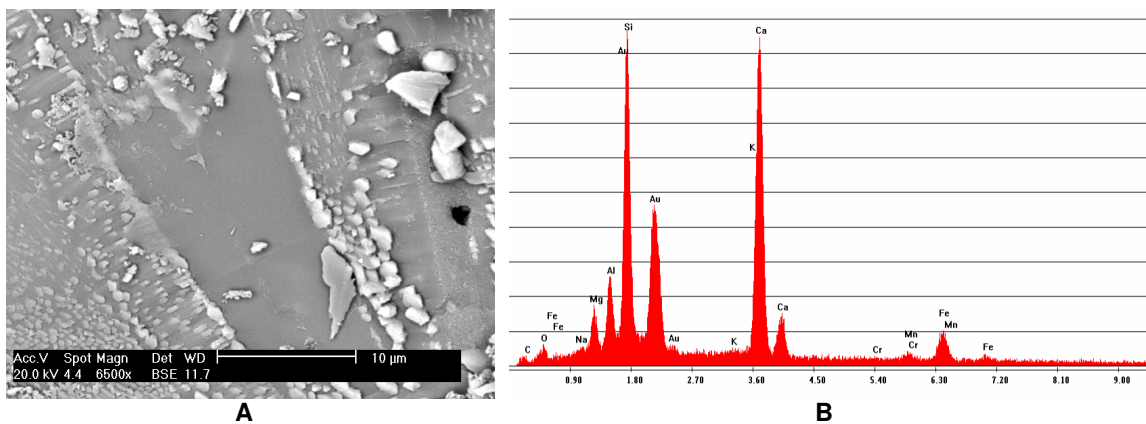


Figura 8. Análise indicativa por MEV (A) e EDS (B), na região da amostra, resfriada lentamente e com basicidade de 1,2.

4 DISCUSSÃO

As amostras resfriadas em água, Figuras 1 e 2, para ambas as basicidades apresentaram estado amorfo. Este estado amorfo está relacionado ao processo de resfriamento rápido da mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito.

Todas as amostras resfriadas ao forno apresentaram, de uma forma geral, estado cristalino. Este estado cristalino se deve ao fato de estar relacionado ao processo de resfriamento lento das amostras. Pode-se observar que os compostos foram basicamente os mesmos, variando a intensidade dos picos para todas as amostras, conforme ilustrado nas Figuras 3 e 4.

Segundo Battagin et al.,⁽²⁾ a presença das fases akermanita e gehlenita, é considerada como sendo as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.

Conforme os difratogramas apresentados nas Figuras 3 e 4 foram identificados a presença das fases mineralógicas akermanita e gehlenita para todas as amostras, variando somente a intensidade dos picos. Estes compostos são os mesmos encontrados nas escórias de alto-forno, corroborando com os resultados descritos por Battagin et al.⁽²⁾

A presença destas fases mineralógicas, ocorreu devido ao acerto da composição química da escória de aciaria LD com o resíduo de granito, ajustando sua basicidade para valores similares aos encontrados para a escória de alto-forno, o que corrobora com o descrito por Cruz et al.,⁽⁵⁾ da necessidade de ajuste da composição química da escória do processo LD que permitisse a redução dos óxidos instáveis FeO e MgO e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO₂ e Al₂O₃, e por Polese, Rodrigues e Silva,⁽⁷⁾ devido as suas limitações em função da expansibilidade, decorrente da presença, principalmente, de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livre.

Pelos espectros de EDS presente nas Figuras 5 a 8 pode-se observar os altos picos de silício e cálcio, indo ao encontro dos resultados obtidos nos espectros de difração de raios-X, onde foi identificada a formação das fases mineralógicas akermanita (Ca₂MgSi₂O₇) e gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇).

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pela caracterização do produto, pode-se concluir que:

- os compostos que foram resfriados em água, apresentaram predominantemente amorfo;
- observaram-se a presença das fases mineralógicas akermanita e gehlenita, para ambas as misturas de resíduos com as basicidades de 0,9 e 1,2, a qual é considerada como a fase mineralógica ideal para a atividade hidráulica das escórias;
- o ajuste da composição química da escória de aciaria LD através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, indicando a sua viabilidade técnica para a fabricação de cimento Portland.

Agradecimentos

A FAPES - Fundação de Apoio à Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, CEFET-ES – Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, USP – Universidade de São Paulo, Arcelor Mittal Tubarão.

REFERÊNCIAS

- 1 FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Uso de rejeitos de granitos como matérias primas cerâmicas. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002-b.
- 2 BATTAGIN, A. F.; SCANDIUZZI, L. A utilização da escória granulada de alto forno como agregado miúdo. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 1990. Boletim nº 35.
- 3 GEYER, T.R.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A.C.F. Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de escórias de aciaria na construção civil. In: Congresso anual da ABM, 51. 1996, Porto Alegre. São Paulo: ABM, 1996. p. 305-314.
- 4 OLIVEIRA, C.T.A. Água do poro de pastas de cimentos de escória. Tese de Doutorado, p.162, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2000.
- 5 CRUZ, E. B. et.al. Tratamento pirometalúrgico de escórias de aciaria a oxigênio destinado á construção civil e fluxos de refino. In: Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, 31. 2000, Vitória. São Paulo: ABM, 2000. p. 527-540.
- 6 GUMIERI, A.G. Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: 2002. p. 226.
- 7 POLESE, M. O.; RODRIGUES, G. L. C.; SILVA, M. R. Caracterização microestrutural da escória de aciaria. In: Revista Matéria, Rio de Janeiro, v.11, n.4, 2006. p. 444-454.
- 8 MACHADO, A.T. Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, USP. São Paulo. 2000.
- 9 SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. *Cerâmica*, v.51, n.320, 2005. p.325-330.