



AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM RESÍDUO SIDERÚRGICO¹

Carlos Maurício Fontes Vieira²
 Mônica Manhães Ribeiro³
 Eduardo Atem de Carvalho⁴
 Rubén Sánchez⁵
 Sergio Neves Monteiro⁶

Resumo

Este trabalho teve por objetivo avaliar a microestrutura de cerâmica vermelha incorporada com até 20% em peso de material particulado proveniente da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada. A avaliação microestrutural das cerâmicas queimadas na temperatura de 650°C foi realizada por meio de ensaios de difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio. Os resultados indicaram que o resíduo reduz a porosidade de queima da cerâmica acarretando uma melhoria na absorção de água e na tensão de ruptura à flexão.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha; Incorporação; Resíduo; Siderurgia.

MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF RED CERAMIC INCORPORATED WITH STEEL-MAKING INDUSTRY WASTE

Abstract

This work has as its objective to evaluate the microstructure of red ceramic incorporated with up to 20wt.% of the particulate material of the sintering stage from an integrated steel making plant. The microstructure of the ceramics fired at 650°C was evaluated by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy and mercury porosimetry. The results showed that the waste decreases the porosity of the ceramic resulting in an improvement in the water absorption and flexural rupture strength.

Key words: Clayey ceramic; Incorporation; Waste; Steel making industry.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Professor associado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. vieira@uenf.br.

³ Professora. Instituto Federal Fluminense – IF. Mmanhaes35@gmail.com.

⁴ Professor associado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. eatem@uenf.br.

⁵ Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sanchez@uenf.br.

⁶ Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sergio.neves@ig.com.br.

1 INTRODUÇÃO

A etapa de sinterização de um processo siderúrgico consiste em aglomerar uma mistura de minério de ferro, coque ou carvão vegetal, fundentes e água.⁽¹⁾ É também uma prática comum na sinterização o emprego dos resíduos sólidos ricos em ferro tais como poeiras e lamas. O material particulado da planta de sinterização, retido em precipitador eletrostático, apresenta como um dos principais inconvenientes para sua utilização como carga na própria sinterização, a recirculação de álcalis. O pó proveniente da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica integrada foi o material estudado neste trabalho.

Cerâmicas argilosas, sobretudo, os blocos de vedação, devido à baixa qualidade exigida e ao grande volume de produção apresentam-se como uma das principais soluções tecnológicas para a disposição final de resíduos sólidos. A elevada tolerância na composição da massa cerâmica facilita a incorporação de resíduos até em grandes quantidades. A etapa de queima, fundamental para a consolidação das partículas, facilita a eliminação de compostos nocivos e pode ainda acarretar mudança na composição química destes. Além disso, a composição mineralógica de base silicática das argilas facilita a fixação de elementos potencialmente tóxicos em sua estrutura. Alguns resíduos são, inclusive, benéficos ao processamento e à qualidade da cerâmica.⁽²⁻⁵⁾ Resíduos na forma de pó ou lama de granulometria fina, de preferência menor que 2 mm, não requerem adequação de tamanho de partícula, facilitando assim sua incorporação por questão de custos.

Vieira et al.⁽⁶⁾ estudaram o material particulado proveniente da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em cerâmica vermelha. Os resultados indicaram que o resíduo apresenta granulometria apropriada para incorporação em cerâmica vermelha. O resíduo é predominantemente constituído de hematita, magnetita e calcita. A incorporação do resíduo contribuiu para melhorar as propriedades físicas e mecânicas de cerâmica argilosa queimada a 800°C. Foram obtidas reduções expressivas de 7,2% e 20,9% para a absorção de água e retração linear, respectivamente com 10% de incorporação. Com relação à resistência mecânica foi obtido um incremento de 80,8% para 2,5% em peso de resíduo incorporado. Para incorporação de 10%, o incremento foi de 30,6%. Em outro trabalho reportado na literatura com o mesmo resíduo,⁽⁷⁾ os autores incorporaram 10% do resíduo em argila para queima nas temperaturas de 650°C, 850°C e 1.050°C. Foi observada uma ligeira redução no percentual de absorção de água da argila pura com a incorporação de 10% do resíduo nas três temperaturas investigadas. Esta redução foi de 8 e 6% para as temperaturas mais usuais de cerâmica vermelha, 650°C e 850°C, respectivamente. Com relação à resistência mecânica, notou-se que a tensão de ruptura praticamente não sofreu alteração com a incorporação de 10% do resíduo a 650°C. Já a 850°C e 1.050°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 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°C e 1.050°C.

Este trabalho tem como objetivo dar continuidade às pesquisas com utilização de material particulado de planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em cerâmica argilosa investigando a microestrutura das cerâmicas queimadas na temperatura de 650°C, possibilitando assim uma melhor compreensão do efeito do resíduo nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: argila caulínica empregada na fabricação de cerâmica vermelha e proveniente do município de Campos dos Goytacazes e resíduo na forma de pó proveniente do precipitador eletrostático da planta de sinterização de uma indústria siderúrgica integrada. O resíduo será aqui denominado **PPE**, pó do precipitador eletrostático.

Foram elaboradas cinco composições, correspondentes à incorporação do **PPE** na argila, nos seguintes percentuais: 0; 5%; 10%, 15% e 20% em peso. Estas composições foram homogeneizadas a seco em galga misturadora de pista lisa por 30 minutos.

Corpos-de-prova retangulares foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa nas dimensões 114 x 25 x 11mm. Os corpos-de-prova foram inicialmente secos em estufa a 110°C até peso constante para queima em forno de laboratório na temperatura de 650°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min e isoterma de 120 minutos na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno. As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: retração linear de queima, absorção de água⁽⁸⁾ e tensão de ruptura à flexão em três pontos.⁽⁹⁾

A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por meio de ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio. Os ensaios de difração de raios-X foi efetuada em equipamento Bruker-D4 com os parâmetros de operação: radiação Cu K α (35 kV/40 mA); velocidade igual 0,05° 2 θ por passo; tempo de contagem de 2s por passo com variação de 2 até 100° 2 θ . As interpretações qualitativas foram realizadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas em amostras preparadas com lixa n. 1200 e metalizadas com ouro. Foi utilizado um microscópio da Shimadzu, modelo SSX-550. As micrografias de microscopia ótica (MO) foram realizadas em microscópio MOTIC, da Agar-Scientific. Os ensaios de porosimetria de mercúrio foram efetuados em equipamento da Quantachrome, modelo Autoscan 33.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a absorção de água das cerâmicas queimadas. Nota-se que ocorre uma redução da absorção de água da cerâmica com o incremento do **PPE**. A redução da absorção de água da cerâmica com a incorporação de 10% e 20% de **PPE**, por exemplo, foi de aproximadamente 8% e 17,7%, respectivamente. Isto ocorre porque o resíduo, constituído principalmente de hematita, contribui para aumentar o empacotamento a seco da cerâmica. Já na etapa de queima, o resíduo reduz a perda de massa já que substitui parcialmente a argila. Entretanto, esta redução da perda de massa vai depender da temperatura de queima, pois a calcita representa um dos demais constituintes do resíduo.

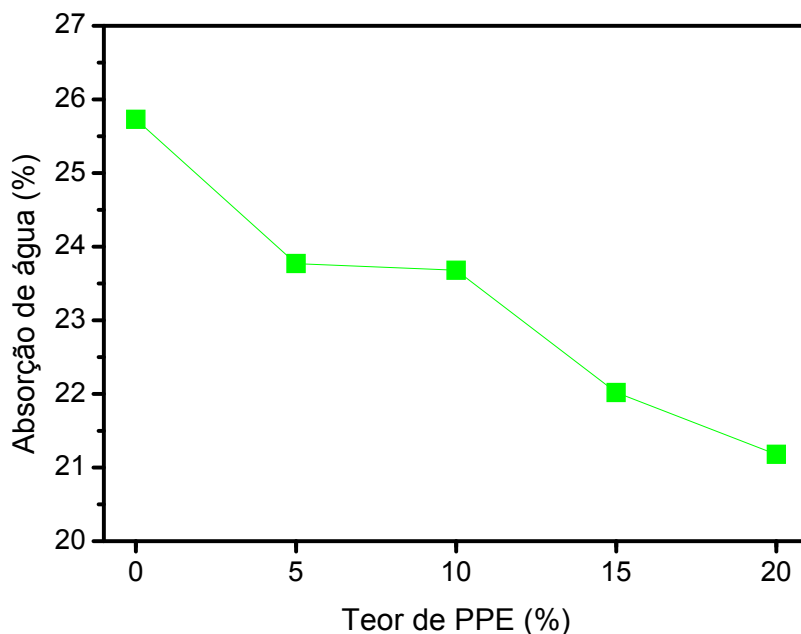


Figura 1. Absorção de água das cerâmicas.

A Figura 2 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas queimadas. Nota-se que até 10% de resíduo incorporado, praticamente não ocorre variação da resistência mecânica da cerâmica. Já com teores de incorporação de 15% e 20%, a tensão de ruptura à flexão da cerâmica sem resíduo aumenta em aproximadamente 21% e 36%, respectivamente. Isto ocorre como consequência da redução da porosidade, conforme mostrado na Figura 1. Eventualmente, as partículas finas de hematita também podem atuar como inibidores de propagação de trincas.

É importante ressaltar que estes resultados estão de acordo com outro trabalho ⁽⁷⁾ no qual notou-se que a tensão de ruptura à flexão da cerâmica praticamente não sofreu alteração com a incorporação de 10% do resíduo na temperatura de 650°C, similar a deste trabalho.

A avaliação microestruturas destas cerâmicas por meio de difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio vão confirmar as justificativas acima para o comportamento das propriedades físicas e mecânicas avaliadas.

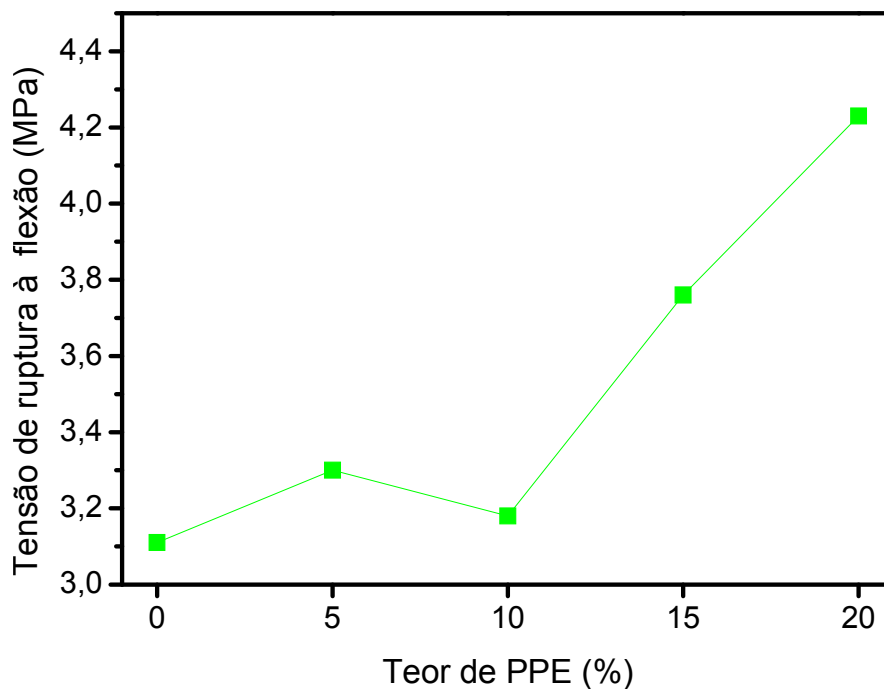


Figura 2. Tensão de ruptura à flexão das cerâmicas.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios-X das cerâmicas sem **PPE** e com 20% de **PPE** queimadas a 650°C. Observa-se que ambas as cerâmicas apresentam como fases cristalinas predominantes: a mica muscovita, o quartzo e a hematita. A mica e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima, sobretudo da argila, no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes.⁽¹⁰⁾ A incorporação de 20% do resíduo acarretou um aumento de intensidade dos picos de difração associados à hematita. Deve-se ressaltar que eventualmente alguns destes picos associados à hematita podem na verdade representar outras fases metaestáveis do Fe_2O_3 , como por exemplo, a maguemita. Como a técnica de difração de raios-X não possibilita uma diferenciação exata entre estas fases, optou-se por associar os picos correspondentes ao Fe_2O_3 somente à hematita.

No processamento de cerâmica vermelha, a hematita, assim como o quartzo, atua como um material não plástico e ainda pode possibilitar um aumento do empacotamento a seco da cerâmica. A maior presença de hematita na cerâmica também contribui para enaltecer sua coloração. Além disso, conforme já discutido, após queima pode ocorrer uma redução da absorção de água e aumento da resistência mecânica, conforme demonstrado neste trabalho. Por outro lado, a hematita em excesso, por ser um material refratário, pode dificultar as reações de sinterização acarretando um aumento da porosidade na cerâmica, sobretudo, em temperaturas mais elevadas que 650°C.

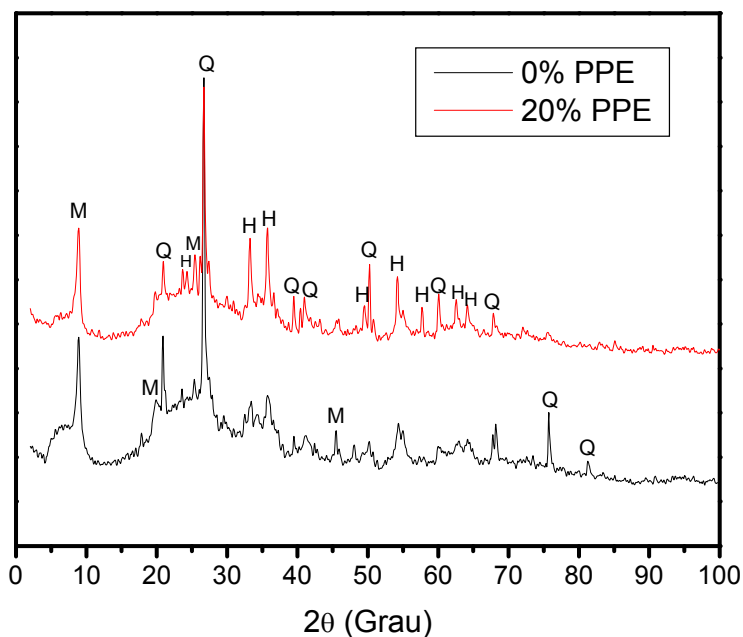


Figura 3. Difratogramas de raios-X da cerâmica sem **PPE** e com 20% de PPE queimada a 650°C. **H** = hematita; **M** = mica muscovita; **Q** = quartzo.

A Figura 4 mostra micrografias, obtidas por MO, das cerâmicas sem **PPE** e com 20% de **PPE** queimadas a 650°C. Nesta temperatura, as cerâmicas argilosas apresentam uma matriz amorfa de aluminossilicato denominada de metacaulinita.⁽¹¹⁾ A diferença mais significativa da micrografia da cerâmica com resíduo, Figura 3(b), em comparação com a cerâmica sem resíduo (Figura 3a), é a presença de partículas de coloração escura. As partículas pretas são na verdade aglomerados constituídos, sobretudo, de compostos de ferro provenientes do **PPE**. Nota-se também uma fase branca, circundada, que possivelmente está associada ao cálcio, podendo ser sulfato de cálcio, ou óxido de cálcio ou ainda silicato de cálcio, conforme constituição mineralógica do resíduo reportada na literatura.⁽⁶⁾

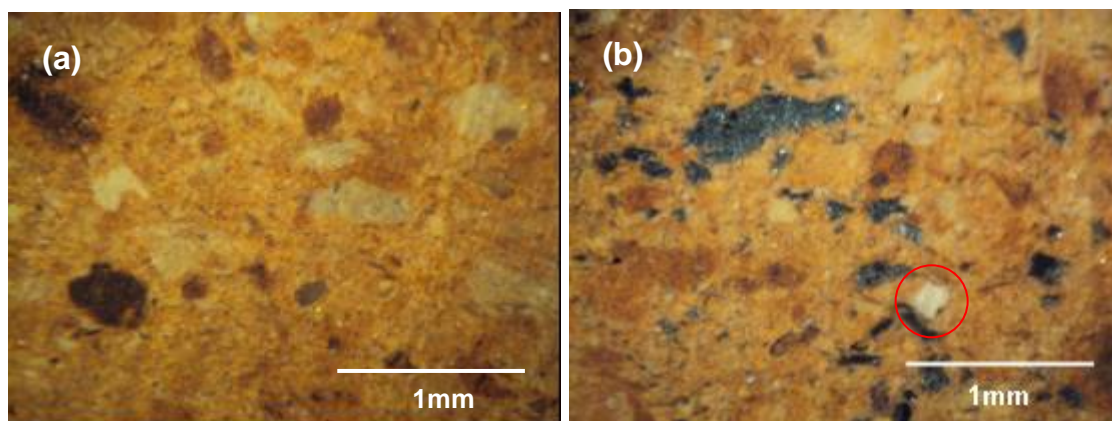


Figura 4. Micrografias de MO da cerâmica (a) sem resíduo e (b) com 20% de resíduo queimada a 650°C.

A Figura 5 mostra micrografias de MEV da cerâmica sem **PPE** queimada a 650°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Nota-se na Figura 5(a) que o ponto 1 é constituído de Si, o qual está associado a uma partícula de quartzo dispersa numa matriz amorfa de aluminossilicato. Já na Figura 5(b) nota-se que a região indicada é constituída de Si, Al e Fe. Possivelmente trata-se de um

aglomerado de aluminossilicato, a metacaulinita, com hematita proveniente da decomposição do hidróxido de ferro, a goetita. Em ambas as micrografias notam-se lamelas, bem como porosidade. Estas lamelas estão associadas ao argilomineral caulinita, que nesta temperatura apresenta uma estrutura amorfa denominada de metacaulinita. Esta textura lamelar com falhas é um indicativo de pouca consolidação das partículas, características típicas de argilas caulínicas queimadas em baixa temperatura.⁽¹²⁾

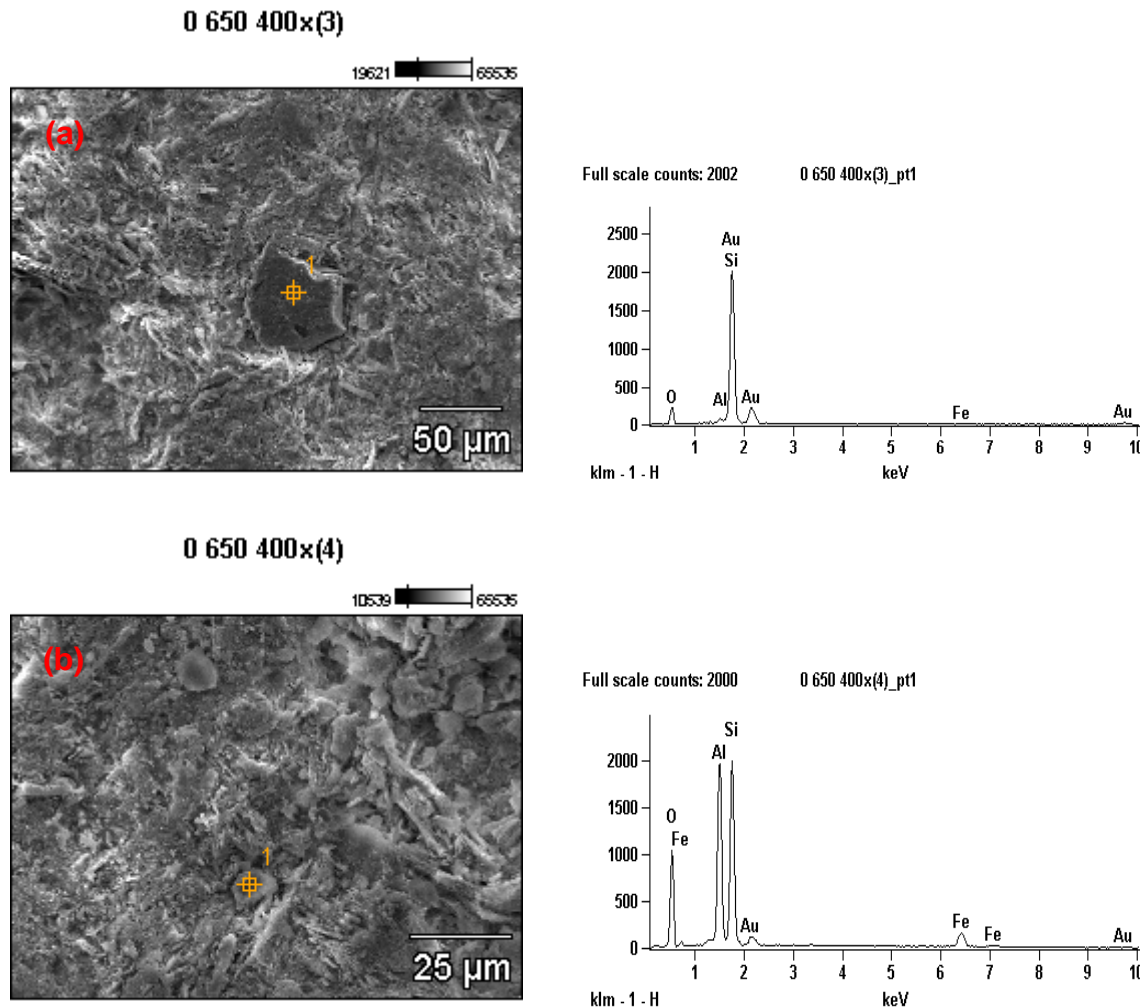


Figura 5. Micrografias de MEV da cerâmica sem **PPE** queimada a 650°C com mapeamento por EDS.

A Figura 6 mostra micrografias de MEV da cerâmica com 20% de **PPE** queimada a 650°C com mapeamento por EDS de regiões selecionadas. Nota-se nas Figuras 6(a) e 6(b) regiões predominantemente constituídas de Fe. Possivelmente estas regiões são partículas de compostos de ferro provenientes do resíduo com tamanho ao redor de 200 μm. Já a Figura 6(c) mostra uma partícula de quartzo, constituída de Si, conforme espectro de EDS. Esta partícula é possivelmente proveniente da própria argila, embora o resíduo também apresente quartzo em sua constituição mineralógica.

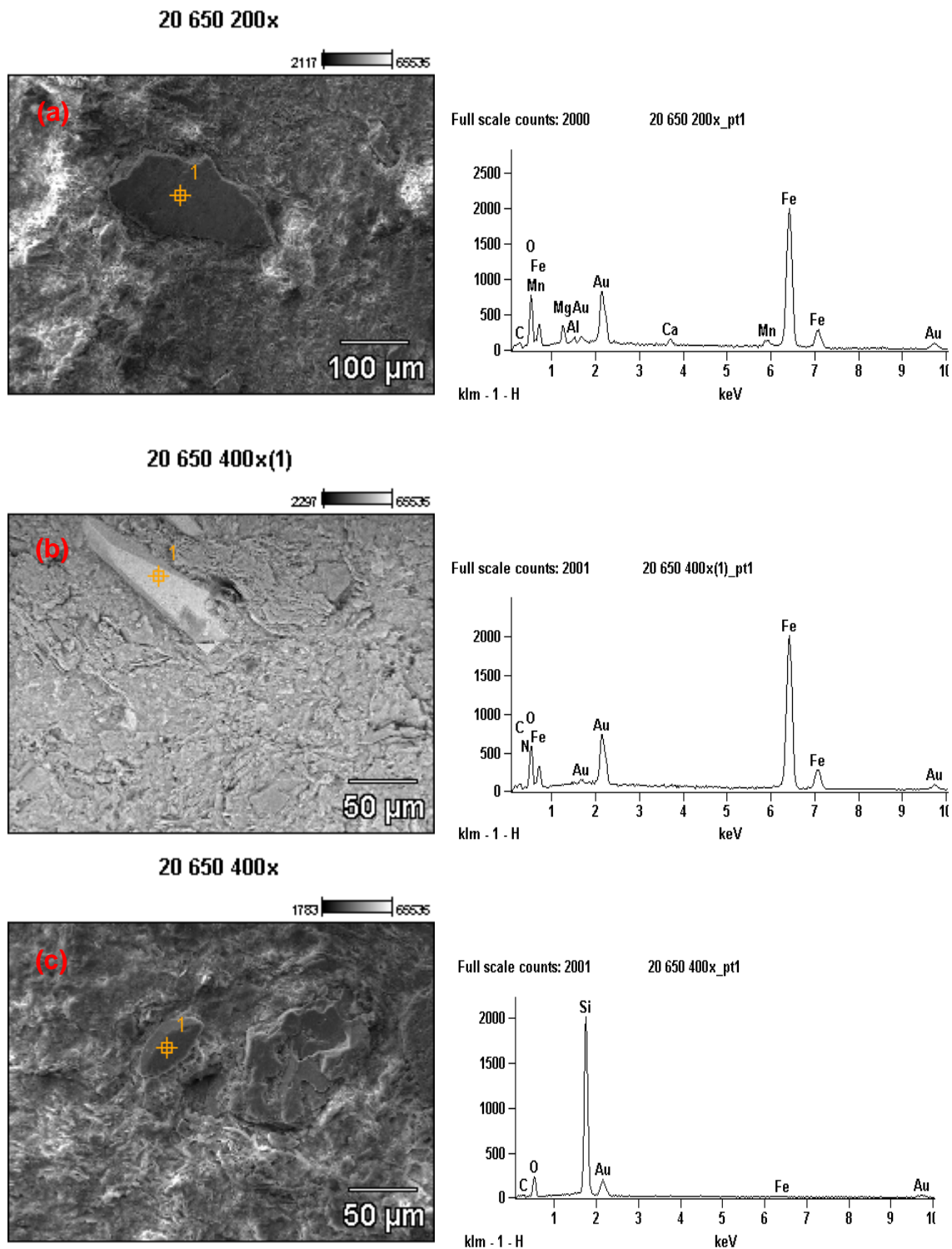


Figura 6. Micrografias de MEV da cerâmica com 20% de PPE queimada a 650°C.

A Figura 7 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das cerâmicas com 0, 10 e 20% de **PPE** queimadas a 650°C. É possível observar que o resíduo reduz a porosidade aberta da cerâmica, conforme indica a redução do volume de mercúrio intrudido. Este resultado está de acordo com o comportamento da absorção de água mostrada na Figura 1, que também está associada à porosidade aberta. Conforme já discutido, este resultado é devido ao aumento do empacotamento a seco da cerâmica, bem como à redução da perda de massa

durante a queima. Nota-se ainda que embora o resíduo acarrete redução da porosidade aberta da cerâmica, ocorre também um aumento do tamanho máximo de poros. De acordo com a literatura⁽¹³⁾ nos estágios intermediários de sinterização ocorre preferencialmente o fechamento de poros de pequeno tamanho o que pode acarretar o aumento de poros de maior tamanho.

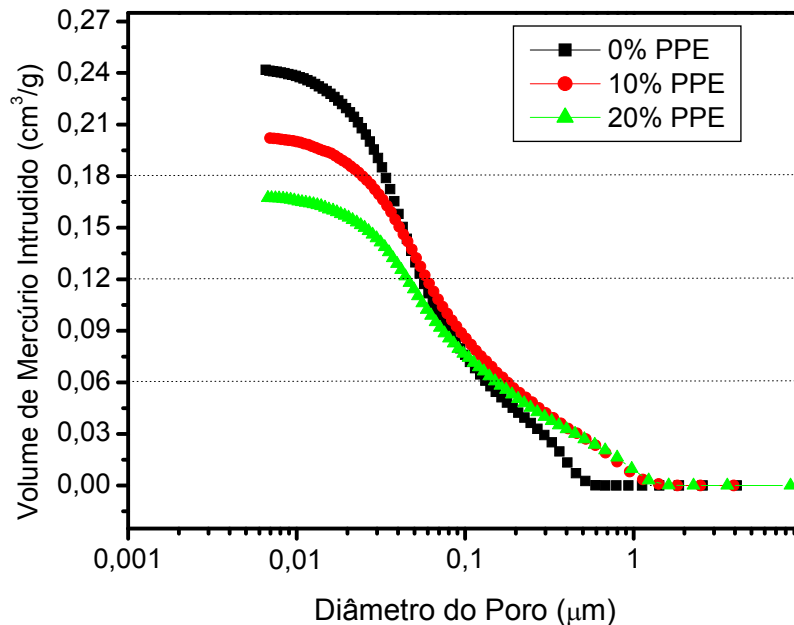


Figura 7. Curvas de porosimetria de mercúrio da cerâmica com 0, 10 e 20% de PPE queimada a 650°C.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho de avaliação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com material particulado da planta de sinterização queimada a 650°C conclui-se que:

- O resíduo possibilitou uma redução da porosidade aberta da cerâmica o que acarretou redução 17,7% na absorção de água e incremento de 36% da resistência mecânica com 20% de incorporação. Isto ocorreu devido ao aumento da densidade a seco, bem como à redução da perda de massa durante a queima. Com relação às fases de queima, o resíduo acarretou um incremento dos picos de difração associados à hematita, enaltecendo assim, a coloração avermelhada da cerâmica. Os resultados indicam que o resíduo investigado apresenta grande potencial de uso pelo segmento de cerâmica vermelha.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 MOURÃO, M.B. Siderurgia para não Siderurgistas. São Paulo: ABM, 2004.
- 2 SEGADÃES, A.M., KNISS, C., ACCHAR, W., KUHNEN, N.C., HOTZA, D. Pre-laboratory assessment of the reuse-potential of industrial wastes in clay-based products, In: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 2004, Madrid, Spain: 2004, p. 503-511.



- 3 ANDRÉS, A., CARMEN DÍAS, M., COZ, A., VIGURI, J.R., IRABIEN, A. Utilisation of Waste Materials in Clay Building Bricks, In: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 2004, Madrid, Spain, 2004. p. 171-181.
- 4 DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. *Tile & Brick Int*, v. 13, n. 3, p. 218-225, 1997.
- 5 DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (part 2). *Tile & Brick Int.*, v. 13, n. 4, p. 302-309, 1997.
- 6 VIEIRA, C. M. F., AZEVEDO, I. S., RIBEIRO, M. M., MONTEIRO, S. N. Reciclagem de resíduo de planta de sinterização em cerâmica argilosa. In: Congresso Anual da ABM, 63, 2008, Santos. São Paulo: ABM, 2008. p.545 – 552.
- 7 RIBEIRO, M. M., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Utilização de Material Particulado da Sinterização da Indústria Siderúrgica em Cerâmica Vermelha. In: Congresso Anual da ABC, 54, 2010, Foz do Iguaçu. São Paulo: ABC, 2010. São Paulo: TecArt, 2010. p. 645-655.
- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, USA, 1972.
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, USA, 1977.
- 10 VIEIRA, C. M. F., SÁNCHEZ, Rubén Jesus, MONTEIRO, S. N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction & Building Materials*, v.22, p.781-787, 2008.
- 11 CARTY, W. M., SENAPATI, U. Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram. Soc*, v. 81, p. 1-18, 1998.
- 12 VIEIRA, C. M. F., SÁNCHEZ, R. J., MONTEIRO, S. N. Microstructure Evolution in Kaolinitic Clay as a Function of Firing Temperature. *Interceram*, v.24, p.268-271, 2005.
- 13 ORTZ, M. J., ESCARDINO, A, AMORÓS, J. L., NEGRE, F., Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Applied Clay Science*, v. 8, p.193-205, 1993.