

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E AMBIENTAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM LAMA FINA DE ACIARIA¹

Gustavo da Silva Maciel²
Patrícia Machado Andrade³
Stelamaris Chaves Intorne⁴
Fernando Vernilli Jr⁵
Sergio Neves Monteiro⁶
Carlos Mauricio Fontes Vieira⁷

Resumo

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da incorporação de até 20% em peso de lama fina de aciaria, proveniente de uma indústria siderúrgica integrada, na microestrutura de argila caulinitica utilizada para a fabricação de tijolos e telhas, bem como avaliar a inertização de elementos potencialmente tóxicos através de ensaios de lixiviação e solubilização na cerâmica incorporada. Corpos-de-prova foram obtidos por prensagem uniaxial a 18 MPa e queimados a 900°C. A microestrutura na região de fratura, originada em ensaio de resistência à flexão dos corpos-de-prova queimados, foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A identificação das fases cristalinas de queima foi realizada por difração de raios-X. Os resultados indicaram que a lama fina de aciaria contribui para o incremento de hematita na cerâmica queimada e que sua incorporação em 20% em peso altera a microestrutura da cerâmica argilosa criando regiões de falhas que contribuem para o decréscimo da resistência mecânica da argila.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha; Lama fina de aciaria; Meio ambiente; Microestrutura; Resíduo.

ENVIRONMENTAL AND MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF RED CERAMIC INCORPORATED WITH FINE STEEL SLUDGE

Abstract

This work has as its objective to evaluate the effect of incorporation of up to 20 wt.% of fine steel sludge, from an integrated siderurgic plant, on the microstructure of a kaolinitic clay used to the fabricate bricks and roofing tiles, as well as to evaluate the inertization of potentially toxic elements through solution and leaching tests in the incorporated ceramic. Specimens were obtained by 18 MPa uniaxial pressure and than fired in laboratory furnace at 900°C. The microstructure of the fractured region, obtained from the mechanical strength test of the fired specimens, was observed by scanning electron microscopy. The identification of the fired crystalline phases was done by X-ray diffraction. The results indicated that the fine steel sludge contributes to the increment of hematite on the fired ceramic and its incorporation up to 20 wt.% changes the microstructure of the clayey ceramic creating voids that contributing to decrease the mechanical strength.

Key words: Red ceramic; Fine steel sludge; Environmental; Microstructure; Waste.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Estudante de graduação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. gustavo@yahoo.com.br

³ Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. pandrade@uenf.br

⁴ Estudante de graduação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sintorne@yahoo.com.br

⁵ DSc. Departamento de Materiais Refratários – DEMAR, Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL. vernilli@demar.fauenquil.br

⁶ PhD. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sergio.neves@pesquisador.cnpq.br

⁷ DSc. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. vieira@uenf.br

INTRODUÇÃO

A cerâmica vermelha, atualmente, se apresenta como uma das principais soluções tecnológicas para a disposição final de resíduos sólidos industriais e municipais. A variabilidade natural das características das argilas, técnicas de processamento relativamente simples e ainda a baixa performance exigida para os produtos facilitam a presença de níveis de impurezas relativamente elevados e, com isso, a incorporação de outros tipos de materiais. Dentre estes materiais, destaca-se uma grande quantidade de resíduos das mais diversas fontes de geração.^(1,2) A etapa de queima, fundamental para a consolidação das cerâmicas, pode possibilitar: a) a volatilização dos constituintes problemáticos dos resíduos, b) modificação das características químicas dos resíduos e ainda c) inertização química pela formação de uma fase vítrea. Além disso, alguns tipos de resíduos podem ainda contribuir para melhorar as propriedades da cerâmica, bem como facilitar o seu processamento.^(1,2)

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento.⁽³⁻⁵⁾ Com relação aos resíduos sólidos, pode-se destacar as escórias, pós, lamas e carepas. Dependendo dos tipos de resíduos, eles podem ser retornados ao processo, como fonte de energia ou como matéria-prima para a produção de aço, ou ainda comercializados como co-produtos para outras atividades industriais. O reaproveitamento destes resíduos é de grande importância para o setor devido à fatores econômicos e ambientais. A necessidade de pesquisar uma alternativa ambientalmente correta para a reciclagem de um tipo de resíduo siderúrgico foi o que motivou a realização deste trabalho.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de lama fina de aciaria, proveniente do sistema de despoeiramento das panelas de conversão de aço, na microestrutura de uma argila queimada a 900°C, bem como avaliar a inertização de elementos potencialmente tóxicos através de ensaios de lixiviação e solubilização na cerâmica incorporada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: argila utilizada para fabricação de cerâmica vermelha proveniente do município de Campos dos Goytacazes, e lama fina de aciaria proveniente do sistema de despoeiramento dos convertedores LD de uma indústria siderurgia integrada.

A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas, obtida por espectrometria por fluorescência de raios-X em equipamento Philips, modelo PW 2400. Observa-se que a argila é predominantemente composta por sílica e alumina. O teor de Fe_2O_3 de 9,14% é responsável pela coloração amarelada da argila natural. Observa-se também baixo percentual de óxidos alcalinos fundentes, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, e, elevada perda ao fogo PF, a qual está associada, sobretudo, à água de constituição da caulinita. A lama fina de aciaria é composta predominantemente por ferro, 74,03%. Deste percentual, 60,37% é relativo aos óxidos de ferro nas fases com estruturas cristalinas de wustita e magnetita. O restante está associado ao ferro metálico. O CaO presente no resíduo é proveniente da calcita introduzida nas panelas de conversão do ferro gusa em aço. O pequeno teor de MgO está associado ao agente dessulfurante também utilizado no processo siderúrgico, o qual também contribui com CaO . Já o teor de SiO_2 pode ser proveniente da oxidação do silício

presente no ferro gusa ou da escória composta basicamente de silicatos de cálcio. Já o teor de ZnO está associado à utilização de sucata galvanizada nas cargas das painéis de conversão.

Tabela 1. Composição química das matérias-primas (% em peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	PF
argila	48,84	25,94	9,14	1,30	0,30	0,83	1,91	0,46	-	12,60
Lama de aciaria	1,86	0,12	74,03	0,90	16,50	3,42	0,16	0,33	2,78	-

Foram elaboradas quatro composições com incorporação de lama fina de aciaria na argila nos seguintes percentuais: 0, 5, 10 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 11 mm. Os corpos-de-prova foram inicialmente secos em estufa a 110°C até peso constante para queima em forno de laboratório a 900°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min e isoterma de 60 min a 900°C. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno. A tensão de ruptura à flexão em três pontos das cerâmicas queimadas foi determinada em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5582, com velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min e largura entre cutelos de 90 mm.

A observação da superfície de fratura de amostras de corpos de prova queimados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Zeiss modelo DSM 962. A identificação das fases cristalinas de queima foi realizada por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, operando com radiação de Cu-K_α, e 2θ variando de 5° a 60°.

A avaliação ambiental foi realizada por meio de ensaios de solubilização e lixiviação^(6,7) na cerâmica argilosa pura e na cerâmica argilosa com 5% de lama de aciaria incorporada. A quantidade de metais potencialmente tóxicos foi determinada por ICP-OES usando um equipamento Variant.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os espectros de DRX de queima da argila pura e da composição com 20% de lama de aciaria, respectivamente. Observa-se que na temperatura de 900°C a argila apresenta como fases cristalinas a mica muscovita, o quartzo, a hematita e um feldspato potássico. A mica muscovita e o quartzo são fases ditas residuais, isto é, originais do material natural. A hematita é proveniente da desidratação da goetita e de eventuais hidróxidos de ferro amorfos. Já o feldspato potássico pode ter sido formado em temperaturas em torno de 700°C.⁽⁸⁾

A Figura 2 mostra que a incorporação de 20% de lama de aciaria não alterou as fases cristalinas de queima da argila. A única alteração foi o incremento dos picos de difração correspondentes a hematita. A hematita enaltece a coloração avermelhada da cerâmica, o que pode ser um aspecto favorável do ponto de vista comercial. A hematita do resíduo é proveniente da oxidação do ferro metálico e dos compostos de ferro reduzido como a wustita e magnetita.

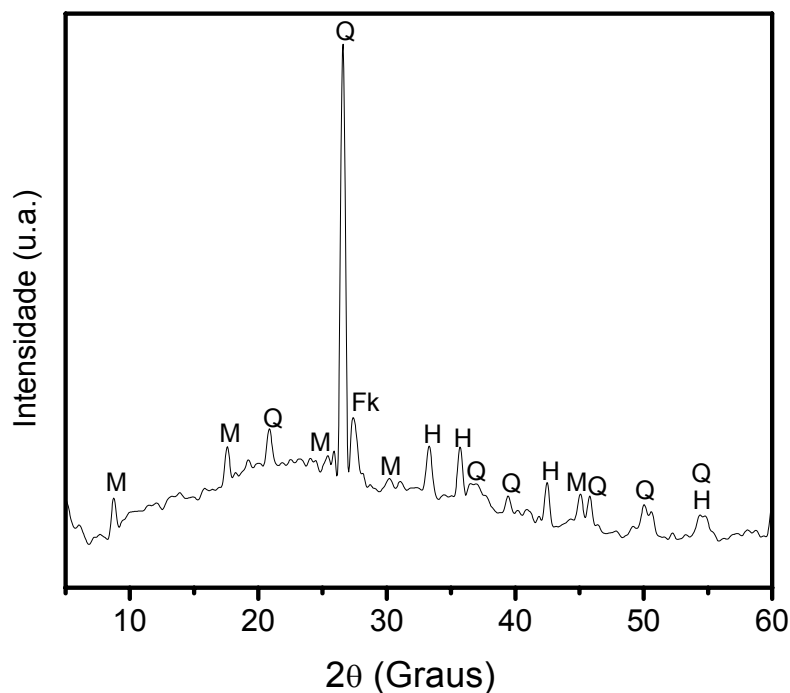


Figura 1. Espectro de DRX da argila queimada a 900°C.

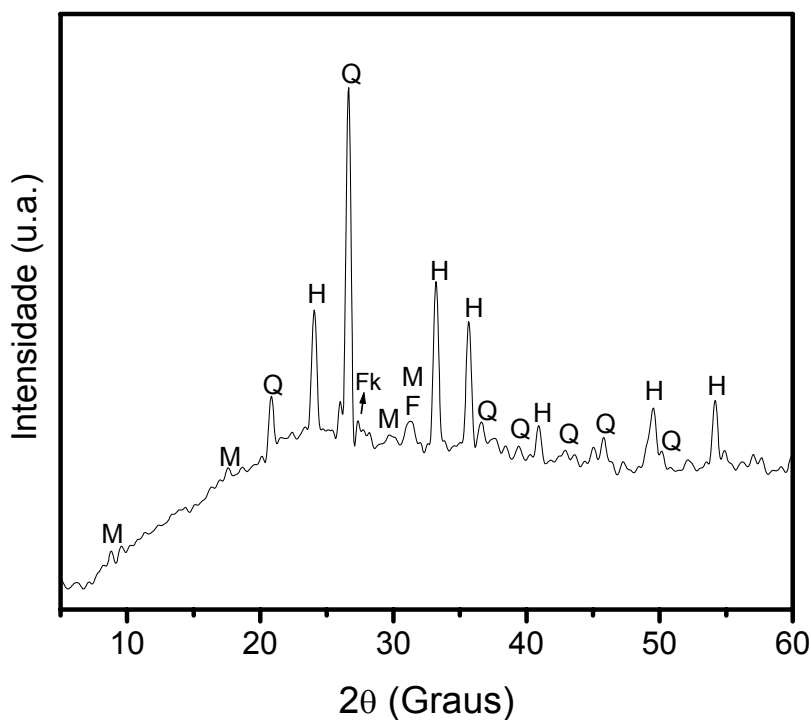


Figura 2. Espectro de DRX da argila com 20% de lama de aciaria incorporada queimada a 900°C.

Os resultados da resistência mecânica mostraram que a incorporação de 5% de resíduo praticamente não alterou a tensão de ruptura à flexão da argila que foi de 4,92 MPa. Já incorporações com 10 e 20% de resíduo reduziram em média 30,7% a tensão de ruptura à flexão da argila. Como o nível de porosidade das composições com resíduo não foi aumentado em comparação com a argila pura, pelo contrário, foi até reduzido significativamente para a composição com 20% de resíduo, o

decréscimo da resistência mecânica pode ser atribuído à falta de aderência das partículas do resíduo à matriz argilosa. Isto será discutido a seguir.

Para possibilitar a identificação das possíveis causas para a redução da resistência mecânica da argila com a incorporação de lama fina de aciaria foram realizadas observações por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da argila pura e da composição com 20% de resíduo.

A micrografias da Figura 3 mostram que a argila pura apresenta uma superfície de fratura com textura bastante rugosa, evidenciando fratura do tipo intergranular. São observadas regiões onde ocorreu arrancamento de material. É possível observar lamelas de mineral micáceo (seta), a mica muscovita, de tamanho da ordem de 100 μm que permanece inerte na faixa de temperatura utilizada.

A Figura 4 apresenta as micrografias da superfície de fratura da argila com 5% de resíduo incorporado. Observa-se uma microestrutura bastante grosseira com a presença significativa de partículas porosas bem distribuídas na argila. Estas partículas estão associadas a lama fina de aciaria, sendo que não estão aderidas à matriz argilosa. Isto pode explicar a redução da resistência mecânica da argila com incorporação de teores elevados de resíduo.

A Figura 5 mostra que a lama de aciaria está relativamente bem distribuída na matriz argilosa. Entretanto, com o incremento de sua quantidade, aumenta-se a quantidade de regiões de descolamento que atuam como falhas durante a solitação mecânica

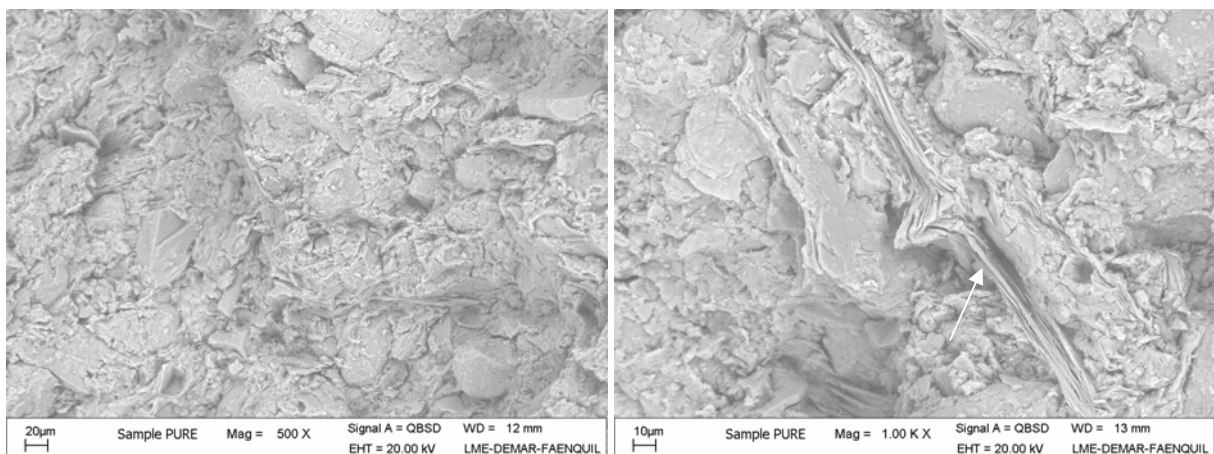
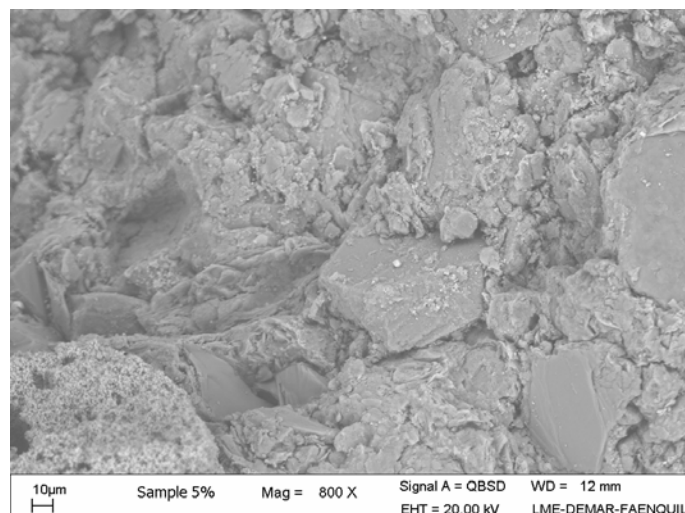


Figura 3. Micrografia obtida por MEV da argila pura queimada a 900°C.



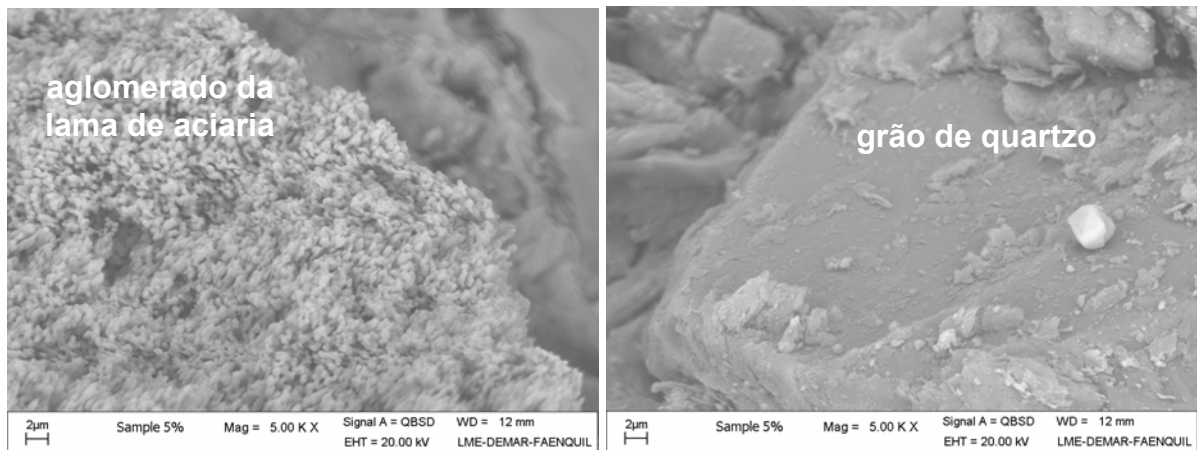


Figura 4. Micrografia obtida por MEV da argila com 5% de lama de aciaria queimada a 900°C.

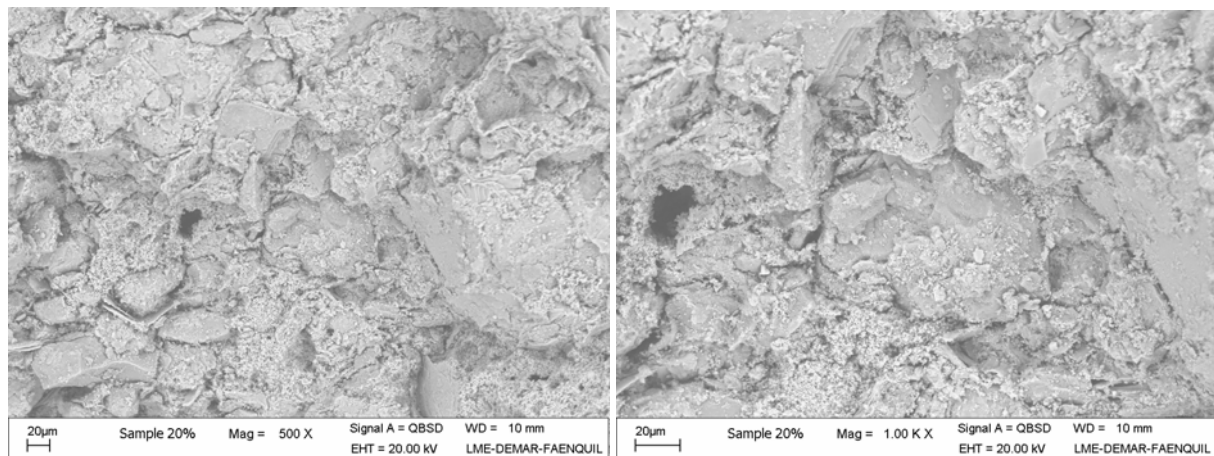


Figura 5. Micrografia obtida por MEV da argila com 20% de lama de aciaria queimada a 900°C.

A Tabela 2 apresenta os resultados de lixiviação e solubilização com indicação dos valores obtidos e limite aceitável⁽⁹⁾ de metais potencialmente tóxicos da formulação com 5% de lama de aciaria incorporada na argila. É possível observar que no lixiviado os parâmetros exigidos por norma, Ba, Cd, Cr e Pb apresentam-se em quantidades bem abaixo dos valores limites. Já no solubilizado, o Al apresenta-se em quantidade nove vezes superior ao limite aceitável por norma. O Al presente na argila é um dos seus constituintes naturais e, portanto, aparentemente encontra-se em equilíbrio na natureza. Desta forma seu teor acima do limite estipulado por norma é questionável do ponto de vista de problemas ambientais. Outros elementos como Cd, Cu, Fe, Mn e Pb encontram-se em concentrações muito pequenas, estando abaixo do limite de detecção do equipamento.

Tabela 2. Metais potencialmente tóxicos nos extratos de lixiviação e solubilização da massa cerâmica com 5% de lama de aciaria incorporada.

Elemento	Solubilizado (mg/L)	Limites (mg/L)	Lixiviado (mg/L)	Limites (mg/L)
Al	1,8	0,2	19	não exigido
Ba	0,06	0,7	0,7	7,0
Cd	< 0,003	0,005	0,04	0,5
Cr (total)	< 0,02	0,05	< 0,05	5,0
Cu	0,004	2,0	0,13	não exigido
Fe	0,02	0,3	0,22	não exigido
Mn	0,02	0,1	0,9	não exigido
Na	10	200	ND	não exigido
Pb	< 0,06	0,1	0,14	1,0
Zn	0,02	5,0	1,3	não exigido

CONCLUSÕES

Neste trabalho de investigação da influência da adição de lama fina de aciaria na microestrutura de uma argila queimada a 900°C, pode-se concluir que sua incorporação incrementa a quantidade de hematita na cerâmica, contribuindo para enaltecê-la a coloração avermelhada. Os aglomerados porosos constituintes da lama fina de aciaria não aderem à matriz argilosa, criando regiões de falhas que contribuem para a redução da resistência mecânica da cerâmica argilosa. A avaliação ambiental mostra extrato de solubilização. Os demais elementos avaliados encontram-se dentro dos limites exigidos tanto para os ensaios de solubilização quanto para o ensaio de lixiviação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ (proc. nº E-26/151.867/2005), CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE.

REFERÊNCIAS

- 1 DONDI, M., MASIGLI, M., FABBRI, B., Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (Part 1). **Tile & Brick Int.**, v. 13, n. 3, p. 218-225, 1997.
- 2 DONDI, M., MASIGLI, M., FABBRI, B., Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (Part 2). **Tile & Brick Int.**, v. 13, n. 3, p. 302-309, p. 1997.
- 3 SOBRINHO, P. J. N., TENÓRIO, J. A. S., Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço. Anais do 55^o Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ (2000) 2607-2617.
- 4 MOURÃO, M.B., Siderurgia para não Siderurgistas, Apostila, Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais, 2000, pp. 259-267.
- 5 MAKKONEN, H. T., HEINO, J., LAITILA, L., HILTUNEN, A., PÖYLIÖ, E., HÄKKI, J., Optimization of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 35, p. 77-84, 2002.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Solubilização de Resíduos Sólidos-Procedimentos, NBR 10006, Rio de Janeiro, Brasil, 1987.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Lixiviação de Resíduos Sólidos-Procedimentos, NBR 10005, Rio de Janeiro, Brasil, 1987.
- 8 CARTY, W .M., SENAPATI, U., Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 1-18, 1998.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Classificação dos resíduos sólidos, NBR 10004, Rio de Janeiro, Brasil, 1987.