

## Caracterização morfológica termogravimétrica das argilas e da lama de alto forno do Estado do Pará.

\*

*Geyna Evellyn Silva de Jesus<sup>1</sup>*  
*Roberta Lima de Souza Costa<sup>2</sup>*  
*Roberto de Sousa Cruz Junior<sup>3</sup>*  
*Alisson Clay Rios da Silva<sup>4</sup>*  
*Sérgio Neves Monteiro<sup>5</sup>*  
*Verônica Scarpini Candido<sup>6</sup>*

### Resumo

O estudo tem por objetivo caracterizar as argilas e a lama de alto forno provenientes do estado do Pará. As matérias primas passaram pela etapa de beneficiamento, e em seguida foi realizado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das argilas e a fluorescência de raio-X (FRX) do resíduo, a caracterização mineralogia por difração de raio-X (DRX). Além disso, realizou-se também a análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento térmico determinado através da análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Em suma, a caracterização das argilas e da lama de alto forno mostrou que o resíduo apresenta-se como um potencial constituinte mássico cerâmico podendo contribuir para uma melhora das propriedades de peças cerâmicas.

**Palavras-chave:** Cerâmica; Lama de Alto Forno; Caracterização; Resíduo.

THERMOGRAVIMETRIC MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CLAYS AND BLAST FURNACE SLUDGE FROM THE STATE OF PARÁ.

### Abstract

The aim of the study was to characterize clays and blast furnace sludge from the state of Pará. The raw materials went through the beneficiation stage, followed by the dispersive energy spectroscopy (EDS) of the clays and the fluorescence of lightning-X (FRX) of the residue, the X-ray diffraction mineralogy (XRD) characterization. In addition, morphological analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM). The thermal behavior determined by thermogravimetric (TG) and thermogravimetric analysis (DTG). In short, the characterization of the clay and the blast furnace sludge showed that the residue presents itself as a potential ceramic mass constituent and can contribute to an improvement of the properties of ceramic pieces.

**Keywords:** Ceramic; Blast Furnace Slurry; Characterization; Waste.

<sup>1</sup> *Graduanda em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*

- <sup>2</sup> *Engenheira de Produção. Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém - PA, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Graduando em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*
- <sup>4</sup> *Químico industrial, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor Adjunto I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*
- <sup>5</sup> *Engenheiro de Materiais, PhD em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais/Departamento de Engenharia mecânica e Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
- <sup>6</sup> *Bióloga, Doutora em Ciência dos Materiais, Professora Adjunta I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*
- <sup>7</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

O setor de cerâmica vermelha no Brasil tem grande importância econômica e social, no entanto a grande maioria dos jazimentos de argilas não são devidamente estudadas. A participação da indústria cerâmica brasileira é de cerca de 1% do PIB nacional, e aproximadamente 40% dessa participação vem do setor de cerâmica vermelha. Esse setor consome cerca de 70 milhões de toneladas de matérias primas por ano, com 12 mil empresas distribuídas pelo nosso país, geralmente são empresas de pequeno porte que geram centenas de milhares de empregos, o que reforça a importância social desse setor para o nosso país (BUSTAMANTE *et al.*, 2000).

Os resíduos, no Brasil, são lixo de grande preocupação quanto ao seu destino, pois grande parte é descartada no meio ambiente, assim, causando danos devido à sua complexidade de decomposição. Grande parte dos resíduos é do setor metalúrgico, a causa do problema está na forma de gerenciamento desses resíduos, pois não existe uma preocupação quanto à destinação ambientalmente adequada (MODESTO *et al.*, 2003).

Diversos resíduos são gerados, dentre eles está a lama de alto forno, que é o coproduto gerado após a etapa de lavagem do gás de Alto-Forno e a separação dos particulados sólidos, na forma de lama, da água (VIEIRA *et al.*, 2007a). Esses pós, gerados no Alto-Forno, possuem elementos indesejáveis que prejudicam a reciclagem direta desses.

No entanto, em estudos já existentes, nos mostram que a lama de alto forno, possui elementos que quando incorporados à massa cerâmica contribui para um melhoramento da estética, dentre esses elementos se tem a hematita, essa por sua vez enaltece a cor avermelhada da cerâmica (VIEIRA *et al.*, 2007b), esse resíduo incorporado também contribui para um melhoramento das propriedades das peças cerâmicas, estes resultados estão de acordo com a literatura (VIEIRA *et al.*, 2007a).

Nesse sentido, este trabalho objetiva-se realizar a caracterização termogravimétrica de dois tipos de argilas do estado do Pará e a lama de alto forno proveniente da atividade siderúrgica no estado.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o início do trabalho foram utilizados os seguintes materiais: dois tipos de argilas (plástica e não plástica), utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha, proveniente do município de São Miguel do Guamá, no estado do Pará, e lama de alto forno proveniente de atividades siderúrgicas no estado do Pará.

As fases presentes e os componentes químicos presentes nas argilas e no resíduo foram analisados por difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X. A composição mineralógica presente no resíduo foi feita por difração de raios X com um difratômetro Empyrean, da PANalytical, operando com radiação Cobre (Cu-K $\alpha$ ) e varredura de 2 $\theta$  variando de 4 a 95°. A composição química das argilas foram determinadas por espectrometria de raios-X (EDS) realizadas no laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível - LaPAC da UFPA, utilizando o equipamento Espectrometria de raios-X – 720x, marca Shimadzu Corporation.. A do resíduo foi determinado por fluorescência de raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical do laboratório de Geociências da UFPA.

A morfologia dos grãos das matérias primas foram analisadas por meio de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de microscopia ótica e de varredura da Engenharia Química da UFPA. A microscopia ótica por modelo Eclipse LV 150/150A da Nikon e posteriormente fotografadas. A microscopia eletrônica de varredura por microscópio de bancada Hitachi PANalytical TableTop SEM TM3030.

O comportamento térmico foi determinado através da análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG), por analisador térmico simultâneo modelo STA 449 F3 da NETZSCH, com taxa de aquecimento 10°C/min, utilizando cadinho de aço. As análises foram realizadas no Laboratório de Física Experimental e Computacional da UFPA.

Todos os ensaios foram realizados em parceria com o laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

### **3 RESULTADOS**

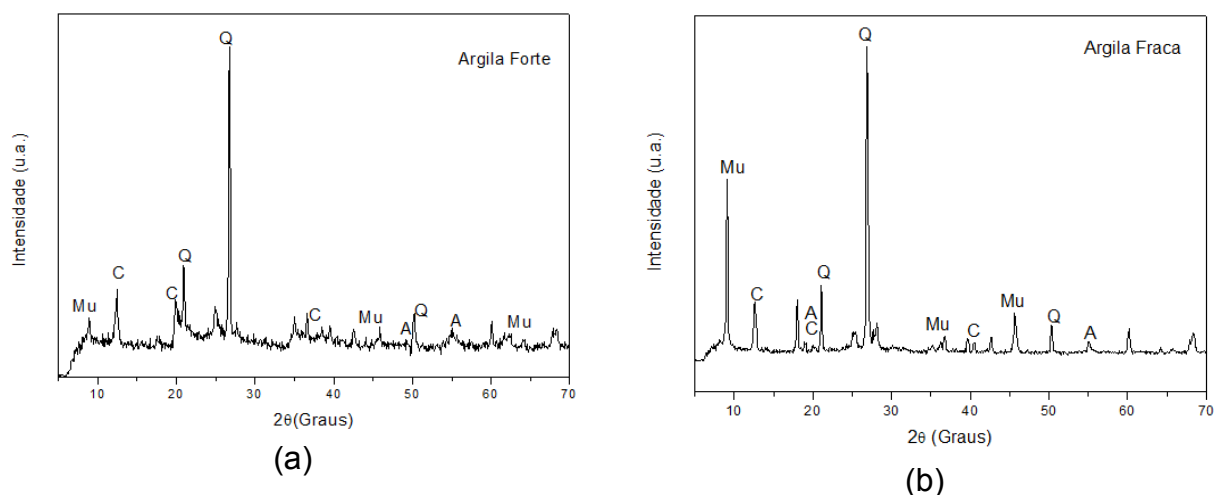
A Tabela 1 mostra a composição química das argilas que foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e do resíduo que foi determinado por fluorescência de raio-X (FRX). As argilas são pobres em óxidos fundentes que são responsáveis pela formação de fase vítrea durante a queima dos corpos de prova,

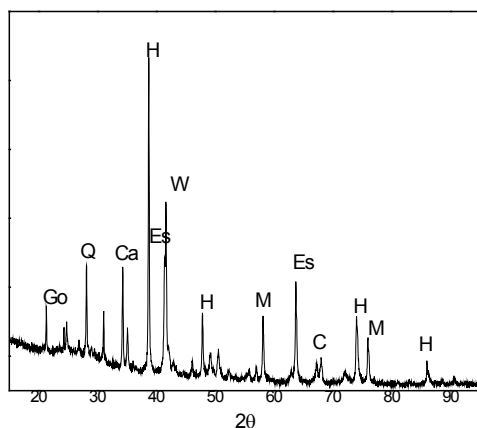
possuem uma alta composição de sílica e alumina. O resíduo é rico em óxido de ferro e possui um valor considerável de óxido de cálcio, o que irá beneficiar uma futura incorporação para fabricação de peças cerâmicas, pois o resíduo poderá enaltecê-la a cor avermelhada da peça e poderá contribuir para uma economia energética durante a queima.

Tabela 1. Composição química das argilas e da lama de alto forno.

Componentes	Argila Forte (% em peso)	Argila Fraca (% em peso)	Lama de alto forno (% em peso)
SiO <sub>2</sub>	46,42	62,8	2,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,90	21,5	1,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,23	4,56	36,3
TiO <sub>2</sub>	1,30	1,07	0,21
MnO	0,11	-	0,38
MgO	0,72	0,23	0,30
CaO	0,21	0,02	4,99
K <sub>2</sub> O	3,67	0,07	0,30
SO <sub>3</sub>	-	-	0,80
ZnO	-	-	0,49
Cl	-	-	0,65
PF	11,96	9,89	50,8

A Fig1 mostra o difratograma de raios-X das argilas e do resíduo.



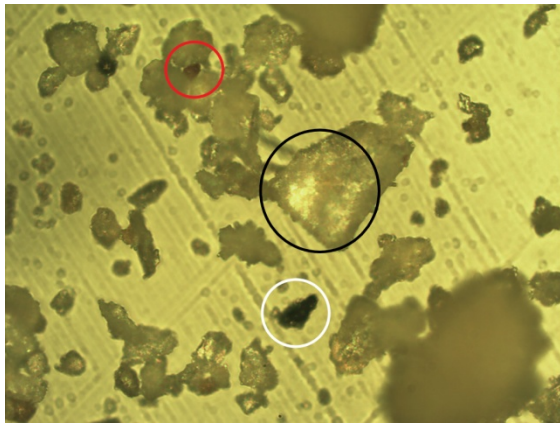


(c)

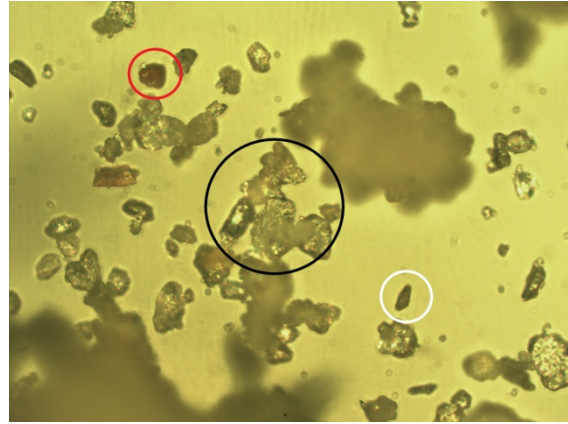
Figura 1 -Difratograma de raios-x das argilas e da lama de alto forno. (a) Argila forte: C = caulinita; Q = quartzo; Mu = mica muscovita; A= anatásio. (b) Argila fraca: C = caulinita; Q = quartzo; Mu = micamuscovita; A = anatásio. (c) Lama de alto-forno. Ca: calcita, Es: espinélios, Go: goetita, H: hematita M: magnetita, Q: quartzo, W:Wustita.

Notam-se como fases presentes nas argilas a caulinita, argilomineral predominante nas argilas, quartzo, mica muscovita e anatásio. Ressalta-se que as argilas tipicamente caulíníficas, são caracterizadas por apresentarem um comportamento de queima refratário (VIEIRA e MONTEIRO, 2004; VIEIRA *et al.*, 2005). Com relação ao resíduo, pode-se observar as fases como a hematita, a wustita e a magnetita, já que o resíduo é constituído predominantemente de óxidos de ferro, no entanto também são observadas fases como a calcita e o quartzo.

Na Fig 2 observa-se a microscopia ótica das argilas, a presença do mineral micáceo que está circulado em preto, em círculo branco observa-se quartzo, e por conseguinte, circulado em vermelho, tem-se minerais ferro magnesianos. O que confirma os resultados de DRX das argilas.



(a)



(b)

Figura 2: Micrografia obtida por MO das argilas: argila forte (a); argila fraca (b).

Na Fig 3, na microscopia ótica do resíduo, pode-se observar a presença de uma coloração escura, o que confirma os resultados de DRX, pois tem-se a presença de óxidos de ferro no resíduo, nota-se também que há partículas aglomeradas.

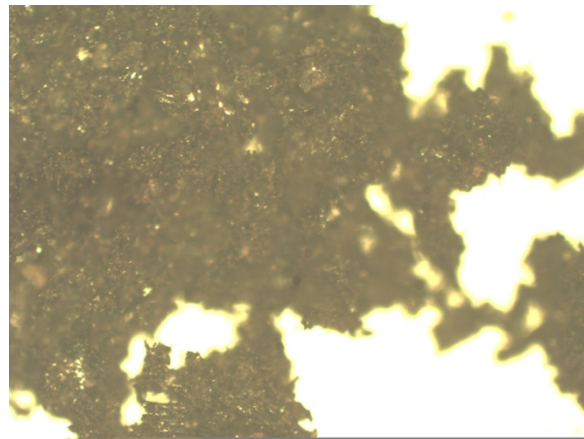
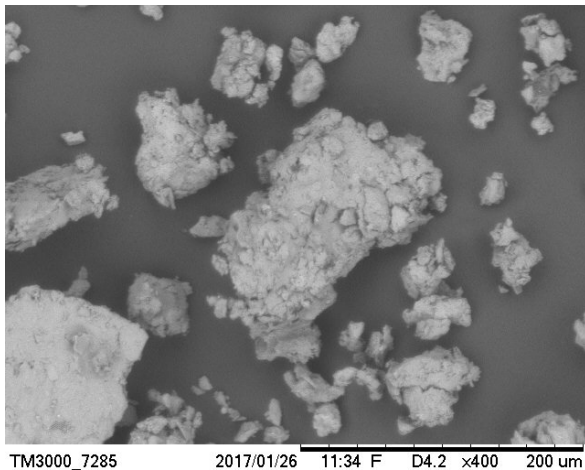
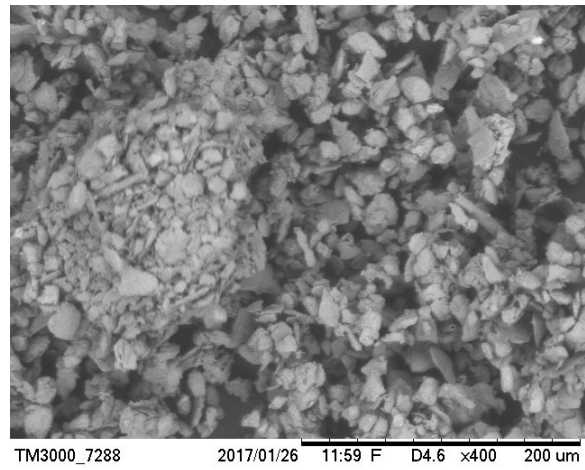


Figura 3: Micrografias obtidas por MO da lama de alto forno.

Na Fig 4 tem-se as micrografias das argilas obtida por MEV, nota-se que a argila forte (a) apresenta partículas mais compactadas que a argila fraca (b), nas duas observa-se partículas com coloração branca que podem está associadas ao quartzo mostrado nos resultados de EDS das argilas.



(a)



(b)

Figura 4: Micrografia obtida por MEV da argila forte (a) e da argila fraca (b), aumento de x400.

Na Fig 5 tem-se as micrografias da lama de alto forno obtidas por MEV, observa-se que as partículas não possuem um padrão morfológico, ou seja, possuem diferentes formatos. Suas partículas mais escuras podem está associadas ao óxido de ferro, e as partículas mais claras podem está associadas ao quartzo, confirmando os resultados de FRX do resíduo.

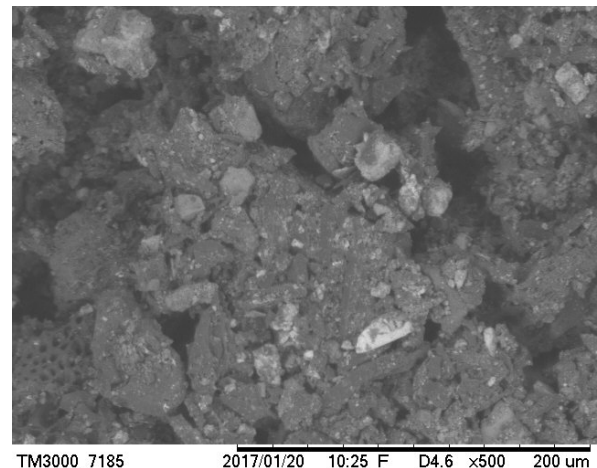
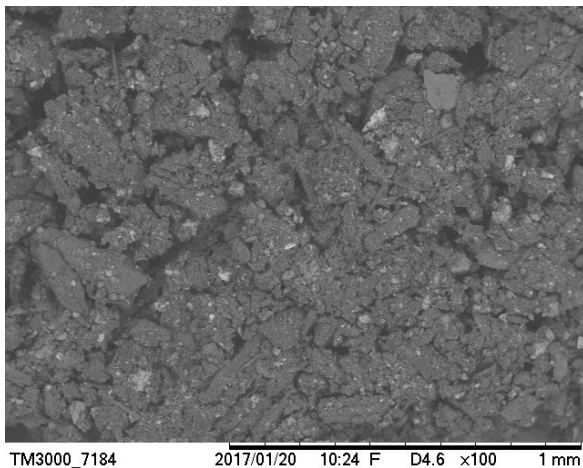


Figura 5: Micrografia obtida por MEV da lama de alto forno, (a) aumento de x100 e (b) aumento x500.

Na Fig 6 apresenta-se as curvas de TG/DTG das argilas, de forma geral as amostras apresentam picos endotérmicos à aproximadamente 110°C, possivelmente



relacionados a perda de água nas amostras. A reação foi endotérmica com perda de massa (MACEDO *et al.*, 2008).

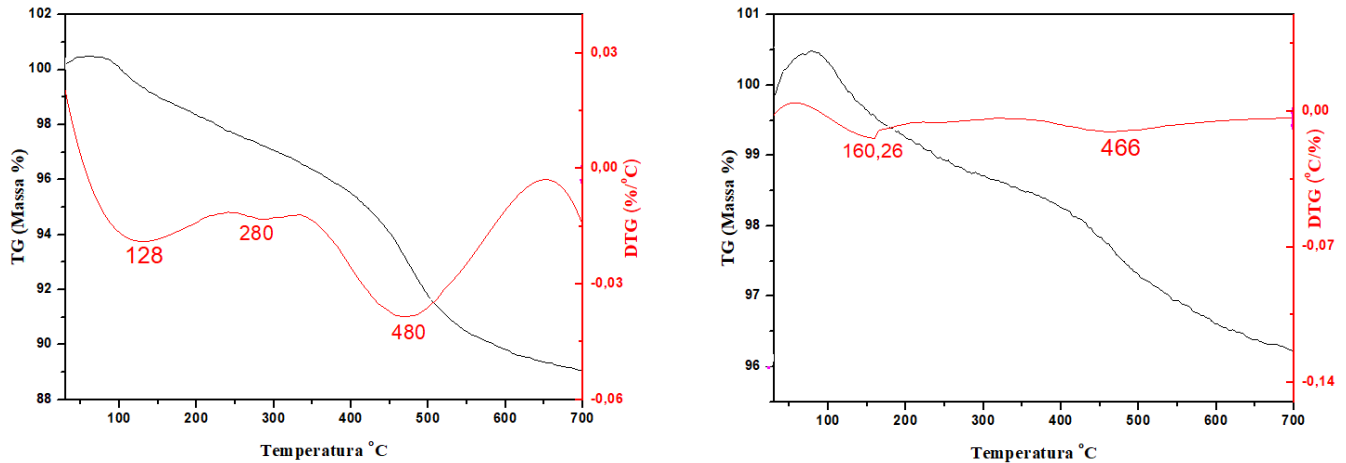


Figura 6: Curvas TG/DTG da argila forte (a) e da argila fraca (b).

Na Fig 7 tem-se as curvas de TG/DTG do resíduo, pode-se identificar uma reação endotérmica com perda de massa. É possível observar picos exotérmicos à aproximadamente 540°C, que pode está associada à combustão dos finos de coque o que comprova que este resíduo pode contribuir para uma economia energética.

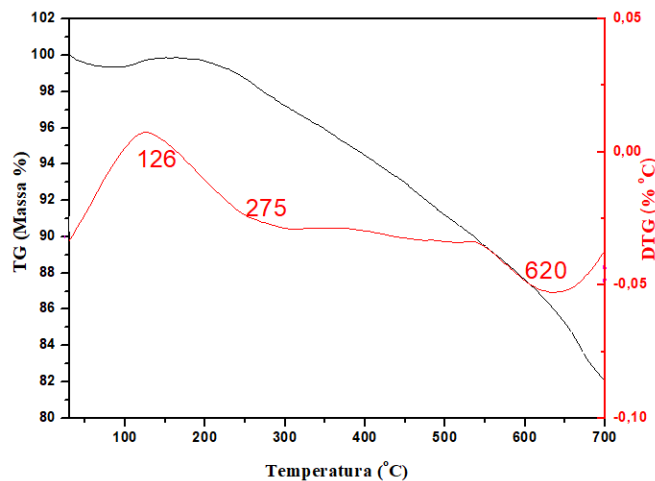


Figura 7: Curvas TG/DTG da lama de alto forno.

Em suma, tem-se que a composição química do resíduo irá favorecer uma possível incorporação para fabricações de peças cerâmicas, observou-se também que as características mineralógicas das matérias primas podem influenciar nesse aspecto (MONTHÉ, A. V. 2008). Os resultados de TG e DTG mostram que a lama de alto forno nos

garante uma possibilidade de redução no gasto energético na etapa de queima da peça cerâmica.

#### 4 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões obtidas foram que a lama de alto forno é constituída predominantemente por óxido de ferro e óxidos fundentes, o que pode contribuir para a melhora estética da peça cerâmica e uma economia energética durante a etapa de queima. Ressalta-se que as argilas são caulínicas, e que o resíduo apresenta fases como hematita, wustita e magnetita, por ser constituída predominantemente por óxidos de ferro. A análise por MEV mostrou a presença de partículas que podem estar associadas ao quartzo e aos óxidos de ferro. As análises térmicas nos mostraram que o resíduo nos possibilita uma redução no gasto energético. Com isso, pode-se inferir que a lama de alto forno quando incorporado em uma massa argilosa pode contribuir para a melhora das propriedades físicas e mecânicas de uma peça cerâmica podendo alcançar valores estabelecidos por norma, melhorando o desempenho tecnológico dessas peças cerâmicas.

#### REFERÊNCIAS

- 1 BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.3, p.31-36, Maio/Junho, 2000.
- 2 MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos das argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, p.411-417, 2008.
- 3 MODESTO, C.; BRISTOT, V.; MENEGALI, G.; BRIDA, M.; MAZZUCCO, M.; MAZON, A.; BORBA, G.; VIRTUOSO, J.; GASTALDON, M.; OLIVEIRA, A. P. N. Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. **Cerâmica Industrial**, v.8, n.4, p.14-18, Julho/Agosto, 2003.
- 5 MOTHÉ, A. V. Utilização da Lama de Alto Forno em Cerâmica Vermelha. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, p. 93-95. Junho/2008.
- 5 VIEIRA, C. M. F.; DIAS, C. A. C. M.; MOTHÉ, A. V.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.53, n.1, p.381-387, 2007.
- 6 VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S. C.; VERNILLI, F. Jr.; MONTEIRO, S. N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. **Revista Matéria**, v.12, n.2, p.269-275, 2007.