

# EFEITO DA LAMA DE ALTO FORNO NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE CERÂMICA VERMELHA<sup>1</sup>

Carlos Maurício Fontes Vieira<sup>2</sup>  
Claudio André Chagas Martins Dias<sup>3</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>4</sup>  
Rubén Sánchez<sup>5</sup>  
Fernando Vernilli Junior<sup>6</sup>

## Resumo

Este trabalho tem por objetivo investigar o efeito da incorporação de até 10% em peso de um resíduo siderúrgico, a lama de alto-forno, no comportamento de queima de uma típica massa de cerâmica vermelha. As técnicas utilizadas foram: dilatométrica, termo-gravimetria, calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Os resultados mostraram que a lama de alto forno contribui para a economia de energia durante a etapa de queima da cerâmica. Além disso, este resíduo influencia a comportamento térmico da argila, podendo promover mudanças significativas nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica.

**Palavras-chave:** Lama de alto forno; Cerâmica vermelha; Reciclagem; Sinterização.

## EFFECT OF THE BLAST FURNACE SLUDGE ON THE THERMAL BEHAVIOR OF RED CERAMIC

## Abstract

This work has for objective to investigate the effect of the steel sludge waste incorporation, of up to 10wt.%, on the firing behavior of a typical red ceramic body. The used techniques were: dilatometry, differential scanning calorimetry, thermo-gravimetry, scanning electronic microscopy and optical microscopy. The results indicated that the blast furnace sludge contributes to energy saving during the firing stage of the ceramic. Furthermore, this waste influences the thermal behavior of the clay, which may bring significant changes in physical and mechanical properties of the ceramic.

**Key words:** Blast furnace sludge; Red ceramic; Recycling; Sintering.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. e Ciência dos Materiais, Prof. Associado, Laboratório de Materiais Avançados (Lamav), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), RJ, Brasil; [vieira@uenf.br](mailto:vieira@uenf.br).

<sup>3</sup> Eng. e Ciência dos Materiais, Doutorando, Lamav, UENF, RJ, Brasil; [claudioandredias@yahoo.com.br](mailto:claudioandredias@yahoo.com.br).

<sup>4</sup> Eng. e Ciência dos Materiais, Professor titular, Lamav, UENF, RJ, Brasil; [sergio.neves@ig.com.br](mailto:sergio.neves@ig.com.br).

<sup>5</sup> Eng. e Ciência dos Materiais, Professor titular, Lamav, UENF, RJ, Brasil; [sanchez@uenf.br](mailto:sanchez@uenf.br).

<sup>6</sup> Eng. e Ciência dos Materiais, Professor adjunto, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP), SP, Brasil; [fernando.vernilli@usp.br](mailto:fernando.vernilli@usp.br).

## 1 INTRODUÇÃO

As argilas admitem a incorporação de diversos tipos resíduos, estes podem atuar de diversas formas. Segundo a classificação elaborada por Vieira e Monteiro<sup>(1)</sup> os resíduos quando incorporados em cerâmica vermelha podem atuar como fundentes, quando ricos em óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos; combustíveis, quando possui elevada de carbono em sua composição química e quando possui alguma propriedade que afeta a cerâmica que não pode ser incluída na classificação anterior.<sup>(1)</sup>

A incorporação de lama de alto-forno em cerâmica vermelha é uma atitude ecologicamente correta, pois esse segmento apresenta-se como uma rota tecnológica para a disposição final desse resíduo, e como consequência, contribui para redução do consumo energético durante a queima.<sup>(2)</sup>

A sinterização de uma argila é caracterizada por fenômenos complexos que depende principalmente das características das matérias-primas envolvidas e dos parâmetros do processo.<sup>(3)</sup> Durante a queima das cerâmicas diversas reações ocorrem e são estas que vão dar origem às fases que estarão presentes no produto final.<sup>(4)</sup>

A incorporação de um resíduo siderúrgico, a lama de alto-forno, pode provocar algumas modificações no processo de queima da argila, o objetivo do trabalho é identificar as alterações durante a queima da cerâmica incorporada com 10% desse resíduo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulínica<sup>(5)</sup> utilizada na fabricação de cerâmica vermelha proveniente do município de Campos dos Goytacazes, e lama de alto forno proveniente dos sistemas de limpeza dos gases do alto forno de uma indústria siderúrgica integrada. Inicialmente, as matérias-primas foram caracterizadas em termos de sua composição química por fluorescência de raios X em espectrômetro Philips, modelo PX 2400.

Em seguida, o comportamento de queima tanto da massa argilosa pura quanto da massa incorporada com 10% em peso de lama de alto forno foi avaliado por dilatometria, termo-gravimetria, calorimetria diferencial exploratória, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

A análise dilatométrica foi efetuada em dilatômetro da Netzsch, modelo Dil 402 PC. As análises calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termo-gravimétrica (TG) foram realizadas em equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instruments. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min com atmosfera de ar.

As análises de microscopia foram efetuadas em corpos de prova prismáticos, 114,5 mm x 25,4 mm x 10 mm, obtidos por prensagem uniaxial a 20 MPa e queimados em nas temperaturas de 750°C e 1.050°C. A taxa de aquecimento empregada foi de 2°C/min, com 180 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizando desligando-se o forno.

Para as análises de microscopia ótica foi utilizado um estereomicroscópio da Tecnival, modelo CGA, com câmara fotográfica acoplada. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio da Shimadzu, modelo Super Scan SSX-550.

### 3 RESULTADOS

A Tabela 1 mostra a composição química da massa argilosa e do resíduo. A massa argilosa apresenta uma composição típica de material caulinítico. A caulinita é o constituinte mineralógico principal nas argilas de Campos dos Goytacazes.<sup>(5)</sup> Observa-se um baixo percentual relativo de óxidos fundentes alcalinos bem como uma elevada perda ao fogo. A elevada perda ao fogo está associada, sobretudo, à perda de água de constituição da caulinita. Já o resíduo é constituído predominantemente de compostos de ferro. Observa-se também um elevado valor de perda ao fogo, que está associada, sobretudo, à combustão dos finos de coque. Esta característica do resíduo promove calor adicional na etapa de queima da cerâmica, acarretando uma economia de gasto energético, como será discutido posteriormente.

**Tabela 1.** Composição química da massa argilosa e do resíduo lama de alto forno

Constituintes	Matérias-primas	
	Massa argilosa	Lama de alto forno
SiO <sub>2</sub>	43,59	5,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,64	2,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,38	52,18
TiO <sub>2</sub>	1,55	0,03
CaO	0,15	3,87
MgO	0,65	0,85
K <sub>2</sub> O	1,63	0,32
Na <sub>2</sub> O	-	0,56
ZnO	-	1,26
MnO <sub>2</sub>	0,11	0,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	-
SO <sub>3</sub>	-	3,20
PF	15,20	34,65

As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas de DSC/TG da massa argilosa pura e do resíduo, respectivamente. Observa-se inicialmente na Figura 1 uma perda de massa de 2,4%, referente à água de umidade. Na temperatura de 251,15°C percebe-se um pico endotérmico com uma absorção de calor de 10,16 cal/g, referente à liberação da água dos hidróxidos. A 428,75°C ocorre uma nova reação endotérmica, associada à desidroxilação da caulinita. Nota-se que a absorção de calor referente a esta reação é bem mais elevada do que a anterior, 65,43 cal/g. Este resultado indica que durante a queima de uma argila ocorre uma demanda significativa de energia entre aproximadamente 400°C e 600°C para que ocorra a liberação de água de constituição dos argilominerais. Além disso, para massas argilosas conhecidas no jargão cerâmico como “fortes” ou “gordas”, ou seja, com grande quantidade de argilominerais, o gasto energético será mais elevado.

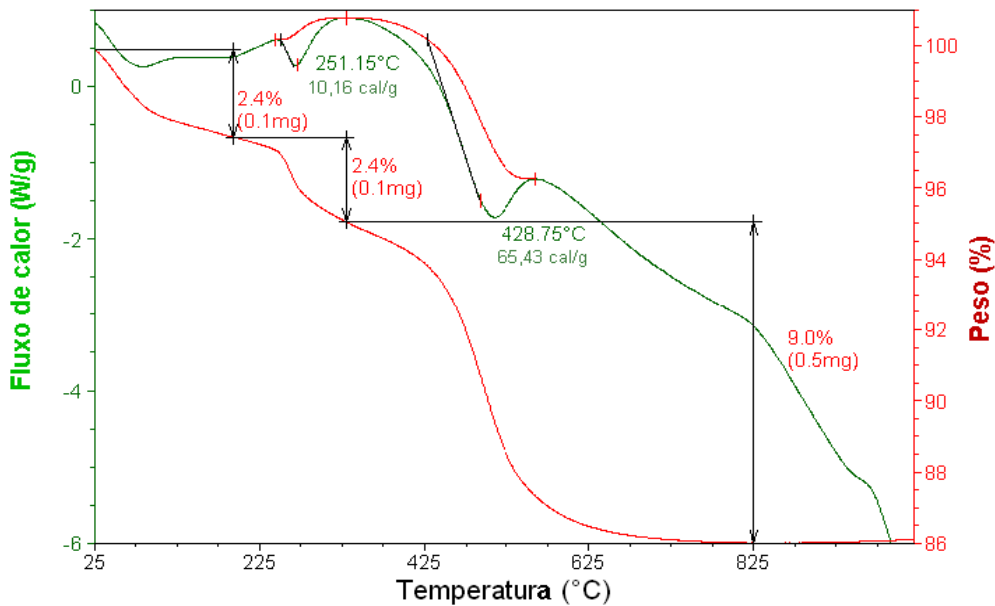


Figura 1. Curvas DSC/TG da massa argilosa.

A Figura 2 apresenta a análise DSC/TG da lama de alto forno. Nota-se uma perda de massa total de 27,1%, associada, sobretudo, à combustão dos finos de coque, conforme já discutido anteriormente. Entretanto, o mais interessante deste resultado é o pico exotérmico a 626,8°C, com uma energia liberada de 6.671 J/g, ou seja, aproximadamente 1.600 kcal/kg. Este resultado indica que embora a incorporação de lama de alto forno possa acarretar aumento da perda de massa durante a queima da cerâmica, e com isso, aumento da porosidade, por outro lado, ocorre em paralelo redução do gasto energético. Como o gasto energético é o segundo fator no custo de produção de uma cerâmica, a utilização deste resíduo torna-se bastante atraente para o segmento. Para evitar efeitos indesejáveis na absorção de água e na resistência mecânica da cerâmica, quantidades inferiores a 5% são normalmente recomendadas.<sup>(1)</sup>

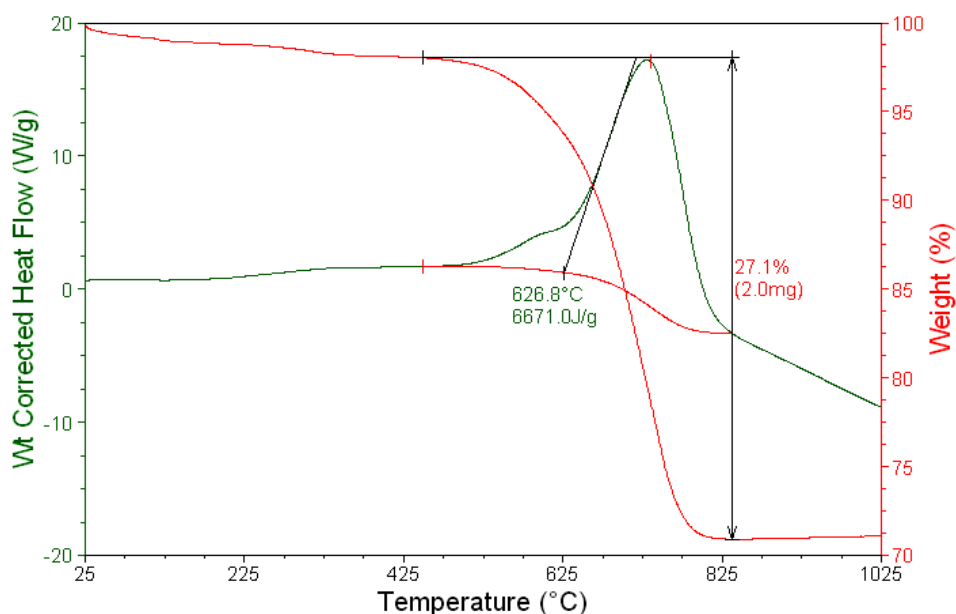
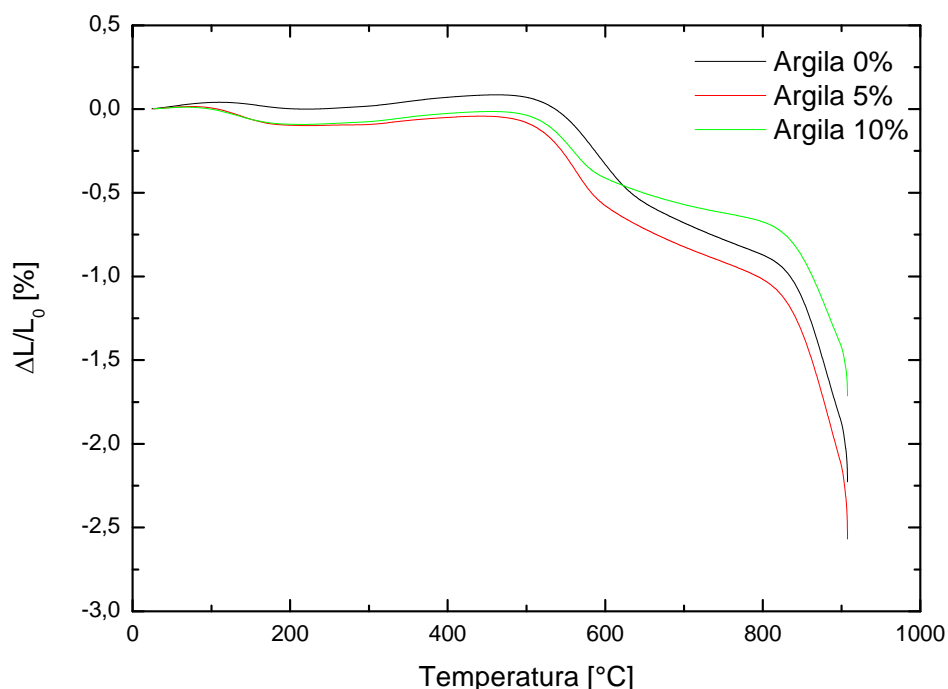


Figura 2. Curvas de DSC/TG da lama de alto forno.

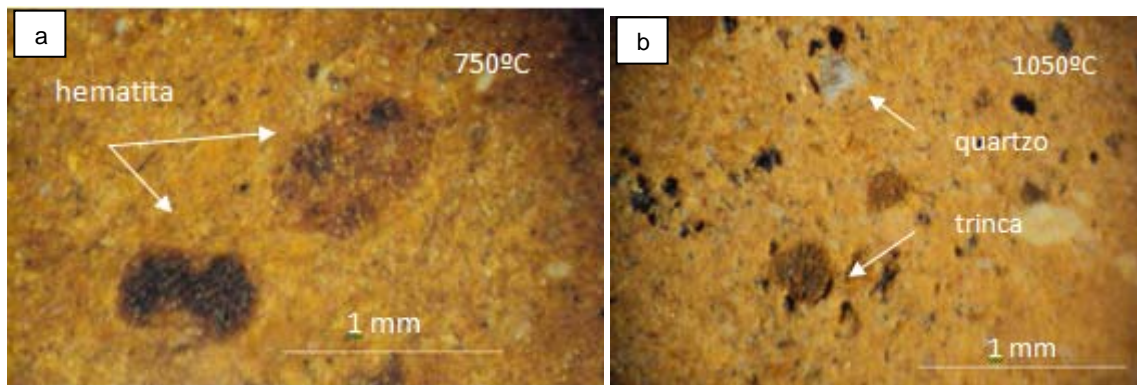
A Figura 3 apresenta as curvas dilatométricas tanto da massa argilosa sem incorporação (0%) quanto da massa argilosa incorporada com 5% e 10% em lama de alto-forno. Inicialmente não se observa uma variação dimensional significativa das composições até a temperatura de 500°C. A partir daí, nota-se uma dilatação, sobretudo, na massa argilosa pura, devido à transformação alotrópica do quartzo. Isto ocorre de forma mais pronunciada na massa argilosa pura devido à maior presença de quartzo. A partir daí, ocorre retração para todas as composições. Nota-se que com o incremento da temperatura, a composição com 10% de lama de alto forno torna-se mais refratária, retraindo menos. Este comportamento é devido à influencia da maior quantidade de compostos de ferro que atuam como material inerte nesta faixa de temperatura contribuindo para dificultar a sinterização da argila. Por outro lado, com 5% de lama de alto forno, a retração é ligeiramente superior à massa argilosa pura. Neste caso, o efeito da combustão dos finos de coque se sobrepôs ao efeito refratário dos compostos de ferro. Nota-se ainda que em temperaturas superiores a 800°C, todas as composições apresentam uma brusca redução da retração. Este comportamento está associado à maior ativação dos mecanismos de sinterização, sobretudo, formação de fase líquida.



**Figura 3.** Curvas de dilatométrica das argilas sem incorporação (0%) e com incorporações de lama de alto-forno com 5% e 10%.

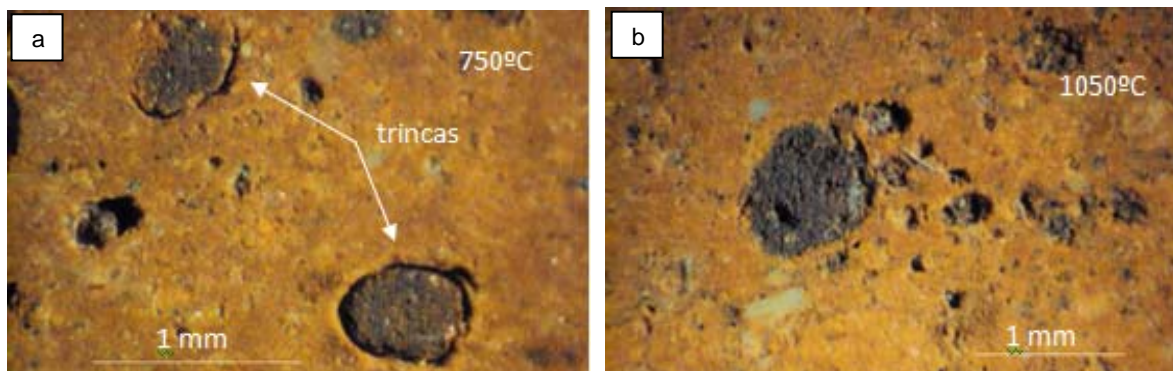
A Figura 4 apresenta as micrografias óticas das cerâmicas sem incorporação do resíduo sinterizadas a 750°C (Figura 4a) e 1.050°C (Figura 4b). A cor avermelhada das cerâmicas é devido à quantidade de óxidos de ferro, em aproximadamente 10%, conforme composição química da Tabela 1. São percebidas partículas mais claras de quartzo e regiões mais avermelhadas, ricas em hematita. A presença dessas fases provoca geração de pontos de concentração de tensão na cerâmica, principalmente trincas.





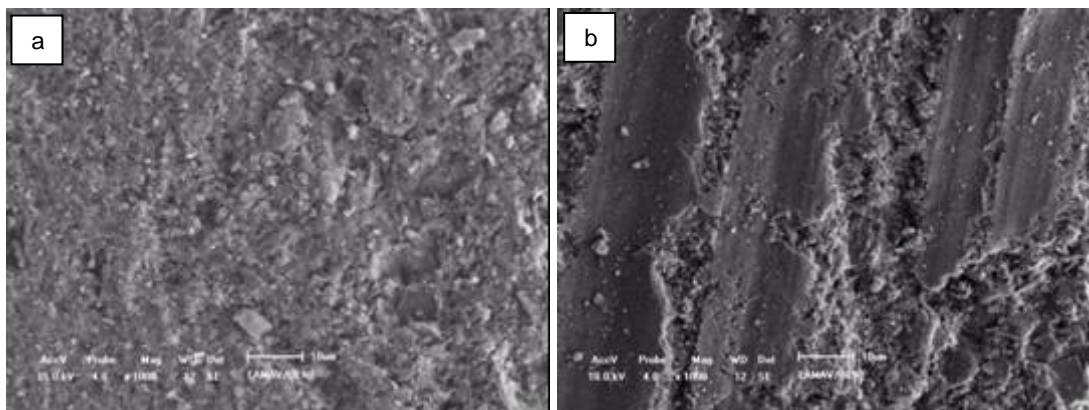
**Figura 4.** Micrografias das peças cerâmicas sem incorporação, sinterizadas a (a) 750°C; e (b) 1.050°C.

A Figura 5 apresenta as micrografias óticas das cerâmicas sinterizadas a 750°C (Figura 5a) e 1.050°C (Figura 5b) incorporadas com lama de alto-forno em 10%. Observa-se que o resíduo se concentra em pontos distintos, não ocorrendo interligação de defeitos. Além disso, trincas são observadas ao redor das partículas originárias do resíduo, proveniente da combustão dos finos de coque. Assim sendo, a presença do resíduo pode provocar um aumento de concentrações de tensão, diminuindo a resistência mecânica da cerâmica. Essas trincas originam-se principalmente devido à diferença entre os coeficientes de dilatação da partícula e da matriz. Desta forma, a sinterização a 1.050°C contribuirá de uma forma mais acentuada, do que em temperaturas de sinterização mais baixa, para um aumento no número de defeitos



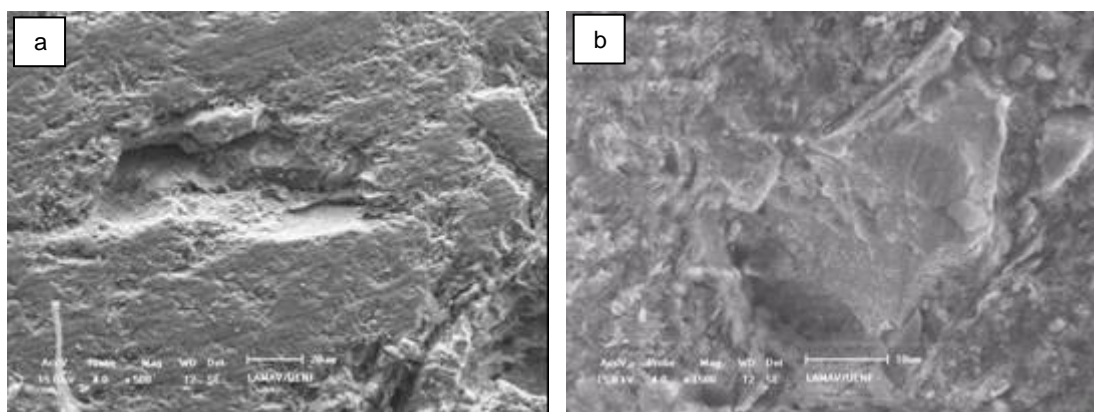
**Figura 5.** Micrografias das peças cerâmicas com incorporação, sinterizadas a (a) 750°C; e (b) 1.050°C.

As Figuras 6a e 6b apresentam as micrografias de MEV das cerâmicas sem incorporação e queimadas à temperatura de 750°C e 1.050°C. Percebe-se que a temperatura de queima influencia significativamente na sinterização das peças. A amostra queimada a 1.050°C apresenta-se com uma sinterização bem mais eficiente, ou seja, com uma quantidade de poros bem menor quando comparada com a amostra queimada a 750°C.



**Figura 6.** micrografia de MEV das cerâmicas sem incorporação (0%) queimada a: (a) 750°C; e (b) 1.050°C

As Figuras 7a e 7b apresentam as micrografias das cerâmicas incorporadas em 10% de lama de alto-forno queimadas a 750°C e 1.050°C. Igualmente às amostras anteriores é notada uma sinterização mais eficiente na peça queimada a 1.050°C. Porém, a presença da compostos de carbono que entram em combustão durante a queima pode provocar uma quantidade de poros superiores às amostras sem incorporação (Figura 6).



**Figura 7.** micrografia de MEV da cerâmica incorporada em 10% de lama de alto-forno queimadas a: (a) 750°C; e (b) 1.050°C.

#### 4 CONCLUSÃO

A lama de alto-forno é um resíduo siderúrgico rico em hematita ( $Fe_2O_3$ ) e material carbonoso. É um resíduo que acarreta redução do gasto energético da cerâmica vermelha devido ao razoável poder calorífico de aproximadamente 1.600 kcal/kg. Sua incorporação na argila caulínica de Campos dos Goytacazes provoca modificações durante o processo de queima para fabricação de cerâmica vermelha. A análise dilatométrica mostrou que a incorporação da lama de alto-forno em 10% torna a massa argilosa mais refratária, provocando uma redução na retração. Já com 5%, ocorre um insignificante aumento da retração. As micrografias de MO e MEV demonstram que as argilas queimadas a 1.050°C promovem sinterização bem mais eficiente do que as queimadas a 750°C. Porém, a presença do resíduo pode provocar um aumento da porosidade devido à combustão do material carbonoso durante a queima. Além disso, esta porosidade associada ao aparecimento de trincas provenientes da diferença do coeficiente de dilatação térmica da hematita em comparação com a fase amorfa de aluminossilicato da argila, pode prejudicar o

comportamento mecânico da cerâmica. Finalmente, este resíduo é benéfico ao segmento de cerâmica vermelha. Entretanto, deve ser incorporado em quantidades ao redor de 5% no máximo para não prejudicar a qualidade da cerâmica.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Faperj, processo n. E-26/111.166/2011, e ao CNPq, processo n. 301778/2011-6.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 VIEIRA, C. M. F. e MONTEIRO, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. *Revista Matéria*, v. 14, n. 3, p. 881 – 905, 2009.
- 2 VIEIRA, C. M. F.; DIAS, C. A. C. M.; MOTHÉ, A. V.; SANCHÉZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporação de lama de alto-forno em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v.53, p.381-387, 2007.
- 3 VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHEZ, R. e MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica <2 $\mu$ m no comportamento de queima de uma argila. *Cerâmica*. v.53, p.249-254, 2007.
- 4 MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos parte I: Introdução, aplicações e composição da massa. *Cerâmica Industrial*. Vol. 3, n.1, p.17-21, 1998.
- 5 MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F., Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State, *Tile & Brick Int.* v.18, n. 3, pp. 152-157, 2002.