

ROTAS DE REAPROVEITAMENTO DA CAREPA SIDERÚRGICA*

Natália Cristina Candian Lobato¹
Edwin Auza Villegas²
Marcelo Borges Mansur³

Resumo

Questões como a variação no preço dos minérios, a escassez dos minérios de qualidade e a preocupação contínua com a sustentabilidade faz com que a indústria busque matérias-primas alternativas, o que estimula o uso dos resíduos. Dentro da siderurgia, muitos resíduos gerados possuem elevados teores de metais, logo podem retornar ao ciclo produtivo após passar por tratamentos adequados, acarretando, assim, em economia ao processo. A carepa é um resíduo composto de mais de 60% de ferro. Devido à esta característica já é parcialmente reaproveitada pela siderurgia, porém a presença eventual de óleos em sua composição ainda faz com que parte desse resíduo seja destinada a aterros industriais. A carepa também pode ser empregada como matéria-prima em outros processos industriais. Assim, o intuito deste trabalho é apresentar rotas de reaproveitamento da carepa siderúrgica.

Palavras-chave: Carepa; Resíduo industrial; Indústria siderúrgica; Sustentabilidade.

REUSE ROUTES OF MILL SCALE

Abstract

Issues such as the variation in the price of minerals, the shortage of quality ores and continuous concern for sustainability makes the industry looks for alternative raw materials, thus encouraging the use of wastes. In the steelmaking, many wastes generated have high metal levels, which may return to the production cycle after undergoing appropriate treatment, resulting in economics to the process. Mill scale is a residue composed of more than 60% iron. Because of this, it is already partly recycled by the steel industry, but the eventual presence of oil in its composition still makes that part of this waste is intended to industrial landfills. The mill scale may also be used as raw material in other industrial processes. Thus, the purpose of this paper is to present recycling routes for the mill scale.

Keywords: Mill Scale; Industrial waste; Steelmaking; Sustainability.

¹ Engenheira Metalurgista, Mestre, Doutoranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, PhD, Professor Aposentado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Doutor, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A carepa é um resíduo que se origina a partir da oxidação da superfície do aço, quando este é submetido a gradientes térmicos, a meios corrosivos ou à simples ação do tempo. No processo siderúrgico, a carepa origina-se das operações de lingotamento contínuo e conformação mecânica, e é resultado do resfriamento do aço em temperaturas elevadas na presença de uma atmosfera oxidante.

A carepa formada durante o lingotamento é removida, em grande parte, durante o processo de laminação. Já na etapa de laminação a quente, há a formação de várias camadas de carepa. A primeira camada, denominada carepa primária, é formada durante o reaquecimento e se desprende do aço durante o primeiro passe de laminação. A geração da carepa secundária ocorre durante a deformação do aço na laminação e é removida por jatos d'água situados no final de cada passe. Por fim, há a formação da carepa terciária, após a etapa de acabamento, durante o resfriamento do produto. Esta carepa só é removida do aço na etapa de decapagem [1].

A produção brasileira deste resíduo é de cerca de 245 mil toneladas por ano, sendo sua produção específica de 35 a 40 kg por tonelada de aço produzido [2].

A carepa é composta pelos óxidos de ferro wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), sendo normalmente a wustita a fase predominante. Estes óxidos se organizam em camadas cuja estrutura pode ser observada no esquema mostrado na Figura 1. As camadas externas são finas e porosas, compostas por hematita e magnetita. Já a camada mais interna, composta pela wustita, possui uma região intermediária densa, e uma região mais interna porosa [1].

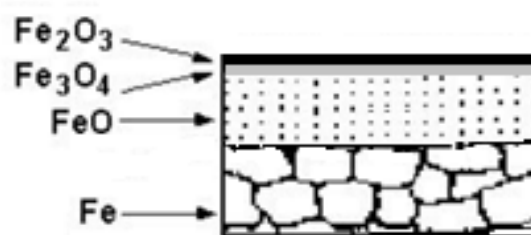


Figura 1: Estrutura esquemática da carepa em aços (adaptado de [3]).

A morfologia da carepa apresenta partículas friáveis com dimensões geralmente menores que 5 mm, além de uma quantidade significativa de poros e até mesmo vazios de quase 1 mm de comprimento, que estão associados aos fenômenos de difusão do oxigênio e ferro durante o seu resfriamento [2]. Na Figura 2 é apresentada a morfologia da carepa vista a olho nu.



Figura 2: Morfologia da carepa vista a olho nu [1].

O teor de ferro situa-se normalmente entre 65-70% (2,4). No entanto, a carepa contém também traços de metais não ferrosos e compostos de metais alcalinos. A presença de metais não ferrosos (como alumínio, tungstênio, manganês, cromo, níquel e silício) está diretamente relacionada à composição do aço produzido. Na Tabela 1 é mostrada a composição química típica de uma carepa siderúrgica.

Tabela 1: Análise elementar de uma amostra típica de carepa (adaptado de [1]).

Elemento	% em massa
Fe	69,00
Al	1,95
W	0,83
Mn	0,65
Cr	0,32
Ni	0,10
Si	0,05

Além dos óxidos metálicos, a carepa oriunda da laminação pode apresentar quantidades variáveis de óleo. O conteúdo deste contaminante varia usualmente entre 0,1 e 2%, podendo atingir 20% (2,5,6). E a maior concentração de óleo se encontra na fração mais fina da carepa. O resíduo com elevada presença de óleo é classificado, segunda a norma brasileira NBR 10004 [7], como um resíduo classe I, ou seja, resíduo perigoso. Assim, sua disposição final em aterros deve ser cuidadosamente realizada, seguindo-se as normas ambientais pertinentes [1,5].

Em algumas empresas, a parte grossa da carepa da laminação (com pouca presença de óleo) e a carepa livre de óleo (oriunda do lingotamento) são recicladas como matérias-primas na sinterização, em substituição aos minérios de ferro. Já a partículas mais finas da carepa de laminação, ou seja, a carepa contaminada por óleo (1 a 20%) – conhecidas também por lodos finos –, não podem ser recicladas na siderurgia e, portanto, são normalmente destinadas aos aterros industriais [5,6].

2 PROCESSOS DE GERENCIAMENTO AMBIENTAL DA CAREPA

Em busca de alternativas econômicas de disposição final e que minimizem a quantidade de resíduo encaminhado a aterros industriais, são apresentadas a seguir rotas de reaproveitamento da carepa, destacando processos que visam à recuperação e reutilização dos teores metálicos contidos neste resíduo.

2.1 Fabricação de Sínter

Devido ao elevado teor de ferro metálico e o baixo teor de metais não ferrosos e compostos alcalinos, a carepa se mostra adequada para ser reciclada no alto-forno via sinterização. A carepa com um tamanho de partícula entre 0,5 e 5 mm (fração mais grossa) e com conteúdo de óleo inferior a 1% é considerada reciclável via sinterização sem qualquer pré-tratamento. Já a carepa com teor de óleo maior que 1% deve ser pré-tratada para evitar a volatilidade dos compostos orgânicos, emissões de dioxinas e problemas nos sistemas de lavagem de gases [8]. Estima-se que cerca de 90% da carepa seja diretamente reciclada dentro da indústria de produção de aço (2,4,5).

No processo de sinterização, o teor de FeO do sínter aumenta com o aumento da adição de carepa, no entanto a produtividade na sinterização e a redutibilidade do sínter diminuem, já que o óxido influi diretamente na permeabilidade, tanto no leito de sinterização quanto no alto-forno. Logo, a quantidade de carepa adicionada à mistura do sínter deve ser limitada, pois o sínter formado com excesso de carepa apresenta muitos finos em sua composição. Tem-se que a substituição de 5% de concentrado de minério de ferro por carepa na sinterização é a quantidade ideal para resultar em um aumento na força do sínter, além de elevar a produtividade tanto na sinterização quanto no alto-forno comparado ao material fabricado sem o resíduo [9].

2.2 Fabricação de Briquetes e Pelotas Autorredutoras

A fabricação de aglomerados (pelotas e briquetes) autorredutores é outra alternativa para a reciclagem de resíduos siderúrgicos ricos em ferro, como a carepa. A tecnologia de autorredução consiste, essencialmente, na mistura de uma fonte ferrosa, uma fonte de carbono, ligante e fluxante. O constituinte carbonoso é adicionado à mistura com a tarefa de reduzir os óxidos presentes. As opções de agentes redutores mais frequentes são carvão mineral ou vegetal e o coque de petróleo [1].

Estes tipos de aglomerados são de interesse principalmente para o uso em aciarias elétricas (FEA) - uma vez que estas usinas não dispõem de reatores de redução -, reatores de redução direta ou reatores de tecnologias emergentes para a produção de ferro primário, como é o caso do processo TECNORED [1].

Bagatini [1] afirma em seu estudo a possibilidade do uso de briquetes autorredutores, formados por carepa, finos de carvão vegetal e aglomerantes (ex. cal) em fornos elétricos a arco, ressaltando-se que o material produzido deve apresentar elevada taxa de redução e uma boa resistência mecânica.

2.3 Fabricação de Ferro-Esponja

O ferro-esponja é uma matéria-prima de alta qualidade, utilizada quando se deseja um aço com um teor residual menor e melhores propriedades, normalmente para a produção de ímãs, de componentes para motores elétricos e como matéria-prima em processos de metalurgia do pó. Industrialmente no processo de fabricação desta matéria-prima, o minério de ferro é colocado com carvão e calcário em fornos rotativos. O monóxido de carbono, produzido pelo efeito da combustão, promove a redução do minério de ferro obtendo-se o ferro-esponja.

Martín; López; Torralba [2] propuseram a adição de carepa na produção de ferro-esponja. O processo consiste na redução do resíduo com coque via tratamento térmico num forno com atmosfera de ar e tratamento final subsequente em atmosfera de hidrogênio. O processo de redução de carepa proposto permitiu a obtenção de um pó de ferro esponjoso de morfologia irregular, com tamanho médio de partícula de 157 nm e elevada pureza. Os tratamentos térmicos mais eficientes foram os realizados a 1100°C durante 3 e 6 horas. Assim, os autores concluíram que o ferro-esponja obtido é apto a ser utilizado em sistemas convencionais de produção de aço (por exemplo, forno elétrico) ou como matéria-prima em processos de metalurgia do pó.

2.4 Síntese de Ferro-Ligas

Ferro-ligas são aditivos de elementos químicos na produção de aço utilizados para conferir ao aço propriedades especiais. Além da aplicação na siderúrgica, as ferro-ligas também são aplicadas na fabricação de semicondutores, células fotovoltaicas, produtos químicos, além de cerâmica.

Bahgat, Paek e Pak [10] propuseram uma rota para a síntese de ligas de ferro e molibdênio a partir de fontes secundárias, como resíduos de carepa siderúrgica e ácido gástrico da produção de lâmpadas a base de molibdênio. A rota consiste primeiramente na obtenção de trióxido de molibdênio (MoO_3) a partir do ácido gástrico pelo método de neutralização por gás de amônia. Em seguida acrescenta-se a carepa ao óxido obtido (MoO_3) e reduz esta mistura em atmosfera de hidrogênio a 700 -1100°C. Através do estudo realizado [10] uma completa redução foi alcançada e cristais de tamanhos nanométricos (em torno de 31 nm) da liga ferro-molibdênio (FeMo , Fe_2Mo , Fe_3Mo) foram obtidos com sucesso.

2.5 Fabricação de Pigmentos

A produção de pigmentos a base de óxido de ferro é uma das possíveis rotas de reutilização de resíduos siderúrgicos como a carepa. O uso de resíduos ricos em ferro na preparação de pigmentos tem crescido fortemente devido à sua não-toxicidade, estabilidade química, durabilidade, ampla variedade de cores, além do baixo custo [6].

Legodi e Waal [6] mostraram ser viável a preparação de pigmentos de magnetita (preto), hematita (vermelho), goethita (amarelo) e maghemita (marrom) com aceitável pureza, além de propriedades morfológicas adequadas (isto é, o tamanho das partículas, a forma, a cor e a área superficial), a partir de carepas dos processos siderúrgicos através de um método simples e de baixo custo, baseado em precipitação e calcinação. Os óxidos obtidos são constituídos por partículas muito

pequenas (principalmente $<0,1$ mm) e área superficial elevada, que proporcionam aos pigmentos alta força de tingimento e alta cobertura.

2.6 Agregado na Fabricação de Blocos de Concreto

Outra opção para a reutilização da carepa é na fabricação de blocos de concreto, usados para pavimentação em geral. Almeida [11] verificou que os blocos de concreto com adição de carepa, em substituição parcial dos agregados, tiveram melhor desempenho quanto à resistência à compressão em relação aos blocos convencionais. Além disso, o concreto apresentou uma resistência mecânica satisfatória. Quanto às características de aparência, trabalhabilidade do concreto fresco, cura, aplicação de coloração, rebocos e revestimentos cerâmicos não houve modificações relevantes. Quanto à pintura, porém, houve a ocorrência de pequenas machas na superfície dos blocos expostos a ambientes externos (chuva, vento, frio, etc.), enquanto nada ocorreu aos blocos que ficaram em ambientes internos.

3 CONCLUSÃO

Durante a fabricação de aço é gerado um volume expressivo de resíduos sólidos. Parte destes resíduos pode ser reciclada diretamente no processo siderúrgico, o que acarreta em benefícios econômicos ao setor. Já os resíduos sólidos que não são reaproveitados dentro da siderúrgica, devem ser preferencialmente destinados a outros fins, ao invés de serem descartados diretamente em aterros industriais. Propor e possibilitar rotas de reciclagem ou direcionamento sustentável dos resíduos, sem que haja o estoque destes, ainda é um desafio. No caso da carepa, por ser um resíduo rico em ferro, sua reciclagem dentro da própria siderurgia é a rota mais utilizada. O único inconveniente é a presença de óleo em quantidades significativas quando obtida pelo processo de conformação mecânica. Porém, como este óleo concentra-se principalmente na fração fina, a fração grossa, juntamente com a carepa livre desse contaminante (oriunda do processo de lingotamento), podem ser diretamente encaminhadas para processos tais como sinterização, pelletização, briquetagem. A fração fina também pode ser reaproveitada nestes processos, desde que pré-tratada para a retirada do óleo de sua composição. Apesar da tendência de uso da carepa dentro da siderurgia, é possível empregá-la, também, em outros processos industriais, como na fabricação de pigmentos e de blocos de concreto, como agregado. A possibilidade de diversas rotas evita a necessidade de estocagem deste resíduo pela indústria, otimiza a utilização de recursos minerais e, conseqüentemente, traz benefícios econômicos e ambientais

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-AQUA (acqua-inct.org) pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Bagatini MC, Zymla V, Osório E, Vilela ACF. Characterization and reduction behavior of mill scale. *ISIJ Int.* 2011;51(7):1072–9.
- 2 Martín MI, López FA, Torralba JM. Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmak Steelmak.* 2012;39(3):155–62.

- 3 Leite WF. Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem. Universidade Federal de Minas Gerais; 2008.
- 4 Umadevi T, Brahmacharyulu A, Karthik P, Mahapatra PC, Prabhu M, Ranjan M. Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant. Ironmak Steelmak. 2012 Apr;39(3):222–7.
- 5 Cunha AF Da, Araújo Filho G De, Martins Júnior Á, Gomes OCB, Assis PS. Aspectos técnicos da utilização da carepa gerada em processos siderúrgicos e tratada por desagregação ultra-sônica. Tecnol em Metal e Mater. 2006;3(2):1–5.
- 6 Legodi M, Dewaal D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. Dye Pigment. 2007;74(1):161–8.
- 7 ABNT. NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação. 2004.
- 8 Remus R, Monsonet MAA, Roudier S, Sancho LD. Best Available techniques (BAT) reference document for iron and steel production. 2013. 621p.
- 9 El-Hussiny N a., Mohamed FM, Shalabi MEH. Recycling of mill scale in sintering process. Sci Sinter. 2011;43(1):21–31.
- 10 Bahgat M, Paek M-K, Pak J-J. Utilization of mill scale and recycled MoO₃ from spent acid for economic synthesis of nanocrystalline intermetallic Fe–Mo alloys. J Alloys Compd. 2009;477:445–9.
- 11 Almeida E de. Potencial de utilização do resíduo “carepa de aço” na fabricação de blocos de concreto. Centro Universitário Univates; 2009. p. 83.