revista Matéria
ISSN 1517-7076

Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 269 – 275, 2007
http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10802

# Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria

C.M.F. Vieira[1], S.C. Intorne[1], F. Vernilli Jr[2], S.N. Monteiro[1]

[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF
Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV
Av. Alberto Lamego – 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, Brasil,
e-mail: vieira@uenf.br, sintorne@yahoo.com.br, vernilli@demar.faenquil.br
[2]Faculdade de Engenharia Química de Lorena- Faenquil
Departamento de Engenharia de Materiais - Demar
e-mail: vernilli@demar.faenquil.br

## 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 caulinítica 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 900ºC. 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-chaves**: Cerâmica vermelha, lama fina de aciaria, meio ambiente, microestrutura, resíduo.

# 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 900ºC. 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.

**Keywords**: Red ceramic, fine steel sludge, environmental, microstructure, waste.

## 1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento [1-4]. 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 a fatores econômicos e ambientais.

Como resultado da lavagem dos gases, a partir da implantação dos sistemas de despoeiramento nas aciarias, são obtidos pós, oriundos de sistemas de despoeiramento a seco, ou lamas, provenientes de sistemas de despoeiramento a úmido, que possuem elevado teor de ferro, da ordem de 75 a 80%. Empresas que não

Autor Responsável: Carlos Maurício F. Vieira Data de envio: 21/06/06 Data de aceite: 11/08/06

desenvolveram formas de reciclar estes resíduos acabam destinando-os à deposição, criando um sério problema ambiental, visto que sua geração é considerável, chegando a valores da ordem de 36 $kg.t^{-1}$ de aço produzido. Um dos principais problemas para a reciclagem da lama de aciaria no próprio processo siderúrgico é o seu elevado teor de umidade [4].

Já as empresas que dispõem de unidade de sinterização, procuram reciclar pós e lamas de aciaria em substituição ao minério de ferro, o que contribui para redução de custo do sinter, além de minimizar o impacto no meio ambiente e os custos de deposição.

Uma solução atrativa para o aproveitamento de resíduos na forma de pó ou lama, na própria indústria siderúrgica, é a aglomeração. Os dois principais processos de aglomeração de finos de resíduos são a sinterização e a pelotização, sendo que a sinterização, de maneira geral, utiliza uma faixa granulométrica de 0,15mm a 5mm e a pelotização abaixo de 0,044mm. Para o caso de materiais como pós de despoeiramento, a técnica que apresenta um melhor resultado é a prensagem em forma de briquetes [5].

A reciclagem de lama bruta de aciaria através de briquetagem é realizada por algumas empresas, como Inland nos Estados Unidos, Stelco no Canadá, Voest Alpine na Áustria, Thyssen na Alemanha e CST no Brasil, como solução de uma questão ambiental submetida a legislações rígidas e custos elevados de disposição [6].

Este trabalho propõe estudar uma outra alternativa de reciclagem da lama fina de aciaria que seria sua incorporação em massa argilosa, avaliando o efeito do resíduo na microestrutura da cerâmica bem como o grau de inertização de elementos potencialmente tóxicos por meio de ensaios de lixiviação e solubilização.

## 2 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, $K_2O$ + $Na_2O$, 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 panelas de conversão.

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

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | 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 | **FE TOTAL** 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-$k_{\alpha,}$ e 2θ variando de 5° a 60°. A avaliação ambiental foi realizada por meio de ensaios de solubilização e lixiviação [7, 8] 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.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta 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, sanidina, pode ter sido formado em temperaturas em torno de 700°C [9]. Observa-se também na Figura 1 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.

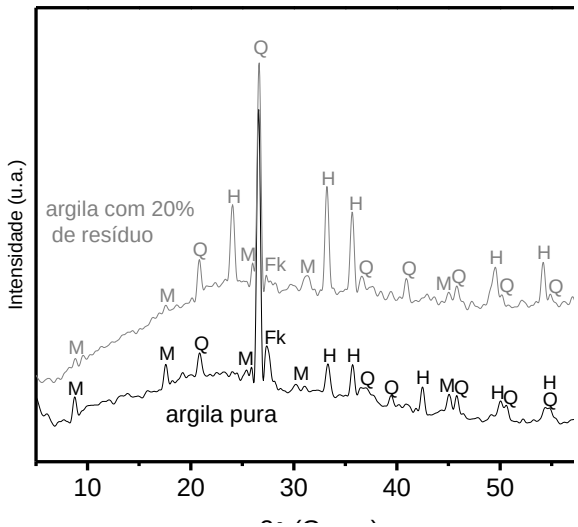


**Figura 1:** Espectros de DRX da argila pura e da argila com 20% de lama de aciaria incorporada queimadas a 900°C.

A Figura 2 apresenta os valores da tensão de ruptura à flexão da argila em função do teor de lama fina de aciaria incorporada. Esta figura mostra 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. Este resultado está de acordo com o trabalho de Machado e Cols [10] que também observaram uma redução da resistência mecânica da cerâmica argilosa caulinítica queimada a 800 e 950°C incorporada com até 60% em peso de pó de aciaria elétrica.

O decréscimo da resistência mecânica observado na Figura 2 pode ser atribuído à falta de aderência das partículas do resíduo à matriz argilosa. Isto será discutido a seguir, por meio da observação da região de fratura das cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura.

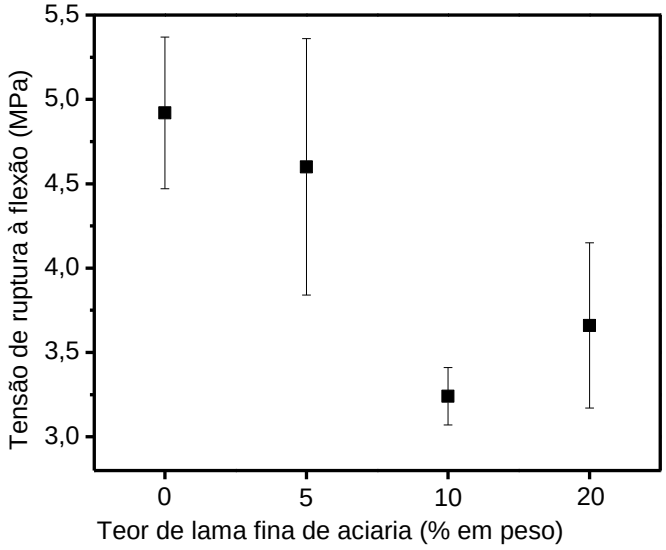


**Figura 2**: Tensão de ruptura à flexão da argila em função do teor de lama fina de aciaria incorporada.

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, podendo contribuir para o aparecimento de micro-trincas na cerâmica acarretando redução da resistência mecânica.

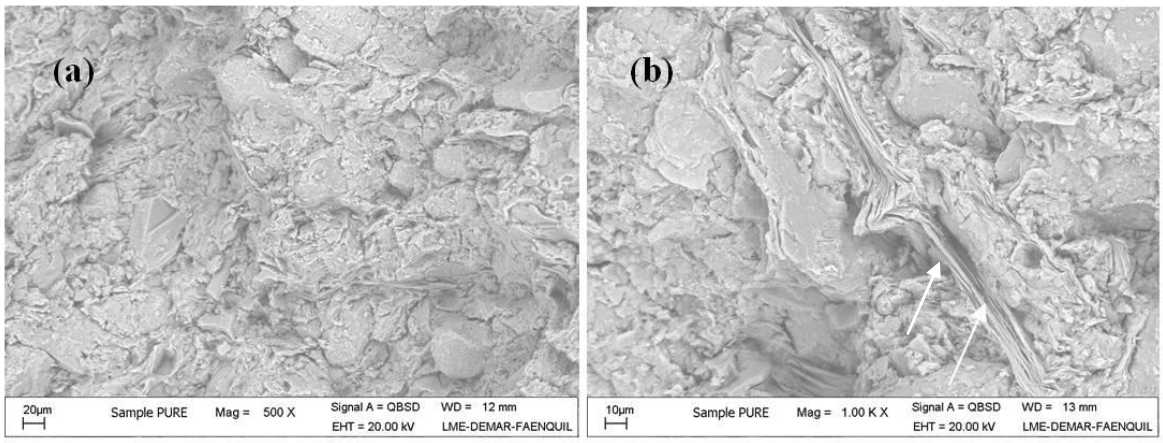


**Figura 3:** Micrografia obtida por MEV da argila pura queimada a 900$^{o}$C. (a) 500x; (b) 1000x.

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 mais elevados de resíduo.

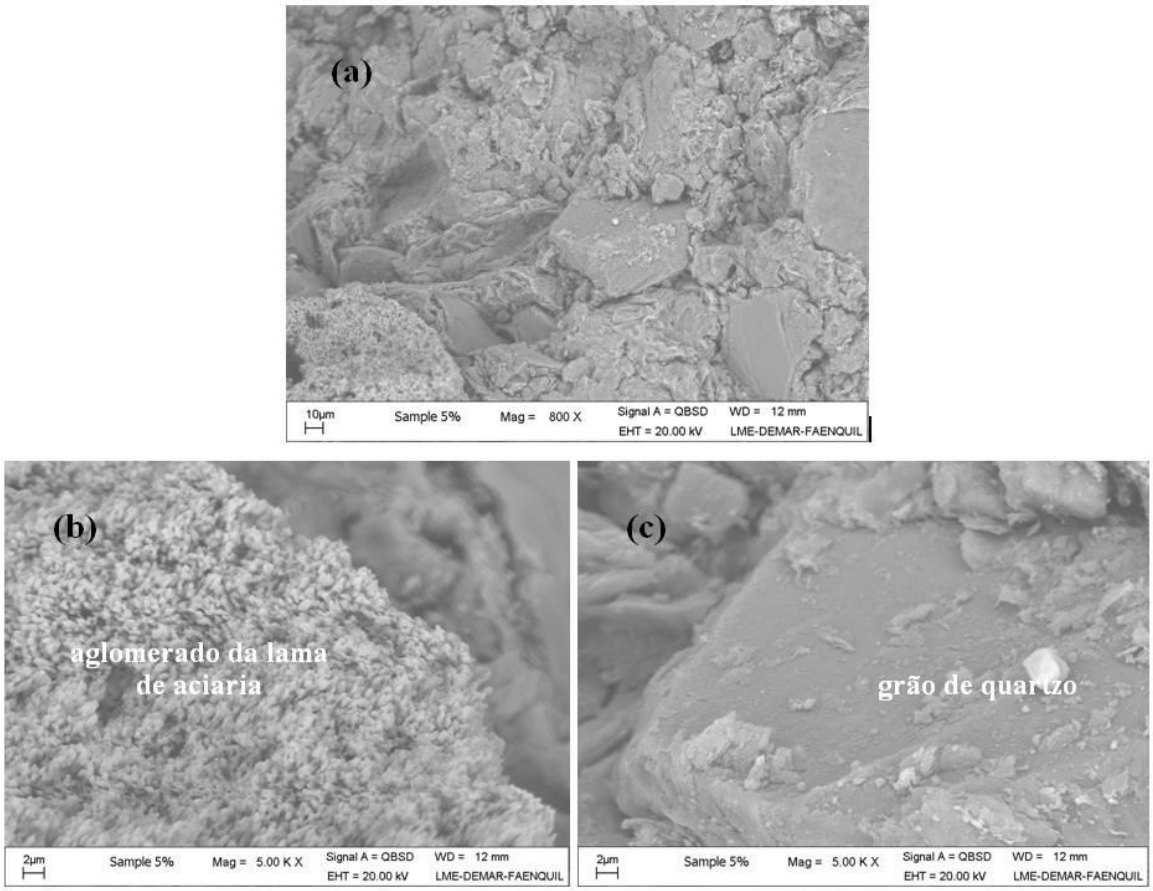


**Figura 4:** Micrografia obtida por MEV da argila com 5% de lama de aciaria queimada a 900°C.
(a) 800x; (b) 5000x; (c) 5000x.

A Figura 5 mostra apresenta as micrografias da superfície de fratura da argila com 20% de resíduo incorporado. É possível observar que a lama de aciaria está relativamente bem distribuída na matriz argilosa. Entretanto, com o incremento de sua quantidade, aparecem mais regiões com falhas. Além disso, aumentando a quantidade de resíduo incorporado, o qual apresenta um comportamento inerte durante a queima, reduz a quantidade de argila, principal responsável pela consolidação das partículas da cerâmica.

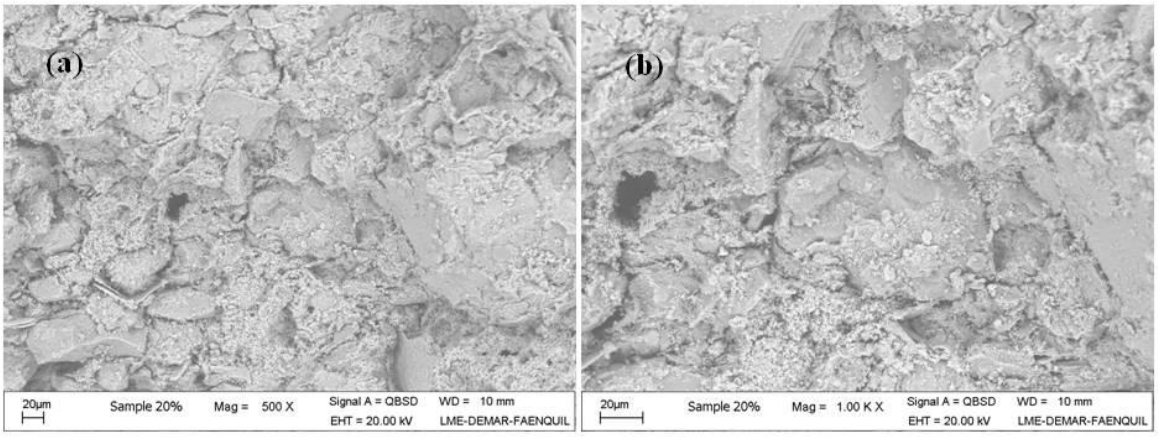


**Figura 5:** Micrografia obtida por MEV da argila com 20% de lama de aciaria queimada a 900°C.
(a) 500x; (b) 1000x.

A Tabela 2 apresenta os resultados de lixiviação e solubilização com indicação dos valores obtidos e limite aceitável [11] 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 |

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho de investigação da influência da adição de lama fina de aciaria na microestrutura de uma argila queimada a 900$^{o}$C, pode-se concluir que sua incorporação incrementa a quantidade de hematita na cerâmica, contribuindo para enaltecer 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 com incorporações de resíduo acima de 5% em peso. A avaliação ambiental mostra excesso de Al no extrato de solubilização, proveniente da argila. Os demais elementos avaliados encontram-se dentro dos limites exigidos tanto para os ensaios de solubilização quanto para o ensaio de lixiviação. Os resultados indicam ser viável tecnicamente a reciclagem de lama fina de aciaria em cerâmica argilosa.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (proc. n$^{o}$ E-26/151.867/2005), CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE.

## 6 BIBLIOGRAFIA

[1] SOBRINHO, P.J.N., TENÓRIO, J.A.S., "Geração de Resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço", In: *Anais do 55$^{o}$ Congresso Anual da ABM*, pp. 2607-2617, Rio de Janeiro, 2000.

[2] MOURÃO, M.B., *Siderurgia para não Siderurgistas*, Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais, Rio de Janeiro, 2000.

[3] 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, pp. 77-84, 2002.

[4] DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P.S.R., MISRA, V.N., "An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries", *Resources, Conservation & Recycling*, 2006, In Press.

[5] DUARTE, J.C., "A Utilização de Briquetes de Lama de Aciaria em Substituição a Sucata na carga Metálica de Convertedores da CST", In: *Anais do XXVII Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Aços da ABM*, Belo Horizonte, 1996.

[6] BARÃO, C.D., "Fabricação de Aço em Forno Básico a Oxigênio", In: *ABM Apostila*, Vitória, 2005.

[7] ANÔNIMO, "NBR 10006: Solubilização de Resíduos Sólidos-Procedimentos", *ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas*, Rio de Janeiro, 1987.

[8] ANÔNIMO, "NBR 10005: Lixiviação de Resíduos Sólidos-Procedimentos", *ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas*, Rio de Janeiro, 1987.

[9] CARTY, W.M., SENAPATI, U., "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 1, pp. 1-18, 1998.

[10] MACHADO, A.T., CARNEIRO, I.N.S., CARVALHO, A.L., SOUZA, C.A.C., CARDOSO, R.J.C., VELENZUELA-DIAZ, F.R., "Influência da Temperatura no Comportamento Mecânico de Matrizes de Cerâmica Vermelha Contendo pó de Aciaria Elétrica", In: *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 1-10, Porto Alegre, 2004.

[11] ANÔNIMO, "NBR 10004: Classificação dos Resíduos Sólidos", *ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas*, Rio de Janeiro, 1987.