

Caracterização da mistura de resíduos de granito e escória de aciaria LD

Characterization of mixed waste of granite and LD slag

Luiz Alberto Baptista Pinto Junior

Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PROPEMM-IFES.

luizjrp@yahoo.com.br

Estéfano Aparecido Vieira

Professor do PROPEMM-IFES.

estefanovieira@ifes.edu.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-USP.

jtenorio@usp.br

Ricardo André Fiorotti Peixoto

Professor do Departamento de Engenharia Civil,

Escola de Minas - UFOP.

ricardofiorotti@em.ufop.br

José Roberto de Oliveira

Coordenador do PROPEMM-IFES.

jroberto@ifes.edu.br

Resumo

Esse trabalho estuda a viabilidade técnica do aproveitamento de resíduo proveniente do corte de granito para ajustar a basicidade (relação CaO/SiO_2) da escória de aciaria LD, visando a sua utilização na fabricação de cimento Portland. Para isso, foram realizadas a caracterização química dos resíduos e a sua mistura e fusão, a fim de se obter uma relação CaO/SiO_2 em torno de 0,9 e 1,2. As misturas fundidas foram resfriadas em água e ao forno. Nas amostras resfriadas em água, após uma análise por difratometria de raios X, constatou-se que estas se apresentaram, predominantemente, amorfas. Para as amostras resfriadas ao forno, que se apresentaram cristalinas, observou-se a presença das fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita, as quais são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias. Esses resultados permitem concluir que o ajuste da basicidade da escória de aciaria LD através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, indicando a sua viabilidade técnica para a fabricação de cimento Portland.

Palavras-chave: Escória de aciaria LD, resíduo de granito, cimento Portland.

Abstract

This study focuses on the technical feasibility of the utilization of waste from the cutting of granite to adjust the chemical composition of slag from steelworks LD, targeting the addition of clinker Portland cement. For this, chemical characterization of the waste, its mixture and fusion was performed, obtaining a CaO/SiO_2 relationship of around 0.9 to 1.2 for the steelworks slag. We selected samples of the waste, mixed, melted and cooled in water and in the oven. Samples cooled in water, after examining with X-ray diffractograms, had been predominantly amorphous. For samples cooled in the furnace, which had vitreous, there was the presence of mineralogical phases Akermanita and Gehlenita, which is considered as the ideal stage for the mineral water activity of the slag. The adjustment of the chemical composition of the slag from steel works by the addition of waste granite was efficient, transforming the waste into a product that is the same as blast furnace slag and can be used in the manufacture of cement.

Keywords: LD of steelworks slag, residue of granite, Portland cement.

1. Introdução

Estima-se que para cada tonelada de aço, são gerados entre 300 e 350 kg de escória de alto-forno e entre 100 a 120 kg de escória de aciaria. No ano de 2008,

foram produzidos $33,7 \times 10^6$ toneladas de aço bruto (IBS, 2009), gerando uma média de $30,6 \times 10^5$ toneladas de escória. Em 2007, a produção brasileira de rochas

ornamentais e de revestimento totalizou cerca de 8,0 milhões de toneladas. Estima-se que 70 % desta produção sejam de rochas graníticas e que a geração de resíduos seja de 25 % da produção, totalizando um total de $1,4 \times 10^6$ (Abirochas, 2008).

De acordo com Geyer (1996), diferentemente da escória de alto-forno, que possui uma relação CaO/SiO₂ variando de 0,9 a 1,2, a utilização da escória de aciaria LD, na fabricação de cimento e de concreto, ainda não é um processo consolidado. Tal fato se deve à alta relação CaO/SiO₂ presente na composição da escória de aciaria LD (em torno de 4), fazendo com que haja CaO livre (Geyer, 1996). A fase CaO livre sofre expansão e sua estabilização é lenta, o que pode fazer com que o concreto construído com essa escória sofra fragmentação (Gumieri, 2002). Além disto, o CaO livre diminui a vitrificação da escória, que é conseguida, para o caso da escória de alto-forno, através de seu resfriamento em água, prejudicando, também, as propriedades do cimento. O resfriamento rápido com a consequente obtenção de uma escória vítrea ou amorfa é o primeiro indicativo da viabilidade técnica da utilização de uma escória, na fabricação de cimento, que vise a evitar a decomposição da alita - 3CaO.

2. Materiais e métodos

As etapas para a realização deste

Seleção de amostras

A aquisição das amostras dos resíduos utilizadas nessa pesquisa foram a escória de aciaria LD e o resíduo proveniente do corte de granito. No resíduo do corte de granito, não ocorreu contaminação da amostra com o ferro, pois o seu corte foi realizado com fio diamantado.

Caracterização química da escória de aciaria LD e do resíduo de granito

Os resíduos foram homogeneizados em um homogeneizador giratório e quarteados, até formar uma amostra de 20 kg de cada um dos resíduos. Uma alíquota de 100 g de cada um dos resí-

SiO₂, que é a principal fase do clínquer de cimento Portland (Oliveira, 2000).

Já o resíduo de granito possui alto teor de sílica (Ferreira et al., 2002), portanto uma nova rota para o seu aproveitamento pode estar no ajuste da composição química da escória de aciaria LD (Cruz et al., 2000; Silva et al., 2005). Esse ajuste pôde ser realizado através da adição deste resíduo, que possui cerca de 60% de SiO₂ e 4% CaO (Ferreira et al., 2002). Na escória de aciaria LD, que possui, aproximadamente, 45% CaO e 11% de SiO₂, o resfriamento rápido dessa mistura em água foi feito para tornar a nova escória formada em escória vítrea ou amorfa, sendo este um requisito básico para utilização da escória na fabricação de cimento. A comprovação de que a escória esteja vítrea é feita através de difrações de raios X (DRX).

Segundo Cruz et al. (2000), a presença, nos agregados, de escória de silicato dicálcico (C₂S) e sua transformação de silicato dicálcico da forma β para γ, o que ocorre na presença de umidade, conduz à expansão e à desintegração da escória. Entretanto, esse fenômeno apenas ocorre para elevadas relações CaO/SiO₂, como nas escória de aciaria, portanto essa relação deve ser corrigida para a faixa de

0,9 a 1,2 como nas escórias de alto-forno. Essa correção pode ser realizada através da adição de resíduos de granito.

Também ocorre, na escória de alto-forno, após sua hidratação, a presença das fases mineralógicas Akermanita (Ca₂Al₂SiO₇) e Gehlenita (Ca₂Mg(Si₂O₇)), que são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias (Battagin & Scandiuzzi, 1990). No entanto, em estudos realizados por Polese, Rodrigues e Silva (2006) e por Moreira, Freire e Holanda (2004), na caracterização da escória de aciaria LD e do resíduo de granito, respectivamente, não foi identificada a presença das fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita. É importante, então, que a mistura desses dois resíduos possibilite a formação dessas fases, o que é um indicativo da viabilidade de sua utilização na fabricação de cimento.

Para se simularem esses fenômenos, no presente trabalho, foram feita a fusão das misturas dos resíduos. O resfriamento em água da mistura fundida foi feito para verificar se essa mistura se encontrava amorfa. O resfriamento da mistura dentro do forno foi feito para se fazer a fusão, visando verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas.

trabalho são descritas a seguir:

A amostra de escória de aciaria, na quantidade de 100 kg, foi coletada na pilha do pátio de estocagem de escória em uma empresa siderúrgica localizada no Estado do Espírito Santo, tudo seguindo os critérios recomendados pela ABNT NBR 10.007. Já o resíduo de

granito, na quantidade de 100 kg, foi coletado em um tanque de decantação em uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais, também no Estado do Espírito Santo, adotando-se, também, os critérios recomendados pela ABNT NBR 10.007.

da escória de aciaria LD e consequente cálculo do balanço de massa e preparo da composição das misturas.

A Tabela 1 apresenta a composição química dos resíduos.

Resíduos	Composição Química (% em massa)												
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe	MnO	S	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
Escória de Aciaria LD	46	10	1,5	7	27	-	6	0,04	2	-	-	-	-
Resíduo de Granito	4,6	59,6	18,1	1,8	-	1,8	0,05	-	-	3,1	3,7	0,92	0,48

Tabela 1

Caracterização química da escória de aciaria LD e do resíduo de granito expressa em % massa.

Processo de fusão das misturas

Para os ensaios de fusão, foi utilizado um forno tubular de resistência de dissiliceto de molibdênio. As amostras com as misturas dos resíduos foram introduzidas em um cadinho de alumina. Logo após, essas amostras foram colocadas em um cadinho de carbono para serem introduzida no forno. As quantidades de cada amostra utilizada na mistura, para se atingir a basicidade

requerida, foram:

- Basicidade 0,9: 18 gramas de escória de aciaria e 13,59 gramas de resíduo de granito.
- Basicidade 1,2: 20 gramas de escória de aciaria e 10,20 gramas de resíduo de granito.

As amostras foram fundidas na temperatura de 1500 °C, por um tempo de 45 minutos, para garantir a completa

fusão da mistura. Depois desse tempo de 45 minutos, duas misturas fundidas, uma para cada uma das basicidades usadas, foram vazadas em um recipiente contendo 5 litros de água, para garantir que ficassem amorfas. Duas outras misturas foram deixadas para resfriar, dentro do forno, para se verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas.

Caracterização mineralógica e microestrutural das misturas fundidas

As misturas resfriadas ao forno e em água foram submetidas à Difratometria de Raios X (DRX), para se verificar, no primeiro caso, a formação

das fases Akermanita e Gehlenita e, no segundo caso, para se verificar se a mistura obtida via resfriamento rápido se tornaria amorfa.

Essa mistura também foi submetida à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e à Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS).

3. Resultados e discussões

Composições químicas das misturas

A Tabela 2 apresenta a porcentagem em massa dos elementos presentes nas misturas preparadas para as basicidades

de 0,9 e 1,2, a partir do somatório da composição química dos elementos obtidos separadamente e expressos na forma

de óxidos, e faz um comparativo com a composição química da escória de alto-forno (John & Agopyan, 2000).

Tabela 2
Análise química da mistura e comparação com a escória de alto-forno.

Escória		Composição Química (% em massa)											
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	S	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
Mistura	Basic. 0,9	27,78	31,82	8,80	4,71	16,12	0,02	3,38	1,12	1,36	1,63	0,40	0,21
	Basic. 1,2	32,01	26,76	7,11	5,24	18,44	0,03	3,99	1,32	1,05	1,25	0,31	0,16
Alto-Forno	Ácida	24-39	38-55	8-19	1,5-9,0	0,4-2,5	0,2-1,5	0,03-0,2	-	-	-	-	-
	Básica	40-45	30-35	11-18	2,5-9,0	0,0-2,0	0,0-2,0	0,5-1,5	-	-	-	-	-

De acordo com os dados de análise química da Tabela 2, nota-se que a maior porcentagem dos elementos da escória de aciaria LD está expressa na forma de óxidos de cálcio e silício, que, juntos, correspondem cerca de 59% da massa da mistura. O ajuste

da composição química da escória de aciaria LD (com valores elevados de CaO) por meio da adição do resíduo de granito alterou a composição química da mistura, elevando a concentração de SiO₂. Se compararmos as composições químicas da mistura dos resíduos com

a escória de alto-forno, nota-se que o ajuste da composição química da escória LD com o resíduo de granito ajustou as concentrações dos óxidos de cálcio, silício, magnésio e de alumina para a faixa dos valores apresentados na escória de alto-forno.

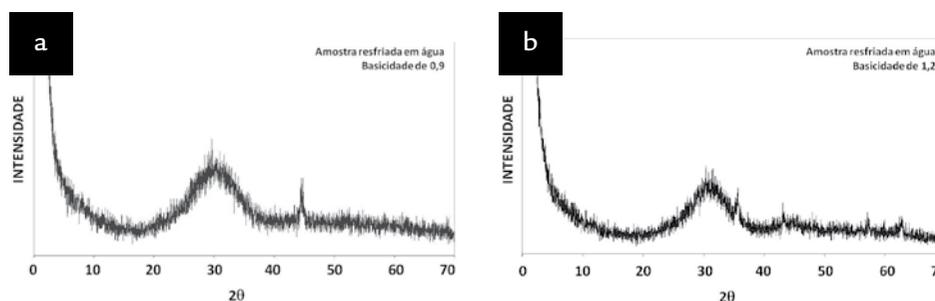
Caracterização mineralógica

As Figuras 1a e 1b apresentam os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios X (DRX) correspondentes às amostras resfriadas em

água para as basicidades de 0,9 e 1,2, respectivamente. Quanto mais rápido for o resfriamento (resfriamento brusco), maior o grau de vitrificação e maiores as

potencialidades hidráulicas das escórias. O resfriamento rápido, e consequente obtenção de uma escória vítrea ou amorfa, como já dito, representam o primeiro

Figura 1
Difratograma da amostra resfriada em água:
a) com basicidade de 0,9 e
b) com basicidade de 1,2.



indicativo da viabilidade técnica da utilização de uma escória na fabricação de cimento e visa a evitar a decomposição da alita - $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, que é a principal fase do clínquer de cimento Portland.

Nota-se, pelas figuras, que ambas as amostras apresentaram estado amorfo devido ao resfriamento brusco da mistura. Em estudos realizados por Arrivabene (2000), em escória de alto-forno, por meio de análises em DRX, verificou-se que a análise não revelou a presença de produtos cristalinos, apenas o halo vítreo nas proximidades dos 30° (2θ), como os obtidos no presente trabalho. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que as misturas do resíduo de granito e escória de aciaria LD usadas no presente traba-

lho são viáveis tecnicamente para serem utilizadas na fabricação de cimento, no que se refere à obtenção de um material vítreo ou amorfo.

Para a utilização de uma escória na fabricação de cimento, é necessário que ocorra a formação das fases mineralógicas Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), após a hidratação do cimento, que são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias (Battagin & ScandiuZZi, 1990; Arrivabene, 2000). Essa formação ocorre após a hidratação do CaO e da formação dos compostos intermediários ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) a partir da reação do CaO com a SiO_2 do resíduo que libera calor

para o sistema.

Esse fenômeno ocorre com a escória de alto forno, porém não ocorre na escória de aciaria LD e nem no resíduo de granito separadamente (Polese, Rodrigues & Silva, 2006; Moreira, Freire & Holanda, 2004). É importante, então, que a mistura desses dois resíduos possibilite a formação destas fases, que é outro indicativo da viabilidade técnica de sua utilização na fabricação de cimento.

As Figuras 2a e 2b apresentam os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios X correspondentes às amostras resfriadas ao forno para as basicidades de 0,9 e 1,2, respectivamente, para se verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas.

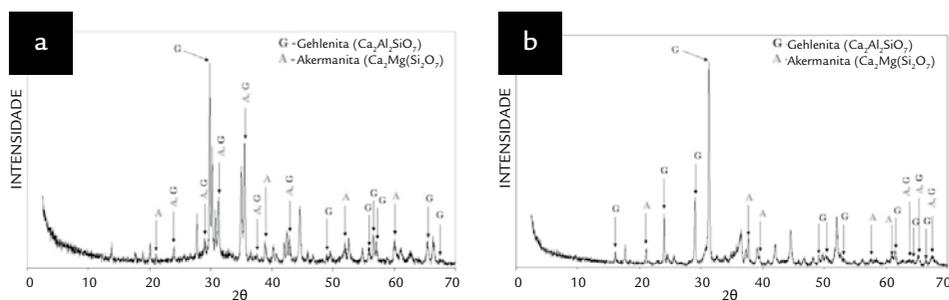


Figura 2
Difratograma da amostra resfriada ao forno:
a) com basicidade de 0,9 e
b) com basicidade de 1,2.

Conforme mostram os difratogramas apresentados na Figura 2, foi identificada a presença das fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita, variando somente a intensidade dos picos. Esses compostos são os mesmos encontrados nos difratogramas de escórias de alto-forno realizados por Arrivabene (2000).

De acordo com Battagin e ScandiuZZi (1990), a presença dessas

duas fases é indicativa da atividade hidráulica ideal das escórias, o que aponta, novamente, para a viabilidade técnica da utilização da mistura dos resíduos na fabricação do cimento.

A presença dessas fases mineralógicas ocorreu devido ao acerto da composição química da escória de aciaria LD com o resíduo de granito, ajustando sua basicidade para valores

similares aos encontrados para a escória de alto-forno. Esse procedimento está de acordo com Cruz et al. (2000) e Polese, Rodrigues e Silva (2006), que afirmam a necessidade de ajuste da composição química da escória do processo LD para a redução dos óxidos instáveis CaO e MgO devido à suas expansibilidades e à dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO_2 e Al_2O_3 .

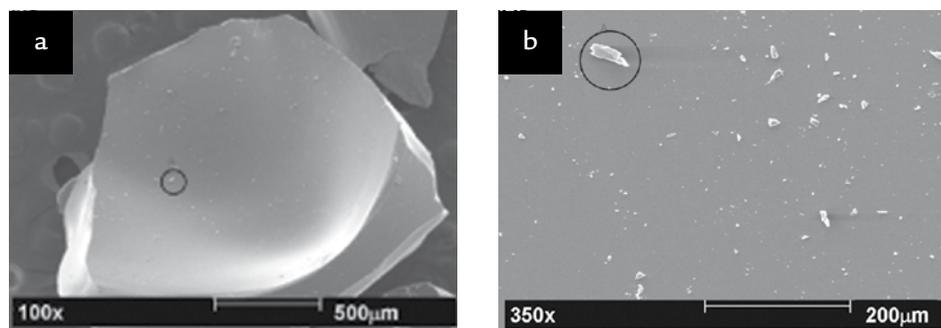


Figura 3
(a) imagem eletrônica de uma partícula contida na amostra com basicidade de 0,9; e
(b) basicidade 1,2;
ambas resfriadas em água.

Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural realizada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiu observar a morfologia e a natureza química das fases formadas nas escórias desenvolvidas sinteticamente. Análise por EDS permitiu determinar os elementos presentes e as possíveis fases. Foram realizados testes

para as amostras resfriadas rapidamente (em água) e lentamente (ao forno) para todas as basicidades estipuladas. As Figuras 3a e 3b apresentam as imagens eletrônicas de uma amostra resfriada em água com basicidade de 0,9 e 1,2 respectivamente. As figuras sugerem a presença de um material de estrutura homogênea. Nos pontos

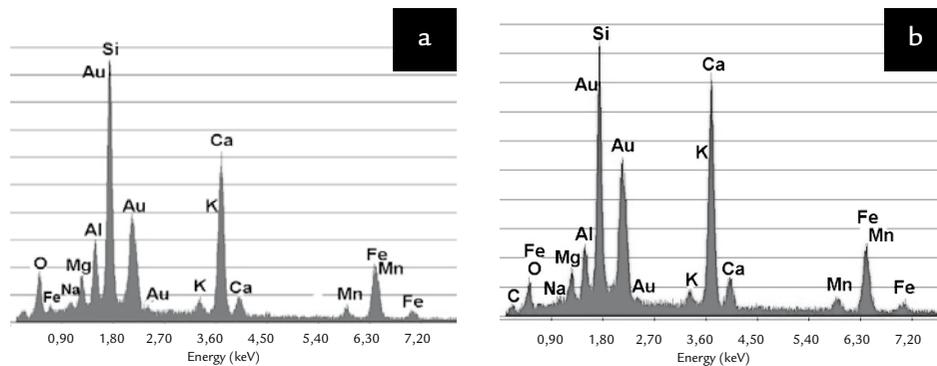
indicados nas Figuras 3a e 3b, foram feitas microanálises EDS. A análise confirma a presença dos elementos (Ca, Al, Si, O, Mg), resultado que era esperado devido a escória ser composta, principalmente, pelos óxidos desses elementos, conforme análise química da escória. Esses resultados indicam a possibilidade de formação

da Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) durante a hidratação do cimento. Os resultados de EDS das

Figuras 4a e 4b são muito semelhantes para amostra com basicidade 0,9 e 1,2 resfriadas em água.

Esse resultado sugere que os compostos presentes nas amostras com basicidade 0,9 e 1,2 sejam iguais.

Figura 4
(a) EDS mostrando os elementos presentes da amostra com basicidade de 0,9; e (b) basicidade 1,2; ambas resfriadas em água.



Para a amostra resfriada lentamente (ao forno), a caracterização microestrutural, realizada através do MEV, sugere a presença de uma estrutura heterogênea, com a presença de várias fases conforme mostra as Figuras 5a e 5b. As análises por EDS foram feitas em duas regiões diferentes das amostras. A amostra com basicidade 0,9, apresentada nas Figuras 6a, 6b, e a amostra com

basicidade 1,2, apresentada nas Figuras 6c e 6d, apontam para o fato de que ambas amostras podem ser compostas por Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$). Isto indica que essas fases serão geradas no cimento durante a hidratação deste.

para as regiões “A” de ambas as amostras, os resultados sugerem a presença de uma terceira fase rica em Fe e Mn. Logo, essas regiões, provavelmente, são mais pobres em Gehlenita e Akermanita.

Os resultados demonstram que todas as regiões são compostas, principalmente, por Ca, Al, Si, O e Mg. Contudo,

A presença das fases Fe e Mn se deve à presença de partículas de aço na escória. Essas partículas passam para a escória durante o vazamento do aço e seu aparecimento pode ser evitado por uma

Figura 5
Micrografias das amostras (a) com basicidade de 0,9 e (b) com basicidade 1,2; ambas resfriada ao forno.

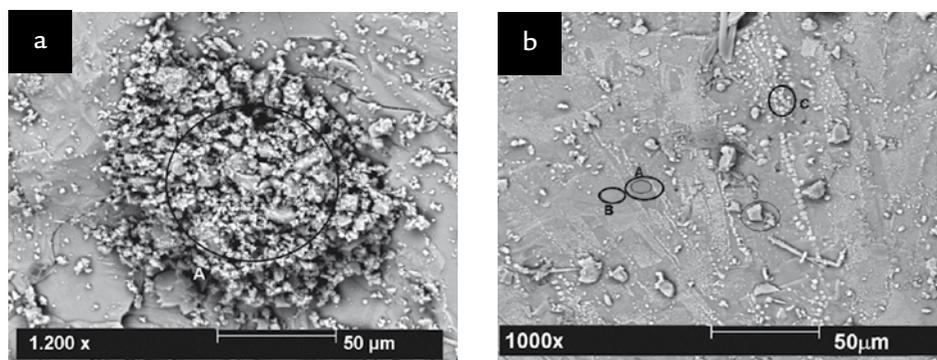
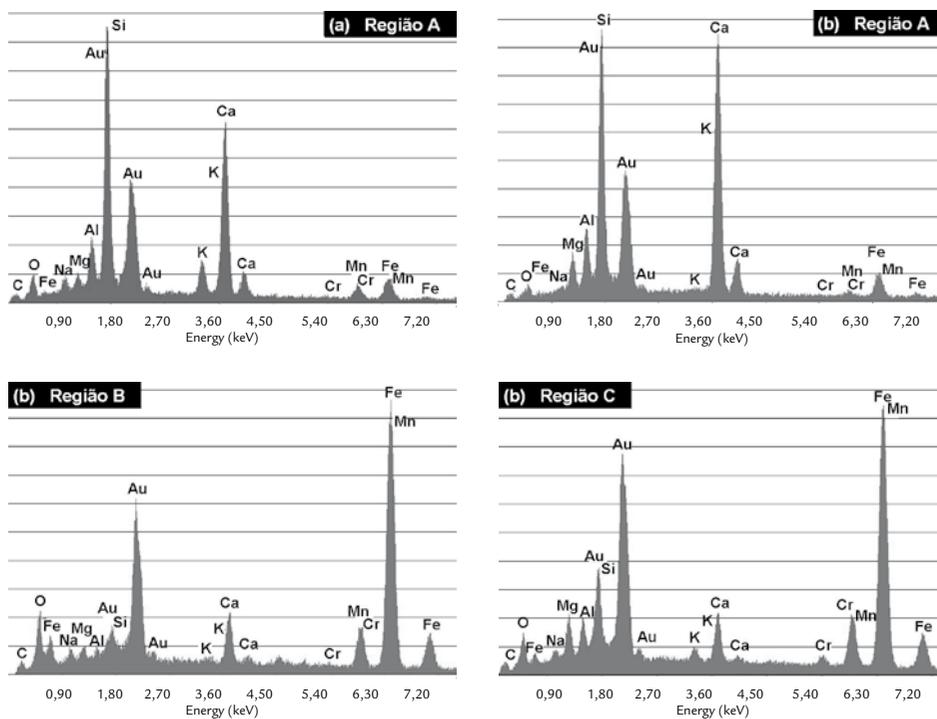


Figura 6
EDS da amostra (a) com basicidade 0,9 região A da Figura 5a; e (b) da amostra com basicidade 1,2 da região A, B e C da Figura 5b.



separação magnética mais eficiente do metal e da escória.

Em análises de MEV, realizadas por Arrivabene (2000), a amostra cristalina de escória de alto-forno granulada

moída apresentou aspecto semelhante às encontradas nas Figuras 4a e 5a. Disto pode-se afirmar que, provavelmente, os compostos Akermanita e Gehlenita foram formados pelo novo processo

proposto. Esse resultado é promissor e mostra que é possível desenvolver escórias interessantes para a indústria do cimento semelhantes àquelas encontradas em uma escória de alto-forno.

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, no presente trabalho, pode-se concluir que:

- As misturas dos resíduos que foram resfriadas em água apresentaram uma estrutura amorfa.

- As misturas dos resíduos que foram resfriadas lentamente (no forno)

formaram os compostos Akermanita e Gehlenita.

- A presença de Akermanita e Gehlenita, para o resfriamento lento, confirma que a mistura pode ser utilizada na indústria do cimento por conter as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.

- O ajuste da composição química da escória de aciaria através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, transformando esses resíduos em um material semelhante à escória de alto-forno, indicando a sua viabilidade técnica na adição do clínquer de cimento Portland.

5. Referências bibliográficas

- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Situação atual e perspectivas brasileiras no setor de rochas ornamentais. Informe nº 2. 2008.
- ARRIVABENE, L. F. *Uma contribuição ao estudo de utilização da escória de alto forno bruta e granulada para a produção de concretos*. Vitória: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFES, 2000. 112p. (Dissertação de Mestrado)
- BATTAGIN, A. F., SCANDIUZZI, L. A utilização da escória granulada de alto forno como agregado miúdo. Associação Brasileira de Cimento Portland. *Boletim nº 35*, p.75-76, São Paulo, 1990.
- CRUZ E. B. et al. Tratamento pirometalúrgico de escórias de aciaria a oxigênio destinado à construção civil e fluxos de refino. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 51. *Anais...* São Paulo, v.2, p.214-224, 2000.
- FERREIRA, H. S. et al. Uso de rejeitos de granitos como matérias primas cerâmicas. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.
- GEYER, T. R., DAL MOLIN, D., VILELA, A. C. F., Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de Escórias de Aciaria na Construção Civil, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 51. *Anais...* Porto Alegre, v.4, p.305-314, 1996.
- GUMIERI, A. G. *Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos*. Porto Alegre: Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 226 p. (Tese de Doutorado em Engenharia).
- INSTITUTO AÇO BRASIL (IBS). Disponível em <http://www.acobrasil.com.br>, acesso em 06/08/2010.
- JOHN, V. M., AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto forno no Brasil. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. São Paulo: SEMA-SP/FIESP/CETESB, 2000.
- MOREIRA, J. M. S., FREIRE, M. N., HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 49, n. 312, p.262-267, 2004.
- OLIVEIRA, C. T. A. *Água do poro de pastas de cimentos de escória*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000, 162p. (Tese de Doutorado).
- POLESE, M. O., RODRIGUES, G. L. C., SILVA, M. R. Caracterização microestrutural as Escória de Aciaria. Rio de Janeiro, *Revista Matéria*, v.11, n.4, p. 444-454, 2006.
- SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. *Cerâmica*, v.51, n.320, p.325-330, 2005.

Artigo recebido em 03 de fevereiro de 2010. Aprovado em 28 de janeiro de 2011.