



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS
REFRATÁRIOS EM MASSAS REFRATÁRIAS**

Rafael Diego Sonaglio da Silva

00160878

Orientador: Saulo Roca Bragança

Porto Alegre
Novembro de 2011

SUMÁRIO

RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. PROCESSO SIDERÚRGICO	4
2.2. ACIARIA ELÉTRICA	5
2.3. CERÂMICOS E REFROTÁRIOS	7
2.4. REFROTÁRIOS BÁSICOS	8
2.5. REFROTÁRIOS APLICADOS EM ACIARIA ELÉTRICA	8
2.5.1. REFROTÁRIOS MAGNESIANOS	8
2.5.2. REFROTÁRIOS DOLOMÍTICOS	9
2.5.3. CONCRETOS REFROTÁRIOS	9
2.5.4. PERIFÉRICOS	9
2.6. IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DE REFROTÁRIOS	9
2.7. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1. ESCOLHA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	12
3.2. COMPOSIÇÃO DOS CONCRETOS	12
3.2.1. CONCRETO VIRGEM	12
3.2.2. CONCRETO COM RESÍDUO	13
3.3. MOAGEM	13
3.4. GRANULOMETRIA	14
3.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E PERDA AO FOGO	14
3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	14
3.7. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	15
3.8. ENSAIOS DE COMPRESSÃO	15
3.8.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	15
3.8.2. ENSAIO MECÂNICO	16
3.9. ENSAIO DE PLASTICIDADE DE CONCRETOS	16
3.10. DENSIDADE APARENTE	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. MOAGEM	18
4.2. GRANULOMETRIA	18
4.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	20
4.3.1. MASSA S	20
4.3.2. MASSA B	21
4.3.3. MASSA A	21
4.3.4. RESÍDUO MU	21
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
4.4.1. MASSA S	21
4.4.2. MASSA B	22
4.4.3. RESÍDUO MU	22
4.5. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	23
4.5.1. MASSA S	23
4.5.2. MASSA B	24
4.5.3. MASSA A	25
4.5.4. RESÍDUO UM	26
4.6. ARQUIMEDES	27
4.7. ENSAIO DE COMPRESSÃO	27
4.8. ENSAIO DE PLASTICIDADE DE CONCRETOS	30
4.9. CONCLUSÃO	31
4.10. REFERÊNCIAS	32

Resumo

A utilização de refratários MgO-C é amplamente difundida e uma grande quantidade de resíduos é produzida devido a seu uso. Este resíduo é feito de material nobre, porém contaminado com escórias ou impurezas do processo. Para diminuir o impacto ambiental e reduzir o custo de processo, uma alternativa é reutilização como massa refratária. Este trabalho estudou as características de um resíduo refratário composto principalmente por tijolos MgO-C retirados de um forno a arco elétrico. O material foi inserido em um concreto refratário e sua avaliação foi realizada com ensaios termogravimétricos, resistência a compressão, avaliação de plasticidade, variação de porosidade e aspectos de seu processamento. Resultados mostraram que há potencial de reaproveitamento e foram apontadas as principais características do reuso, como aumento da porosidade, diminuição da resistência a compressão a frio e diminuição da plasticidade do concreto.

1. Introdução

A indústria siderúrgica é a maior consumidora de materiais refratários. Deve-se a isso o peso da commodity aço no mercado mundial, ou seja, a sua produção elevada. Ela participa de diversos setores do mercado recebendo matérias-primas, produtos e serviços.

Os materiais refratários devem apresentar características de segurança operacional, resistência a corrosão química, preservação da limpeza do aço, além de outras características termomecânicas e estruturais. O processo de refino de aço utiliza uma série de materiais refratários que ao final de sua vida útil, incorporam-se a uma quantidade considerável de resíduo de processo, juntamente com escórias e resíduos metálicos.

O custo do aço fabricado por forno elétrico a arco no mercado internacional está avaliado em aproximadamente \$497 por tonelada e o custo dos refratários e seus resíduos estão inseridos neste valor [1]. A cada tonelada de aço são produzidos cerca de 600 kg de resíduos e entre eles estão os resíduos com potencial de aplicação em processo [2]. Os refratários compreendem estes também.

Com a evolução do conceito de sustentabilidade a visão do descarte de resíduos se torna não somente ambientalmente impactada, mas as questões econômicas também são afetadas. Visto isso, o reuso ou a reciclagem dos resíduos nos próprios processos torna a atividade vantajosa para todas as dimensões do negócio e da sociedade, quando aplicado de maneira eficiente.

Os resíduos refratários são materiais post-mortem que ainda apresentam potencial de aplicação em categorias menos nobres dos processos onde as solicitações químicas, mecânicas e térmicas não são tão elevadas quanto às de duas aplicações iniciais. Contudo, devido às características de segurança estruturais que os refratários exigem, devem-se avaliar os potenciais de aplicação destes resíduos através de suas propriedades.

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de reciclo de materiais refratários na usina Gerdau Riograndense através de ensaios laboratoriais e metodologia experimental. Os resíduos escolhidos são provenientes dos fornos elétricos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo Siderúrgico

Os tipos de usinas concebidas podem ser integradas, semi-integradas ou não-integradas, cujo processo de fabricação de aço é mostrado na Figura 1:

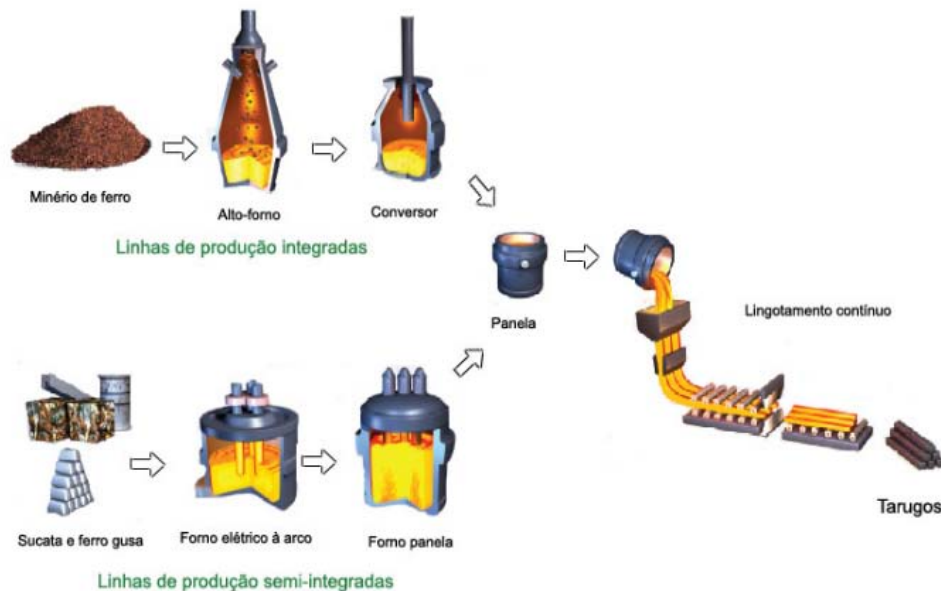


Figura 3.1 – Fonte: Gerdau 2011 [3]

As usinas não-integradas são compostas de somente uma etapa, seja redução, ou aciaria, ou conformação mecânica.

Usinas semi-integradas, como a Gerdau Riograndense, são aquelas que fabricam aço utilizando sucata metálica e ferro gusa como matéria prima. A proporção de gusa e de sucata é definida pelo tipo de aço que se queira produzir, tal como o tipo de sucata metálica utilizada. Após pesadas as quantidades ideais de matéria prima em cestões, estes carregam o forno de fusão por arco elétrico, que tem como função transformar o gusa e a sucata em líquidos e retirar do banho o fósforo, considerado impureza. O aço líquido é vazado então para uma panela, que é transportada para o refino secundário, conhecido como forno-panela, onde ocorrem ajustes na composição e a eliminação do enxofre. Por fim, o aço passa para o lingotamento contínuo, que tem como produto final o tarugo.

As usinas integradas partem do minério de ferro reduzindo-o a ferro gusa ou ferro esponja. A etapa posterior é o refino em aciarias, chegando por fim à conformação mecânica, iniciada pela laminação ou forjamento.

A fabricação de aços em aciarias inicia em Altos-Fornos para a produção do gusa a partir do minério de ferro e coque, seguindo para as aciarias elétricas ou LD/BOF, onde ocorre o refino primário. Subseqüentemente segue para a metalurgia de panela, efetuando o refino secundário, e finalmente é solidificado no Lingotamento Contínuo.

Finalmente, a próxima fase clássica do processo de fabricação do aço é a laminação. O aço, em processo de solidificação, é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação, como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados, barras etc.

Com a evolução da tecnologia, as fases de redução, refino e laminação estão sendo reduzidas no tempo, assegurando maior velocidade na produção.[4]

O Brasil produziu aproximadamente 3 milhões de toneladas de aço mensalmente em 2011, sendo a produção mundial de 126 milhões de toneladas por mês, neste mesmo ano. [5]

2.2. Aciaria Elétrica

A produção de aço via Aciaria Elétrica iniciou-se nos anos 40 e tornou-se cada vez mais popular. Inicialmente, a rota forno elétrico a arco (FEA) era principalmente empregada para a produção de produtos longos, devido ao maior teor de resíduos na sucata carregada e a outras características, tais como, longo tap to tap (tempo de corrida, menor porte de corrida, etc). Após o advento da substituição parcial da sucata de aço por ferro diretamente reduzido (DRI), chamado HBI em sua forma briquetada, ou ferro-gusa, viabilizou-se a rota no FEA, mesmo para produtos planos de alta qualidade e, dessa maneira, tornou-se um desafio real à rota pelo processo a oxigênio de produção de aço.[6]

O processo de Aciaria Elétrica inicia pelo pátio de sucatas onde o material de obsolescência e o ferro-gusa são distribuídos e classificados conforme o tipo. Este material é processado em tesouras, prensas-tesouras ou shredders para ganhar maior densidade e ocupar o maior volume possível do FEA.

O FEA é responsável pela fusão da sucata e pelo refino primário. Para remoção do elemento fósforo, adiciona-se CaO na escória. Juntamente com ela, adiciona-se cal dolomítica, que tem a função de proteger o refratário do FEA, saturando a escória no principal composto dos refratários, ou seja, magnésia. Devido a reação $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ ser exotérmica [7], injetam-se oxigênio e carbono para haver ganho energético, oxidando o Fe e provocando a sua

redução subsequente. Contudo, a principal energia é a energia elétrica, aplicada via eletrodos. A Figura 3.2 mostra a relação de utilização de cada energia e seu respectivo funcionamento para um FEA:

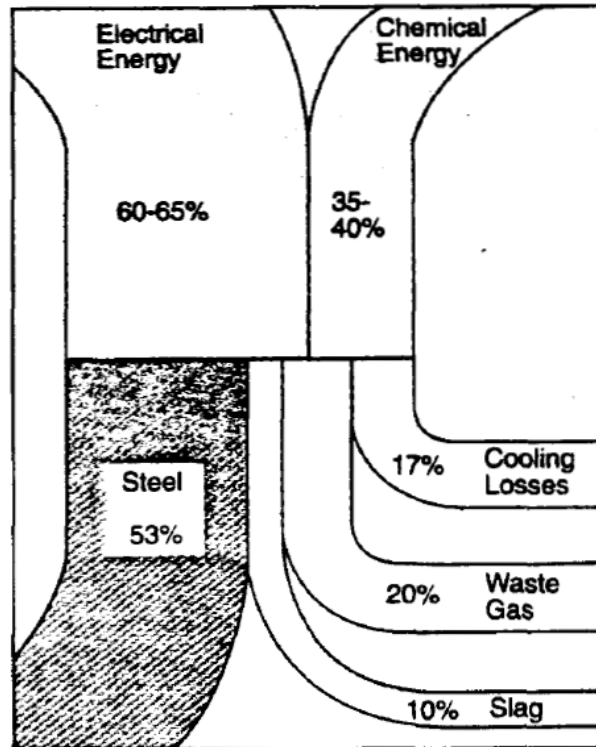


Figura 3.2 – Energias envolvidas no FEA. Fonte: The EPRI Center for Materials Production

A etapa seguinte é o refino secundário, também chamado de metalurgia de panela, onde haverá a adição de ligas, a rinsagem e a dessulfuração. Neste momento a temperatura do aço é homogeneizada e atinge o valor ideal para a próxima ser finalmente lingotada.

O Lingotamento Contínuo é responsável pela solidificação do tarugo. Nesta etapa o aço é vazado em distribuidores (tundish), que distribuem entre seus veios o aço líquido para os moldes onde ocorrerá a solidificação dos tarugos.

A Figura 3.3 mostra um fluxo de processo de uma aciaria elétrica:

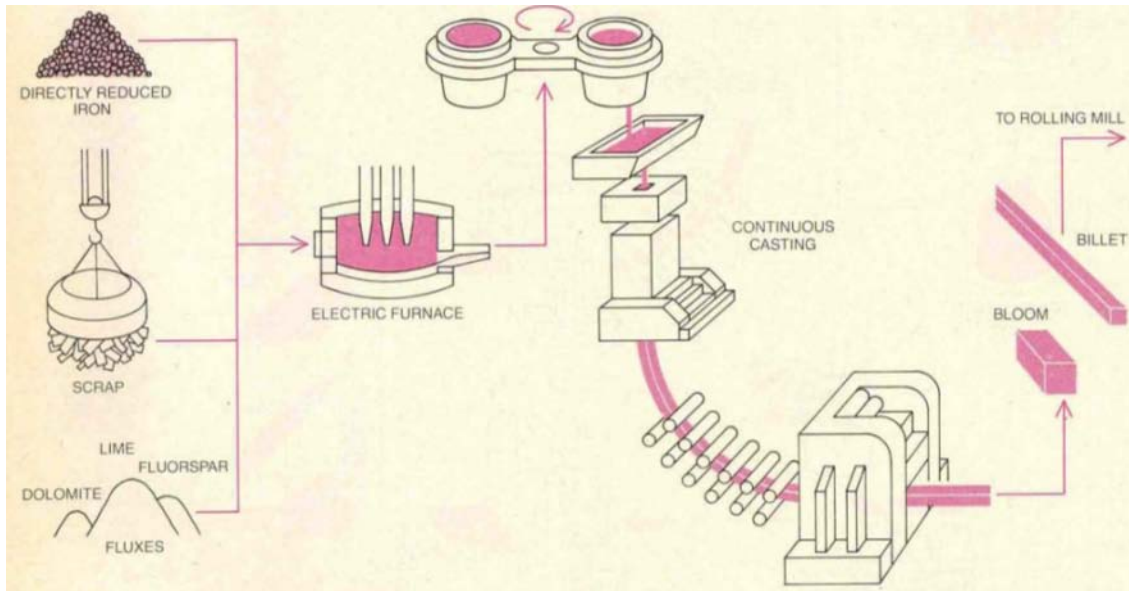


Figura 3.3 – Fluxo de processo de uma aciaria elétrica. Fonte: Scientific American [8]

2.3. Cerâmicos e Refratários

Cerâmicos são compostos com ligações entre elementos metálicos e não-metálicos. Eles normalmente se apresentam na forma de óxidos, nitretos e carbeto. Com ressalvas ao seu comportamento mecânico, este tipo de material é relativamente rígido e forte – quando comparados com metais – além disso é muito duro. Tradicionalmente, cerâmicos apresentam alta fragilidade e são muito susceptíveis à fratura frágil. Sua estrutura é tipicamente isolante elétrica e térmica e é mais resistente a altas temperaturas e ambientes agressivos, quando comparada a metais e a polímeros.[9]

A classe refratários corresponde ao grupo de materiais cerâmicos que suportam temperaturas elevadas sem fundir ou deformar e se manter inerte em ambientes severos.[9] Na prática, refratários devem ser usados quando metais não conseguem competir em processos a quente, operacionalmente e economicamente.

Nos processos em que este tipo de material é aplicado, ele deve atender a alguns itens[10]:

- Isolar o ambiente de altas temperaturas.
- Resistir às tensões térmicas, ser condutor ou isolante, dependendo da aplicação.
- Resistir às solicitações mecânicas que os processos impõem.
- Apresentar composição química compatível com o meio em que é submetido, ar, fluidos corrosivos e sólidos.

2.4. Refratários Básicos

Refratários industriais são combinações complexas de óxidos cristalinos de alto ponto de fusão com carbetos, carbono e grafite. Contudo, a proporção de óxidos básicos e ácidos de sua composição define seu tipo de aplicação. Quando são submetidos a contato com escórias básicas, o refratário deve ser básico. Este princípio de basicidade é um guia que reflete o quanto o refratário reagirá com o meio. A Tabela 3.1 mostra os tipos de refratários e suas respectivas classificações, segundo a ISO [10]:

Tabela 3.1 – Refratários Básicos

Básicos	Alumina, Silicosos e de Sílica	Especiais	Misturas óxido/carbono
Magnesianos	Alta Alumina	Carbono e Grafite	MgO + Carbono
Dolomíticos	Mulíticos	Zircônia	Al ₂ O ₃ +
Magnésia-Cromo	Fireclay	Zirconita	Carbono
Cromo-magnesianos	Silicosos	Carbeto de Silício	
Cromíticos	Sílica	Outros Carbetos	
Espinélios (sem Cr)	Cimentos de Calcio-aluminatos		
Forsterita			
Cordierita			
Olivina			
Calcita			

2.5. Refratários Aplicados em Aciaria Elétrica

2.5.1. Refratários Magnesianos

Segundo a ASTM o refratário magnesiano é um refratário de matérias-primas magnesianas queimadas à morte, quando o material é queimado até não sofrer hidratação pela atmosfera ou recombinação com o dióxido de carbono, que é constituído predominantemente de óxido de magnésio. Estes refratários apresentam normalmente impurezas do tipo: SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e B₂O₃. O FEA é o segundo maior consumidor dos refratários magnesianos, utilizados

principalmente nas linhas de escória. O tipo mais comum utilizado é o magnesiano ligado a carbono, com grãos eletrofundidos ou sinterizados. [11]

2.5.2. Refratários Dolomíticos

Os refratários dolomíticos têm como base a doloma de alta pureza, resultado da queima à morte do mineral dolomita. As impurezas comuns destes refratários são SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃. O refratário dolomítico ligado a carbono é amplamente utilizado como revestimento de trabalho de placas de aço líquido, por apresentar várias vantagens em sua aplicação. [11]

2.5.3. Concretos Refratários

São massas refratárias constituídas principalmente de agregados refratários, componentes de matriz, agentes ligantes e aditivos. Os tamanhos dos agregados situam-se entre 20mm à 300um e são selecionados para atingir a melhor compactação e distribuição de partículas.[11]

Os revestimentos feitos com massas projetadas são também chamados de monolíticos, sendo denominados de não-moldados pelas normas NBR. Os concretos refratários aplicados em aciarias elétricas são normalmente básicos e podem utilizar vários tipos de ligantes e aditivos.[6]

Distribuidores, placas e fornos utilizam de concretos refratários tanto para revestimentos de trabalho quanto para concretagem de periféricos. [12]

2.5.4. Periféricos

Esta classe de aplicação exige refratários para regiões de solicitações críticas, utilizando outras formulações, juntamente com outros óxidos refratários: Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, MgO, CaO, SiO₂. [10]

2.6. Impactos Ambientais do Uso de Refratários

Os refratários devem obedecer às novas políticas reguladoras ambientais. Deve-se ter cuidado no manuseio e controle do descarte dos refratários *post-mortem*. Estes, possivelmente, estão impregnados com elementos nocivos oriundos da aplicação, além dos de sua constituição original. Essa questão abrange a substituição de refratários que contêm cromo e os ligados por piche e alcatrão.

Assim, o projeto de um refratário passou a atender uma tríplice exigência. Primeiro, deve satisfazer os requisitos necessários ao seu transporte e a sua instalação. Segundo, deve resistir

às condições de serviço e “colaborar” com o aumento da qualidade do produto. Por fim, deve ser reciclável ou gerar mínima poluição em seu descarte. Tudo isto, demanda cada vez mais uma maior qualificação dos engenheiros responsáveis por sua produção e aplicação.[12]

Quando materiais refratários baseados em cromo são expostos a ambientes severos (alta temperatura, alta pressão de contato com espécies químicas diferentes e fases) existe a possibilidade de que subprodutos tóxicos ou resíduos vão se formar. Certos compostos de cromo são classificados como substâncias cancerígenas.

Hoje há tendência de substituir os compostos de cromo por outros materiais, além disso a substituição por revestimento de maior durabilidade diminui os impactos do Cr.[13]

2.7. Reaproveitamento de Resíduos

Uma gama de autores procurou soluções para a reutilização de resíduos, dentre eles:

Conejo [14] utilizou materiais refratários post-mortem para injeção no forno elétrico a arco para saturação do MgO da escória. Tijolos MgO-C, tanto de painéis quanto de fornos, foram moídos e injetados nos fornos via lanças de injeção de carbono. O estudo também avaliou o impacto deste reuso em outros fatores como espumação da escória e a taxa de fusão do aço com a inserção deste material e outras medidas de desempenho de fornos.

Kwong [15] também tentou o reaproveitamento de tijolos MgO-C, contudo além de avaliar a espumação da escória, foi montado um estudo de simulação para avaliação da espumação e o ganho de vida do refratário em trabalho, com a saturação da escória. Outros fatores como energia e desempenho foram avaliados juntamente.

Takahashi [16] utilizou resíduos de refratários MgO-C utilizados em aciarias de aços especiais para formular massas e aplicá-las em juntas de tijolos. Seu principal objetivo foi avaliar a utilização na estruturas de painéis e no sistema de forno painel. Neste trabalho também são discutidos formas de aplicação deste concreto.

Arianpoura[17] avaliou a corrosão química e características microestruturais de refratários moldados com resíduos inseridos e metodologias de fabricação deste material. Seus resultados mostraram que até 30% de resíduos de MgO-C as propriedades não são afetadas negativamente.

3. Materiais e Métodos

3.1. Escolha das matérias-primas

As massas utilizadas são comerciais e todas de predominância magnésiana, com exceção da argila que, como é conhecido, são sílico-aluminosas. Esta é utilizada para prover ligação plástica e como formadora de fase vítrea após a queima nesta massa refratária. A Tabela 4.1 descreve estes materiais, juntamente com o resíduo utilizado.

Tabela 4.1 – Massas e resíduo utilizados com descrição do fabricante.

NOME FICTÍCIO	Descrição conforme fabricante
S	Massa refratária de magnésia sinterizada, seca, de pega ao ar e a quente, ligada a cromato. Resistente a erosão por metais e escórias básicas. Aplicada por socagem, vibração, vertimento e projeção. Temperatura máxima de uso: 1.800°C.
B	Massa refratária a base de magnésia sinterizada, seca de pega a quente, ligada a fosfato. Granulometria de 0 a 5 mm. Resistente a erosão por metais e escórias básicas. Temperatura máxima de uso 1800°C.
A	Argila comercial com predominância passante em peneira de 75um.
Resíduo MU	Refratários MgO-C post mortem com 900 horas de ciclos térmicos em contato com aço líquido e escórias de forno elétrico a arco, de regiões aleatórias da zona de trabalho do forno. Constituídos inicialmente de magnésia sinterizada, magnésia eletrofundida e grafite, ligados a piche, conformados uniaxialmente.

3.2. Composição dos Concretos

3.2.1. Concreto Virgem

O concreto padrão foi fabricado segundo a composição utilizada no grupo Gerdau [3], utilizando a proporção da Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Composição do concreto virgem (m/m)

Massa	Quantidade (%)
S	54
B	27
A	8
Água deionizada	12

3.2.2. Concreto com Resíduo do tijolo MgO-C (MU)

O concreto fabricado com resíduos, com a formulação proposta neste estudo, é apresentado na tabela 4.3. Procurou-se reciclar aproximadamente 30% do resíduo, por ser uma quantidade significativa. assim, manteve-se a proporção de argila, por ser o ligante, e retirou-se partes iguais das massas S e B.

Tabela 4.3 – Composição do concreto com resíduo MgO-C (MU).

Massa	Quantidade (%)
S	40
B	13
A	8
Água deionizada	12
Resíduo MgO-C (MU)	27

3.3. Moagem

Os tijolos post-mortem foram moídos em um britador de martelos para produção do pó de resíduo utilizado no concreto da tabela 4.3. Todas as amostras foram passadas uma vez pelo equipamento de forma a obter uma granulometria fina.

O moinho está disposto na Figura 4.1 fechado e aberto, com seus martelos salientes:



Figura 4.1 – Britador de martelos fechado (Esquerda) e aberto (Direita).

3.4. Granulometria

Para avaliação da distribuição granulométrica das massas, foram utilizados os seguintes conjuntos de peneiras ABNT, de abertura em milímetros (mm): 1,700; 0,850; 0,500; 0,250; 0,150; 0,090; 0,075; 0,063.

O diâmetro médio foi calculado pela fórmula de Sauter, como mostrado na Equação 4.1:

$$D_m = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_n}{d_n} \right)^{-1} \text{ (Equação 4.1)}$$

Onde,

x_n : (massa medida na peneira n)/(massa total da amostra)

d_n : diâmetro intermediário, médio, entre as duas peneiras utilizadas onde se depositou a massa medida na peneira n.

3.5. Fluorescência de Raios X e Perda ao Fogo

Para avaliar a composição química das massas comerciais utilizadas foram realizadas análises por fluorescência de raios X em um equipamento Shimadzu FX, modelo XRF -1800.

A perda ao fogo é realizada em um forno mufla aquecendo uma amostra de aproximadamente 2 g à uma taxa de 10°C/min até 1000°C sem tempo de patamar, esfriando-a no interior do forno até a temperatura ambiente.

3.6. Difração de Raios X

A avaliação de fases presentes foi realizada a partir de um difratômetro PHILLIPS modelo X'Pert MPD. O limite mínimo utilizado está na faixa de 4%. Para realização da análise utilizou-se um programa com um intervalo de varredura de 5 a 75°, com avanço gradual de

0,05° a cada intervalo de 1 s. A configuração do aparelho contou com uma máscara com abertura de 15 mm na saída do tubo, uma corrente no filamento de 40 mA e uma tensão de aceleração dos elétrons de 40 kV.

3.7. Ensaios Termogravimétricos

Os ensaios foram realizados através de um equipamento Mettler-Toledo SDTA851e, na faixa de 30 a 1200°C a uma taxa de 20°C/min ao ar.

As amostras de massas foram analisadas em cadinhos de platina, enquanto as amostras de resíduo foram analisadas em cadinhos de alumina.

3.8. Ensaios de Compressão

3.8.1. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos de prova foram preparados por socagem manual em um molde de aço como mostra a Figura 4.2, com medidas de 100 mm de altura por 50 mm de diâmetro. Após um tempo mínimo de 3 horas foi efetuada a desmoldagem de cada corpo-de-prova.



Figura 4.2 – Molde de aço utilizado para fabricação dos corpos de prova.

Os corpos-de-prova forma conformados e queimados em um forno tipo mufla, conforme:

- Verde: corpo conformado e seco por no mínimo 48hs.
- Calcinação: Queima na temperatura máxima de 500°C por 1h de patamar com rampa de 3°C/min. Resfriamento no forno desligado.
- Sinterização: Queima na temperatura máxima de 1100°C por 8h de patamar com rampa de 3°C/min. Resfriamento no forno desligado.

A resistência do corpo verde foi medida para avaliar a resistência mecânica da massa antes de curar (calcinação).

3.8.2. Ensaio Mecânico

Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina universal SHIMADZU AUTOGRAPH com taxa de deformação 1 mm/min e célula de carga de 5 ton.

O número total de amostras para cada formulação foi:

- Verde: 1
- Calcinado: 1
- Sinterizado: 3

3.9. Ensaio de Plasticidade dos Concretos

Realizado pela deformação de uma esfera de alumina de 45 mm em queda livre em ~20 cm de altura sobre a massa contida em uma caixa de 6,5 cm x 6,5 cm e 4 cm de altura. O ensaio foi baseado no método de Pfefferkorn [18]. A Figura 4.3 mostra o dispositivo construído para realização do teste.



Figura 4.3 – Dispositivo utilizado para o ensaio de plasticidade.

3.10. Densidade Aparente

A densidade aparente, porosidade, absorção de água dos corpos-de-prova testados após os ensaios de compressão foi medida pelo método de Arquimedes.

4. Resultados e Discussão

4.1. Moagem

A Figura 5.1 mostra o aspecto do pó após a moagem dos resíduos:



Figura 5.1 – Aspecto do resíduo após a moagem.

4.2. Granulometria

A tabela 5.1 mostra o diâmetro médio de cada massa calculado pelo método de Sauter. O resíduo é uma massa que apresenta baixo rendimento na moagem, por conseguinte, testou-se a utilização em uma granulometria relativamente mais grosseira que a massa original.

Tabela 5.1 – Diâmetros médios das massas S, B e A e dos resíduos.

Massa	Diâmetro médio (mm)
S	0,124
B	0,100
A	0,040
MU	0,301

A partir dos dados obtidos por peneiramento foram traçadas as distribuições granulométricas das amostras, como mostra a Figura 5.2:

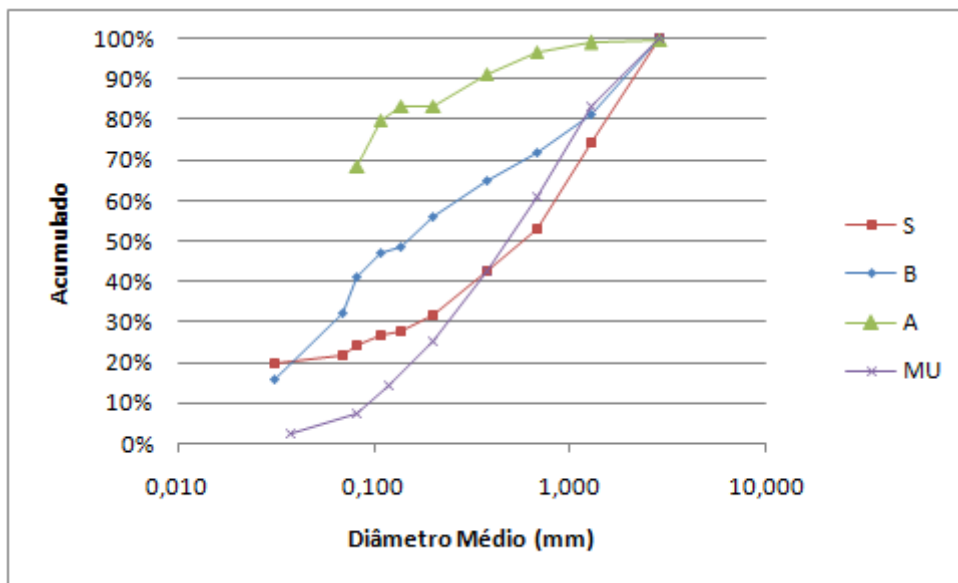


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica das massas A, B e S, juntamente com o Resíduo MU (MgO-C).

A avaliação das massas mostrou que a argila apresenta distribuição granulométrica fina, seguida pela massa B e, por fim, a massa S apresentou a maior proporção de grânulos grosseiros, dentre as matérias-primas virgens. O resíduo apresentou distribuição com maior quantidade de agregados grossos em relação aos das massas virgens, seguindo a tendência dos diâmetros médios, entretanto, a curva na Figura 5.2 mostra que até o diâmetro de ~0,3 mm, sua distribuição é similar aos demais.

4.3. Fluorescência de Raios X

A Tabela 5.2 mostra a composição química obtida por fluorescência de raios X:

Tabela 5.2 – Composição química das massas e do resíduo.

	S	B	A	MU
MgO	82%	55%	-	46%
CaO	1%	21%	-	5%
SiO ₂	5%	3%	52%	18%
Al ₂ O ₃	2%	-	29%	20%
Fe ₂ O ₃	-	5%	2%	1%
TiO ₂	-	-	2%	-
K ₂ O	-	-	1%	-
P ₂ O ₅	-	4%	-	-
MnO	3%	2%	-	-
Perda ao fogo	2%	9%	14%	8%

4.3.1. Massa S

Esta matéria-prima apresentou MgO majoritariamente, conforme indicava sua ficha de dados técnicos, indicando presença de Ca, Si, Al e Mn com pequena perda ao fogo. Apesar de não haver detecção do Cr, devido à ligação da massa por cromato, este componente pode estar em baixa quantidade a ponto de não ser detectado pela técnica de FRX.

4.3.2. Massa B

A massa apresentou majoritariamente MgO em sua composição. A presença de Ca pode indicar CaO ou CaCO₃, matérias-primas normalmente utilizadas nestes compostos. Devido a perda ao fogo elevada, se não houver matéria orgânica na sua composição a massa possivelmente apresenta MgCO₃ ou CaCO₃.

Devido à ligação da massa a fosfato, detectou-se o elemento fósforo, como mostrava sua ficha de dados técnicos. Foram percebidos outros elementos como Mn, Fe e Si, que podem ser impurezas ou facilitadores de sinterização da massa.

4.3.3. Massa A

A massa apresentou composição típica de argilomineral com Si e Al majoritariamente, com alguns fundentes como Fe, Ti e K. Este material é normalmente hidratado e também apresenta H₂O em suas moléculas, podendo haver presença de matéria orgânica, o que justifica a perda ao fogo elevada.

4.3.4. Resíduo MU

O tijolo refratário MgO-C mostrou ser majoritariamente composto por MgO. O alto nível de Al pode indicar a presença de desoxidantes no tijolo, neste caso como alumínio metálico, já que a escória não o apresenta significativamente. Os outros elementos como Si, Ca e Fe podem ser provenientes tanto da escória, quanto da própria composição do tijolo.

A perda ao fogo mostra que apesar das longas horas de ciclo térmico ainda há possivelmente presença de carbono na matriz do tijolo.

4.4. Difração de Raios X

4.4.1. Massa S

A massa S apresentou as seguintes fases majoritárias: Periclásio (MgO); Magnésio-ferrita (MgO.Fe₂O₃); Cristobalita (SiO₂) A figura 5.3, mostra os picos de difração da amostra analisada:

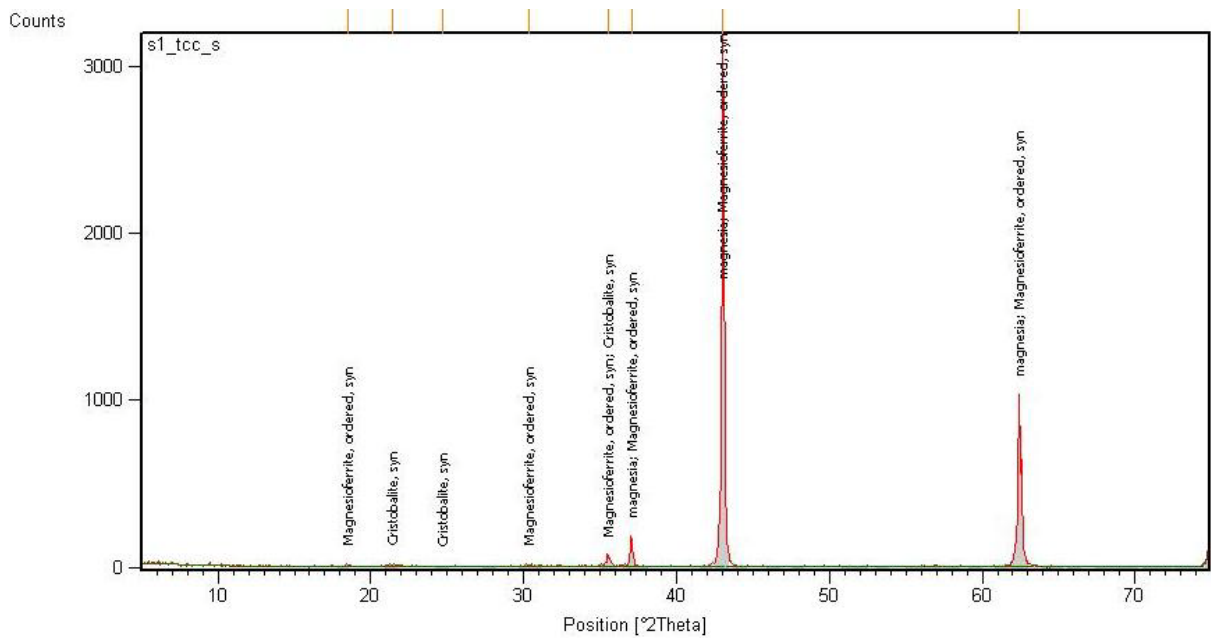


Figura 5.3 – Análise por difração de raios X da massa S.

4.4.2. Massa B

A massa B apresentou as seguintes fases majoritárias: Periclásio (MgO); Carbonato de Cálcio (CaCO₃) e Magnesita (MgCO₃). A Figura 5.4 mostra os picos de difração da amostra analisada:

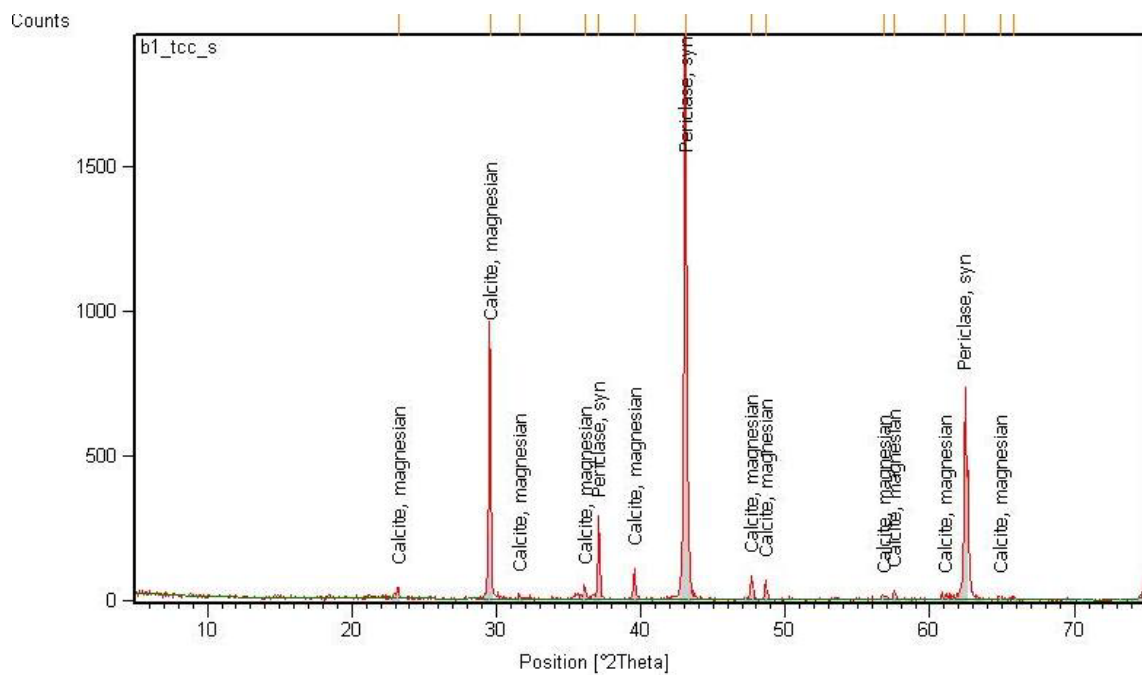


Figura 5.4 – Análise por difração de raios X da massa B.

4.4.3. Resíduo MU

O resíduo MU apresentou a seguinte composição de fases: Periclásio (MgO); Alumínio (Al); C (grafite); Silício (Si). A Figura 5.5 mostra os picos de difração da amostra analisada:

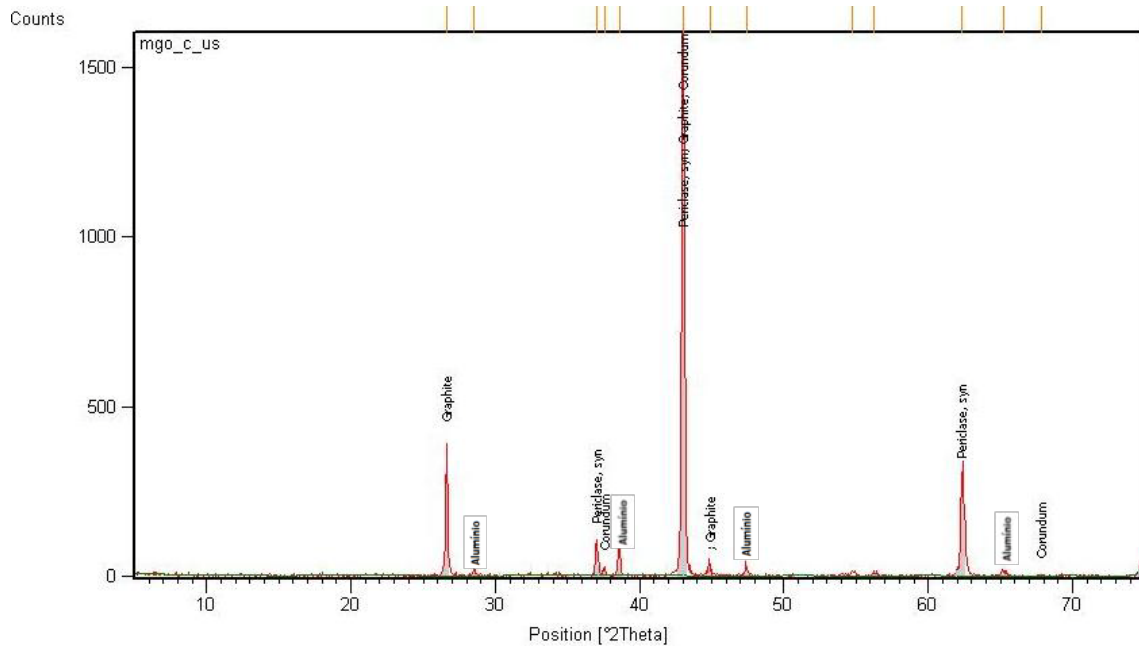


Figura 5.5 - Análise por difração de raios X da massa MU (MgO-C).

4.5. Ensaio Termogravimétricos

4.5.1.1. Massa S

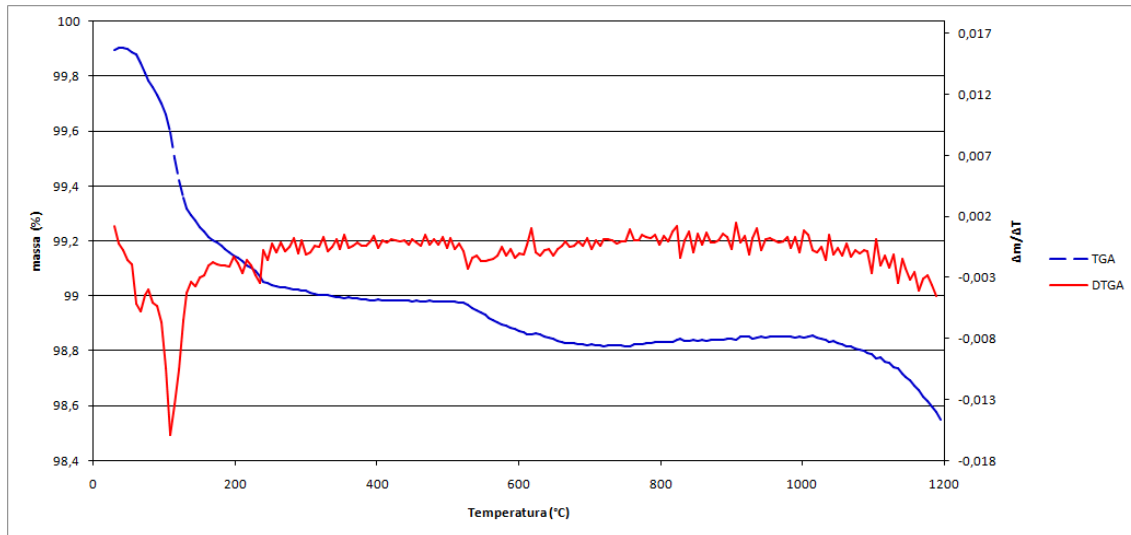


Figura 5.6 – TGA e DTGA da massa S.

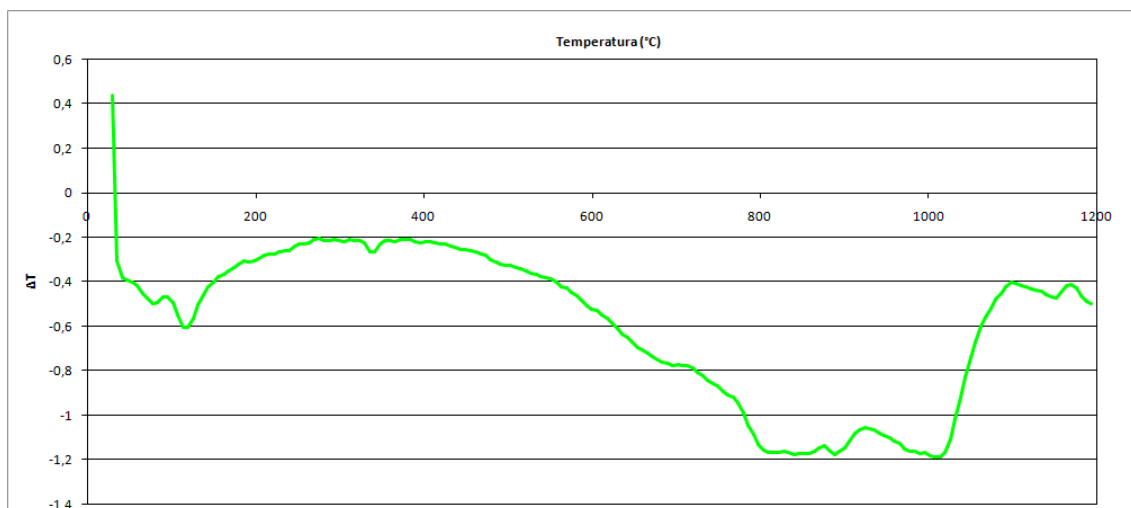


Figura 5.7 – SDTA da massa S.

Observa-se que até 200°C tem-se a perda de água adsorvida (perda de massa e pico endotérmico). Em ~380°C possivelmente o pico endotérmico corresponde a inversão cristalográfica da cristobalita. Acima desta temperatura, a perda de massa é muito pequena, provavelmente algum carbonato ou óxido que se decompõem e não foi detectado na difração.

4.5.1.2. Massa B

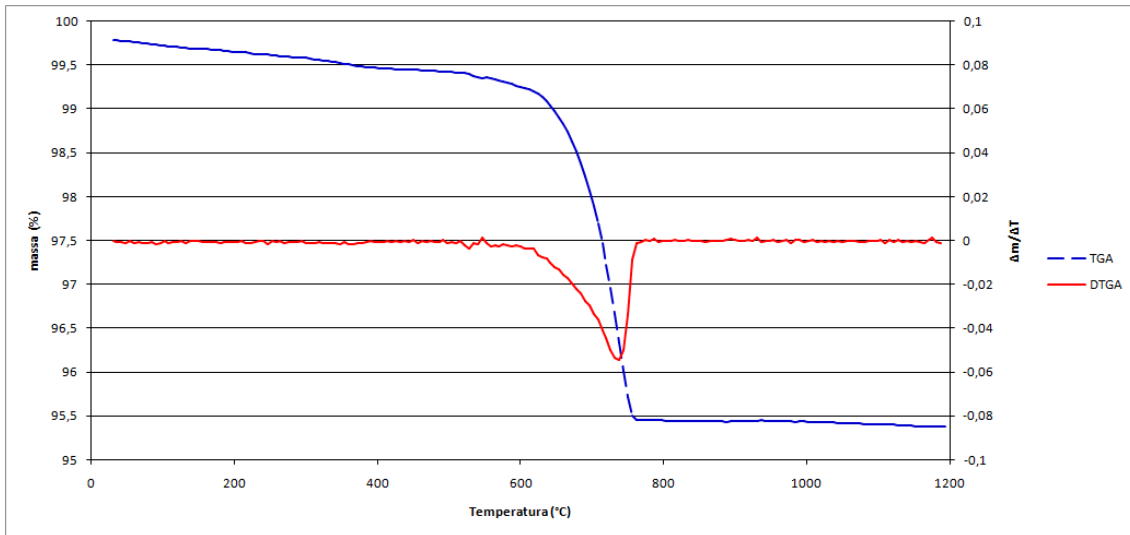


Figura 5.8 - TGA e DTGA da massa B.

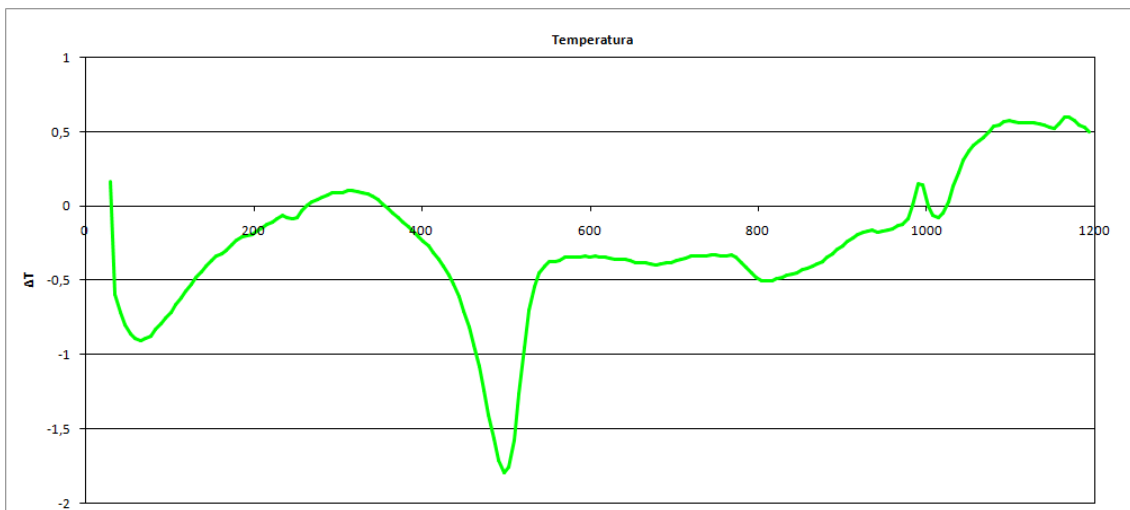


Figura 5.9 - SDTA da massa B.

Até ~200 tem-se a perda da água adsorvida. Acima de 400°C ocorre a decomposição do fosfato e de algum carbonato contido na amostra. Em 1000°C o pequeno pico exotérmico deve corresponder a alguma cristalização.

4.5.1.3. Massa A

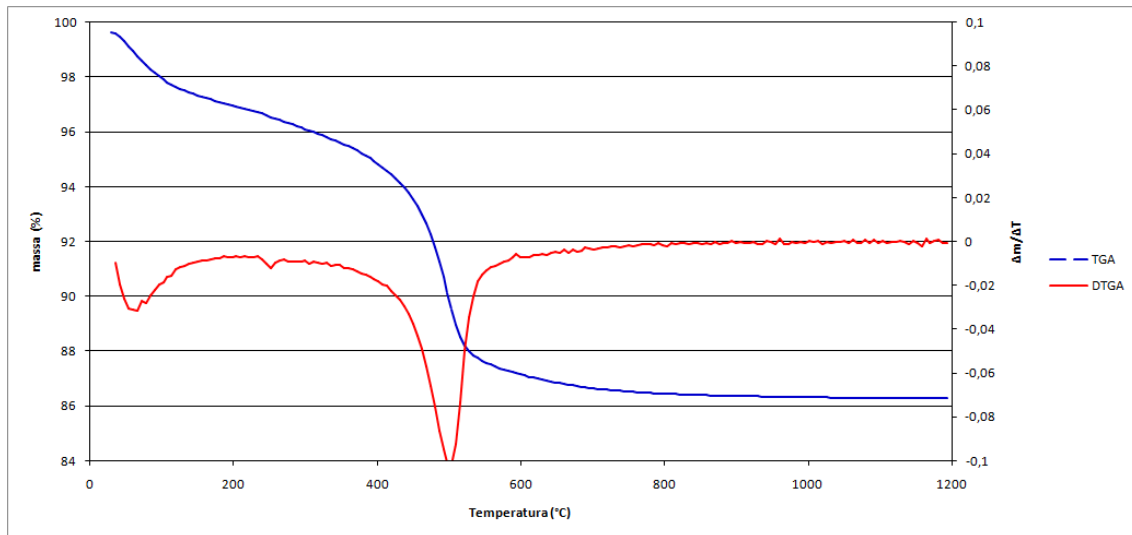


Figura 5.10 - Figura 5.8 - TGA e DTGA da massa A.

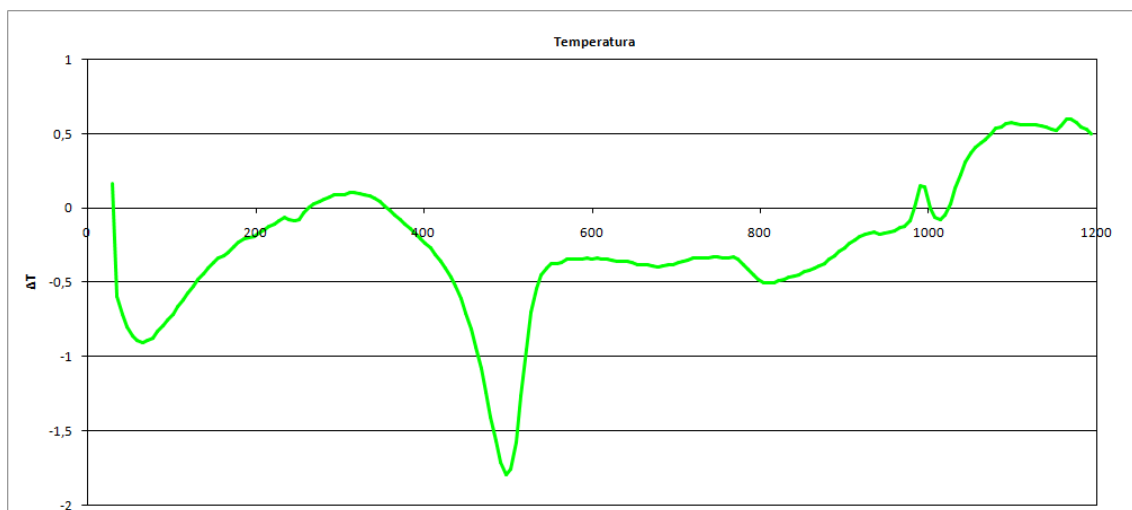


Figura 5.11 – SDTA da massa A.

O comportamento é típico da decomposição de argilas. Até 200°C ocorre a perda de água. Em ~500°C se dá a perda de água estrutural da decomposição da caolinita na transformação em metacaolinita. Em 800°C a metacaolinita muda para a estrutura tipo espinélio que em 1000 e em 1200°C sofre a multização.

4.5.1.4. Resíduo MU

A Figura 5.12 mostra o TGA e o DTGA do resíduo MU. De acordo com a composição obtida por FRX e DRX, a amostra perde água até ~200°C. A 400°C ocorre a oxidação do carbono amorfo e acima 600°C ocorre simultaneamente a queima do grafite e a oxidação do alumínio e silício metálicos. A Figura 5.13 mostra o SDTA, corroborando com as afirmações feitas em relação ao TGA e DTGA.

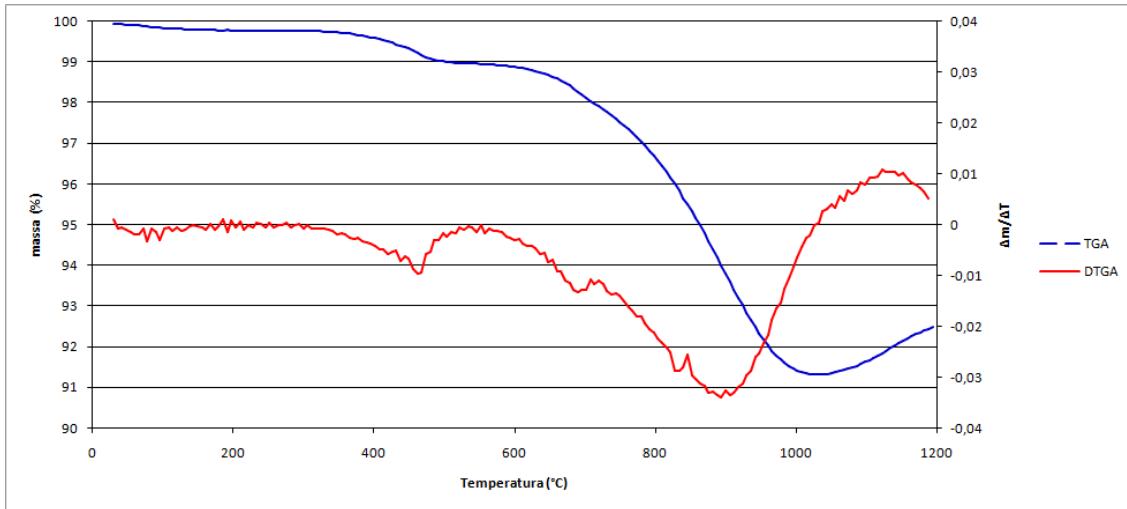


Figura 5.12 - TGA e DTGA da massa A.

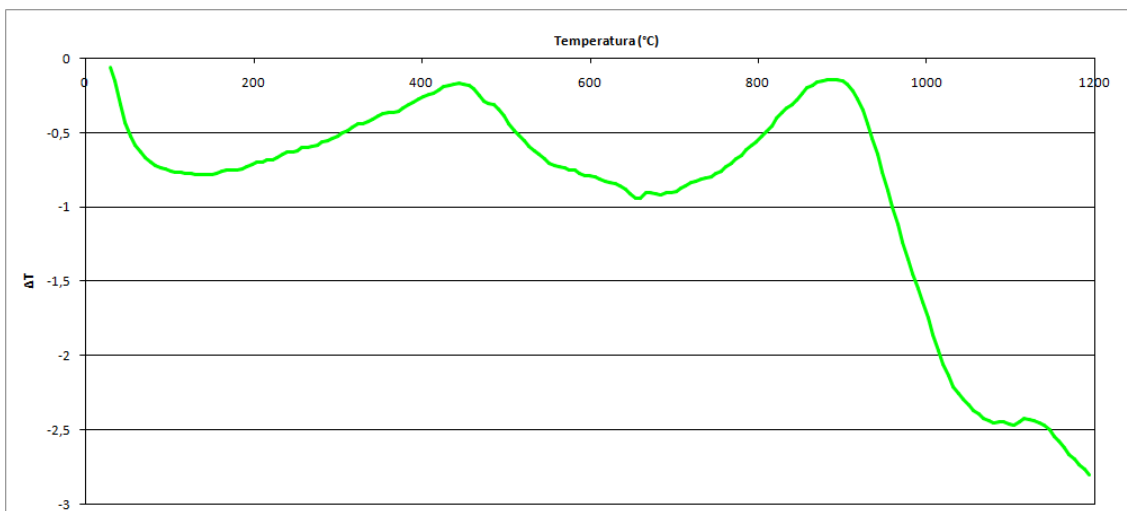


Figura 5.13 - SDTA da massa A.

4.6. Arquimedes

A Tabela 5.3 mostra a densidade aparente, a absorção de água e a porosidade aparente dos concretos sinterizados:

Tabela 5.3 – Resultados da avaliação por Arquimedes.

Concreto	Densidade Aparente (g/cm³)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)
Virgem	2,5	9	21
Com Resíduo	2,2	12	26

Como mostrado no TGA da amostra com resíduo o resíduo apresenta cerca de 8% de carbono. Quando ocorre a queima deste carbono o tijolo tem sua porosidade aumentada.

4.7. Ensaio de Compressão

Os corpos-de-prova virgens apresentaram resistência mecânica à verde adequada para suas aplicações. Quando houve a calcinação o concreto virgem aumentou sua resistência mecânica, enquanto o concreto com resíduo diminuiu sua resistência mecânica, mostrando que o efeito de ligantes e a distribuição granulométrica podem ter afetado a resistência do concreto com o tratamento térmico.

Com a sinterização, ambos os concretos aumentaram suas resistências mecânicas, devido à ligação cerâmica provocada pelo tratamento térmico. A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos:

Tabela 5.4 – Resultados do ensaio de compressão.

Concreto	Virgem (MPa)	Com Resíduo (MPa)
Verde	3,5	3,5
Calcinado	3,9	2,1
Sinterizado	10,4 ± 3,5	5,4 ± 1,8

O concreto com resíduo apresentou resistência mecânica inferior ao concreto virgem após os tratamentos térmicos. Além da diminuição da quantidade de ligantes contidos nas massas virgens, o resíduo de MgO-C ainda continha carbono em grande quantidade, gerando uma porosidade elevada após a queima. A distribuição granulométrica também foi afetada pela adição dos grânulos maiores do resíduo, aumentando o diâmetro médio do concreto.

O método se mostrou efetivo, porém alguns defeitos foram percebidos no acabamento dos corpos-de-prova, após desmoldagem, como mostra a Figura 5.14. Também se observou a fratura dos corpos-de-prova, a Figura 5.15 mostra alguns corpos-de-prova fraturados:

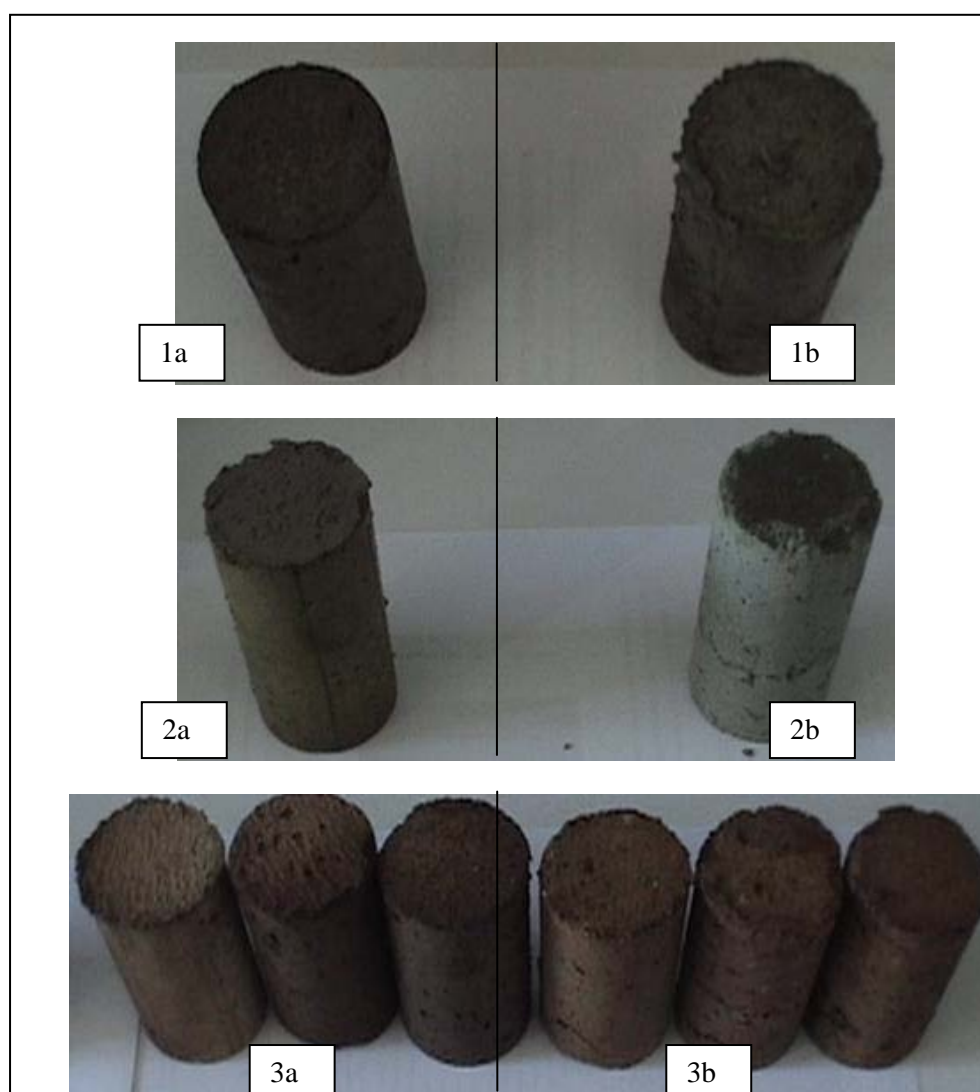


Figura 5.14 – Corpos de prova após moldagem: Verde (1a e 1b); Calcinados (2a e 2b); Sinterizados (3a e 3b). Concreto virgem (1a, 2a e 3a); Concreto com resíduos (1b, 2b e 3b).



Figura 5.15 – Corpos-de-prova fraturados (1 – Calcinado sem resíduo; 2 – Sinterizado com Resíduo)

4.8. Ensaio de Plasticidade de Concretos

O ensaio de plasticidade mostrou em deformação do concreto pela esfera de alumina os seguintes valores:

Tabela 5.5 – Plasticidade dos concretos.

Concreto	Deformação (mm)
Virgem	10,1 ± 0,8
Com resíduo	9,0 ± 1,0

Podemos perceber que o concreto com resíduo apresentou menor deformação, mostrando que sua plasticidade não está igual a do concreto virgem e tem maior viscosidade. Este aumento da viscosidade se deu devido à substituição das massas virgem pelos resíduos, inseriram maior porção de agregados grossos na microestrutura.

5. Conclusão

Foi possível utilizar o resíduo nas proporções de 27%, de modo que foram produzidos os corpos-de-prova pelo método de socagem manual. A metodologia se mostrou válida para avaliação dos concretos, pois houve variações entre os concretos após a introdução do resíduo.

O resíduo se mostrou processável e aplicável com a escolha da granulometria adequada. A moagem mostrou baixa eficiência neste caso, contudo este tempo de cominuição foi reduzido para simular uma situação da indústria. Mesmo com estes fatores o resíduo apresentou distribuição compatível com as massas utilizadas.

Os ensaios de plasticidade mostraram que a massa é afetada em sua plasticidade perdendo um pouco de plasticidade possivelmente pela distribuição de tamanho de partículas e pela falta de algum ligante que compunha a massa virgem. Estas afirmações foram comprovadas pelos ensaios de FRX, TGA e granulometria. Estes fatores também influenciaram a resistência mecânica dos concretos, contudo foram avaliados outros fatores como resistência do corpo verde para visualizar a aplicação do material e neste caso verificou-se que não prejudicaria a aplicação. Após os tratamentos térmicos, verificou-se o aumento de porosidade, que prejudicou a resistência mecânica.

Desta forma, o resíduo apresenta potencial de reuso, porém este trabalho serve de partida para iniciar eventuais modificações nas formulações e chegar a uma composição que atenda as solicitações do processo de Forno a Arco Elétrico.

6. Referências

- [1] Metals Consulting International, Conteúdo Online, Análise de 2011.
- [2] INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, Anuário Estatístico, Rio de Janeiro, junho de 2010.
- [3] Grupo Gerdau; Fonte Interna; 2011.
- [4] Instituto Aço Brasil – Introdução ao processo siderúrgico; 2007
- [5] World Steel Association – *Crude Steel Production Statistics*; 2011.
- [6] Mourão, M. B; Introdução à siderurgia; ABM; 2007.
- [7] Campos, V. F.; Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido; ABM; 1980.
- [8] Miller, J. R.; Steel Minimills; Scientific American; Volume 250; Número 5; 1984.
- [9] Callister Jr., W. D.; Rethwish, D. G.; Materials Science and Engineering, an Introduction; Wiley; 8ª edição; 2009.
- [10] Carniglia, S. C.; Barna, G. L.; Handbook of Industrial Refractories Technology Principles, Types, Properties and Applications; Ed. Noyes; 1992.
- [11] Schacht; C. A.; Refractories Handbook; Ed. CRC Press; 2004.
- [12] Bragança, S. B.; Apostila de aula; 2010.
- [13] McEwan, N.; Courtney, T.; Parry, R.A.; Knupfer, P.; Chromite—A cost-effective refractory raw material for refractories in various metallurgical applications. Southern African Pyrometallurgy; 2011.
- [14] Conejo, A.N.; Lule, R.G.; Lopéz, F.; Rodriguez, R. Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces; Resources, Conservation and Recycling 49, 14–31; 2006.
- [15] Kwong, K.-S.; Bennett, J. P. Recycling practices of spent MgO-C refractories; Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering; Vol. 1, No.2, pp69-78; 2002.
- [16] Takahashi, H.; Tsuno, M.; Hayaishi, M. Used-refractories recycle technology in melting shop; Refractories (Tokyo); Vol. 52, no. 4, pp. 178-184; 2000.

[17] Arianpoura, F.; Kazemib, F.; Farda, F. G. Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates; *Minerals Engineering*; Volume 23, Issue 3, Pages 273-276; 2010.

[18] Amorós, J. L.; Sánchez, E.; Gracia-Tem, J.; Sanz, V.; Monzó, M. Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas. Instituto de Tecnología Cerámica; 2004.