

UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ALTO-FORNO EM CERÂMICA VERMELHA

ALICE VASCONCELLOS MOTHÉ

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO –
UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JUNHO/2008

UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ALTO- FORNO EM CERÂMICA VERMELHA

ALICE VASCONCELLOS MOTHÉ

Dissertação de mestrado apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

Co-orientador: Prof. Sérgio Neves Monteiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO/2008

UTILIZACAO DE LAMA DE ALTO FORNO EM CERÂMICA VERMELHA

ALICE VASCONCELLOS MOTHÉ

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia CCT, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 24 de junho de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph.D., Engenharia e Ciência dos Materiais)
UENF

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos
Materiais) UENF

Prof. Gustavo de Castro Xavier (D.Sc. Engenharia Civil) UENF

Sr. Jamil Duailibi Filho (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais)
INT/RJ

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**
52/2008

Mothé, Alice Vasconcellos

Utilização de lama de alto-forno em cerâmica vermelha / Alice Vasconcellos Mothé. – Campos dos Goytacazes, 2008.

viii, 100f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Co-orientador: Sérgio Neves Monteiro.

Área de concentração: Meio ambiente.

Bibliografia: f. 89-100

1. Resíduo siderúrgico 2. Cerâmica vermelha 3. Reciclagem l.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais

DEDICATÓRIA

A Eliza, aos professores e as escolhas,
que o tornaram possível,
e a
Hans, Emir,
que aprovaram esse momento.

“... Se de tudo fica um pouco,
mas por que não ficaria
um pouco de mim? no trem
que leva ao norte, no barco,
nos anúncios de jornal,
um pouco de mim em Londres,
um pouco de mim algures?
na consoante?
no poço?”

Resíduo – Carlos Drummond de Andrade, 1945.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 3: JUSTIFICATIVAS	3
CAPÍTULO 4: REVISAO DA LITERATURA	4
4.1 Desenvolvimento sustentável	4
4.2 A Indústria Siderúrgica	6
4.2.1 Desempenho econômico e produtivo da Indústria Siderúrgica	6
4.2.2 Processo Siderúrgico	7
4.2.3 O alto-forno e a produção de ferro gusa	10
4.2.4 Controle ambiental na indústria siderúrgica	13
4.3 Resíduos	14
4.3.1 Definição e classificação de resíduos	14
4.3.2 Geração de resíduos siderúrgicos	17
4.3.3 Lama de alto-forno	19
4.3.4 Destinação dos resíduos	25
4.4 Reciclagem de resíduos siderúrgicos	29
4.4.1 O reuso e a reciclagem da lama de alto-forno	31
4.5 Reciclagem de resíduos em cerâmica vermelha	34
4.6 Reciclagem de resíduos siderúrgicos em cerâmica vermelha	36
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1 Matérias-primas utilizadas	51
5.1.1 Massa argilosa	51
5.1.2 Lama de alto-forno	51
5.2 Caracterização das matérias primas	51
5.2.1 Caracterização mineralógica	51
5.2.2 Caracterização química	52

5.2.3 Caracterização física	52
5.2.4 Caracterização morfológica	53
5.3 Preparação dos corpos de prova	53
5.4 Propriedades físicas mecânicas	54
5.4.1 Plasticidade	54
5.4.2 Retração linear	54
5.4.3 Absorção de água	55
5.4.4 Tensão de ruptura à flexão	55
5.5 Análise microestrutural	56
5.6 Avaliação ambiental	56
CAPITULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1 Características das Matérias-primas	57
6.2 Plasticidade das formulações	69
6.3 Propriedades Físicas e Mecânicas das Cerâmicas	70
6.4 Microestrutura	71
6.5 Avaliação Ambiental	79
6.6 Custo de Incorporação da lama de alto-forno na Queima – Balanço Econômico	80
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES	87
CAPÍTULO 8: SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Composição química da lama de alto-forno gerada na ArcelorMittal	20
Tabela 4.2. Granulometria da lama de alto-forno gerada na ArcelorMittal	20
Tabela 4.3. Composição química da lama de alto-forno da COSIPA	20
Tabela 4.4. Composição química da lama de alto-forno proveniente da Ensidesa	21
Tabela 4.5. Análise química da lama de alto-forno (%em massa)	22
Tabela 4.6. Resultado do lixiviado e do solubilizado para inorgânicos	23
Tabela 4.7. Resultado do lixiviado e do solubilizado para pesticidas	24
Tabela 4.8. Resultado do lixiviado e do solubilizado para outros orgânicos	24
Tabela 4.9. Dados do ensaio de lixiviação e solubilização da lama de alto-forno	25
Tabela 4.10. Propriedades químicas e mineralógicas de 22 amostras de lama de alto-forno em depósitos abandonados na Alemanha	29
Tabela 4.11. Análise do resíduo Charcok	39
Tabela 4.12. Composição química aproximada do resíduo Charcok	39
Tabela 4.13. Metais potencialmente tóxicos nos extratos de lixiviação e solubilização da massa cerâmica com 5% de lama de aciaria	42
Tabela 4.14. Caracterização lama de alto-forno: Lixiviado	46
Tabela 4.15. Solubilizado de 2 amostras lama alto-forno	46
Tabela 4.16 Resultado de analise para amostras de lama de alto-forno	47
Tabela 5.1 Composições elaboradas (% em massa).	53
Tabela 6.1. Composição química da massa argilosa e do resíduo lama de alto forno	63
Tabela 6.2. Granulometria da lama de alto forno de acordo com a ArcelorMittal	65
Tabela 6.3. Metais potencialmente tóxicos nos extratos de solubilização da massa cerâmica com 10% de lama de alto forno incorporada.	79
Tabela 6.4. Redução do custo energético, por tonelada de produto cerâmico, na etapa de queima que pode ser alcançada com a incorporação em peso de lama de alto forno para o forno tipo garrafão (forno intermitente) queimado com lenha a 900oC	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Produção mundial aço	6
Figura 4.2. Produção de aço em 2007	7
Figura 4.3. Esquema de uma usina integrada	9
Figura 4.4. Parte do complexo siderúrgico onde localiza-se o Alto-forno	10
Figura 4.5. Secção transversal de uma instalação de alto-forno	11
Figura 4.6. Parte inferior do alto-forno onde o ferro-gusa é despejado	12
Figura 4.7. Caracterização e classificação de resíduos	16
Figura 4.8. Valores (aproximados) de resíduos siderúrgicos	17
Figura 4.9 Geração de lama de alto-forno no setor siderúrgico brasileiro	18
Figura 4.10. Comparação entre as gerações específicas e pó e lama	19
Figura 4.11. Micrografias das LAFFF (A) e LAFFG (B) oriundas da COSIPA	22
Figura 4.12. Resultados da gestão de resíduos na ArcelorMittal	26
Figura 4.13. Valores de lamas, pós e escórias gerados em plantas de aço	27
Figura 4.14. Quantidades de lamas, pós e escórias não aproveitados em plantas de aço	27
Figura 4.15. Esquema geral para a seleção de alternativas para reciclagem	30
Figura 4.16. Comparativo entre a Retração linear do taguá e das composições	37
Figura 4.17. Absorção de água e densidade aparente a seco do taguá e das composições	37
Figura 4.18. Resistência à compressão das composições elaboradas	37
Figura 4.19. Esquema do coletor de pó de balão para limpeza do gás de topo	38
Figura 4.20. Espectro de DRX da argila queimada a 900°C	38
Figura 4.21. Espectro de DRX da argila com 20% de lama de aciaria incorporada queimada a 900°C	41
Figura 4.22. Micrografia obtida por MEV da argila com 5% de lama de aciaria queimada	41
Figura 4.23. Curvas de gresificação 0% a 30% de Escória de Alto-Forno	41
Figura 4.24. Valores de resistência a fratura em função do (a) teor de Escória para material sinterizado a 900 e 1100 °C	43

Figura 4.25. Absorção de água de amostras com 0%, 5% e 10% de lama de alto	43
Figura 4.26. Resistência mecânica a flexão de amostras com 0%, 5% e 10%	47
Figura 5.1. Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental	48
Figura 6.1. Difratoograma de raios-X do resíduo.	50
Figura 6.2. Difratoograma de Raios-X da massa cerâmica.	58
Figura 6.3. Curvas de ATD/TG/DTG da massa cerâmica.	58
Figura 6.4. Curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto- forno.	58
Figura 6.5. Difratoograma de raios-X da lama de alto- forno calcinada a 600 e 900°C.	60
Figura 6.6. Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo.	60
Figura 6.7. Distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica.	62
Figura 6.8. Diagrama de Winkler para composições em massa de lama alto-forno.	62
Figura 6.9. Figura de Microscopia Óptica da lama de alto- forno.	65
Figura 6.10. Micrografia obtida por MEV do resíduo	66
Figura 6.11. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg da cerâmica	66
Figura 6.12. Propriedades físicas e mecânicas de queima das cerâmicas.	67
Figura 6.13. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C sem resíduo incorporado.	68
Figura 6.14. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C com 10% em peso de resíduo incorporado.	69
Figura 6.15. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C sem lama de alto forno com por EDS de Al e Si.	71
Figura 6.16. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a com 900°C 10% em peso de resíduo com mapeamento por EDS de Fe, Al e Si.	72
Figura 6.17. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a com 900°C 10% em peso de resíduo com mapeamento por EDS de Fe, Al e Si.	73
Figura 6.18. Difratoogramas de raios-X das cerâmicas com 0 e 10% de lama de alto-forno queimadas a 900°C.	74
Figura 6.19. Micrografias de MO da cerâmica argilosa pura queimada a 900°C.	75
Figura 6.20. Micrografias de MO da cerâmica com 10% de lama de alto forno queimada a 900°C.	76

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo caracterizar e incorporar numa massa cerâmica argilosa, utilizada para a fabricação de tijolos e telhas, um resíduo proveniente de uma usina siderúrgica integrada denominado de lama de alto forno em quantidades de até 20% em peso. O resíduo foi caracterizado por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial e termo-gravimétrica, peneiramento e sedimentação, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A plasticidade das composições elaboradas foi avaliada pelo método de Atterberg. Para determinar as propriedades tecnológicas tais como retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial a 18 MPa e então queimados a 900°C em forno de laboratório. As fases das cerâmicas queimadas foi avaliada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A avaliação ambiental foi realizada por meio de ensaio de solubilização. Os resultados mostraram que a lama de alto forno é um resíduo combustível que apresenta um poder calorífico elevado, contribuindo assim para a economia de energia durante a etapa de queima da cerâmica. O resíduo é formado principalmente por compostos de ferro e carbono, e apresentam também um tamanho de partícula apropriado para sua incorporação em cerâmica vermelha. Finalmente, os resultados mostraram que é recomendável incorporar lama de alto forno em cerâmica vermelha. Entretanto, esta incorporação deve ser realizada em pequenas quantidades, máximo de 5% em massa para a mistura de argila utilizada (argila caulinítica), para evitar seu efeito deletério na qualidade da cerâmica queimada devido à porosidade gerada pela combustão dos finos de coque e da decomposição da calcita, e ainda pela presença de compostos de ferro na microestrutura da cerâmica.

Palavras-chave: caracterização, cerâmica vermelha, lama de alto-forno, resíduo.

ABSTRACT

This work has for objective to characterize and to incorporate into a clayey ceramic used for fabrication of bricks and roofing tiles, a waste from an integrated steel plant denoted as blast furnace sludge in amounts of up to 20 wt.%. The waste was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, differential thermal analysis, thermo-gravimetric analysis, sieving and sedimentation techniques, optical microscopy and scanning electron microscopy. The plasticity of the elaborated compositions was evaluated by the Atterberg method. To determine the technological properties such as linear shrinkage, water absorption and flexural strength, specimens were prepared by 20 MPa uniaxial pressure and then fired in laboratory furnace at 900°C. The microstructure of the fired ceramics was evaluated by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The environmental evaluation was made by solution test. The results show that the blast furnace sludge is a combustible waste presenting a significant calorific powder, contributing to save energy during the firing stage of the ceramic. This waste is mainly formed by iron compounds and also presents an appropriate particle size to be incorporated into red ceramic. Finally, the results showed that it is recommendable to incorporate the blast furnace sludge into red ceramics. However, this incorporation must be done in low amounts, maximum 5 wt.%, to avoid its deleterious effect on the quality of the fired ceramic due to the porosity generates from the combustion of fine cokes and the calcite decomposition, as well as the presence of iron compounds in the microstructure of the ceramic.

Key-words: characterization, clay ceramics, blast furnace sludge, waste.

1. INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento (Das *et al.*, 2007). Com relação aos resíduos sólidos, pode-se destacar as escórias, pós, lamas e carepas. Dependendo do tipo de resíduo, ele pode ser retornado ao processo, como fonte de energia ou como matéria-prima para a produção de aço, ou ainda comercializado como co-produto para outras atividades industriais.

A lama de alto-forno, por exemplo, é um resíduo gerado após a etapa de lavagem do gás de Alto-forno. A reciclagem direta dos pós do alto-forno é prejudicada pela presença de elementos indesejáveis tais como zinco, chumbo e metais alcalinos (Das *et al.*, 2007). Estes elementos com baixos pontos de fusão podem causar problemas operacionais interferindo nas reações que ocorrem no alto-forno. Além disso, os pós podem conter elementos tóxicos como cádmio, cromo e arsênio. Uma análise de difração de raios-X dos resíduos gerados do alto-forno indicam a existência de ferro metálico, guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2) e wustita (FeO).

A Companhia Siderúrgica do Tubarão – ArcelorMittal, por exemplo, gera mensalmente cerca de 6.000 t de lama de alto-forno. Este co-produto é comercializado para indústrias cerâmicas de tijolos e telhas bem como para as indústrias cimenteiras (ArcelorMittal, 2007). Devido ao seu alto teor de carbono, a lama de alto-forno, misturada na massa cerâmica em até 10% em massa, contribui para a economia energética e para uniformizar a temperatura no forno. Estas informações são fornecidas pelos ceramistas e obtidas de forma empírica, sem nenhum estudo técnico científico.

A incorporação em cerâmica vermelha, atualmente, apresenta-se como uma das principais soluções tecnológicas para a disposição final de resíduos sólidos industriais e municipais (Dondi *et al.*, 1997a.; Dondi *et al.*, 1997b). A variabilidade natural das características das argilas associada a técnicas de processamento relativamente simples e ainda a baixa performance exigida para os produtos permitem a presença de níveis de impurezas relativamente elevados. Com isso, pode-se deliberadamente incorporar outros tipos de materiais resultantes das mais diversas fontes de geração (Segadães *et al.*, 2004).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de utilização da lama de alto-forno, resíduo proveniente do processo de lavagem de gases de uma indústria siderúrgica integrada, em cerâmica vermelha. Essa cerâmica é constituída de uma mistura de argilas da região de Campos dos Goytacazes, pólo ceramista do norte-fluminense. Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

- Determinar características mineralógicas, químicas, físicas e morfológica do resíduo, com interesse para cerâmica vermelha de Campos.
- Identificar a quantidade adequada de resíduo a ser incorporado em função da plasticidade e das propriedades da massa cerâmica utilizada.
- Determinar as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas em função da quantidade de resíduo incorporado: 0, 5, 10 e 20% em massa. Estas propriedades são: plasticidade, retração linear, absorção de água e tensão de ruptura a flexão.
- Correlacionar as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas queimadas com a microestrutura.
- Verificar a inertização de elementos potencialmente tóxicos e perigosos na cerâmica queimada por meio de ensaio de solubilização.
- Verificar a redução de custo devido a redução do gasto energético.

3. JUSTIFICATIVAS

Destacam-se como justificativas, os seguintes pontos:

- A cerâmica vermelha pode ser a solução tecnológica mais adequada para a destinação final de determinados tipos de resíduos sólidos industriais, inertizando substâncias potencialmente perigosas à saúde humana, aos animais e ao meio ambiente de um modo geral e evitando seu descarte no meio ambiente.
- O município de Campos dos Goytacazes é atualmente um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do país, com 60 milhões de peças/mês. A incorporação de resíduos sólidos industriais pode contribuir para o aumento do faturamento financeiro das indústrias principalmente pela economia de energia e de matéria-prima, com a possibilidade inclusive de melhoria no processamento e na qualidade da cerâmica vermelha, com um produto de maior valor agregado.

4. REVISAO DA LITERATURA

Neste capítulo a revisão da literatura adotada ressalta em seis itens, sendo alguns complementares a outros, o desenvolvimento sustentável, o processo siderúrgico e a reciclagem de resíduos.

O item 4.1 aborda a questão ambiental por meio da discussão da sustentabilidade, do desenvolvimento econômico e da conservação a fim de atender as exigências legais e assegurar processos que garantam respeito ao meio ambiente. O item 4.2 registra de forma sumaria o desempenho econômico e produtivo da indústria siderúrgica e as etapas do processo siderúrgico. O item 4.3 define resíduo, tratando a classificação, a geração e o destino dos resíduos e apresenta o resíduo estudado neste trabalho. O item 4.4, 4.5 e 4.6 relata a recuperação de resíduos siderúrgicos em processos produtivos e em cerâmica vermelha.

4.1. Desenvolvimento sustentável

A questão ambiental vem sendo amplamente discutida nos fóruns nacionais e internacionais, nos últimos anos, tendo mobilizado a opinião pública e assumindo um papel preponderante nas comunidades.

A sustentabilidade do planeta trata-se de uma responsabilidade coletiva e ações para melhorar o ambiente global são necessárias, isto inclui a adoção de práticas de produção e consumo sustentáveis (Valentina *et al.*, 2007).

Em se tratando de “desenvolvimento sustentável”, termo de diversas definições entre as quais, a da possível e desejável conciliação entre o desenvolvimento, a preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida (Milaré, 2000). A definição mais aceita para desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro. Essa definição surgiu na Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, criada pelas Nações Unidas para discutir e propor meios de harmonizar dois objetivos: o desenvolvimento econômico e a conservação ambiental.

Transformar os desperdícios contínuos para ser reutilizado na mesma unidade de produção ou por diferentes instalações industriais é muito essencial, não somente para conservar metais e recursos minerais, mas também para proteger o meio ambiente (Makkonen *et al.*, 2002).

As pressões de ambientalistas contra o uso inadequado dos recursos naturais, a mudança de paradigma em relação a gestão ambiental que passou a ser vista como parte da qualidade e a necessidade de a indústria se tornar cada vez mais competitiva forçam para o desenvolvimento de processos sustentáveis, ou seja, que gerem uma menor quantidade de perdas e que possibilitem a reutilização racional dos resíduos gerados no seu próprio processo ou em outros, ligados ou não à siderurgia, levando a uma menor degradação ambiental (Silva, 1999).

Uma metodologia criteriosa e cautelosa é essencial para desenvolver um mercado efetivo para os resíduos. Nesta metodologia, dentre outros pontos, é destacada a necessidade de análise de desempenho ambiental das diversas alternativas para a reciclagem, bem como, a importância da transferência da tecnologia desenvolvida para a produção comercial (John *et al.*, 2003).

É necessário repensar o ciclo de vida dos materiais de forma sustentável, não apenas à jusante onde os impactos ambientais são mais visíveis, como nas fases de produção, consumo e descarte final de peças e produtos em fim de vida, mas também na origem desses problemas à montante, ou seja: na extração de mineral e na produção de matérias-prima (Medina, 2006).

A consciência de que as atividades econômicas no nosso planeta causam problemas ambientais decorrentes da geração de resíduos requer políticas públicas no sentido de aproveitar o seu potencial de uso para diminuir o consumo de matérias-primas não renováveis.

A questão encerra-se com a interligação entre ecologia, economia (redução de energia = redução de custos) (Sebastião, 2000) e influência da política de estado (Bobrovnitchii *et al.*, 2003).

4.2. A Indústria Siderúrgica

4.2.1. Desempenho econômico e produtivo da Indústria Siderúrgica

A estabilidade econômica experimentada em 2006 repercutiu num crescimento de 2,7% da produção física da indústria nacional (IBGE, 2007).

A produção siderúrgica brasileira apresentou crescimento físico de 2,2%, e um aumento do faturamento líquido (deduzidos impostos pagos) de significativos 20,7%, que totalizou R\$ 2,2 bilhões em 2006 (IBS, 2007). Neste mesmo ano, a siderurgia brasileira teve uma queda de 2,2% na produção de aço bruto em relação a 2005, totalizando 30,9 milhões de toneladas. Porém, no que se refere a laminados, a produção de 23,6 milhões de toneladas foi recorde, com aumento de 4,6% em relação a 2005. O consumo aparente total foi de 10,9%, atingindo 18,6 milhões de toneladas.

Observam-se na Figura 4.1 os índices de produção de aço mundial de 2001 a 2006. O Brasil ocupa a 10ª posição no ranking de países produtores de aço, com 30,9 mmt (metric ton unit do Sistema Internacional S.I.) de aço em 2006 (IISI, 2007).

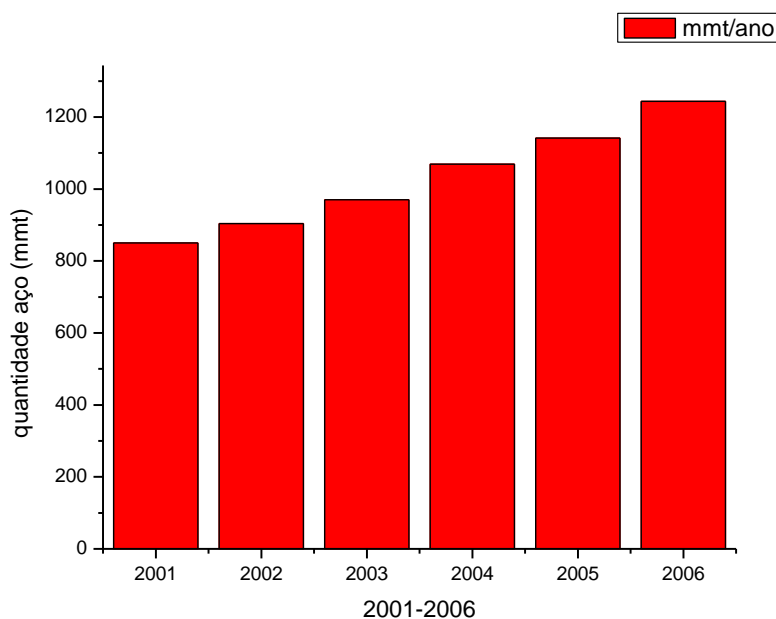


Figura 4.1. Produção mundial aço (IISI, 2007).

Informações do IISI – Instituto Internacional de aço e ferro mostram que a produção de aço bruto mundial alcançou 1.239,5 mmt em 2006, um aumento de 8,8% em relação a 2005.

A Figura 4.2. destaca a produção da América latina, que representa 6% da produção de aço mundial (IISI, 2007). A China é responsável por aproximadamente um terço do aço produzido mundialmente (IBS, 2008).

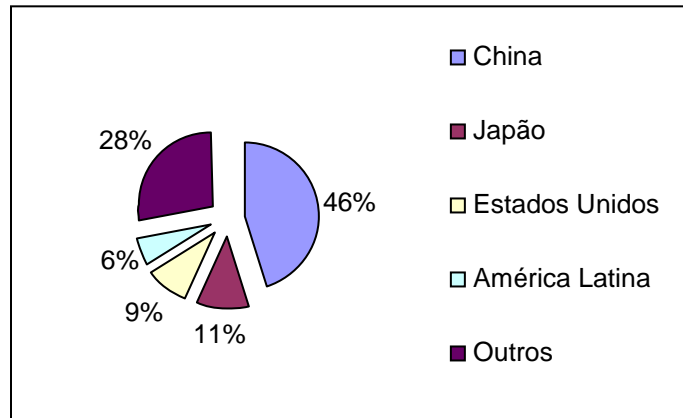


Figura 4.2. Produção de aço em 2007 (IISI, 2007).

4.2.2. Processo Siderúrgico

O ferro é o metal mais utilizado pelo homem. A abundância dos minerais, o custo relativamente baixo de produção e as múltiplas propriedades físico-químicas que podem ser obtidas com adição de outros elementos de liga são fatores que dão ao metal uma extensa variabilidade de aplicações (Mourão, 2004).

As matérias primas básicas do processo são minério de ferro, carvão mineral e calcário, mas muitos outros insumos e utilidades são empregados.

As usinas de aço do mundo inteiro, segundo o seu processo produtivo, classificam-se em: integradas, que operam as três fases básicas: redução, refino e laminação; semi-integradas, que operam duas fases: refino e laminação. Existem ainda unidades produtoras chamadas de não integradas, que operam apenas uma fase do processo: redução ou laminação. Na Figura 4.3, estão representados, esquematicamente, todos os setores de uma usina integrada: a coqueria, o alto-forno, a aciaria e os setores de laminação, forjamento e fundição.

O processo siderúrgico começa fora da usina com a seleção, compra e transporte de todos os materiais necessários (Mourão, 2004). O primeiro passo é dispor os minérios de ferro e os carvões minerais em pilhas no pátio de matérias primas, junto dos sistemas de transporte, que têm a função de encaminhar estes materiais aos locais de seu processamento.

Antes de serem levados ao alto forno, o minério e o carvão são previamente preparados para melhoria do rendimento e economia do processo (IBS, 2007). Essa fase é feita através da formação de pilhas, com os minérios e os carvões dispostos em camadas horizontais em suas pilhas respectivas, com o auxílio de um stacker (Mourão, 2004). Estas pilhas têm um volume de material que poderia alimentar a linha de produção por vários dias. Após a pilha ser concluída, e com o objetivo de não haver segregação na pilha, o material da pilha é recuperado por cortes transversais, utilizando o reclaimer, que envia esse material para a sinterização, no caso de minérios ou para coqueria no caso dos carvões minerais.

Antes de serem levados ao alto forno, o minério de ferro e o carvão são previamente preparados para melhoria do rendimento e economia do processo. O minério é transformado em pelotas e o carvão é destilado, para obtenção do coque, dele se obtendo subprodutos carboquímicos. No processo de redução, o ferro se liquefaz e é chamado de ferro gusa. A etapa seguinte do processo é o refino, o ferro gusa é levado para a aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições. O refino do aço se faz em fornos a oxigênio ou elétricos. Finalmente, o aço passa pelo processo de laminação, em que o aço em processo de solidificação, é deformado mecanicamente e transformado em chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras.

Com a evolução da tecnologia, as fases de redução, refino e laminação estão sendo reduzidas no tempo, assegurando maior velocidade na produção (IBS, 2007).

O processo siderúrgico é, de maneira simplificada, a redução que ocorre entre os óxidos de minério de ferro e carbono proveniente do carvão por altos-fornos, e é considerado um dos processos mais antigos para realizar esta redução (TC 2000, 1998).

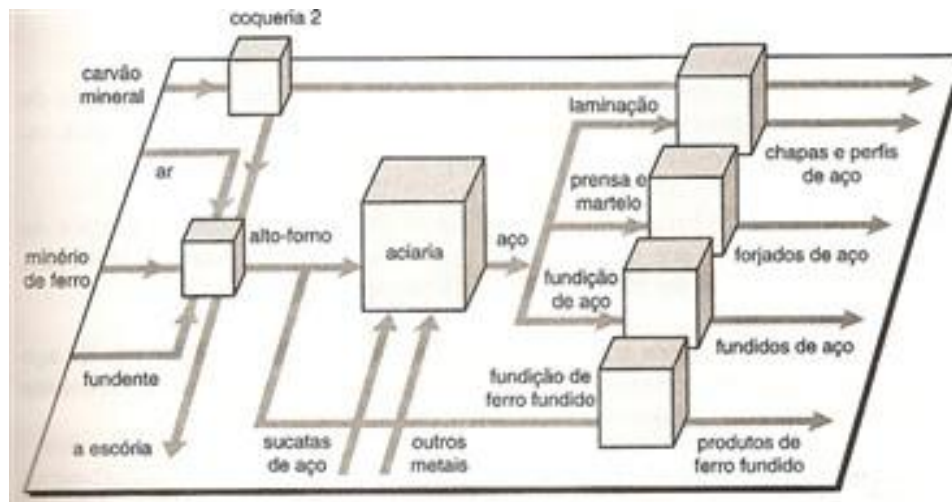


Figura 4.3. Esquema de uma usina integrada (TC 2000, 1998).

A Sinterização é um processo de aglomeração dos minérios de ferro que emprega o chamado sinter feed, minério com granulometria entre 0,1 a 9,5 mm (Mourão, 2004). O processo é feito em uma máquina de esteira rolante onde se deposita o minério de ferro e finos de coque ou carvão formando camadas, a qual é aquecida por uma frente de combustão, alimentada por ar succionado através da camada, que percorre da superfície até o fundo da camada ocasionando uma ligação incipiente que produzira o colamento entre as partículas de minério de ferro, resultando o sinter.

Na Coqueificação, a mistura de carvões é enviada à coquearia onde a mesma passa pelo processo, resultando o coque. O coque é um importante elemento siderúrgico constituído a base de mistura de vários tipos de carvão mineral metalúrgico (PUC Rio, 2007). Ele é o elemento energético na mistura coque, sinter, pelotas e outros para obtenção do ferro gusa líquido.

Na etapa de Silagem, tanto a sinter, como o coque são enviados para silos que têm sistemas dosadores, importantes na formulação da carga usada no processo de produção de gusa, que é produto resultante da redução do minério de ferro.

Na Figura 4.4, observa-se parte do complexo siderúrgico, onde está localizado o alto forno.

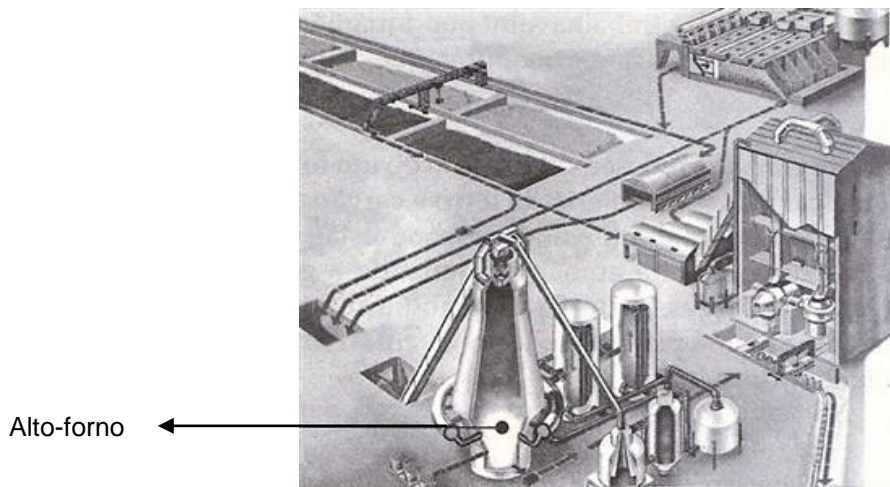


Figura 4.4. Parte do complexo siderúrgico, onde localiza-se o alto-forno (TC 2000, 1998).

4.2.3. O alto-forno e a produção de ferro gusa

O metal líquido produzido via alto-forno é ainda hoje o principal provedor de material para produção de aço cru em todo o mundo. Durante as últimas décadas os avanços tecnológicos possibilitaram um substancial crescimento do tamanho médio e da capacidade de produção do alto-forno (Gonçalves *et al.*, 2006).

O alto-forno é um reator cilíndrico vertical construído de tijolos e envolvido por uma carcaça protetora de aço. O alto-forno é considerado o reator mais complexo da metalurgia (Mourão, 2004). Todas as suas partes internas sujeitas a altas temperaturas são revestidas com material refratário (TC 2000, 1998).

Alguns equipamentos auxiliares são adicionados ao sistema do alto-forno tais como: regeneradores, de 3 a 4 por alto-forno, com o objetivo de recuperar o calor latente dos gases que saem do alto-forno; turbo-soprador, que é uma turbina multi-estágio capaz de ter alta vazão a pressões elevadas; sistema de limpeza de gases, muito importante para evitar o entupimento das tubulações devido a qualidade elevada de particulados nos gases que saem dos alto-fornos.

O alto-forno pode ser dividido em três partes: o cadinho, parte onde se acumulam o metal fundido e a escória; a rampa (local mais quente do alto-forno), onde ocorrem às

reações dos óxidos dos minérios com o carbono e a cuba, região que interliga o sistema de carregamento com a rampa. A Figura 4.5 apresenta a secção transversal de uma instalação de alto-forno.

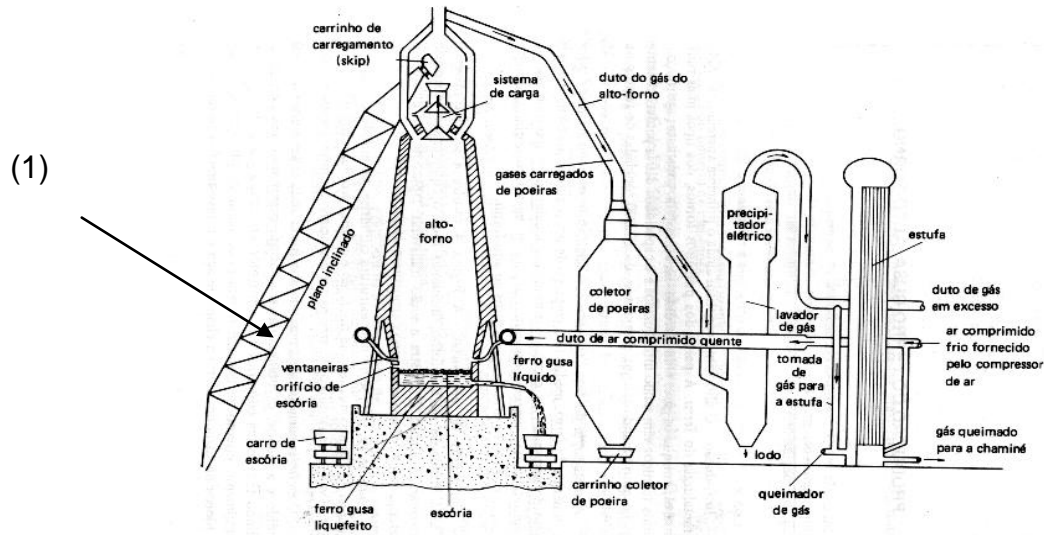


Figura 4.5. Secção transversal de uma instalação de alto-forno (Chiaverini, 1986).

O alto-forno é o primeiro estágio na produção de aço a partir de óxidos de ferro (Mourão, 2004). Com o alto-forno em funcionamento, a carga de minério de ferro, em maior quantidade, juntamente com o coque que é o agente combustível e redutor, calcário para remover impurezas do minério e um pouco de minério de manganês, se dá pela parte superior da cuba. Além disso, são necessárias grandes quantidades de ar e água de refrigeração, durante o processo.

Num alto-forno, a carga sólida desce contra a corrente gasosa originária da reação de combustão do carbono na presença de oxigênio do ar, soprado pelas ventaneiras, indicada na Figura 4.5. Próximos as ventaneiras, onde as temperaturas são mais elevadas (1800-2000°C) ocorrem reações de síntese do carbono com o oxigênio: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ e $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (Canto, 1996). A geração de dióxido de carbono (CO_2) é auxiliado, quando ocorrem reações provenientes da decomposição dos carbonatos ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) às temperaturas de aproximadamente 800°C. Acima das ventaneiras com o coque incandescente, o óxido de ferro é reduzido juntamente com outros óxidos: $Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$ / $Mn_3O_4 + C \rightarrow 3MnO + CO$ / $MnO + C \rightarrow Mn + CO$, que fazem parte da carga.

As últimas reações ocorrem quando o ferro chega à zona de temperatura elevada na rampa, formando o ferro gusa: $3\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$, $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ (contendo aproximadamente 4% de carbono), no qual é incorporado a elementos como manganês, silício, fósforo e enxofre.

A escória originada é uma combinação de elementos constituintes do calcário, das gangas de minério e das cinzas do carvão, entre eles: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , MnO_2 , MnS , CaS , FeO , caracteriza-se por grande fluidez e baixa densidade.

No cadinho, Figura 4.6, a escória e o ferro gusa separam-se por diferença de densidade, na parte superior situa-se a escória e na parte de baixo o gusa líquido, facilitando seu escoamento. O ferro gusa é uma liga ferro-carbono com alto teor de carbono e teores varáveis de silício, manganês, fósforo e enxofre (Chiaverini, 1986).

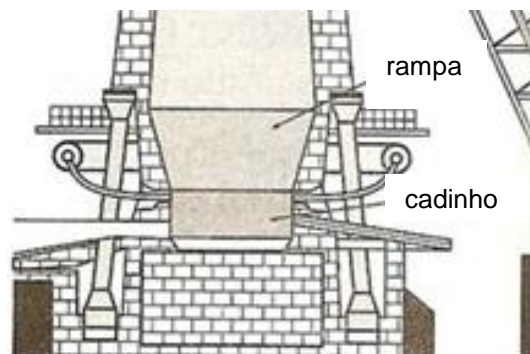


Figura 4.6. Parte inferior do alto-forno (TC 2000, 1998).

Além das escórias alguns outros subprodutos são gerados na produção do ferro gusa. Os gases provenientes do alto forno são submetidos a um processo de filtragem e, para isso alguns equipamentos precisam ser adicionados ao sistema para este fim. O coletor de poeiras, cuja função é recolher grande quantidade de poeiras arrastada pelos gases originados no alto forno. Este pó é conhecido como pó do balão coletor do alto forno, pó do sistema de limpeza a seco dos gases de alto forno (Oliveira e Martins, 2003). O gás de alto-forno passa por uma etapa de lavagem, onde há a separação dos particulados sólidos, na forma de lama, da água. Essa lama gerada denomina-se lama de alto-forno.

4.2.4. Controle ambiental na indústria siderúrgica

Algumas escórias e lamas contêm uma quantidade notável de metais pesados e o contato com o solo pode causar alguns problemas ambientais. A maior parte dos componentes prejudiciais como o Cd, Hg, As, etc., são altamente indesejáveis do ponto de vista da poluição (Makkonen *et al.*, 2002).

Assim, a simples disposição destes resíduos não só ocupa espaço na planta, mas também tem alto custo de eliminação. Grande parte dos resíduos siderúrgicos é descartada em aterros controlados e o aumento de custo se dá principalmente com gastos de transporte (Sobrinho e Tenório, 2000).

Tem crescido a disseminação do conceito de conformidade ambiental e de ferramentas para redução da geração de resíduos, como Produção mais Limpa (P+L) (Bertan *et al.*, 2007). Todavia, mesmo reduzindo-se a quantidade de resíduo gerada, precisa-se dar um destino racional e, preferencialmente, que valorize o resíduo atualmente produzido, como na confecção de produtos inertes e de maior valor agregado. Além disso, com a instituição dos mercados “verdes” e o conseqüente desenvolvimento da série de normas ISO - International Organization for Standardization 14.000, o setor siderúrgico busca a integração entre os desempenhos tecnológico e econômico ao ambiental, avaliando-se as questões relacionadas ao consumo de energia, matérias-primas, geração e disposição de resíduos sólidos.

Algumas mudanças de paradigmas no ambiente institucional podem aumentar a eficiência dos órgãos ambientais, corrigir distorções e, principalmente, induzir mudanças de conduta e iniciativas voluntárias de melhoria de gestão ambiental ao longo das cadeias produtivas. Porém, por mais que as empresas responsáveis aperfeiçoem sua gestão ambiental e alcancem padrões de excelência em qualidade ambiental não conquistam maior autonomia na relação com os órgãos ambientais (Bel, 2006). A legislação e a indústria devem evoluir juntos de forma coordenada para garantir a sustentabilidade do setor de gerenciamento dos resíduos.

A mentalidade ambiental para a indústria não é financeiramente desvantajosa, ao contrário, ela contribui para o crescimento da rentabilidade devido à utilização efetiva dos resíduos, bem como de economia em matéria-prima (Bobrovnitichii *et al.*, 2003). O desenvolvimento permanente de novas tecnologias na área siderúrgica, principalmente

observando-se os usos potenciais de seus resíduos, é um caminho sem volta para o setor (Mohai e Szépvölgyi, 2005).

As indústrias devem buscar, baseando-se na diretriz de redução na geração e aumento da utilização interna de co-produtos, reaproveitamento máximo. Um exemplo disso são processos de beneficiamento de resíduos de diversas naturezas, tais como materiais ricos em CaO, carbono e ferro (Harano *et al.*, 2006).

Conseqüentemente, é desejável descobrir o valor desses resíduos e reutiliza-los. Entretanto, uma detalhada investigação científica é necessária para estabelecer o escopo dos problemas associados com a recuperação do valor das diferentes resíduos, e propor utilizações que devem ser cuidadosamente evoluídas.

4.3. Resíduos

O conceito de resíduo pode variar como o tempo e o espaço; um material deixa de ser um resíduo no momento determinado que lhe é atribuído um valor (Vieira *et al.*, 2006).

Então o resíduo anteriormente destinado em sua maioria à aterros, após classificação, podem ser considerados sub-produtos para os quais foram desenvolvidas tecnologias que permitem sua utilização, de forma ambientalmente adequada, como matéria prima ou fonte de energia na própria atividade geradora ou por terceiros (IBS, 2007).

O que é resíduo para uns, é insumo para outros.

4.3.1. Definição e classificação de resíduos

Pode-se definir resíduos, de acordo com a norma ABNT NBR 10004 como: “materiais decorrentes de atividades antrópicas, gerados como sobra de processos ou aqueles que não possam ser utilizados com a finalidade para as quais foram originalmente produzidos”.

Os resíduos sólidos podem ser divididos em duas classes I e II. A Figura 4.7. apresenta a metodologia empregada (ABNT NBR 10004, 2004a) para classificação dos resíduos sólidos. Os resíduos de classe I são aqueles que em função de suas

características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. Os resíduos da classe II são aqueles que não apresentam as características dos resíduos citados acima, ou seja, são aqueles não-perigosos. Esta classe é subdividida em duas subclasses A e B, a primeira caracteriza os resíduos não inertes, são aqueles que a concentração de algumas substâncias estejam fora das especificações exigidas, e a segunda caracteriza-se pelos resíduos inertes, ou seja, as concentrações situam-se dentro dos limites pré-estabelecidos pela norma. A norma apresenta uma listagem de resíduos perigosos previamente caracterizados.

Especificamente, os resíduos industriais se definem como quaisquer materiais sólidos, pastosos ou líquidos, resultantes de processos industriais como de fabricação, transformação, utilização consumo ou limpeza, cujo produtor ou possuidor destina-o ao abandono (Vieira *et al.*, 2006). Devido suas características peculiares geralmente não podem ser lançados na rede de esgoto ou em corpos de água e que não são passíveis de utilização imediata.

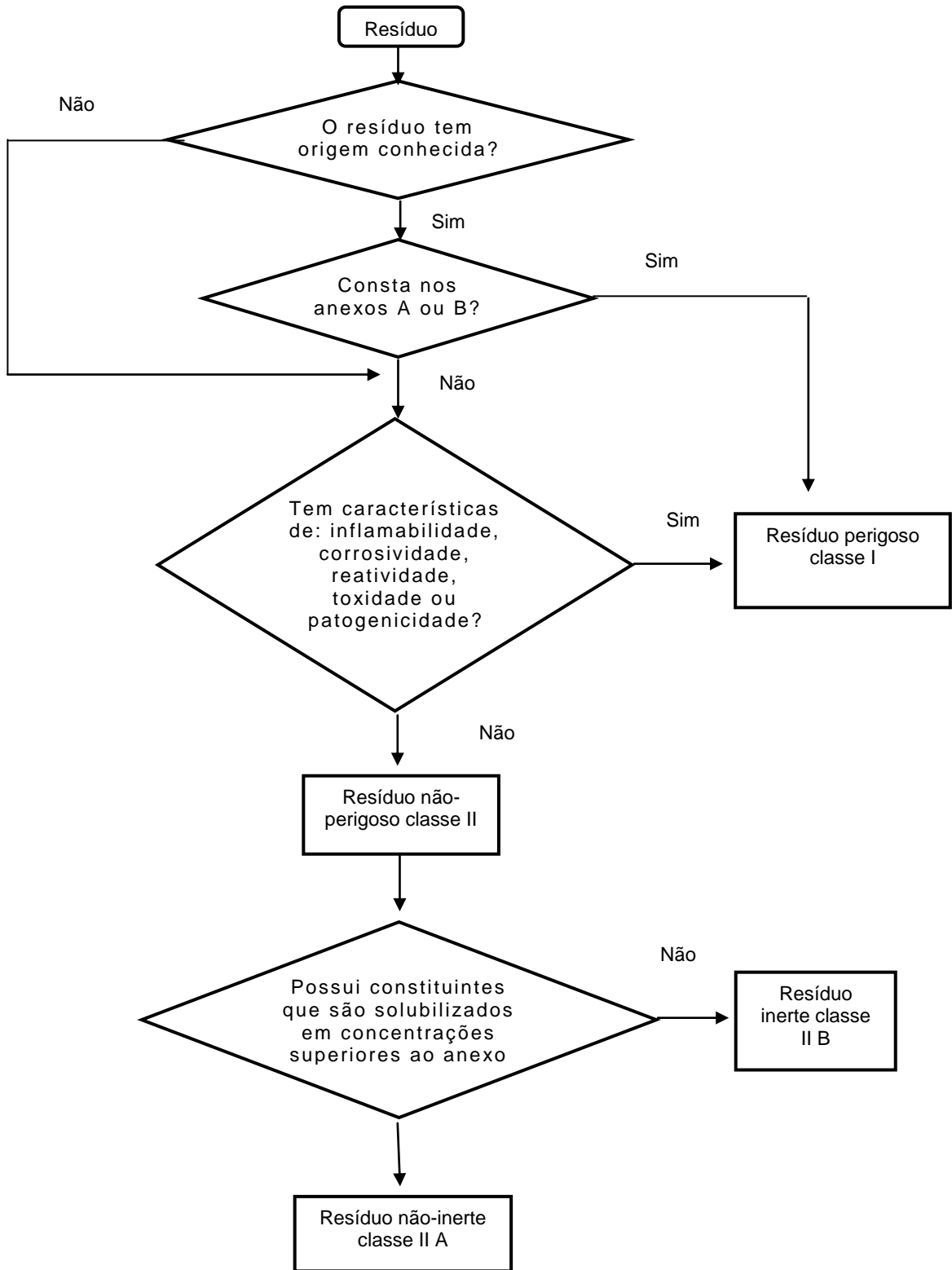


Figura 4.7. Caracterização e classificação de resíduos (ABNT 10004, 2004a).

4.3.2. Geração de resíduos siderúrgicos

A fabricação de produtos de aço a partir de insumos primários em uma siderúrgica integrada gera um grande número de resíduos sólidos em suas diversas etapas. Com relação aos resíduos sólidos, podem-se destacar as escórias, pós, lamas e carepas.

Quantidades significativas de lamas, pós e escórias são gerados como material residual ou subprodutos na indústria do aço todos os dias (Das *et al.*, 2007).

São produzidos em média 600 kg de resíduos siderúrgicos para a produção de 1 tonelada de aço (Oliveira, 2006). Estes resíduos podem ser distribuídos, sumariamente, em kg por tonelada da seguinte maneira, Figura 4.8.

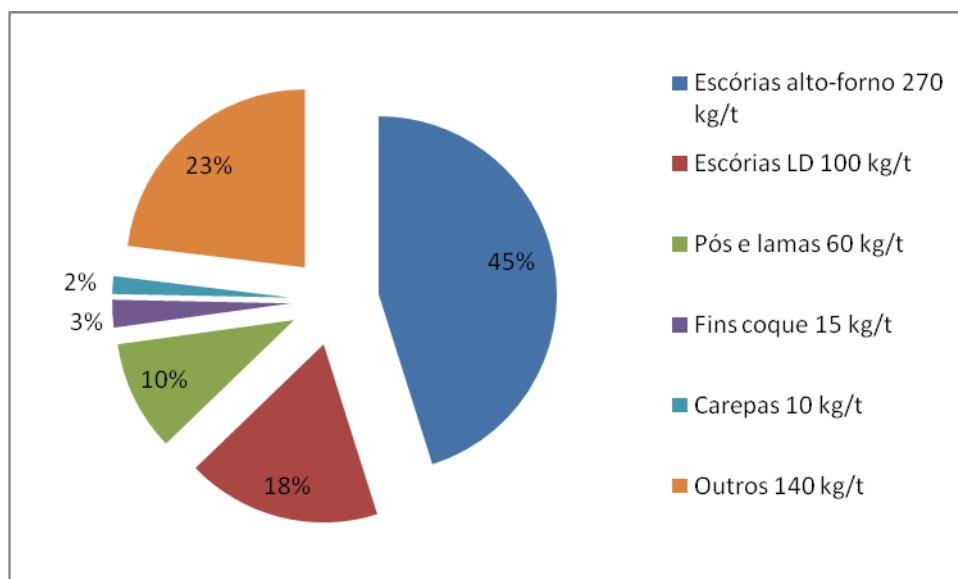


Figura 4.8. Valores aproximados de resíduos siderúrgicos (Oliveira, 2006).

Em 2006, a geração média de resíduos: pós, lamas e agregados siderúrgicos, pelo setor foi equivalente a 420 kg por tonelada de aço produzido, dos quais a escória representa 78% (IBS, 2007). A Figura 4.9 mostra a evolução da geração de lama de alto-forno pelo setor siderúrgico brasileiro de 2004 a 2006, dado pela razão entre a quantidade de lama gerada e a quantidade de aço bruto produzido. Esses dados estão de acordo com os resultados obtidos neste mesmo período pelas siderúrgicas brasileiras: em 2004 foram 1.034.949 t de lamas geradas; em 2005, 1.440.164 t e em 2006, 1.375.343 t.

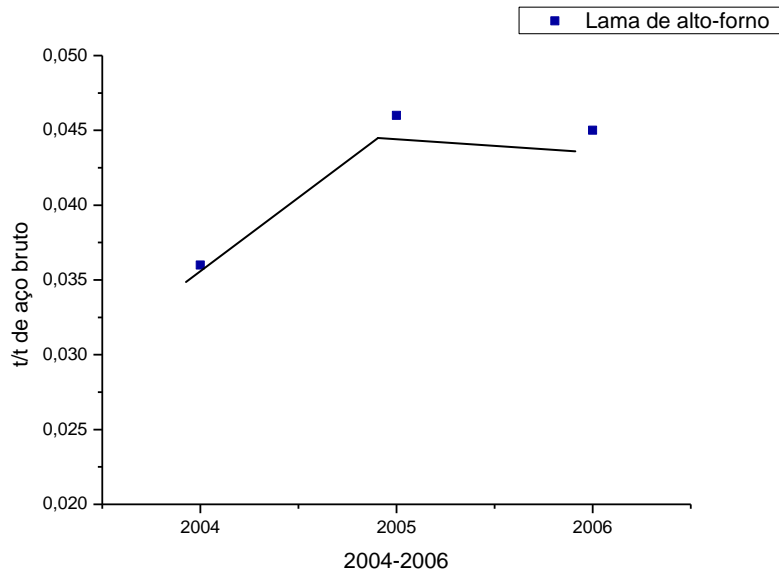


Figura 4.9. Geração de lama de alto-forno no setor siderúrgico brasileiro (IBS, 2007).

Os resíduos siderúrgicos podem ser classificados em 3 grupos: os ditos recicláveis contendo ferro, os resíduos carboquímicos e as escórias (Silva, 2004). Entre os recicláveis contendo ferro estão: as poeiras e as lamas de alto-forno, a lama de aciaria e da sinterização, as lamas das unidades de tratamento e recirculação da água das laminações, e as carepas.

As escórias são geradas durante a produção do ferro gusa em alto-fornos e durante a produção e refino do aço, na aciaria (Gonçalves *et al.*, 2000). Pós são resíduos provenientes de sistemas de desempoeiramento e são constituídos de partículas sólidas provenientes de refratários, de material líquido ejetado, de materiais adicionados aos fornos, de partículas provenientes de cortes de sucatas, de esmerilhamento e de decapagem mecânica. Lamas são provenientes da lavagem de gases e de sistemas de resfriamentos de chapas e tiras. Carepas são óxidos formados na superfície do aço, resultado da reação entre o metal com o oxigênio do ar e são eliminadas por meio da decapagem química ou mecânica. Na Figura 4.10 um gráfico comparativo da geração específica de pó, totalmente reaproveitado na sinterização e de lama de alto-forno, cujo consumo é limitado (Gonçalves *et al.*, 2006).

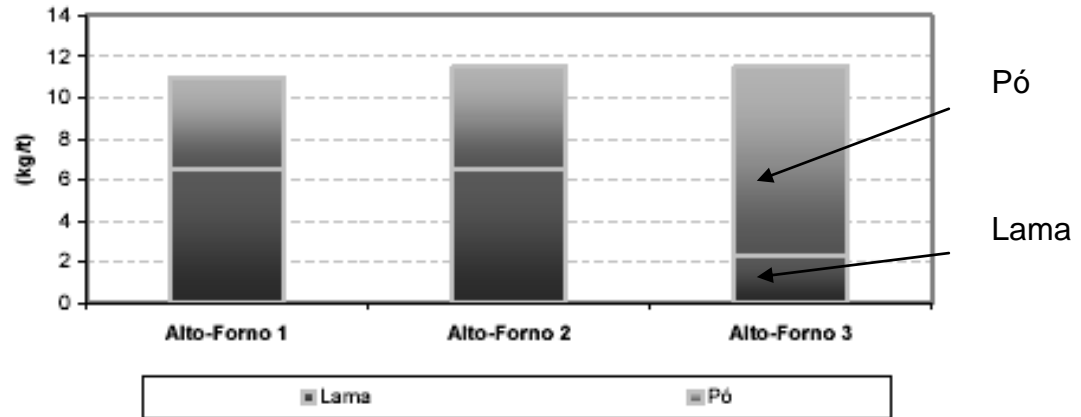


Figura 4.10. Comparação entre as gerações específicas em kg/t de pó e lama nos Altos-fornos (Gonçalves *et al.*, 2006).

A composição destes materiais varia extensamente, dependendo da fonte da geração, mas contem geralmente alguns recursos úteis tais como o ferro, o carbono, o cálcio, o zinco, as ligas, etc., que podem ser recuperados e reutilizados de maneira legal (Das *et al.*, 2007).

Os índices médios de geração de lama de alto alto-forno é de 270 kg/t de gusa e de escória de aciaria está na faixa de 100 a 150 kg/t de aço bruto (ArcelorMittal, 2007). Em geral, os resíduos sólidos ricos em ferro são subdivididos em pós, que corresponde a 10%, finos 50%, lamas 20% e carepas contribuindo com 20% do total.

4.3.3. Lama de alto-forno

A lama de alto-forno é o co-produto gerado após a etapa de lavagem do gás de alto-forno e a separação dos particulados sólidos, na forma de lama, da água. Os resíduos têm aparência de um pó escuro depois de desidratados (Rennert e Mansfeld, 2002), e são depositados em áreas controladas (Ortiz, 2001) ou reutilizados.

A composição química e a granulometria da lama de alto-forno gerada pela ArcelorMittal - Companhia Siderúrgica de Tubarão é mostrada na Tabela 4.1 e Tabela 4.2 respectivamente.

Tabela 4.1. Composição química da lama de alto-forno (ArcelorMittal, 2007).

Composição química	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	C	Zn	FeM	S
%	4,92	3,76	1,82	0,64	0,32	41,76	37,20	0,84	1,74	0,61

Tabela 4.2. Granulometria da lama de alto-forno (ArcelorMittal, 2007).

Granulometria	0,150 mm	0,075 mm	0,045 mm	0,038 mm	<0,038 mm
%	3,30	11,70	15,70	10,40	59,50

fração argila (<0,062mm); fração areia (0,062 a 2mm);

A COSIPA - Companhia Siderúrgica Paulista classifica a lama de alto-forno em dois grupos: lama de alto-forno fração fina (LAFFF) e lama de alto-forno fração grossa (LAFFG). Após o resíduo passar por uma etapa de desagregação por 6 minutos em um misturador de alta intensidade apresentou em sua granulometria 90% das partículas inferiores a 100 μ m (Nascimento *et al.*, 2000). A Tabela 4.3. mostra a composição química das lamas LAFFF e LAFFG.

Em trabalho visando à adsorção de metais pesados foi determinada a composição química da lama de alto-forno proveniente da Ensidesa - Companhia Nacional Espanhola de Aço (López-Delgado *et al.*, 1996). Os valores são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Composição química da lama de alto-forno da COSIPA (Nascimento *et al.*, 2000).

Composição química	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	C	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	S
LAFFF (%)	6,95	1,67	2,60	0,65	0,33	49,12	30,25	0,113	0,17	2,19	0,325
LAFFG (%)	6,89	2,43	1,97	0,83	0,38	50,77	26,63	0,07	0,153	5,16	0,250

Tabela 4.4. Composição química da lama de alto-forno proveniente da Ensidesa (López-Delgado *et al.*, 1996).

Componentes	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	C	K ₂ O	ZnO	S
(%)	7,81	3,22	3,21	1,16	0,08	47,18	34,05	1,49	0,22	1,15

Percebe-se que a composição química das lamas da ArcelorMittal Brasil, COSIPA e Ensidesa apresentam substâncias que são geradas a partir das reações químicas ocorridas no interior do alto-forno, principalmente óxido de ferro e carbono. Segundo (López-Delgado *et al.*, 1998), a lama originária da Espanha é formada principalmente por substâncias heterogêneas, principalmente a hematita (\square -Fe₂O₃) e carbono, com menores quantidades de wustita (\square -FeO), magnetita (Fe₃O₄), maghetita (\square -Fe₂O₃), ferrite de cálcio (CaO.Fe₂O₃), quartzo (SiO₂), cálcio (Ca) e alumino-silicatos.

O alto teor de hematita e de carbono encontrado é devido ao carreamento de partículas geradas pelo processo de redução devido ao fluxo ascendente de gases contra a corrente no interior do alto-forno (Nascimento *et al.*, 2000). A aparência morfológica da lama de alto-forno é descrita em trabalho publicado, no qual a descreve com formato heterogêneo e com diferentes tamanhos de partículas e poros. Os poros maiores correspondem ao óxido de ferro (López-Delgado, 1998). A aparente fase ferrita é observada em uma típica estrutura cristalina.

A análise de EDS das lamas da COSIPA indicou a presença de hematita (\square -Fe₂O₃) e finos de coque em ambas as amostras (López-Delgado, 1998). Na Figura 4.11, de finos de coque, foram observados os seguintes elementos (ordem decrescente de concentração): Fe, C ou O e Na, Al, Si, S, Ca e Mn (LAFFF – fração fina) e Fe, O e ou C, Al, Si, S, Na ou Ca e P (LAFFG – fração grossa). Este resultado está de acordo com os valores obtidos da análise química da lama de alto-forno mostrados na Tabela 4.5.

As áreas de superfície específica (m².g⁻¹) dos finos oriundos de LAFFF e LAFFG da COSIPA foram respectivamente: 0,2196 e 0,2032.

Por meio de análise de difração de raios-X usando parâmetros fundamentais de pesquisa, revelou-se que a lama de alto-forno é dominada por substâncias amorfas (Mansfeldt e Dohrmann, 2001). Foram identificados coque e hidróxidos de Fe, Si, Al, Zn

a PB, calcita (CaCO_3), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$), grafite (C) e hidróxido não especificado. O ferro esta presente como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), wustita (FeO) e ferro- α (FeO). Quimicamente, a lama de alto-forno é composta de carbono e ferro refletindo no processo de produção de aço. Metais que causam danos ambientais incluindo As, Zn, Pb e Cd também foram encontrados.

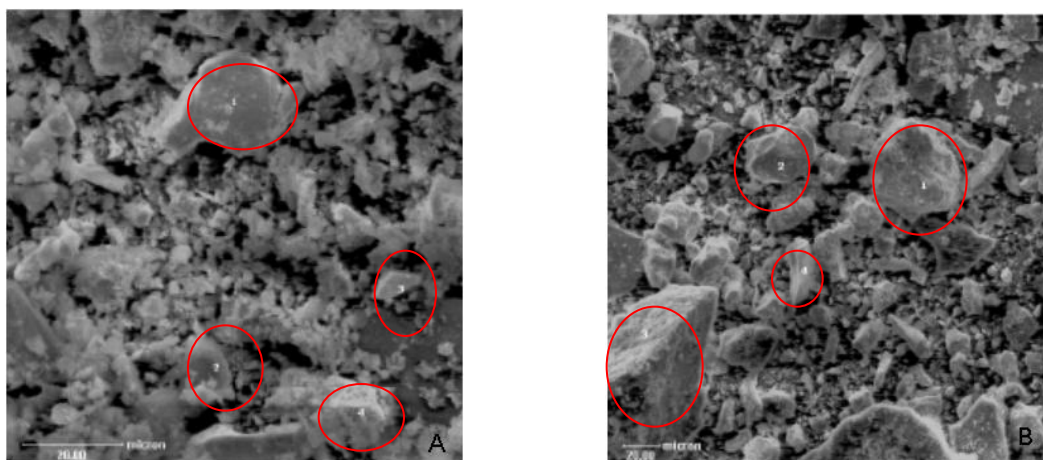


Figura 4.11. Micrografias das LAFFF (A): Fe, C ou O e Na, Al, Si, S, Ca e Mn e LAFFG (B): C, Al, Si, S, Na ou Ca e P (López-Delgado,1998).

Tabela 4.5. Análise química da lama de alto-forno (% em massa) (López *et al.*,1998).

Elemento	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Zn	Pb	S	C total
% massa	33.00	3.65	1.70	2.30	0.70	0.18	0.06	1.20	0.75	1.15	34.05

Por meio de análise de difração de raios-X usando parâmetros fundamentais de pesquisa, revelou-se que a lama de alto-forno é dominada por substâncias amorfas (Mansfeldt e Dohrmann, 2001). Foram identificados coque e hidróxidos de Fe, Si, Al, Zn a PB, calcita (CaCO_3), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, caulinita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$), grafite (C) e hidróxido não especificado. O ferro esta presente como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), wustita (FeO) e ferro- α (FeO). Quimicamente, a lama de alto-forno é composta de carbono e ferro refletindo no processo de produção de aço. Metais que causam danos ambientais incluindo As, Zn, Pb e Cd também foram encontrados.

Em laudo de classificação de resíduo LC 062/06 foi feita uma avaliação na amostra de Lama da Lavagem de Gás do AF1 e AF2 (Lama do Alto Forno 1 e 2, coletado na Companhia Siderurgica de Tubarão – ArcelorMittal Brasil). Esta avaliação foi realizada com base nas análises das amostras lixiviada e solubilizada, conforme estabelece a Norma Brasileira NBR 10004 de 2004. As análises físico-químicas e metais foram realizadas com base no Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 21ª edição de 2005 e metodologia Cetrel. Os resultados do solubilizado e do lixiviado são apresentados na tabela 4.6., 4.7 e 4.8.

Segundo o laudo o resíduo lama de alto-forno não é corrosivo, conforme evidencia o teste de corrosividade, na Tabela 4.9, com pH 1:1 igual a 10.34. Resultados apresentados na Tabela 4.6, comparados aos limites máximos definidos nos anexos F e G da norma NBR 10004/04, mostrou que os parâmetros do Ferro e do Alumínio no material solubilizado do resíduo estão acima do valor legislado e como não houve ocorrência de contaminantes no material lixiviado o que enquadra este resíduo como Resíduo Classe II A - Resíduo Não Inerte (Cetrel S.A., 2006).

Tabela 4.6. Resultado do lixiviado e do solubilizado para inorgânicos (CETREL, 2006).

Parâmetros analisados	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	Amostra	NBR 10004	Amostra	NBR 10004
	INORGÂNICOS		INORGÂNICOS	
Arsênio	<0,5	1,0	<0,01	0,01
Bário	0,55	70	<0,01	0,7
Cádmio	<0,01	0,5	<0,005	0,005
Chumbo	<0,05	5,0	<0,01	0,01
Cromo total	<0,05	5,0	<0,01	0,05
Fluoreto	1,15	150	0,52	1,5
Mercúrio	<0,05	0,1	<0,001	0,001
Prata	<0,02	5,0	<0,01	0,05
Selênio	<0,5	1,0	<0,01	0,01
Alumínio	NA	NL	0,27	0,2
Cianeto	NA	NL	<0,012	0,07
Cloreto	NA	NL	25	250
Cobre	NA	NL	<0,005	2,0
Índice de fenóis	NA	NL	0,006	0,01
Ferro	NA	NL	1,4	0,3
Manganês	NA	NL	<0,01	0,1
Nitrato	NA	NL	<0,05	10
Sódio	NA	NL	11	200
Sulfato	NA	NL	48,8	250
Surfactantes	NA	NL	0,33	0,5
Zinco	NA	NL	<0,02	5,0

Tabela 4.7. Resultado do lixiviado e do solubilizado para pesticidas (CETREL, 2006).

Parâmetros analisados	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	Amostra	NBR 10004	Amostra	NBR 10004
	PESTICIDAS		PESTICIDAS	
Aldrin	NA	0,003	NA	0,00003
Dieldrin	NA		NA	
Clordano	NA	0,02	NA	0,0002
DDD	NA	0,2	NA	NL
DDE	NA		NA	NL
DDT	NA		NA	0,002
2,4 - D	NA	3,0	NA	0,03
Endrin	NA	0,06	NA	0,0006
Heptacloro hepoxi	NA	0,2	NA	0,00003
Lindano	NA	0,3	NA	0,002
Metoxicloro	NA	2,0	NA	0,02
Pentaclorofenol	NA	0,9	NA	NL
Toxafeno	NA	0,5	NA	0,005
2,4,5-T	NA	0,2	NA	0,002
2,4,5-TP	NA	1,0	NA	0,03
Benzeno	<0,005	0,5	NA	NL
Benzo (a) pireno	<0,02	0,07	NA	NL
Cloreto de vinila	<0,005	0,5	NA	NL

Tabela 4.8. Resultado do lixiviado e do solubilizado para outros orgânicos (CETREL, 2006).

Parâmetros analisados	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	Amostra	NBR 10004	Amostra	NBR 10004
	OUTROS ORGÂNICOS		OUTROS ORGÂNICOS	
Clorobenzeno	<0,005	100	NA	NL
Clorofórmio	<0,005	6,0	NA	NL
o-Cresol	<0,03	200	NA	NL
m-Cresol	<0,03	200	NA	NL
p-Cresol		200	NA	NL
1,4-Diclorobenzeno	<0,005	7,5	NA	NL
1,2 Dicloroetano	<0,005	1,0	NA	NL
1,1 Dicloetileno	<0,005	3,0	NA	NL
2,4-Dinitrotolueno	<0,04	0,13	NA	NL
Hexaclorobenzeno	<0,02	0,1	<0,001	0,001
Hexaclorobutadieno	<0,005	0,5	NA	NL
Hexacloroetano	<0,005	3,0	NA	NL
Nitrobenzeno	<0,03	2,0	NA	NL
CCl ₄	<0,005	4,0	NA	NL
Tetracloroetileno	<0,005	4,0	NA	NL
Tricloroetileno	<0,005	7,0	NA	NL
2,4,5 - Triclorofenol	<0,03	400	NA	NL
2,4,6 - Triclorofenol	<0,03	20	NA	NL
Piridina	NA	5,0	NA	NL
Metililcetona	NA	200	NA	NL

NA = não analisado devido às características da amostra.

NL = parâmetro não legislado pela norma em referência.

Tabela 4.9. Dados do ensaio de lixiviação e solubilização da lama de alto-forno (Cetrel S.A., 2006).

Informações adicionais	Resultado	
Determinação da solução extratora	Solução n°. 1 (conforme item 5.1.3 da NBR 10.005/04)	
Teor de resíduo seco	100 %	
pH do extrato	Inicial	Final
	9,37	5,41
Tempo total de lixiviação	18h00min horas	
Volume líquido obtido	Não se aplica (resíduo 100% sólido)	
Teste de Corrosividade (pH 1:1)	10,34	

4.3.4. Destinação dos resíduos

A disposição dos resíduos sólidos industriais constitui-se em uma questão legal e ambiental, que vem preocupando cada vez mais as empresas geradoras no sentido de dispor estes resíduos de forma ambientalmente correta. Mesmo com a preocupação das usinas em elevar os índices de ecoeficiência, os anos de atividade sob uma legislação ambiental ainda incipiente criaram enormes passivos ambientais na siderurgia. O controle efetivo da contaminação de solos e lençóis freáticos ainda é um desafio para o setor (Vieira *et al.*, 2006).

Dependendo do tipo de resíduo, ele pode ser retornado ao processo, como fonte de energia ou como matéria prima para a produção de aço, ou ainda comercializado como co-produto para outras atividades industriais.

Segundos dados do SEBRAE- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, a ArcelorMittal Brasil gera 4,5 mil toneladas mensais de lama de alto-forno (SEBRAE, 2007). Este co-produto é comercializado para indústrias cerâmicas de tijolos e telhas bem como para as indústrias cimenteiras (ArcelorMittal, 2007). Aproximadamente 3 mil toneladas mensais são comercializadas com 25 pequenas cerâmicas capixabas.

Atualmente 28% dos co-produtos gerados na ArcelorMittal Brasil são recirculados na máquina de sinter e na planta de briquetagem, conforme demonstra a figura 4.12 sobre a gestão de resíduos e co-produtos (Harano *et al.*, 2006).

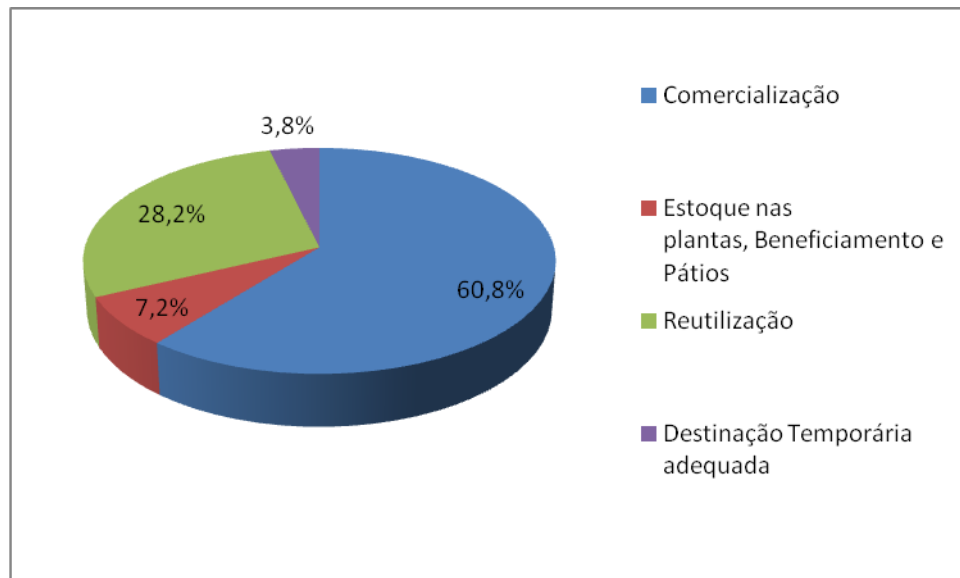


Figura 4.12. Resultados da gestão de resíduos na ArceloMittal Brasil (Harano *et al.*, 2006).

As empresas que dispõem de unidade de sinterização procuram reciclar as lamas e pós 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 (Vieira *et al.*, 2007).

As cerâmicas relatam uma economia de 25% no consumo de lenha utilizada para alimentar seus fornos com a utilização do processo de adicionar a lama de alto-forno, na argila em até 10% em peso. A ArcelorMittal Brasil vende por R\$ 4,00 mais frete a tonelada da lama (Valor Econômico, 2007). Em 2006, no total, a siderúrgica comercializou dois milhões de toneladas de resíduos industriais, o que gerou uma receita de US\$ 55 milhões.

As mudanças relativas à conscientização, à atitude da população e à compreensão do problema dos resíduos que é um problema de “gestão política que envolve o setor público + setor privado + sociedade civil”, levaram à introdução de uma legislação específica em quase todos os países que visavam à diminuição dos resíduos e,

incentivando a maiores índices de reciclagem ficando o aterro como última opção (Bel, 2006).

Uma avaliação dos resíduos gerados e da quantidade reutilizada foi objeto de estudo em 5 plantas de aço na Finlândia, envolvendo pós, escórias e lamas. Os resultados são indicados na Figura 4.13 e 4.14 (Makkonen *et al.*, 2002). A planta de aço Rautaruukkii das 5 plantas destacadas é a mais importante rota de reciclagem de resíduos, com 73% do total de geracao de residuos. O total de resíduos inutilizados que são estocados é de 92.140 t/a, conforme apresentado na Figura 4.14, o que traduz em 32% dos resíduos gerados (287.1300 t/a).

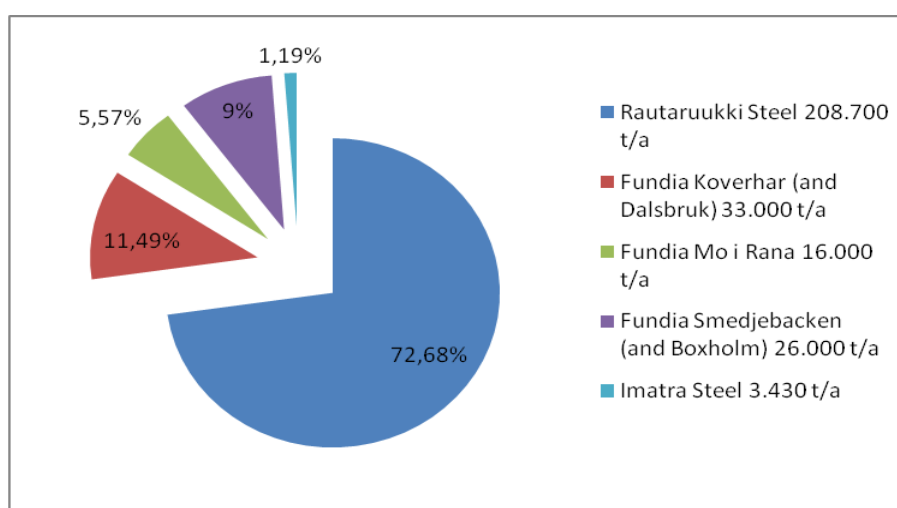


Figura 4.13. Valores de lamas, pós e escórias gerados em plantas de aço na Finlândia (Makkonen *et al.*,2002).

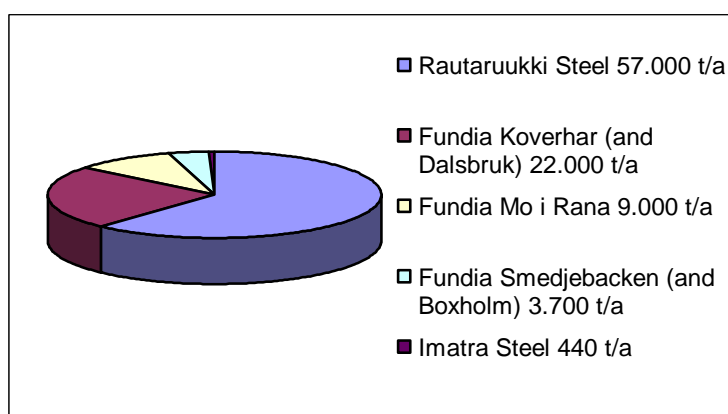


Figura 4.14. Quantidades de lamas, pós e escórias não aproveitados em plantas de aço na Finlândia (Makkonen *et al.*,2002).

Estes resíduos contém componentes como sódio, potássio, zinco, chumbo, cádmio, enxofre, cianetos, óleo ou húmus (Makkonen *et al.*, 2002).

Propriedades químicas e mineralógicas de vinte e duas amostras de um depósito abandonado de lama de alto-forno em Ruhr-area, North_Rhine Westphalia da Alemanha, foram coletadas em nove poços escavados (Rennert e Mansfeldt, 2002). O depósito operou entre 1930 e 1983. Estando coberto de vegetação e húmus na superfície, indicando um desenvolvimento inicial do solo.

Como observado na Tabela 4.10, as amostras são neutras ou fracamente alcalinas, com pH entre 7.6 e 9.0 e que consistem de componentes amorfos primários, analisados por difração de Raios-X (Rennert e Mansfeldt, 2002). Estes componentes estão compreendidos nos limites de coque-carbono e nos elementos amorfos: ferro, zinco e óxido de alumínio. Em contraste com os valores de carbono inorgânico, o limite de coque-carbono variou na escala de 46 e 405 g. kg⁻¹. Óxidos de ferro estiveram presentes, na escala de 23 a 154 g.kg⁻¹. Segundo (Rennert e Mansfeldt, 2002) resultados similares foram descritos em (Lopez *et al.*, 1991) em que os limites de coque-carbono e óxidos de ferro são importantes constituintes das amostras de lama de alto-forno investigadas.

Devido às características químicas, e estabilidade dos compostos cianídricos presentes na lama de alto-forno ($K_2Zn_3(Fe^{II}(CN)_6) \cdot 9H_2O$), a contaminação do lençol freático em locais de depósitos da lama do alto-forno é improvável (Rennert e Mansfeldt, 2002). Entretanto, a lama de alto-forno apresentou, relativamente, alta porcentagem de Pb e Zn (Lopez *et al.*, 1991; Mansfeldt e Dohrmann, 2001). Porém, os danos ecológicos potenciais causados pelo depósito de lama de alto-forno dados pela presença de metais pesados, é estável com componentes cianídricos (Rennert e Mansfeldt, 2002).

Tabela 4.10. Propriedades químicas e mineralógicas de 22 amostras de Lama de alto-forno em depósitos abandonados na Alemanha (Rennert e Mansfeldt, 2002).

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
pH ^a	8.2	7.6	9.0
BET área superfície (m ² g ⁻¹)	62 ± 19 ^b	15	90
	(g kg ⁻¹)		
Limites coke-carbono	187 ± 108	46	405
Carbono inorgânico	19 ± 6	8	28
Raios-X amorfos	628 ± 87	474	813
Σ hematita, magnetita e wustita	83 ± 41	23	154
Total CN	1.4 ± 0.9	0.4	3.9

^a - determinado em 0,01 M CaCl₂

^b - desvio padrão

Outro estudo avaliou os riscos de exposição dos trabalhadores em áreas de disposição de lama de alto-forno (Döring *et al.*, 1995). Foi comprovado que atividades específicas próximas de 50 Bq/g para lama de alto-forno (1 Bq = 10⁻¹s, definido como uma desintegração por segundo pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica), o resíduo pode ser depositado no local de eliminação disposto. E que o fator de exposição estimada de um membro público nesses depósitos é pequeno e pode ser negligenciado.

4.4. Reciclagem de resíduos siderúrgicos

Muitos dos materiais da lama e da poeira das indústrias de aço são reciclados nos processos de sinterização em países mais avançados (Das *et al.*, 2007). A reciclagem é geralmente controlada dependendo do tipo de resíduo.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para o aproveitamento destes resíduos, principalmente para as escórias. Estas são aplicadas em diversas áreas como aplicação em fertilizantes (Acciolly *et al.*, 2000), indústria de cimento (John, V. 1995), pavimentação asfáltica e lastro rodoviário (Castelo Branco, V. 2004), correção de acidez do solo (Prado, R. 2000), incorporação em cerâmica vermelha (Vieira *et al.*, 2006) entre outras.

É geralmente possível recuperar e agregar valor aos resíduos siderúrgicos, alguns por técnicas de processamento mineral, físico ou químico (Das *et al.*, 2007). Transformar os desperdícios contínuos de forma que possam ser reutilizadas na mesma unidade de produção ou por diferentes instalações industriais é essencial, não somente para conservar metais e recursos minerais, mas também para proteger o meio ambiente.

Em trabalho reportado na literatura foi apresentado um esquema, Figura 4.15, para avaliação do resíduo visando um melhor aproveitamento de suas características físico-químicas com menor impacto ambiental dentro de um nicho de mercado específico, no qual o produto reciclado tem boas condições de competição com o produto convencional (John *et al.*, 2003).

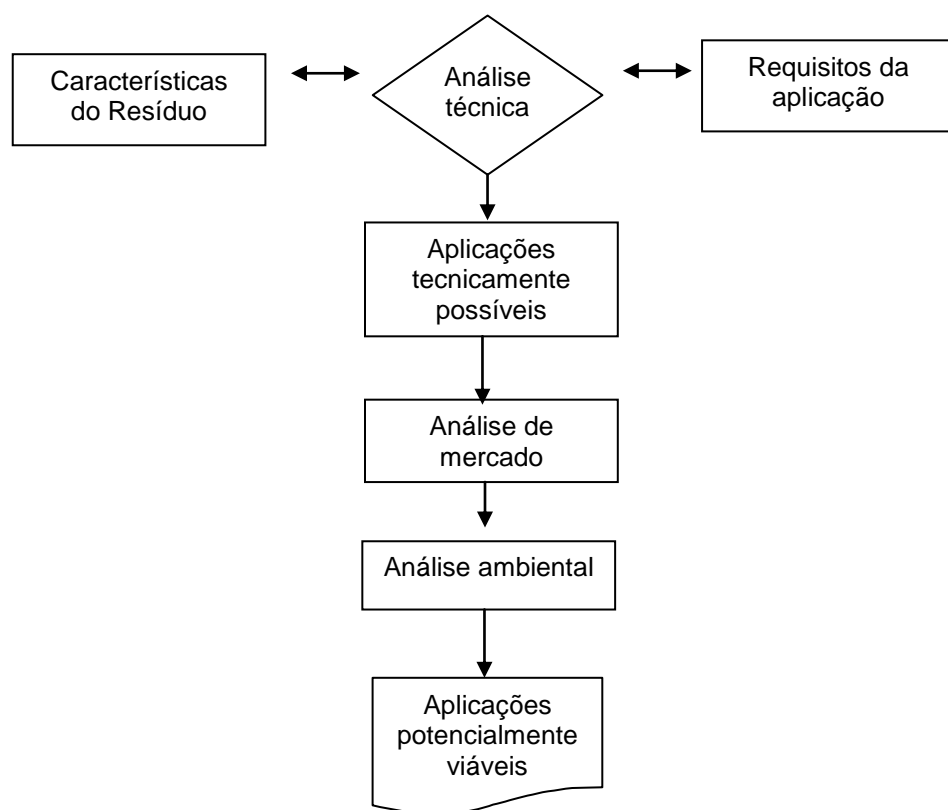


Figura 4.15. Esquema geral para a seleção de alternativas para reciclagem (John *et al.*, 2003).

Providências para uma avaliação ambiental compreensiva dos prováveis efeitos ambientais trazidos pelo processo primário e pela rota de reciclagem devem ser realizadas antes da implementação de alguma política neste âmbito (John *et al.*, 2003).

Uma comparação das qualidades entre a poeira de escória do alto-forno, a areia natural, a escória LD (Linz-Donawitz) (também tratada como escoria de aciaria) e a areia natural, a lama do LD/aciaria e cascalho ou pedras esmagadas, mostra que são equivalentes (Das *et al.*, 2007). O processamento especial da escória permite obter produtos oriundos de rochas e indústrias de minérios.

Um exemplo onde os resíduos são classificados e reaproveitados por vários segmentos é os das usinas da Belgo que geram 14 tipos de co-produtos, entre os quais escórias, pós e lamas de alto-forno destinados às indústrias de cimentos; escórias de aciaria elétrica usada como base e sub-base asfáltica; sucatas metálicas reaproveitadas nas aciarias; além de outros produtos reciclados internamente ou utilizados na sinterização e pelotização (ArcelorMittal Brasil, 2007).

A indústria de cimento foi a que primeiro se engajou na proposta de utilização de subprodutos industriais na composição de seus produtos, sendo que, atualmente, é responsável pelo consumo de grande parte da escória siderúrgica e cinzas em geral (John, 1995; Reis *et al.*, 2007).

Conseqüentemente, a maioria dos estudos foi feita para concreto, revestimento e indústrias de tecnologia ambiental (Kolb e Leipold, 1993). Hoje as escórias de alto-forno encontraram uma aplicação larga na produção do cimento (Arrivabene *et al.*, 2006) e introduziram-na no mercado como o cimento portuário de escória de alto forno (PBFS). Desde que a escória de alto-forno contenha pouco ferro e óxido de cálcio elevado com composição similar do clínquer, pode com segurança, ser usado junto com gesso e clínquer para a produção do cimento (Das *et al.*, 2007).

4.4.1. O reuso e a reciclagem da Lama de alto-forno

Quantidades significativas de lamas são geradas como material residual ou subprodutos nas indústrias de aço todos os dias (Das *et al.*, 2007).

As escórias, de alto forno e de aciaria são uma das maiores classes de resíduos gerados em usinas siderúrgicas, porém já possuem uma larga utilização em outros

processos industriais, no processo de sinterização ou emprego “in natura” (Silva, 2004). Seu emprego não é maior, devido à competição com produtos naturais (calcário), altos custos de frete, necessidade de regulamentação, normalização e “lobby” dos produtores de cimento (barrar seu emprego direto como agregado).

Segundo informações disponíveis, a indústria cerâmica é tradicional consumidora de lama de alto-forno (ArcelorMittal, 2007). Entretanto, ainda não existe disponíveis na literatura trabalhos técnico-científicos abordando a utilização da lama de alto-forno em cerâmica vermelha. Este aspecto é a principal justificativa para a realização deste trabalho de pesquisa.

A lama de alto-forno devido a seu alto teor de carbono, cerca de 40%, proporciona um tempo de campanha (cozimento) do lote de tijolo ou telha menor que o usual, portanto, contribuindo para a economia de combustível (ArcelorMittal, 2007). Esse tempo cai de algo em torno de 80 horas de cozimento para aproximadamente 48 horas de acordo com informações dos ceramistas. A presença do carbono contribui também para a uniformidade da temperatura nos fornos, sendo assim, evita o cozimento mais rápido de parte do lote ou a perda de parte da produção devido às diferenças de temperatura no forno. Contribui, portanto, para o aumento da produtividade. Segundo as empresas cerâmicas que utilizam a lama de alto-forno, há também um ganho de resistência das peças devido ao teor de minério de ferro (Fe_2O_3) presente na lama .

Utilizando finos oriundos de lama de alto-forno e outros quatro tipos de lama de uma usina integrada, via tecnologia de pelotas auto-redutoras a coque e aglomeradas a frio, provou-se em escala laboratorial a potencialidade da reciclagem dos referidos resíduos, pois o produto esteve apto a uma etapa de fusão posterior (Nascimento *et al.*, 2000). As pelotas auto-redutoras fabricadas com as lamas, após a cura foram carregadas juntamente com a sucata do conversor vazio e durante o vazamento do gusa no mesmo as pelotas foram reduzidas e o ferro assim obtido incorporado ao banho. A etapa de redução é extremamente rápida graças à cinética de pelotas auto-redutoras (Nascimento *et al.*, 2000).

O óxido de ferro presente na lama de alto-forno é reaproveitado pelas cimenteiras substituindo o minério de ferro usado para corrigir a deficiência de Fe_2O_3 da argila usada no cru para a produção de clínquer. Utiliza-se a lama misturando-a na pilha de calcário ou junto com o combustível sólido no bico injetor (Yamamoto *et al.*, 1997).

Pesquisas apresentam o uso da lama em diversas áreas, aproveitando suas características de adsorção de metais pesados (López-Delgado, 1998 e Ortiz, 2002), adsorção e desadsorção de cianeto de ferro complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Rennert e Mansfeldt, 2002).

Por meio das isotérmicas de adsorção de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} da lama de alto-forno, verificaram-se a potencialidade da lama de alto-forno na adsorção eficaz de metais pesados dentro da escala de concentrações de íons empregadas (Lopez *et al.*, 1995). Com o aumento da concentração de íons do metal, 100% da adição da adsorção é alcançada pelo acréscimo de conteúdos em suspensão de lama de alto-forno (Lopez-Delgado *et al.*, 1998). Estes resultados mostraram que o uso da lama de alto-forno para adsorção de metais pesados pode ser efetivo para soluções com altas concentrações de íons de metal, particularmente soluções de Pb e Cu.

A reciclagem direta dos pós do alto-forno é prejudicada pela presença de elementos indesejáveis tais como zinco, chumbo e metais alcalinos (Das *et al.*, 2007). As partículas da lama de alto-forno contêm grandes quantidades de ferro e carbono que podem ser reciclados na fornalha. Entretanto, o índice de zinco na lama é elevado, e o depósito deste no alto-forno deve ser limitado. A volatilidade do zinco e a sua condensação em uma região mais fresca do alto forno causam sérios problemas. Além disso, os pós podem conter elementos tóxicos como cádmio, cromo e arsênio. Uma análise de difração de raios-X dos pós gerados do alto forno indicam a existência de ferro metálico, guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2) e wustita (FeO) (Das *et al.*, 2002).

Em alguns casos a lixiviação seletiva por ácido sulfúrico em baixa concentração e temperatura ambiente, produz à recuperação de aproximadamente 80% do zinco (Zeydabadi *et al.*, 1997). A investigação foi realizada no uso da solução de NH_4SCN , que é produzido pelo gás emissor da fornalha do coque para remover o zinco da lama de alto-forno, o ZnO reage com o NH_4SCN e dá forma a $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ que se dissolve facilmente na água (Cho *et al.*, 1997; Makkonen *et al.*, 2002). Por meio de um processo hidrometalúrgico, a lama é lixiviada e sujeita a ambos, o ácido e a condições oxidantes. Após a separação dos sólidos, carbono e ferro da solução lixiviada, a lama de alto-forno é submetida a um cambista de anion para remover o Zn e o Pb e, então recircular no reator (VanHerck *et al.*, 2000).

Diversos trabalhos foram realizados para a recuperação dos teores de Pb e Zn presentes na lama, como o uso de um forno giratório (forno de Waelz) no processo. É descrito a possibilidade de volatilizar com sucesso 95% do Zn, 95% de Pb, 30% de enxofre e 30% de óxido de potássio de uma mistura contendo 44% de Fe, 4.5% de Zn, 2% de Pb e 7% de carbono, presentes na lama de alto-forno (Serbent et al., 1975; Das et al., 2007). O resultado foi que aproximadamente 80% dos produtos apresentaram 5 mm de tamanho, o que indica que podem ser usados na sinterização.

Um processo adotado em escala industrial pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), em Volta Redonda, no Rio de Janeiro, permite reaproveitar o ferro contido na lama gerada no alto-forno e na aciaria, nos processos de redução e refino do aço, onde cerca de 80 mil toneladas de lama, das 120 mil toneladas produzidas por ano na siderúrgica, são recuperadas (Ereno, 2007). O material, que tem em sua composição 30% de óxido de ferro e 70% de carbono e argila, passa por um processo para separação do conteúdo metálico. Os resíduos portadores de ferro são transformados em pequenas pelotas, tratados termicamente e reintroduzidos no processo produtivo, transformando-se em gusa novamente e depois em aço.

Uma solução atrativa descrita em dissertação de mestrado avalia o potencial do uso do resíduo lama concentrada de alto-forno como fonte de zinco em cultura de arroz (Andrade, 2006). O estudo concluiu que não é recomendável a utilização desse resíduo, mas o autor coloca a possibilidade de pesquisas futuras abrangendo outras utilizações do resíduo estudado, como seu uso em silvicultura, e mesmo o uso de outros resíduos siderúrgicos que apresentem menores concentrações de chumbo, como os pós de aciaria ou a própria lama de alto-forno.

4.5. Reciclagem de resíduos em cerâmica vermelha

A incorporação em cerâmica vermelha é atualmente uma solução correta do ponto de vista ambiental para a disposição em larga escala de resíduos sólidos (Vieira et al., 2006). Alguns tipos de resíduos podem contribuir para facilitar o processamento, através da melhoria da trabalhabilidade da massa argilosa e ainda melhorar a qualidade do produto final.

Incorporações de resíduos sólidos industriais em cerâmica vermelha geralmente envolvem pelo menos duas vantagens ambientais: a reciclagem e possibilidade de inertização dos resíduos (Rincón et al., 2004) bem como a economia de matéria-prima argilosa. O processamento da cerâmica vermelha requer uma etapa final de queima necessária para a consolidação final das partículas de forma que se obtenha um nível de porosidade compatível com a performance técnica exigida para cada tipo de produto (Monteiro e Vieira, 2004). Durante a queima pode-se alcançar temperaturas da ordem de 600 a 1000° C (Vieira et al., 2003). Portanto, resíduos que contenham em sua constituição elementos tóxicos e perigosos podem ser estabilizados ou fixados na fase vítrea formada através da reação dos aluminossilicatos com os óxidos fundentes, basicamente K_2O e Na_2O .

A construção civil é sem nenhuma dúvida uma das principais áreas de reaproveitamento de resíduos, haja vista sua diversidade de materiais como também a quantidade que é necessária para consumo anualmente, visando atender a demanda cada vez maior por moradia (Oliveira et al., 2006). O setor apresenta potencial para se tornar essencial reciclador de resíduos de outras indústrias.

Diversos resíduos têm sido identificados para possível incorporação em argila como um material cerâmico podendo ser destinado a várias aplicações (Jonker e Potgieter, 2004; Andrés, 2004). Os resíduos industriais com potencial para aplicação na indústria cerâmica são provenientes de diversos setores como a indústria de vidros, os curtumes, as siderúrgicas, indústrias de beneficiamento de pedras ornamentais, de derivados do petróleo, entre outras (Dondi *et al.*, 1998; Reis *et al.*, 2007).

Encontra-se disponível em literatura, uma classificação específica para os resíduos incorporados em cerâmica vermelha que engloba quatro categorias principais, a saber: resíduos combustíveis, cinzas volantes, resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade e plastificante (Menezes *et al.*, 2002).

Os resíduos combustíveis são provenientes de uma ampla variedade de processos industriais e possuem elevada porcentagem de substância orgânica e carbonácea que fornecem elevado poder calorífico ao resíduo (Dondi *et al.*, 1997). As cinzas volantes são provenientes, sobretudo, de plantas de energia contendo pequenas quantidades de partículas carbonáceas não queimadas. Os resíduos fundentes são representados por

lamas geralmente ricas em metais pesados e elementos alcalinos. Já os resíduos redutores de plasticidade e plastificantes possuem uma composição silicática.

4.6. Reciclagem de resíduos siderúrgicos em cerâmica vermelha

O reaproveitamento de resíduo da indústria siderúrgica na fabricação de cerâmica vermelha foi discutido em recente trabalho, que avaliou o uso da carepa, que contém 95 a 97% de ferro (forma metálica e de óxido) na produção de telhas e blocos cerâmicos (Bertan *et al.*, 2007). O material argiloso utilizado nas misturas foi o taguá. Na seqüência, foram preparadas cinco composições: 0, 10, 30, 50 e 70% em massa de carepa adicionada ao taguá.

A Figura 4.16 apresenta um comparativo entre retração térmica linear do taguá e das composições preparadas. Os corpos de prova foram sinterizados a uma temperatura de 980°C com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 60 min. Nota-se que a retração linear diminuiu com a redução do percentual de tanguá, isto indica que a adição de carepa ao tanguá facilita o processo de secagem e reduz o aparecimento de defeitos oriundos desta etapa (Bertan *et al.*, 2007). Ou seja, proporciona ao material maior estabilidade dimensional, permitindo melhor controle do processo de queima.

A Figura 4.17 mostra a absorção de água e a densidade aparente do material sinterizado. Observa-se que a adição de carepa ao taguá contribuiu para a redução da absorção de água, além de proporcionar um aumento gradativo da densidade aparente do material sinterizado (Bertan *et al.*, 2007). Já na Figura 4.18 nota-se que a carepa afetou o módulo de resistência à compressão, aumentando seu valor conforme o percentual de carepa adicionada ao taguá aumentou.

O estudo do efeito da adição de carepa ao taguá mostrou que a composição contendo 70% em peso de carepa e 30% de taguá apresentou índices (retração térmica linear de secagem de 1.9%; retração linear de 1.8%, absorção água de 7.6% e resistência à compressão de 18.3 MPa) indicando potencial para emprego na indústria de cerâmica vermelha, para a produção de telhas e blocos cerâmicos (Bertan *et al.*, 2007).

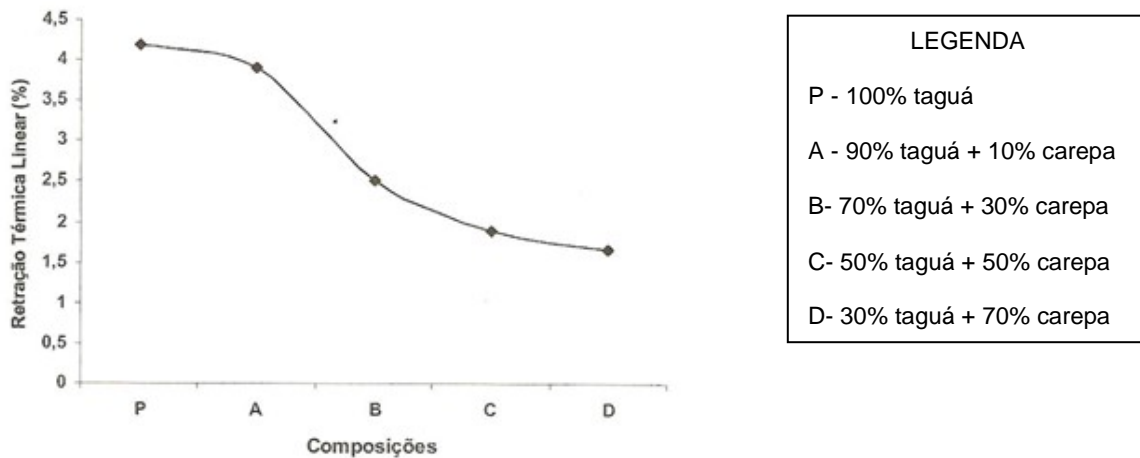


Figura 4.16. Comparativo entre a Retração linear do taguá e das composições preparadas (sinterizadas a 980°C patamar 60 min) (Bertan *et al.*, 2007).

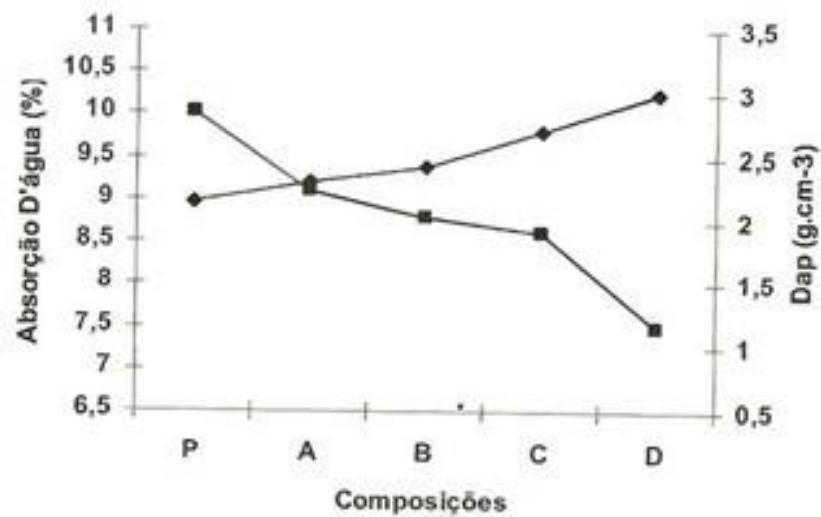


Figura 4.17. Absorção de água e densidade aparente a seco do taguá e das composições (Bertan *et al.*, 2007).

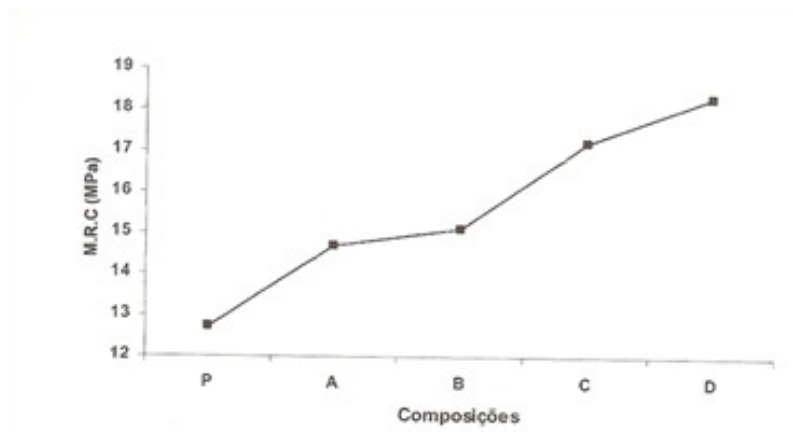


Figura 4.18. Resistência à compressão das composições elaboradas (Bertan *et al.*, 2007).

Uma pesquisa tratou de sugerir a utilização de um resíduo sólido siderúrgico que corresponde a 13% dos resíduos sólidos gerados (Oliveira e Martins, 2003). O resíduo é um pó resultante do sistema de limpeza à seco dos gases do alto-forno, oriundo da indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal, como é melhor visualizado no esquema da Figura 4.19, e é conhecido como pó do balão ou "Charcok".

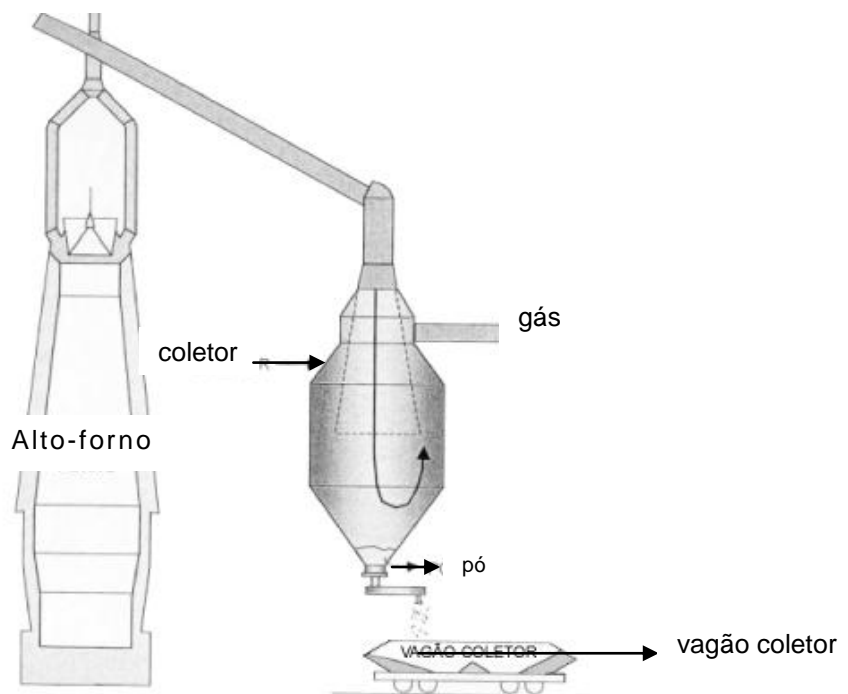


Figura 4.19. Esquema do coletor de pó de balão para limpeza do gás de topo do alto forno (Oliveira e Martins, 2003).

O Charcok apresentou um poder calorífico de 18.581 kJ/kg, conforme Tabela 4.11., podendo ser usado como fonte energética ou como matéria-prima por algum setor industrial, viabilizando seu uso e lhe conferindo nova e nobre aplicação (Oliveira e Martins, 2003). O Charcok tem como vantagem a não emissão de gases sulfurosos como acontece com o Fercoque (RAF) que é utilizado como material alternativo energético por algumas indústrias de cerâmica vermelha. A composição química aproximada do resíduo Charcok é apresentada na Tabela 4.12.

Tabela 4.11. Análise do resíduo Charcok (Oliveira e Martins, 2003).

Parâmetros analisados	Amostra resíduo Charcok
Cinzas (%)	70.29
Mat. Combustíveis (MV+CF) (%)	29.70
Carbono fixo (CF) (%)	21.25
Mat. Volátil (MV) (%)	8.45
Carvão vegetal no resíduo (%)	30.94
Umidade (%)	0.81
PCS (kJ/kg = 4.1868 kcal/kg)	18.581

Tabela 4.12. Composição química aproximada do resíduo Charcok (Oliveira e Martins, 2003).

Elementos	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₆	CaO	MgO	Carvão vegetal
Percentagem (%)	57	12	2.0	0.05	3.0	0.1	20

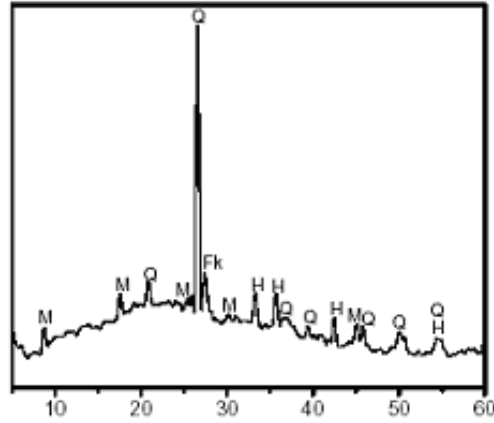
Em trabalho reportado na literatura, avaliou-se o efeito da incorporação de lama fina de aciaria na cerâmica vermelha utilizada na fabricação de blocos de vedação e telhas (Vieira *et al.*, 2006). Os resultados referentes à incorporação de lama fina de aciaria em até 10% possibilita um incremento na resistência mecânica à flexão da argila, não alterando significativamente a retração linear de queima da mesma. Os

resultados mostraram que o procedimento é uma alternativa ambientalmente correta, confirmado também na investigação sobre a influência da adição de lama fina de aciaria na microestrutura de uma argila queimada a 900°C (Maciel *et al.*, 2006).

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os espectros de DRX (radiação de Cu- α , e 2θ variando de 5° a 60°) de queima da argila pura e da composição com 20% de lama de aciaria, respectivamente. Na temperatura de 900°C a argila apresentou como fases cristalinas a mica muscovita, o quartzo, a hematita e um feldspato potássico (Maciel *et al.*, 2006). A Figura 4.21 mostrou que a incorporação de 20% de lama de aciaria não alterou as fases cristalinas de queima da argila representadas na Figura 4.20. A única alteração foi o incremento dos picos de difração correspondentes a hematita, que enaltece a coloração avermelhada da cerâmica, o que pode ser um aspecto favorável do ponto de vista comercial.

São apresentadas na Figura 4.22 as micrografias da superfície de fratura da argila com adição de 5% em massa de resíduo de lama de aciaria. Observa-se uma microestrutura bastante grosseira com a presença significativa de partículas porosas bem distribuídas na argila, associadas a lama fina de aciaria, porém não aderidas à matriz argilosa criam regiões de falhas que contribuem para a redução da resistência mecânica da cerâmica (Maciel *et al.*, 2006).

Já na Tabela 4.13 os parâmetros exigidos por norma, Ba, Cd, Cr e Pb no lixiviado apresentaram quantidades bem abaixo dos valores limites. Entretanto no solubilizado o Al apresentou-se em quantidade nove vezes superior ao limite aceitável por norma, porém o Al presente na argila é um dos seus constituintes naturais e, desta forma o teor acima do limite estipulado por norma é questionável do ponto de vista de problemas ambientais (Maciel *et al.*, 2006).



M- mica muscovita
 Q- quartzo
 H- hematita
 F- feldspato potássico

Figura 4.20. Espectro de DRX da argila queimada a 900°C (Maciel *et al.*, 2006).

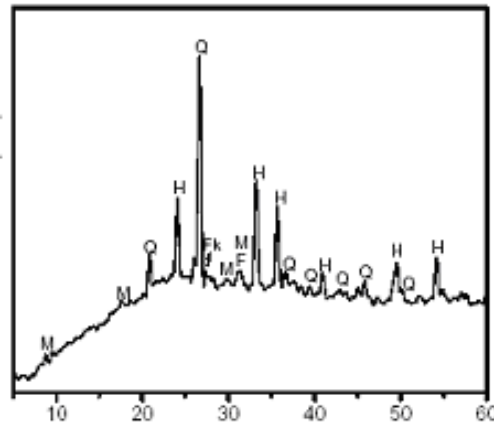


Figura 4.21. Espectro de DRX da argila com 20% em massa de lama de aciaria incorporada queimada a 900°C (Maciel *et al.*, 2006).

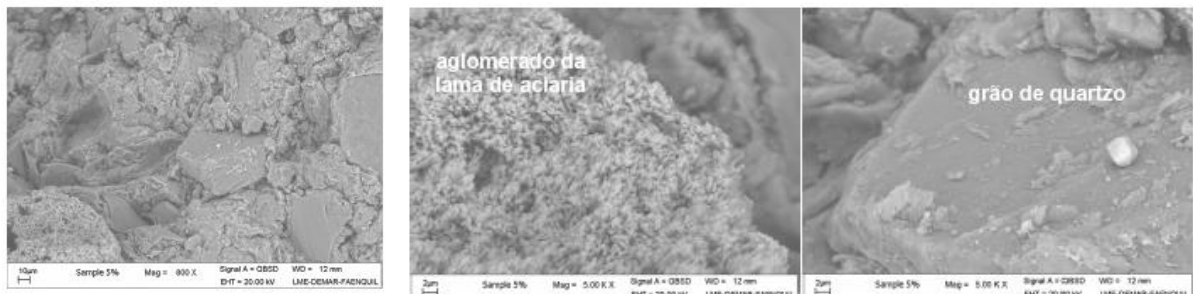


Figura 4.22. Micrografia obtida por MEV da argila com 5% em massa de lama de aciaria queimada a 900°C (Maciel *et al.*, 2006).

Tabela 4.13. Metais potencialmente tóxicos nos extratos de lixiviação e solubilização da massa cerâmica com 5% de lama de aciaria (Maciel *et al.*, 2006).

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

A incorporação de subprodutos industriais na composição de materiais cerâmicos tornou-se uma prática comum (Reis *et al.*, 2007). Em recente trabalho foi avaliado a adição de escória de alto-forno em combinação com argilas predominantemente caulínicas-ilíticas (Reis *et al.*, 2006). Foram construídas curvas de gresificação, mostradas na Figura 4.23, para as formulações contendo argila e escória de alto-forno entre 10 e 30% em peso de resíduo, onde se observa o efeito da incorporação, de escória de alto-forno em combinação com a argila, na ligeira variação da absorção de água e retração linear.

Em temperaturas de sinterização elevadas e com maiores teores de escória incorporada houve um aumento da absorção de água e redução no valor da retração final de sinterização (Reis *et al.*, 2007). A resistência à flexão, determinada por meio de ensaio de flexão em três pontos na Figura 4.24 mostrou que o aumento da temperatura não resultou em variação significativa desta propriedade. Assim, a incorporação de escórias de alto-forno em misturas com argilas é viável, entretanto para adições pequenas e para processos que envolvam temperaturas de sinterização inferiores.

Os resultados obtidos no processo de caracterização das matérias-primas alternativas permitiram com certa segurança afirmar que a escoria de alto-forno, apesar

de ser empregada em combinação com outros materiais, tem como desvantagens a baixa estabilidade química, mediante ao aquecimento (Reis *et al.*,2007). Estes resultados foram confirmados, quando avaliadas as curvas de gresificação e o comportamento de resistência a fratura.

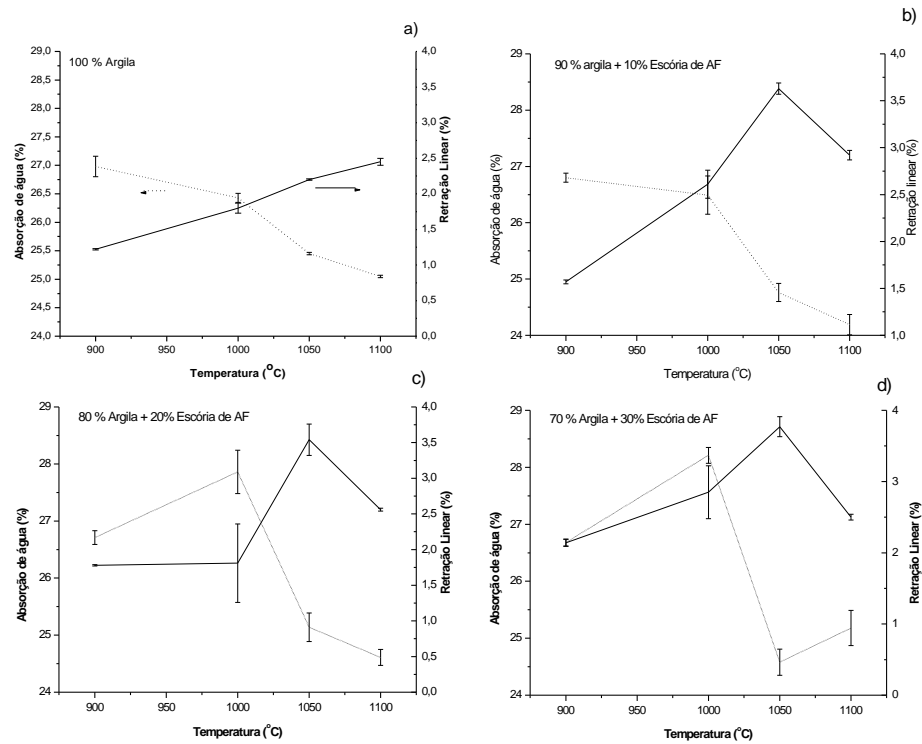


Figura 4.23. Curvas de gresificação para argila D combinada com (a) 0% (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de Escória de Alto-Forno (Reis *et al.*,2007).

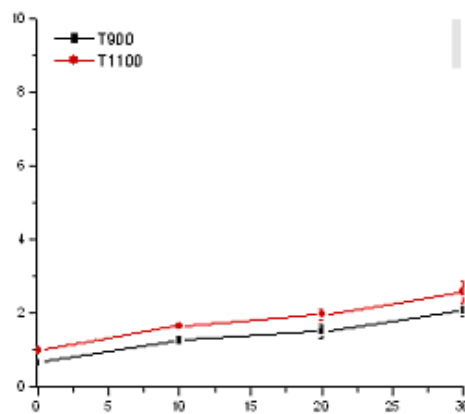


Figura 4.24. Valores de resistência a fratura em função do teor de Escória para material sinterizado a 900 e 1100 °C (Reis *et al.*, 2007).

Alguns resíduos sólidos gerados durante a fabricação de aço inoxidável em convertedor, também podem ser reutilizados em cerâmica vermelha (Ereno, 2007). Foi investigada a possibilidade de combinação de argila com escória de produção de aço inoxidável em Taiwan, para produção de tijolos (Shih *et al.*, 2004). Os resultados obtidos nos tijolos, com formulações entre 0 e 30% de agregado de escória na mistura com argila pelo ensaio de compressão indicam que adições de 5% de escória não alteram a propriedade mecânica do produto argiloso.

Pretendendo aliar a redução de custos a um produto menos agressivo ao meio ambiente e à saúde humana, pesquisas foram desenvolvidas na produção de tijolos prensados de escória de alto-forno utilizando a mesma tecnologia de fabricação dos tijolos de solo-cimento, para a classe de tijolos do Tipo II, em conformidade com as especificações da NBR 8194/1984 (Silva *et al.*, 2007). Aos tijolos prensados foram incorporados co-produtos siderúrgicos como a escória granulada de alto-forno e a escória bruta de alto-forno, visando à aplicação de resíduos sólidos siderúrgicos, da Companhia Siderúrgica de Tubarão na produção de tijolos prensados.

Com relação ao processo de produção dos tijolos prensados de escória de alto-forno, concluíram que este alcança níveis de sustentabilidade ecológica, contribuindo para a redução do volume escavado de jazidas naturais e do consumo de matérias-primas não renováveis, assim como para uma menor liberação de poluentes atmosféricos (Silva *et al.*, 2007). Além disso, por não ser necessária a queima, há uma expressiva redução do consumo de energia e, por consequência, dos danos ambientais resultantes do seu processo de fabricação.

Foi observado neste capítulo que os resíduos siderúrgicos são gerados em grande quantidade e alguns deles são de difícil disposição final. A cerâmica vermelha encontra-se atualmente como uma alternativa ambientalmente correta para disposição final desses resíduos. Em alguns casos, os resíduos siderúrgicos contribuem até para facilitar o processamento e melhorar a qualidade da cerâmica.

Com relação à lama de alto-forno, sabe-se que este resíduo é utilizado há anos por indústrias de cerâmica vermelha do Brasil, sobretudo, do estado do Espírito Santo. Para isto, é necessária uma avaliação da microestrutura da cerâmica, bem como uma melhor compreensão do comportamento térmico do resíduo. Estes aspectos é que motivaram a realização deste trabalho.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa experimental do presente trabalho pode ser esquematizada de maneira geral de acordo com o seguinte fluxograma, Figura 5.1. Neste capítulo foram descritos os materiais e metodologia utilizados na realização deste trabalho.

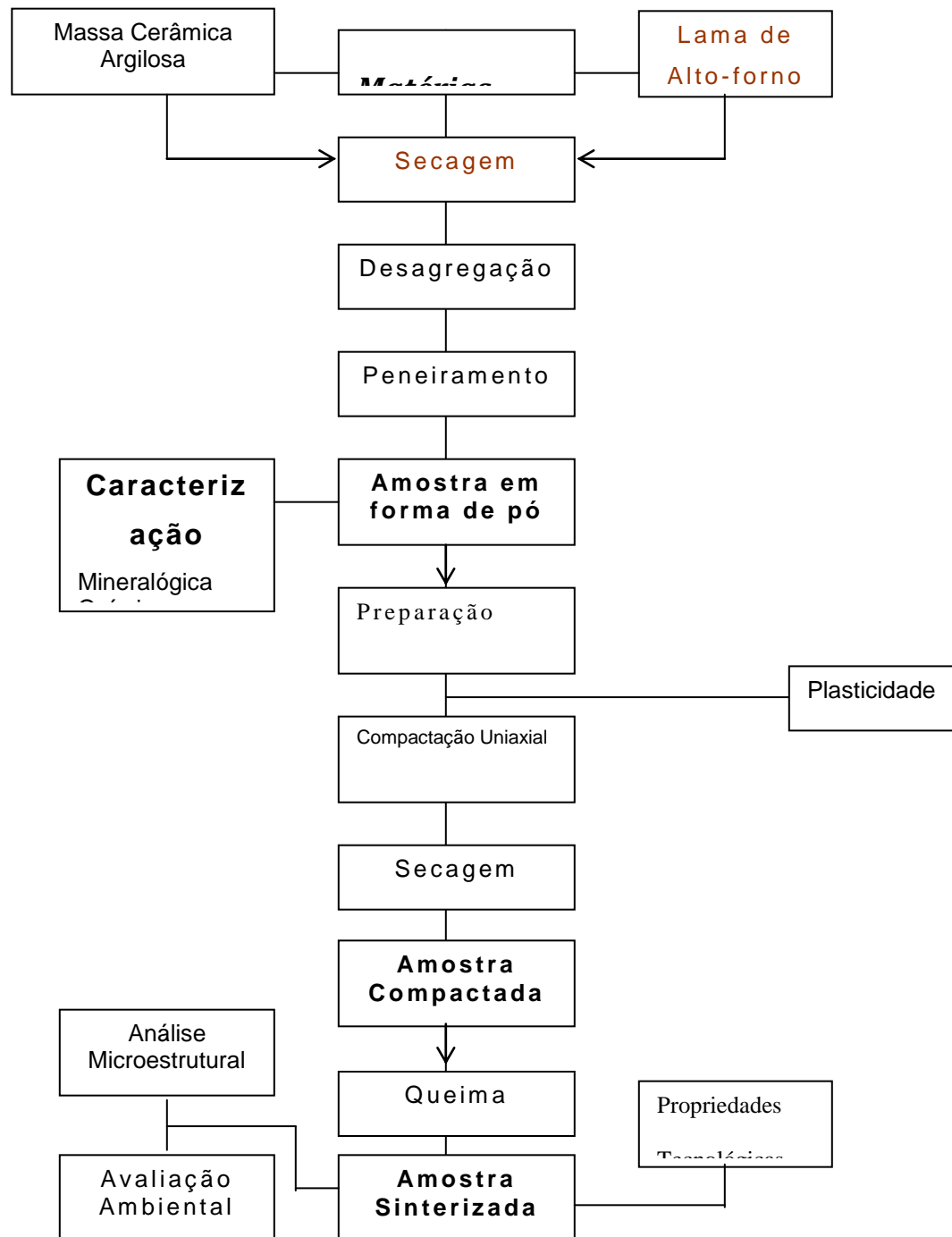


Figura 5.1. Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.

5.1 Matérias-primas utilizadas

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulinítica e lama de alto-forno.

5.1.1 Massa argilosa

Foi utilizada uma típica massa de cerâmica vermelha proveniente de indústria do município de Campos dos Goytacazes/RJ.

5.1.2 Lama de alto-forno

O resíduo, lama de alto-forno, é proveniente dos sistemas de limpeza dos gases do alto forno de uma indústria siderúrgica integrada. Apresenta-se como um resíduo escuro sólido de granulometria variável.

Ambos os materiais utilizados foram inicialmente secos em estufa a 110°C. Posteriormente, a massa argilosa foi desagregada manualmente em almofariz de porcelana e peneirada em malha de 20 mesh, 840 µm. A lama de alto-forno foi utilizada com granulometria natural.

5.2 Caracterização das matérias primas

5.2.1 Caracterização mineralógica

A composição mineralógica qualitativa das matérias primas foi obtida por meio de difração de raios-X (DRX) em amostras na forma de pó utilizando difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, operando com radiação de Co-K α e 2 θ variando de 5° a 40°.

Para complementar a caracterização mineralógicas das matérias-primas foram realizados ensaios de análises termo-diferencial (ATD) e termo-gravimetria (ATG). Foi utilizado um equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min com atmosfera de ar.

5.2.2 Caracterização química

A composição química das matérias-primas foi determinada por meio de fluorescência de raios-X em espectrômetro Philips, modelo PX 2400, na qual os elementos são apresentados na forma de óxido.

Para a determinação do carbono orgânico, utilizou-se o método calorimétrico, sendo a amostra do resíduo digerida em uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, aquecida por 1 (uma) hora a temperatura de 150°C, resfriada, em seguida adicionou-se cloreto de bário para facilitar a decantação. A leitura da amostra foi realizada em Espectrofotômetro SPEKOL UV VIS – 3.0.

5.2.3 Caracterização física das matérias-primas

Distribuição do tamanho da partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida usando método combinado de peneiramento e sedimentação por gravimetria, de acordo com a norma técnica da ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984a). O procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho das partículas que ficam retidas no peneiramento grosso de até 10 msh, 2 mm e por meio de um peneiramento fino que é constituído por peneiras de 20, 40, 60, 100 até 200 msh. A técnica de sedimentação efetuada com dispersão de 70 g da amostra em 125 mL de água com adição de 5.71 g de hexametáfosfato de sódio tamponada com 1 g de carbonato de sódio com a finalidade de desagregar as partículas. A solução é agitada durante 15 minutos e colocada em tubos de teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas da amostra é calculado através da lei de

Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e da viscosidade do fluido.

O diagrama de Winkler se constitui em uma importante ferramenta para processamento de cerâmica vermelha já que, de acordo com a granulometria das argilas, pode-se predizer sua recomendação para fabricação de determinados tipos de produtos ou na necessidade de mistura com outras matérias-primas (Vieira *et al.*, 2005).

5.2.4 Caracterização morfológica

A morfologia do resíduo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia ótica (MO).

As observações de MEV foram realizadas em microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ.

Já as análises em MO foram realizadas num microscópio da Agar, modelo Motic.

5.3 Preparação dos corpos de prova

Foram elaboradas quatro composições, correspondentes à incorporação de lama de alto-forno na massa argilosa, nos percentuais de 0, 5, 10, 20% em massa, conforme mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composições elaboradas (% em massa).

Composições	L0	L5	L10	L20
Massa argilosa	100	95	90	80
Lama de alto-forno	0	5	10	20

Estas composições passaram por homogeneização a seco em galga misturadora de pista lisa por 30 minutos. Corpos-de-prova retangulares com umidade de 7% em

massa foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa nas dimensões (114,0 x 2,5 x 11,0) mm. Os corpos de prova foram inicialmente secos em estufa a 110°C até massa constante para queima em forno tipo mufla com microprocessador a 900°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min e isoterma de 60 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno.

5.4 Propriedades físico- mecânicas

5.4.1 Plasticidade

A plasticidade das formulações foi calculada de acordo com a norma NBR 7181, 1984b, por meio da determinação dos limites de Atterberg.

O índice de plasticidade de Atterberg é dado pela diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. Onde o limite de plasticidade é o teor de água, expresso em percentagem de massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa pode ser moldada em cilindros com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e cerca de 15 cm de comprimento. O limite de liquidez é o teor de água, expresso em percentagem da massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber vinte e cinco golpes consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa.

Com relação às cerâmicas queimadas, as seguintes propriedades foram determinadas: retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão em três pontos.

5.4.2 Retração linear

A retração linear das peças queimadas é determinada com medidas das dimensões dos corpos-de-prova realizadas com auxílio de paquímetro digital, segundo expressão seguinte:

$$RI = \frac{(L_0 - L)}{L_0} \times 100 \quad (5.1)$$

L_0

Onde a retração linear RI, em% é função do comprimento do corpo de prova seco a 110°C L_0 , em mm; e o comprimento do corpo de prova queimado na temperatura de patamar L, em mm.

5.4.3 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado pelo método de fervura, conforme norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977a). Os corpos de prova queimados foram inicialmente secos em estufa a 110°C durante 24 horas, sendo em seguida, resfriados em dessecador e pesados. Posteriormente, foram colocados em recipientes com água fervente por 2 horas, com o resfriamento sendo realizado com os corpos de prova submergidos em água. Posteriormente, retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se novamente a massa. A absorção de água AA, em percentagem, foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA = \frac{(m_a - m_q)}{m_q} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde m_a é a massa do corpo de prova queimado e saturado com água, em g e m_q é a massa do corpo de prova queimado a seco, em g.

5.4.4 Tensão de ruptura à flexão

A resistência mecânica dos corpos de prova determinada obedeceu à norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b) e avaliada por meio da tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) com auxílio de uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura à flexão (σ), em MPa, foi calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{3 P \cdot L}{2 \cdot b \cdot e^2} \quad (5.3)$$

Em que P é o valor da carga de ruptura P, em Newton; L corresponde a largura entre cutelos, em mm; b, a medida da largura do corpo de prova em mm; a variável e, é a espessura do corpo de prova também em mm.

5.5 Análise fases e micrografica

A análise microestrutural das cerâmicas queimadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e difração de raios-X (DRX).

As análises de MEV e MO foram realizadas nos equipamentos descritos no item 5.2.4. Por MEV foi observada a região de fratura das cerâmicas queimadas. Já por MO amostras foram seccionadas e lixadas com lixa número 1200.

A análise por difração de raios-X foi empregada para determinação das fases cristalinas das cerâmicas queimadas a 900°C utilizando o mesmo procedimento e equipamento descritos no item 5.2.1.

5.6 Avaliação ambiental

A avaliação ambiental foi realizada por meio de ensaio de solubilização na cerâmica queimada com 10% em massa de lama de alto-forno incorporada.

Este ensaio foi realizado de acordo com norma técnica NBR 10006 (ABNT, 1987c). O procedimento adotado nesta análise foi o de colocar 250 g de cada amostra em 1000 mL de água deionizada ou destilada e agitar a amostra a baixa velocidade por 5 min. É necessário tampar o frasco e deixa-lo em repouso por 7 dias. A solução é então filtrada com membrana filtrante de 0,45 μm de porosidade; em seguida é realizada análise química da fase líquida final. Para classificação do material, semelhante ao ensaio de lixiviação, os dados obtidos foram comparados com dados presentes no anexo H, listagem 8 da NBR 10004 (ABNT, 1987b).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Características das Matérias-primas

A Figura 6.1 mostra o difratograma de raios-X da lama de alto-forno. Com relação às fases cristalinas, o resíduo é constituído predominantemente de óxidos de ferro, como a hematita – Fe_2O_3 , a magnetita – Fe_3O_4 e a wustita - FeO , além de calcita – CaCO_3 e quartzo - SiO_2 . Deve-se ressaltar que, devido a uma composição química complexa, que será apresentada mais adiante, podem existir outras fases cristalinas minoritárias. Outro aspecto importante a ser discutido é a presença de finos de coque neste tipo de resíduo, conforme mencionado na literatura (Das *et al.*, 2007). Entretanto, devido ao seu caráter amorfo, os finos de coque não podem ser identificados por DRX.

A Figura 6.2 apresenta o difratograma de DRX da massa cerâmica. Observa-se que a massa cerâmica apresenta picos de difração predominantes correspondentes da caulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do quartzo – SiO_2 . Outros minerais identificados são a montmorilonita – $(\text{Al}_{1,67} \cdot \text{Na}_{0,33} \cdot \text{Mg}_{0,33}) \cdot (\text{SiO}_5)_2(\text{OH})_2$, gibsita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, goetita – $\text{FeO}(\text{OH})$, e mica muscovita – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A caulinita e a montmorilonita são os minerais responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade da argila em mistura com água. Argilas caulínicas, predominantes em Campos dos Goytacazes (Vieira *et al.*, 2004; Vieira *et al.*, 2005), são caracterizadas por apresentarem um comportamento de queima refratário. Temperaturas máximas da ordem de 1200°C a 1350°C são consideradas normais para estas argilas, em aplicações específicas de materiais refratários e porcelanas (Abajo, 2000). O quartzo se constitui na principal impureza presente. A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. Portanto, sua presença é indesejável. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A montmorilonita é um argilomineral altamente plástico e que apresenta uma grande tendência de rehidratação, o que pode acarretar problemas de processamento. Na massa cerâmica utilizada neste

trabalho foram identificados picos de difração de baixa intensidade, o que indica traços de montmorilonita nas argilas da região.

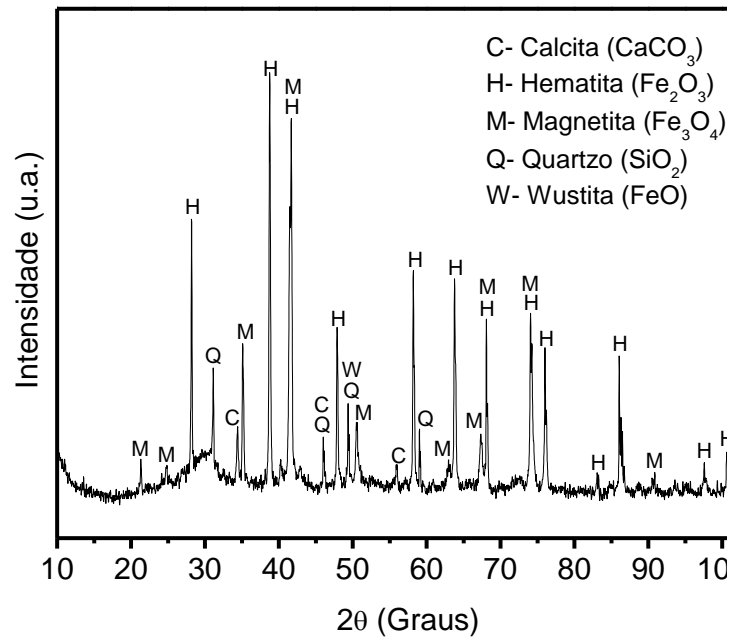


Figura 6.1. Difratograma de raios-X do resíduo.

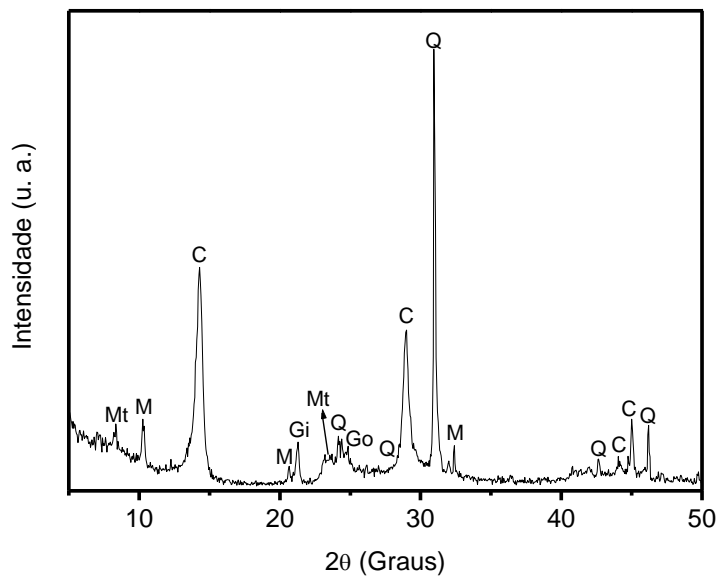
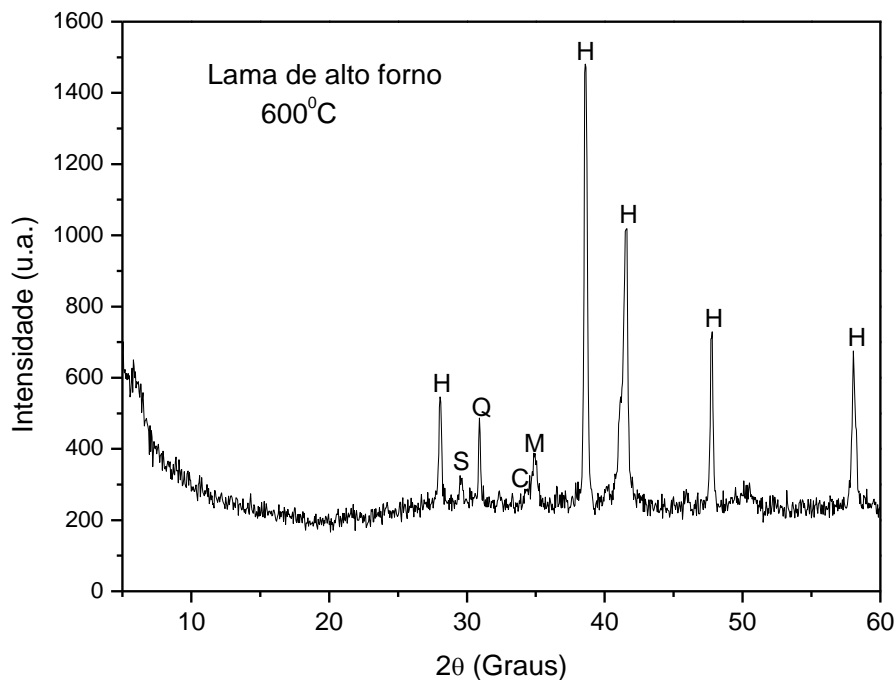


Figura 6.2. Difratograma de raios-X da massa cerâmica. C = caulinita; Gi = gibsita; M = mica muscovita; Mt = montmorilonita Q = quartzo.

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas de raios-X da lama de alto-forno calcinada a 600 e 900° C. É possível observar que a 600° C, a lama de alto-forno é constituída predominantemente de hematita. Picos de difração de baixa intensidade de quartzo, magnetita, calcita e sulfato de cálcio também são observados. Estas fases já estão presentes na lama de alto-forno, conforme mostrado na Figura 6.1. A ausência do sulfato de cálcio na Figura 6.1 deve-se ao fato de sobreposição de picos e do nível de ruído do difratograma que dificultaram sua identificação. A presença de magnetita indica que os compostos de ferro reduzidos não se oxidaram completamente. Já a 900° C, a única diferença observada foi à ausência da calcita, a qual se decompôs para formar CO₂ e CaO.



Legenda Figura 6.5.:

H – hematita
S – sulfato de cálcio
Q – quartzo
C – calcita
M – magnetita

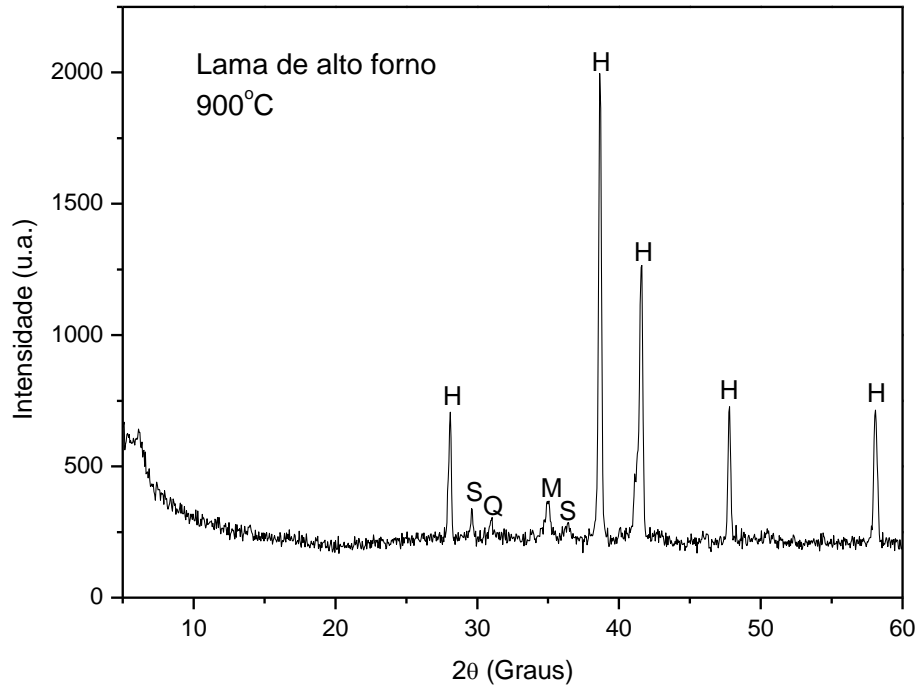


Figura 6.3. Difratoograma de raios-X da lama de alto-forno calcinada a 600 e 900°C. Raios - x de queima do resíduo.

A Figura 6.4 mostra as curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto-forno. É possível observar dois picos exotérmicos bem definidos a 569,5°C e 677,6°C, ambos associados a uma perda de massa de 6,9 e 17,7%, respectivamente. Estas reações estão associadas à combustão dos finos de coque. A decomposição da calcita, reação endotérmica, possivelmente está sendo encoberta pela segunda reação exotérmica apresentada na Figura 6.2. Este resultado comprova que este resíduo pode contribuir para a economia de energia durante a etapa de queima da cerâmica. Por outro lado, de acordo com a composição mineralógica cristalina do resíduo, Figura 6.1, as reações de oxidação dos compostos de ferro reduzidos não foram observadas nas curvas de ATD/TG/DTG. Possivelmente, estas reações também estão sendo encobertas pelas reações associadas à combustão dos finos de coque.

A Figura 6.5 apresenta as curvas de ATD/TG/DTG da massa argilosa. Observa-se inicialmente um pequeno pico endotérmico na temperatura de 48,8°C. Este pico está associado à perda de umidade higroscópica. O pico endotérmico observado na temperatura de 263,1°C pode ser atribuído à desidratação da gipsita, hidróxido de

alumínio, bem como da goetita, hidróxido de ferro (Monteiro e Vieira, 2002), conforme identificados na Figura 6.1. A desidroxilação da caulinita ocorre na temperatura de 486,0°C. Finalmente, a 926°C, observa-se a ocorrência de um pequeno pico endotérmico, seguido de um pico exotérmico. Este comportamento está associado à formação de novas fases, tais como mulita ortorrômbica, espinélio de aluminossilicato e sílica amorfa, a partir da decomposição da metacaulinita (Barba *et al.*, 1997). Desconsiderando a perda de massa associada à umidade higroscópica, a massa cerâmica argilosa apresenta uma perda de massa total de 11,3%. Deste total, 8,5%, ou seja, aproximadamente 75%, correspondem à perda de água de constituição da caulinita. Esta perda de massa contribui para o aumento da porosidade e da retração da cerâmica durante a etapa de queima.

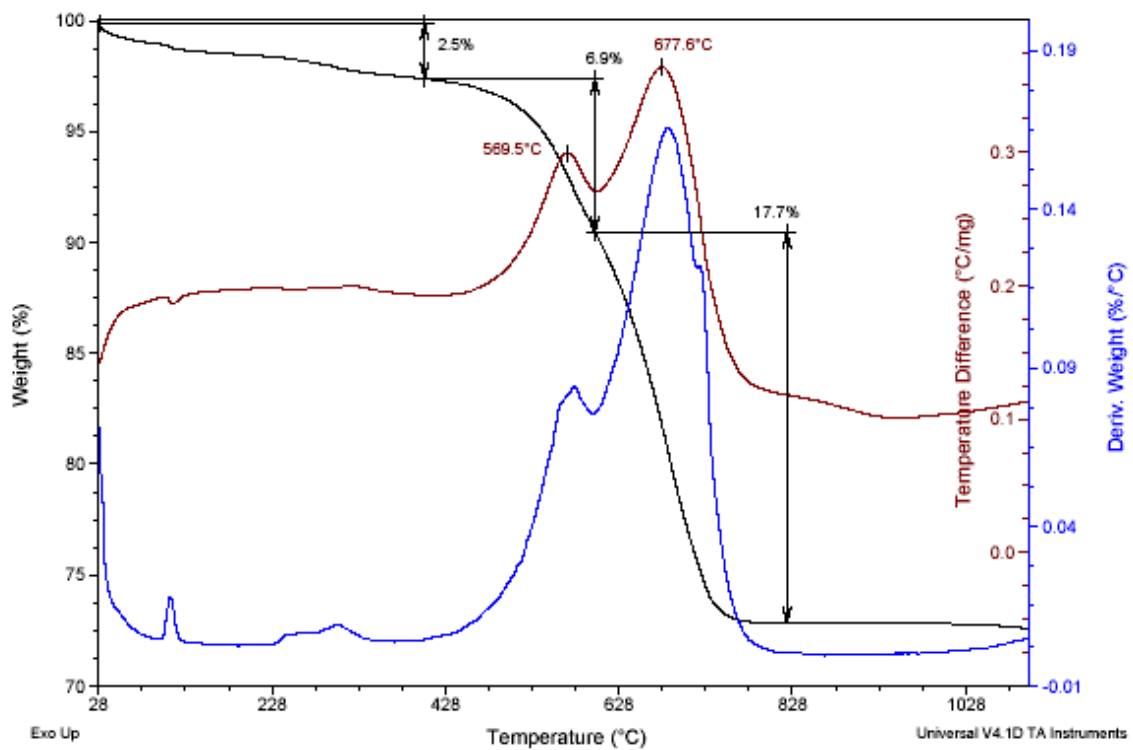


Figura 6.4. Curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto- forno.

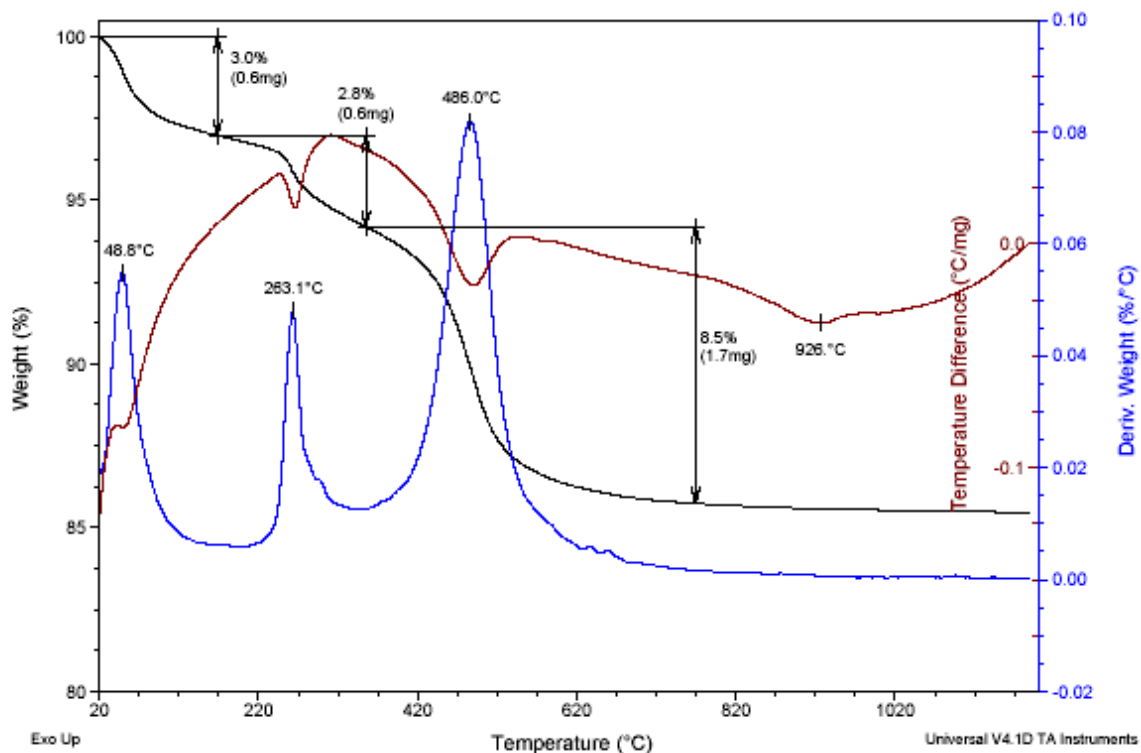


Figura 6.5. Curvas de ATD/TG/DTG da massa cerâmica.

A Tabela 6.1 mostra a composição química da massa argilosa e do resíduo. A massa argilosa apresenta uma composição típica de material caulinitico. Observa-se um baixo percentual relativo de óxidos fundentes alcalinos bem como uma elevada perda ao fogo. A elevada perda ao fogo está associada, sobretudo, à perda de água de constituição da caulinita. Já o resíduo é constituído predominantemente de compostos de ferro, conforme indicado na Figura 6.1. Observa-se também um elevado valor de perda ao fogo, que está associada, sobretudo, à combustão dos finos de coque, conforme pode ser aferido o teor de carbono de 23,5%. Esta característica do resíduo promove calor adicional na etapa de queima da cerâmica, acarretando uma economia de gasto energético, como foi mencionado anteriormente.

Tabela 6.1. Composição química da massa argilosa e do resíduo lama de alto-forno (% em massa).

Constituintes	Matérias-primas	
	Massa argilosa	Lama de alto-forno
SiO ₂	48,84	4,94
Al ₂ O ₃	25,94	2,22
Fe ₂ O ₃	9,14	57,91
TiO ₂	1,30	0,12
CaO	0,30	2,97
MgO	0,83	0,77
K ₂ O	1,91	0,29
Na ₂ O	0,46	1,18
ZnO	-	0,51
MnO ₂	-	0,54
P ₂ O ₅	-	0,15
SO ₃	-	1,89
PF	12,60	26,22
*C	0,60	23,5

C = carbono orgânico.

A Figura 6.6 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo. Observa-se uma distribuição de tamanho de partícula bastante apropriada para cerâmica vermelha, que geralmente utiliza material laminado abaixo de 2-3 mm. Aproximadamente 80% das partículas do resíduo, que são na verdade agregados, apresentam tamanho entre 0,03 a 0,08 mm. A densidade real do resíduo, medida por picnometria, é de 3,3 g.cm⁻³. Em comparação com a granulometria da lama de alto-forno fornecida pela ArcelorMittal, Tabela 6.2, observa-se que a amostra da lama de alto-forno investigada neste trabalho é ligeiramente mais grosseira, com maior teor de partículas retidas em malha de abertura de 0,15mm e menor teor de partículas

com tamanho inferior a 0,038mm. Entretanto, esta diferença é insignificante com relação à incorporação deste material em cerâmica vermelha.

A Figura 6.7 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica. Nota-se que a massa cerâmica apresenta um teor de argilomineral ou “fração argila” de 57,7% em massa, associado com tamanho de partícula inferior a 2 μ m. O teor de silte, partículas com tamanhos compreendidos entre 2 e 20 μ m, é de 22,3%. Já o teor de areia, correspondente a partículas maiores que 20 μ m, é de 20%. A “fração argila” confere à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, possibilitando assim alcançar uma consistência plástica que possibilita conformar as peças por extrusão.

A Figura 6.8 mostra a localização no diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchades, 1997) da massa cerâmica com 3 concentrações de residuo incorporado, 5, 10 e 20% em massa. De acordo com o diagrama de Winkler a massa argilosa utilizada neste estudo está localizada fora das regiões apropriadas para a fabricação de cerâmica vermelha, devido ao excesso de partículas com diâmetro < 2 μ m, associada, sobretudo, aos argilominerais. Entretanto, a incorporação de lama de alto-forno possibilitou uma redução da fração “argila” e aumento da fração “silte”, permitindo assim a localização das composições dentro de regiões apropriadas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Este resultado mostra mais um benefício da lama de alto-forno à massa cerâmica de Campos, a redução da fração “argila” e conseqüentemente da plasticidade, conforme será mostrado mais adiante.

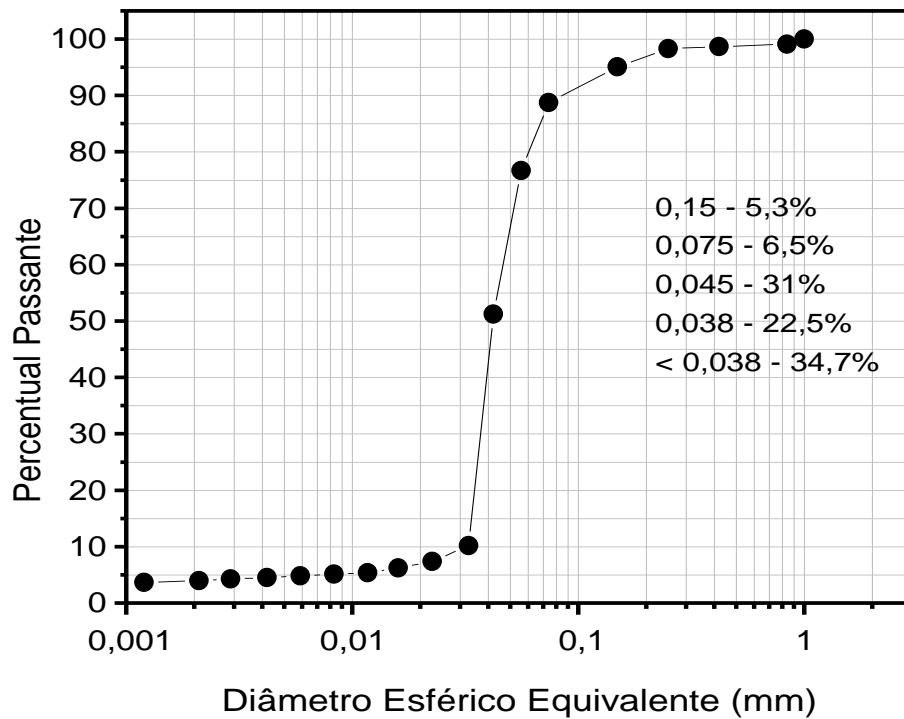


Figura 6.6. Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo.

Tabela 6.2. Granulometria da lama de alto-forno de acordo com a ArcelorMittal (ArcelorMittal, 2007).

Tamanho (mm)	(%)
0,150	3,3
0,075	11,7
0,045	15,7
0,038	10,4
< 0,038	59,5

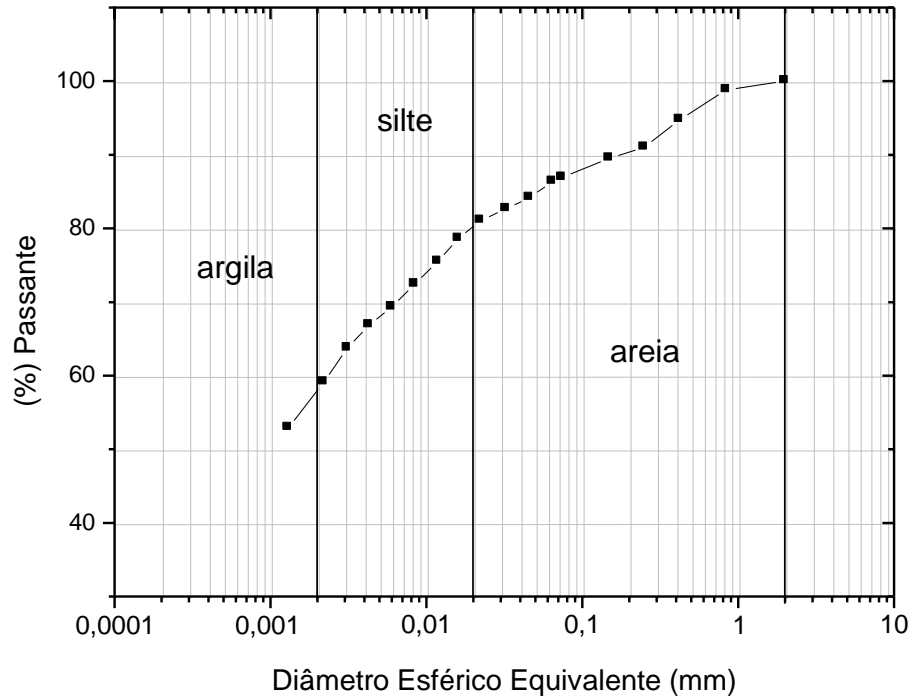


Figura 6.7. Distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica.

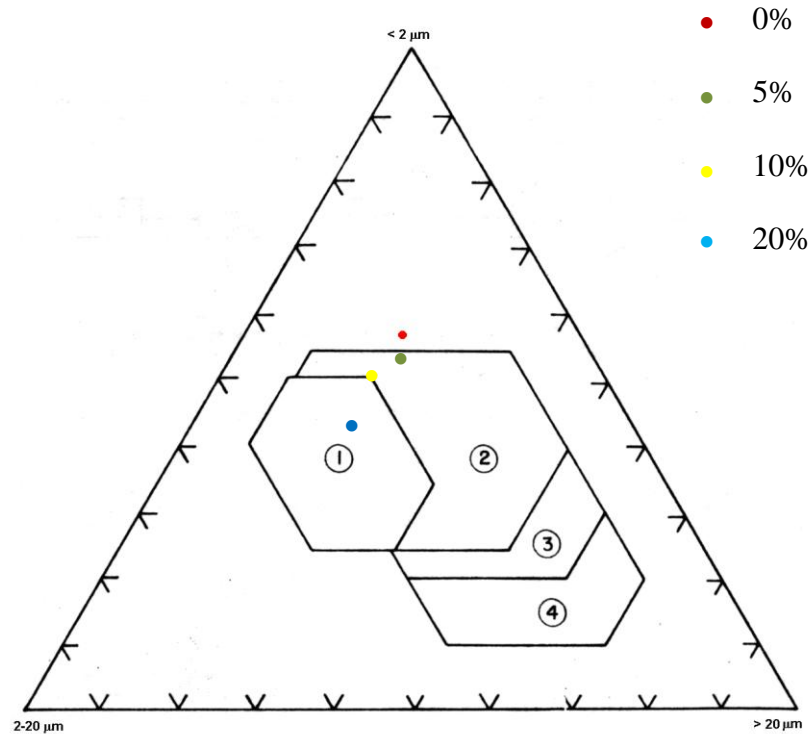


Figura 6.8. Diagrama de Winkler para composições em massa de lama alto-forno. Diagrama Winkler: região 1, produtos com dificuldade de produção; região 2, telhas; região 3, blocos furados; região 4, tijolos maciços.

A Figura 6.9 mostra uma micrografia ótica da lama de alto-forno. É possível observar partículas individualizadas e aglomerados, na maioria com tamanho inferior a 0,1 mm, o que está compatível com a curva granulométrica mostrada na Figura 6.6.

A Figura 6.10 mostra a micrografia obtida por MEV do resíduo, na forma de pó. Nota-se no centro da micrografia um aglomerado com tamanho de aproximadamente 250 μm . Nesta figura são mostrados também os mapeamentos de alguns elementos identificados no espectro de EDS apresentados na própria Figura 6.10. A análise da dispersão de carbono é prejudicada pela fita adesiva colada no suporte metálico da amostra. Entretanto, o mapeamento de carbono indica a presença deste elemento no agregado. O carbono está associado aos finos de coque, conforme já discutido, que é responsável pela elevada perda ao fogo do resíduo. O elemento ferro está associado às partículas de hematita, magnetita e wustita, conforme identificação mineralógica do resíduo, Figura 6.1. O Ca está associado, sobretudo, a partículas de calcita, também identificada na Figura 6.1. O Si está na forma de quartzo, também identificado por DRX.

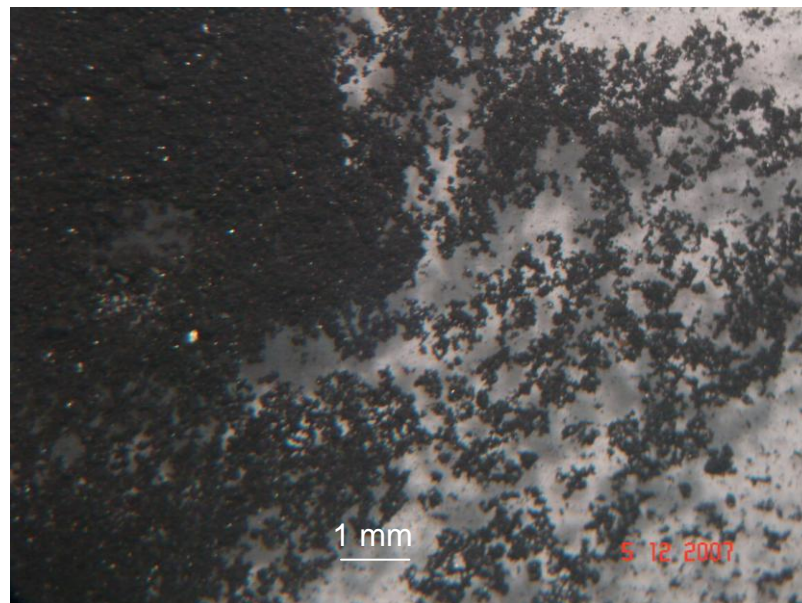


Figura 6.9. Figura de Microscopia Ótica da lama de alto-forno.

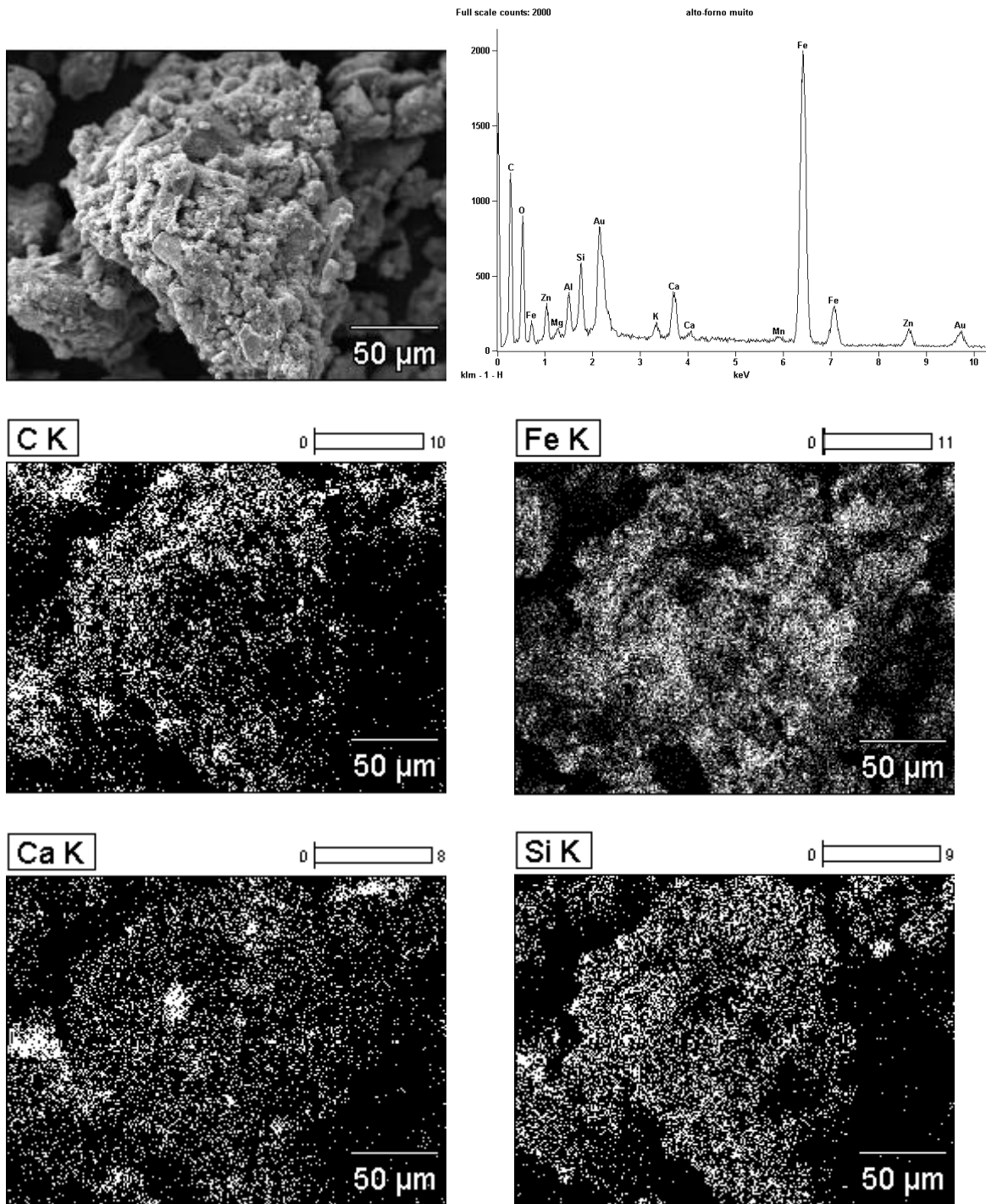


Figura 6.10. Micrografia obtida por MEV do resíduo com espectro de EDS e mapeamento de C, Fe, Ca e Si.

6.2. Plasticidade das Formulações

A Figura 6.11 apresenta a localização das formulações com 0 e 10% de lama de alto-forno num gráfico elaborado a partir dos limites de plasticidade de Atterberg. Este gráfico indica regiões de extrusão ótima e aceitável (Marsigli e Dondi, 1997) permitindo assim prever a trabalhabilidade da massa argilosa. O limite de plasticidade LP indica a quantidade de água mínima necessária para que o estado de consistência plástico seja alcançado. O limite de liquidez LL está associado à quantidade de água em que o material apresenta uma consistência de lama, ultrapassando, portanto, a faixa de consistência plástica. Já o índice de plasticidade IP é a diferença entre LL e LP, indicando a faixa de consistência plástica. É possível observar na Figura 6.11 que ambas as massas cerâmicas localizam-se fora da região de extrusão aceitável. Este resultado está associado com a plasticidade excessiva da massa argilosa, conforme já inferido na discussão da granulometria. A incorporação de lama de alto-forno reduziu o índice de plasticidade da massa argilosa deslocando seu posicionamento em direção à região de extrusão aceitável. Portanto, a lama de alto-forno atua como um material não plástico, sendo benéfica para massas argilosas excessivamente plásticas.

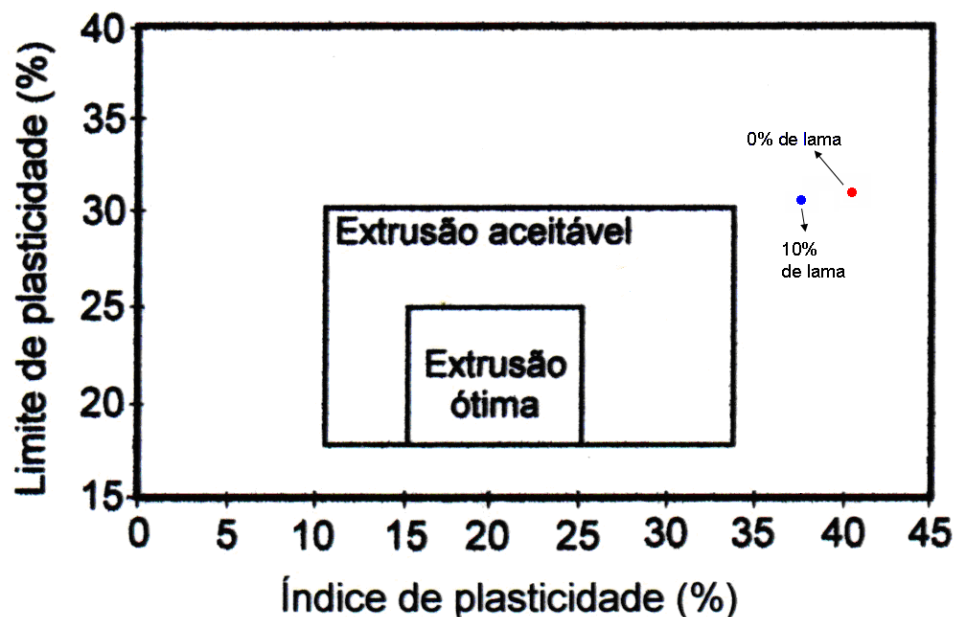


Figura 6.11. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das massas cerâmicas.

6.3. Propriedades Físicas e Mecânicas das Cerâmicas

A Figura 6.12 apresenta tanto as propriedades físicas: retração linear e absorção de água, quanto à propriedade mecânica, correspondente à tensão de ruptura à flexão, da cerâmica argilosa queimada a 900°C em função da quantidade de resíduo incorporado. Considerando o valor médio, é possível observar que a absorção de água da massa argilosa, 0% de resíduo, aumenta com a incorporação de resíduo enquanto a tensão de ruptura à flexão diminui. Com 5% de resíduo incorporado, a absorção de água aumentou em 8,2% e a resistência mecânica reduziu em 23,3%. Tal comportamento é atribuído a pouca ou a nenhuma interação física e química dos constituintes do resíduo com a matriz de aluminossilicato, proveniente das argilas. nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. Conforme já apresentado, o resíduo é constituído predominantemente de compostos de ferro e finos de coque. Os compostos de ferro reduzidos, como a magnetita e wustita, oxidam-se durante a etapa de queima, formando a hematita. A hematita permanece inerte a 900°C, contribuindo apenas para alterar a coloração da cerâmica. Além disso, os finos de coque entram em combustão acarretando mais porosidade na cerâmica. Já a retração linear de queima da cerâmica aumenta com a incorporação do resíduo. Isto também está associado à combustão dos finos de coque. nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. O quartzo, além de reduzir a plasticidade da argila, geralmente possibilita um incremento no grau de empacotamento da cerâmica, facilita a secagem e reduz a retração. Por outro lado, o quartzo também reduz a resistência mecânica da cerâmica. Menores quantidades de resíduo podem até melhorar as propriedades físicas e mecânicas, pois mesmo com o aparecimento de porosidade em função da combustão do coque, o calor gerado no interior da peça pode contribuir para uma melhor sinterização das partículas.

O limite inferior do desvio padrão da tensão de ruptura a flexão da 1ª média com 0% de lama coincide com o limite superior do desvio padrão da 2ª média com 5%. Esses valores não diferem estatisticamente, então 5% de adição de lama de alto-forno na cerâmica não interfere no ponto de vista da resistência mecânica.

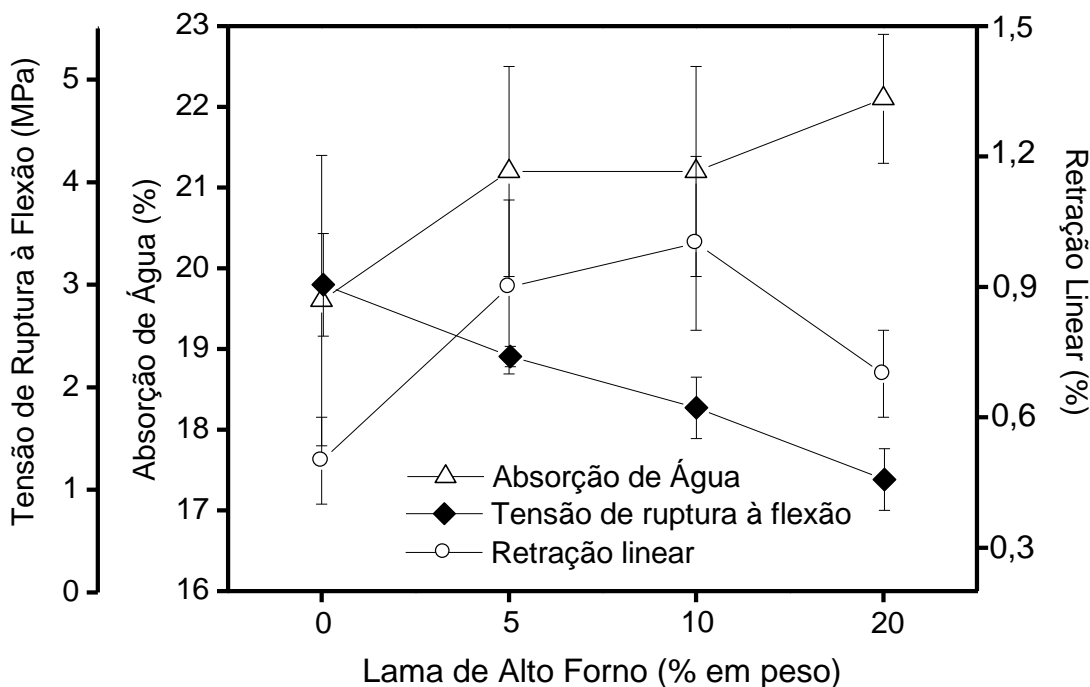


Figura 6.12. Propriedades físicas e mecânicas de queima das cerâmicas.

6.4. Microestrutura

As Figuras 6.13 e 6.14 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das cerâmicas com 0 e 10 % em massa de resíduo queimada a 900°C, respectivamente. Pode-se observar que ambas as cerâmicas apresentam uma superfície de fratura extremamente rugosa. Isto é o esperado de material caulinitico queimado a 900°C. Nesta temperatura não há formação suficiente de fase líquida para propiciar uma sinterização eficiente com alisamento da superfície e pouca quantidade de defeitos. Pode-se observar, na Figura 6.14, que a cerâmica incorporada com resíduo apresenta, em comparação com a cerâmica argilosa sem resíduo, Figura 6.13, uma região de fratura com maior quantidade de defeitos, sobretudo, trincas, conforme mostram as setas, Figura 6.14b. Estes defeitos podem ser os responsáveis pela redução da resistência das cerâmicas incorporadas com resíduo. A cerâmica com 10% de lama de alto-forno apresenta uma resistência mecânica cerca de 63% inferior à cerâmica argilosa sem resíduo. Estas trincas podem ser provenientes tanto da

combustão de finos de coque quanto da presença de compostos de ferro, da lama de alto-forno, na microestrutura da cerâmica.

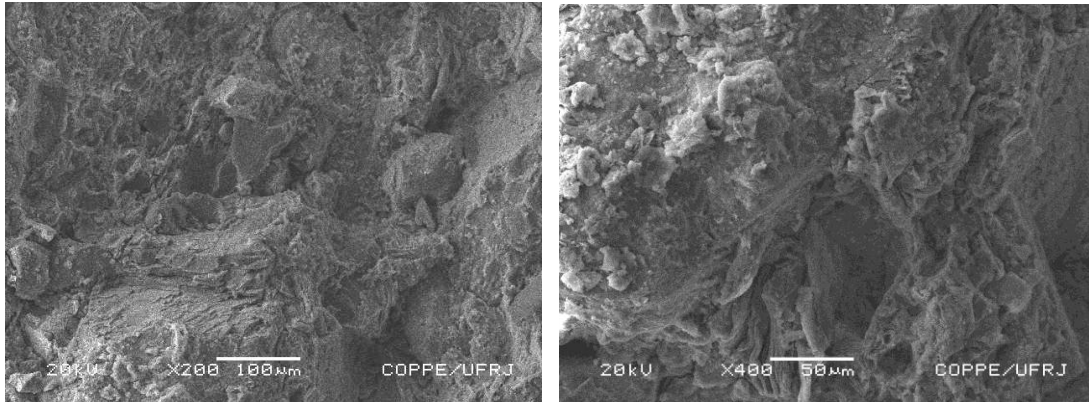


Figura 6.13. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C sem resíduo incorporado.

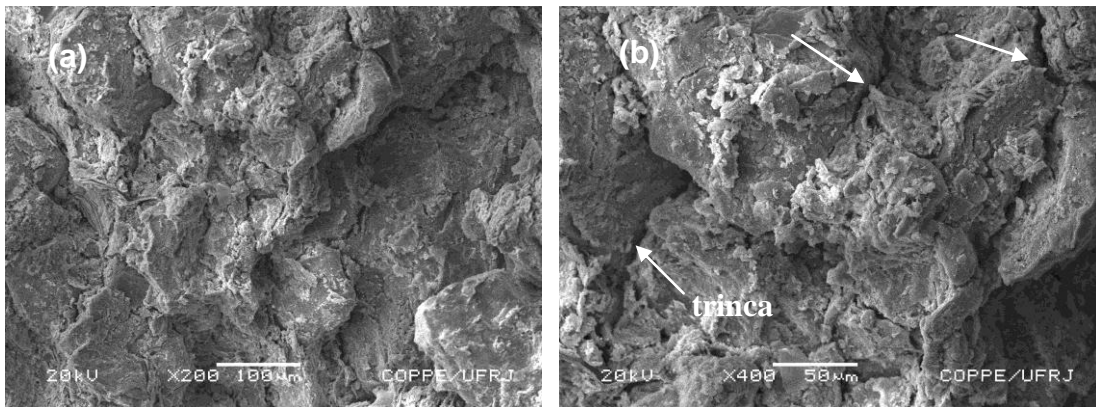


Figura 6.14. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C com 10% em massa de resíduo incorporado.

A Figura 6.15 apresenta uma micrografia obtida por MEV da cerâmica sem lama de alto-forno queimada a 900°C com mapeamento por EDS de Al e Si. Nota-se uma partícula de quartzo na parte inferior da Figura, conforme indicado pela seta, e ainda uma matriz de aluminossilicato. A 900°C, este aluminossilicato é amorfo, sendo proveniente da desidroxilação da caulinita, denominado de metacaulinita. Esta

micrografia também evidencia uma região com muitos defeitos inerentes ao processamento.

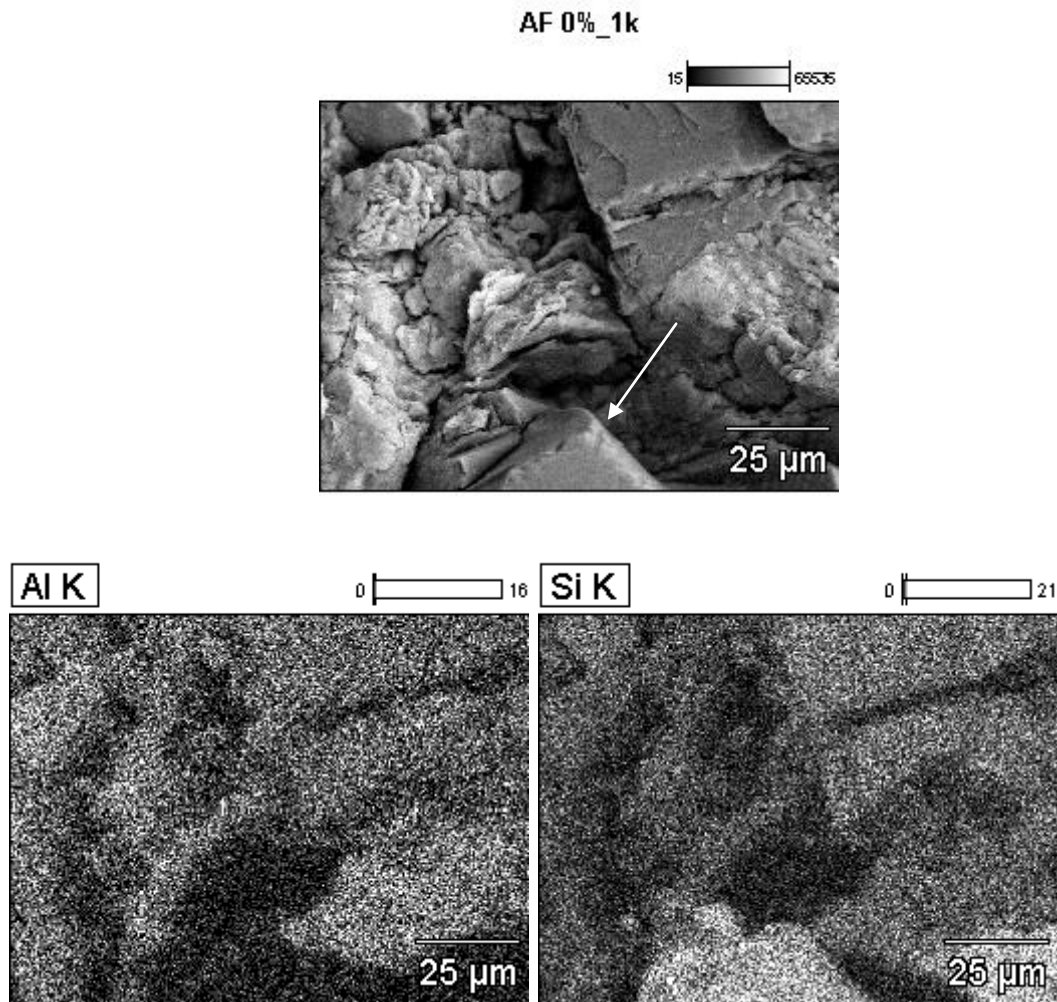


Figura 6.15. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C sem lama de alto-forno com por EDS de Al e Si.

A Figura 6.16 mostra a micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica incorporada com 10% em massa de lama de alto-forno queimada a 900°C bem como mapeamento por EDS dos seguintes elementos: Fe, Al e Si. Nesta figura, pode-se observar no canto direito superior uma região rica em ferro, possivelmente associada à presença de hematita. É possível observar também partículas de quartzo bem distribuídas na cerâmica.

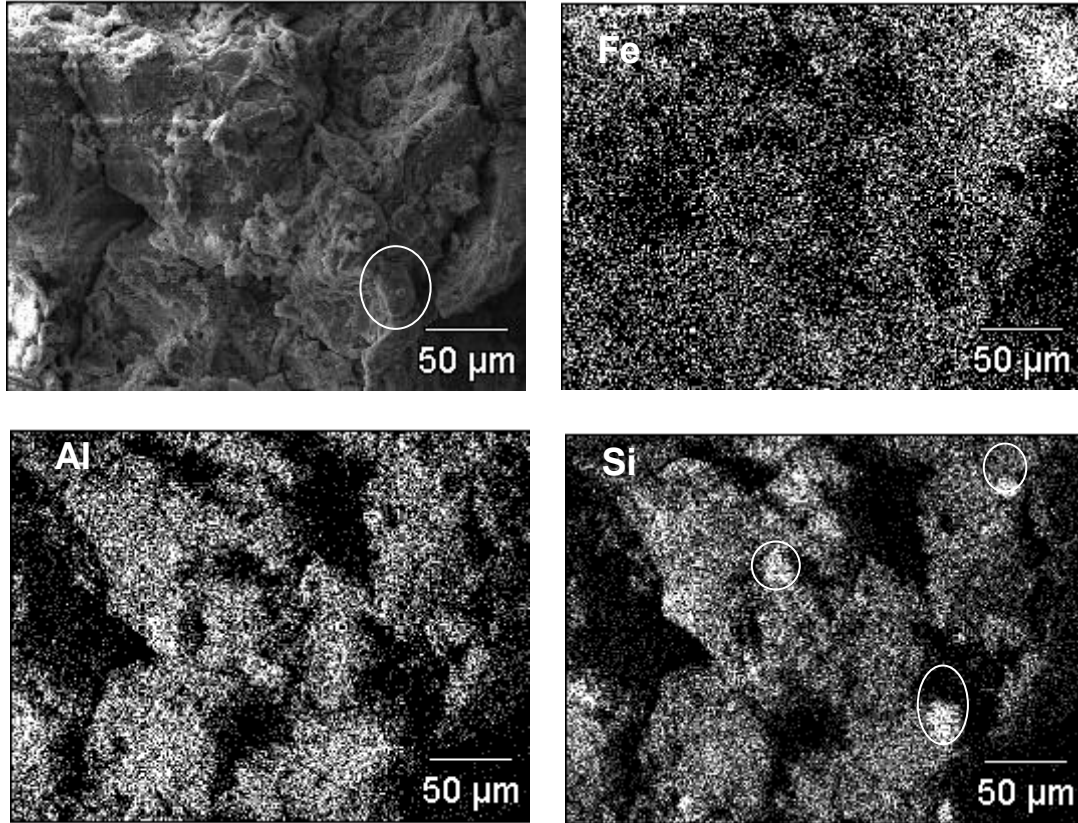


Figura 6.16. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C com 10% em massa de resíduo com mapeamento por EDS de Fe, Al e Si.

A Figura 6.17 mostra uma outra micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica incorporada com 10% em massa de lama de alto-forno queimada a 900°C bem como mapeamento por EDS dos seguintes elementos: Fe, Al e Si. Nesta figura, pode-se observar lado esquerdo uma parte de uma partícula de quartzo. Nota-se que ao redor desta partícula existem falhas. Estas falhas são atribuídas à diferença no coeficiente de expansão térmica do quartzo em comparação com a matriz de aluminossilicato (Carty e Senapaty, 1998). Estas partículas estão presentes em ambas as cerâmicas e são provenientes da massa argilosa, que possui cerca de 20% em massa de quartzo, conforme mostra a curva de distribuição de tamanho de partícula da massa argilosa, Figura 6.7. Nota-se também uma região rica em ferro, possivelmente associado à presença de uma partícula de hematita.

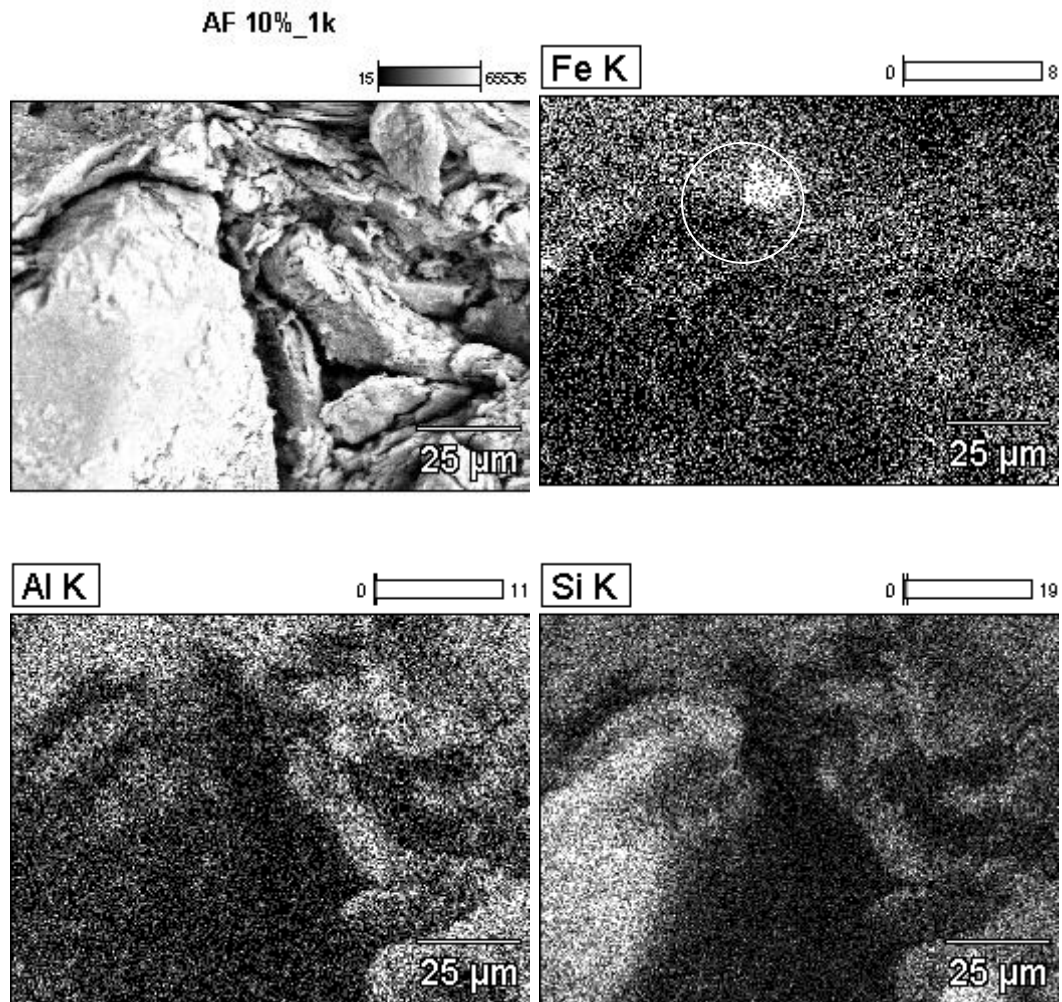
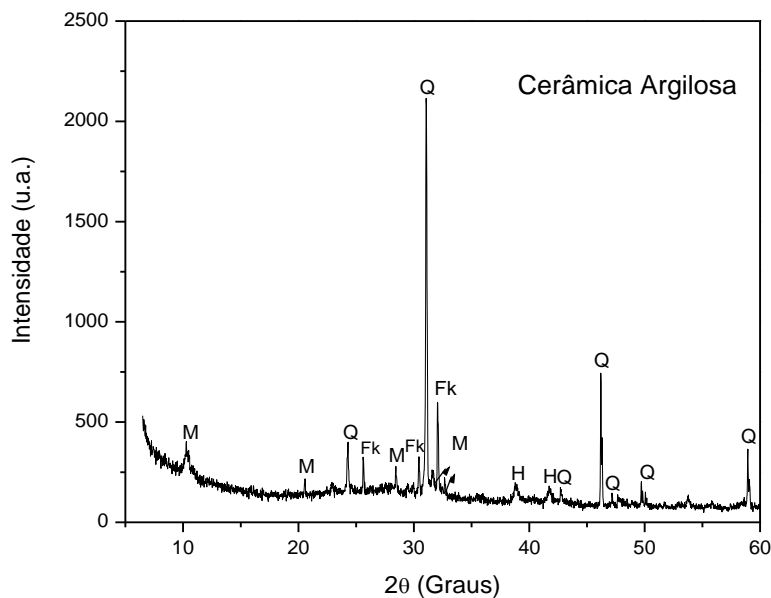


Figura 6.17. Micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada a 900°C com 10% em massa de resíduo com mapeamento por EDS de Fe, Al e Si.

A Figura 6.18 apresenta os difratogramas de raios-X de queima da massa cerâmica com 0 e 10% de lama de alto-forno. Observa-se que na temperatura de 900°C a massa cerâmica apresenta como fases cristalinas a mica muscovita, o quartzo, hematita e um tipo de feldspato potássico, possivelmente a sanidina. A mica muscovita e o quartzo são fases ditas residuais, isto é, originais do material natural. Já a sanidina é um feldspato potássico formado em temperaturas em torno de 700°C (Carty e Sanepati, 1998). Já a hematita é proveniente da decomposição de hidróxidos de ferro, geralmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes (Monteiro e Vieira, 2002). As

diferenças observadas nas fases cristalinas de queima da cerâmica argilosa com 10% de lama de alto-forno é a formação, com picos de difração de baixa intensidade, da guelenita, uma fase de aluminossilicato de cálcio e o aparecimento do sulfato de cálcio e de magnetita, conforme indicado na Figura 6.5. Observa-se também um aumento na intensidade dos picos de difração correspondentes à hematita. A hematita pode enaltecer a coloração avermelhada da cerâmica, o que pode ser um aspecto favorável do ponto de vista comercial. Entretanto, a magnetita confere um aspecto indesejável na cerâmica queimada que consiste em partículas escuras dispersas na superfície, conforme será mostrado nas micrografias ópticas, Figura 6.19.



Legenda Figura 6.18.:

- M – mica muscovita
- Q – quartzo
- Fk – feldspato potássico
- G – guelenita
- S – sulfato de cálcio
- M – magnetita

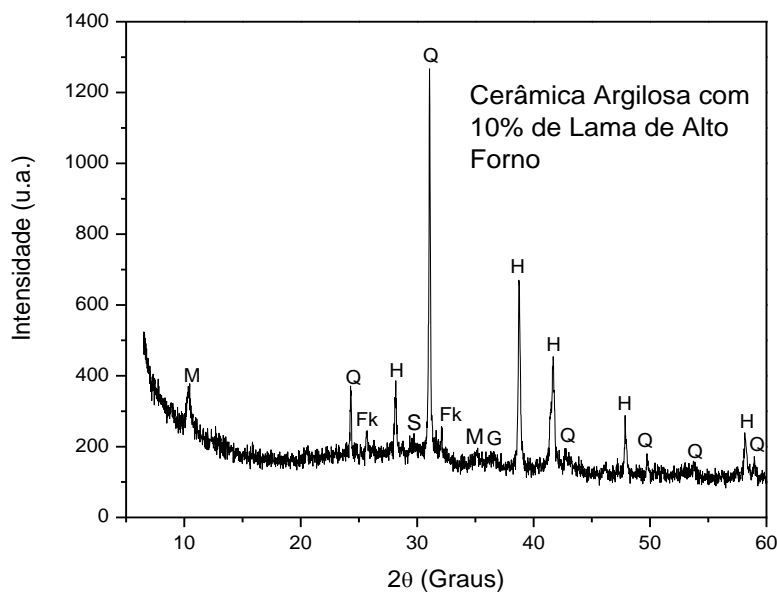


Figura 6.18. Difractogramas de raios-X das cerâmicas com 0 e 10% de lama de alto-forno queimadas a 900°C.

As Figura 6.19 e 6.20 mostram, respectivamente, micrografias, obtidas por microscopia ótica, da superfície das cerâmicas com 0 e 10% de lama de alto-forno. A cerâmica argilosa pura, Figura 6.19, apresenta uma microestrutura relativamente homogênea constituída por uma matriz amorfa de aluminossilicato com partículas de mineral micáceo, brilhantes, e quartzo, indicada por seta.

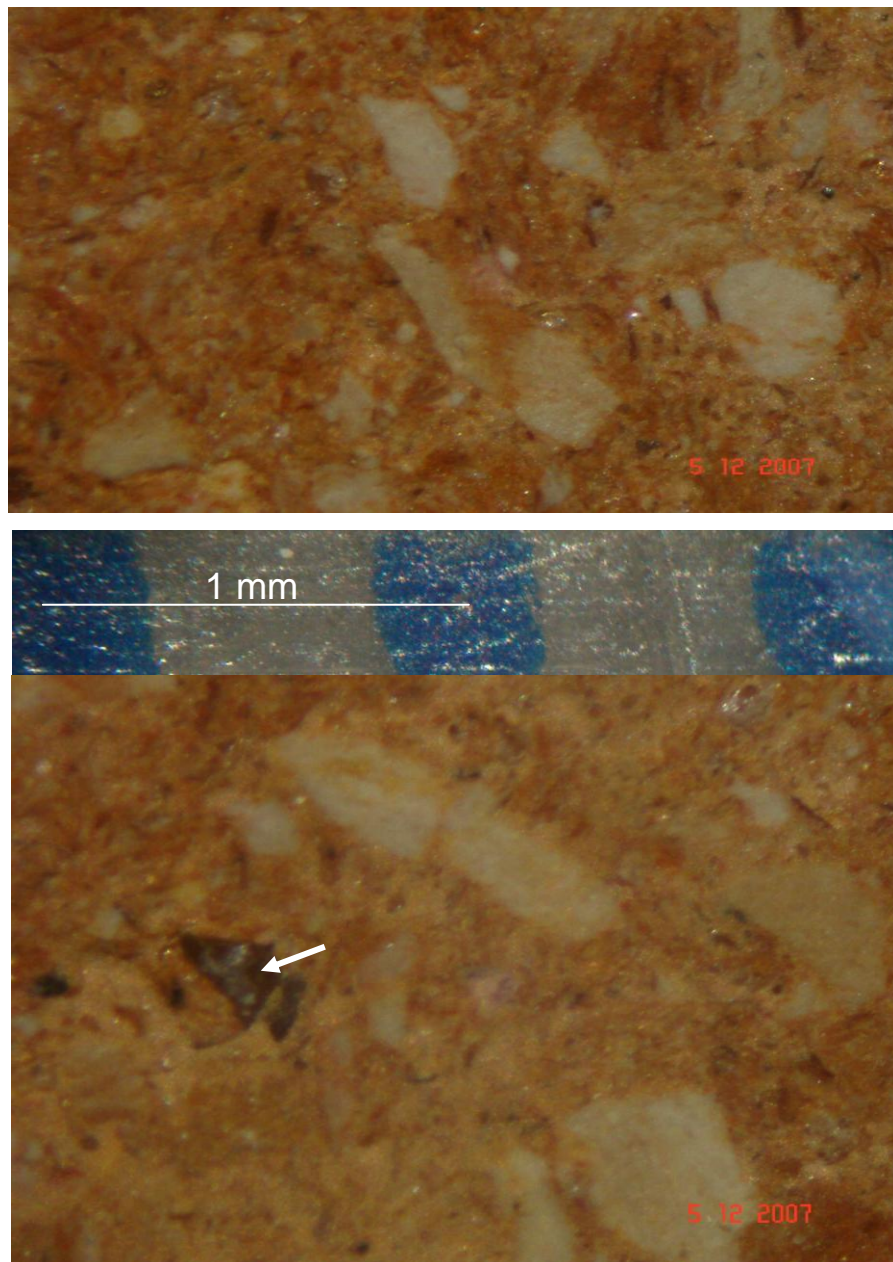
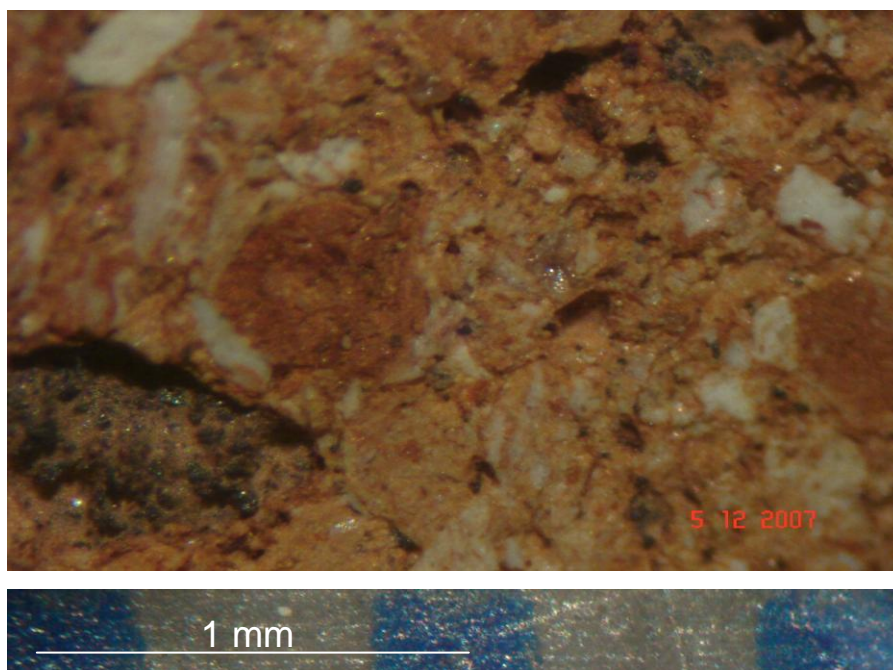


Figura 6.19. Micrografias de MO da cerâmica argilosa pura, ou seja, com 0% de lama de alto-forno queimada a 900°C.

Na micrografia correspondente à cerâmica com lama de alto-forno, Figura 6.20, é possível notar partículas escuras distribuídas na superfície da cerâmica. Estas partículas podem ainda atuar como pontos de concentração de tensão acarretando redução na resistência mecânica da cerâmica, além de causarem efeito estético indesejável para determinados tipos de produtos.



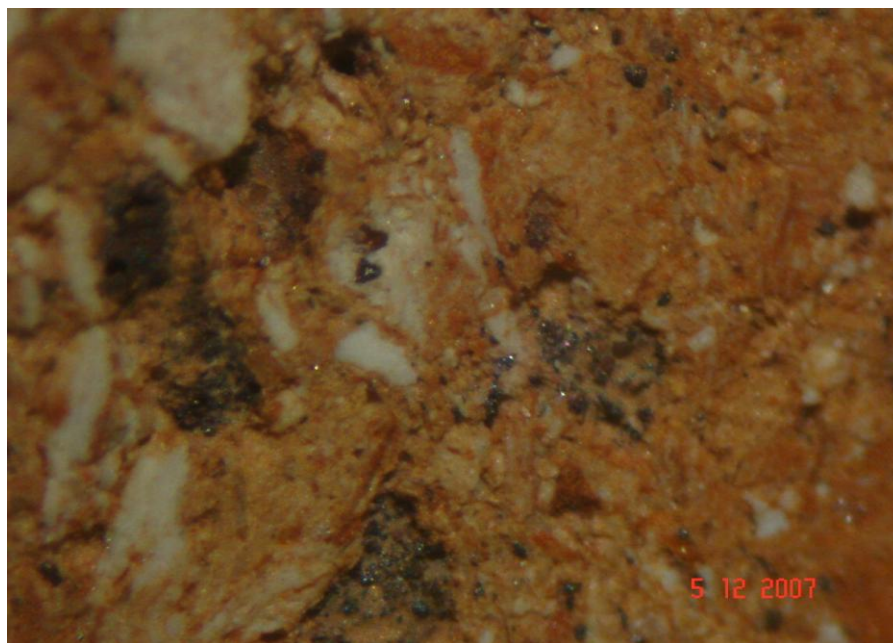


Figura 6.20. Micrografias de MO da cerâmica com 10% de lama de alto-forno queimada a 900°C.

6.5. Avaliação Ambiental

A Tabela 6.3 apresenta os resultados de solubilização com indicação dos valores obtidos e limite aceitável (ABNT, 1987b) de metais potencialmente tóxicos na formulação com 10% de lama de alto-forno incorporada na massa cerâmica e queimadas a 900° C. É possível observar que o Al, o Mn e o Cr apresentam-se em quantidades superiores ao limite aceitável. Com relação ao Al, os resultados de solubilização em argilas geralmente ultrapassam o limite máximo aceitável por norma. Pela composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho, Tabela 6.1, pag. 63, é possível notar que o Al da cerâmica investigada é predominante da massa argilosa. Teoricamente, a caulinita apresenta teor de Al_2O_3 de 39,5% em massa. Entretanto, devido às impurezas, argilas cauliníticas, geralmente apresentam teor de Al_2O_3 ao redor de 30% em massa. Como este, o Al da argila encontra-se em equilíbrio na natureza, na forma de óxido, o malefício ao meio ambiente e à saúde humana do Al da cerâmica argilosa é questionável. Já o Mn e Cr são provenientes da própria lama de

alto-forno. Estes resultados indicam uma classificação da lama de alto-forno como um resíduo não-perigoso, porém não inerte, classe IIA.

Tabela 6.3. Metais potencialmente tóxicos nos extratos de solubilização da massa cerâmica com 10% de lama de alto-forno incorporada.

Parâmetro	Solubilizado (mg/L)	Limites (mg/L)
Al	0,498	0,2
Mn	0,333	0,1
Cd	<0,004	0,005
Cr	0,159	0,05
Cianeto solubilizado	<0,005	0,007
Fe	0,067	0,3
Fluoreto	0,24	1,5
Fenóis	<0,063	0,3
Pb	<0,002	0,01
Zn	0,068	5,0

6.6 Custo de Incorporação da Lama de Alto-Forno na Queima – Balanço Econômico

Neste item são apresentados os dados relativos à economia energética proporcionada pela lama de alto-forno à uma cerâmica argilosa nas quantidades de 2,5, 5, 7,5 e 10% em massa. O levantamento da economia energética foi realizado para o forno tipo garrafão e lenha como combustível, considerando uma temperatura de patamar de 900°C. O poder calorífico da lama de alto-forno foi obtido por calorímetro no Laboratório de Combustíveis do INT.

Condições

- Consumo Específico do Forno Garrafão: 900000 kcal / tonelada de produto;
- Poder Calorífico da Lenha: 2600 kcal/kg;
- Custo da Lenha: R\$ 45,00 / m³, R\$ 0,11 / kg (densidade de 400 kg/m³);
- Poder Calorífico da Lama de alto-forno: 2121 kcal/kg;
- Custo da Lama de alto-forno: R\$ 5,00 / tonelada + frete para Campos de R\$ 40,00 / tonelada = R\$ 45,00 / tonelada;

⇒ Para produzir 1 tonelada de produto cerâmico são necessários 346,2 kg de lenha ao custo de R\$ 38,1;

⇒ Uma incorporação de 2,5% em massa de lama de alto-forno numa massa argilosa dá 27,5 kg de lama (foi considerado uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 1100 quilos, já que ocorre uma perda de massa durante a queima de 10 a 12%);

Custo: R\$ 1,24 $((27,5 \times 45) / 1000)$.

Calorias fornecidas pelo lama de alto-forno: 58327,5 kcal.

Economia energética: $58327,5 / 900000 = 6,5\%$. Isto equivale a 22,4 kg de lenha $(58327,5 / 2600)$ ao custo de R\$ 2,47. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $2,47 - 1,24 = R\$ 1,23$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 2,5% em massa de lama de alto-forno a economia é de R\$ 1,23 que equivale a 3,2% $(1,23 / 38,1)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 3690,00 $(3000 \times 1,23)$.

Para queimar 1 kg de argila o calor teórico requerido é de 265 kcal. Isto mostra que a eficiência do forno garrafão é de cerca de 30,6%. Considerando que todo o calor gerado pela lama de alto-forno de dentro da cerâmica seria aproveitado, a economia de lenha seria de 74,8 kg $(58327,5 \text{ kcal} \div 0,3 = 194425 \text{ kcal}; 194425 \text{ kcal} / 2600 \text{ kcal/kg} = 74,8 \text{ kg})$, ao custo de R\$ 8,23 por tonelada de produto. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $8,23 - 1,24 = R\$ 6,99$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 2,5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético pode alcançar R\$ 6,99 que equivale a 18,3% $(6,99 / 38,1)$.

Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 20970,00 (3000 x 6,99). Já a economia energética, em percentual, seria de 21,6 (194425/900000).

⇒ Uma incorporação de 5% em massa de lama de alto-forno numa massa argilosa dá 55 kg (foi considerado uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 1100 quilos, já que ocorre uma perda de massa durante a queima de 10 a 12%);

Custo: R\$ 2,48 ((55x45)/1000).

Calorias fornecidas: 116655 kcal.

Economia energética: $116655/900000 = 13\%$. Isto equivale a 44,8 kg de lenha (116655/2600) ao custo de R\$ 4,94. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $4,94 - 2,48 = \text{R\$ } 2,46$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético é de R\$ 2,46 que equivale a 6,5% (2,46/38,1). Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 7380,00 (3000 x 2,46).

Entretanto, o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal. Isto mostra que a eficiência do forno garrafão é de cerca de 30,6%. Considerando que todo o calor gerado pela lama de alto-forno de dentro da cerâmica seria aproveitado, a economia de lenha seria de 149,6 kg ($116655 \text{ kcal}/0,3 = 388850 \text{ kcal}$; $388850 \text{ kcal} / 2600 \text{ kcal/kg} = 149,6 \text{ kg}$), ao custo de R\$ 16,46 por tonelada de produto. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $16,46 - 2,48 = \text{R\$ } 13,98$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético pode alcançar R\$ 13,98 que equivale a 36,7% (13,98/38,1). Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 41940,00 (3000 x 13,98). Já a economia energética, em percentual, seria de 43,2 (388850/900000).

⇒ Uma incorporação de 7,5% em massa de lama de alto-forno numa massa argilosa dá 82,5 kg (foi considerado uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 1100 quilos, já que ocorre uma perda de massa durante a queima de 10 a 12%);

Custo: R\$ 3,71 $((82,5 \times 45)/1000)$.

Calorias fornecidas: 174982,5 kcal.

Economia energética: $174982,5/900000 = 19,4\%$. Isto equivale a 63,3 kg de lenha $(174982,5/2600)$ ao custo de R\$ 7,40. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $7,40 - 3,71 = \text{R\$ } 3,69$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 7,5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético é de R\$ 3,69 que equivale a 9,7% $(3,69/38,1)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 11070,00 $(3000 \times 3,69)$.

Neste caso, o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal. Isto mostra que a eficiência do forno garrafão é de cerca de 30,6%. Considerando que todo o calor gerado pela lama de alto-forno de dentro da cerâmica seria aproveitado, a economia de lenha seria de 224,3 kg $(174982,5 \text{ kcal}/0,3 = 583275 \text{ kcal}; 583275 / 2600 \text{ kcal/kg} = 224,3 \text{ kg})$, ao custo de R\$ 24,67 por tonelada de produto. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $24,67 - 3,71 = \text{R\$ } 20,96$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 7,5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético pode alcançar R\$ 20,96 que equivale a 55% $(20,96/38,1)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 62880,00 $(3000 \times 20,96)$. Já a economia energética, em percentual, seria de 64,8 $(583275/900000)$.

⇒ Uma incorporação de 10% em massa de lama de alto-forno numa massa argilosa dá 110 kg (foi considerado uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 1100 quilos, já que ocorre uma perda de massa durante a queima de 10 a 12%);

Custo: R\$ 4,95 $((110 \times 45) / 1000)$.

Calorias fornecidas: 233310 kcal.

Economia energética: $233310 / 900000 = 25,9\%$. Isto equivale a 89,7 kg de lenha (233310/2600) ao custo de R\$ 9,87. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $9,87 - 4,95 = \text{R\$ } 4,92$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 5% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético é de R\$ 4,92 que equivale a 12,9% $(4,92 / 38,1)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhões de peças/mês ao massa de 2 kg/peça produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 14760,00 $(3000 \times 4,92)$.

Por fim, o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal. Isto mostra que a eficiência do forno garrafão é de cerca de 30,6%. Considerando que todo o calor gerado pela lama de alto-forno de dentro da cerâmica seria aproveitado, a economia de lenha seria de 299,1 kg $(233310 \text{ kcal} / 0,3 = 777700 \text{ kcal}; 777700 \text{ kcal} / 2600 \text{ kcal/kg} = 299,1 \text{ kg})$, ao custo de R\$ 32,91 por tonelada de produto. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto-forno: $32,91 - 4,95 = \text{R\$ } 27,96$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 10% em massa de lama de alto-forno a redução do custo energético pode alcançar R\$ 27,96 que equivale a 73,4% $(27,96 / 38,1)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de peças/mês ao massa de 2 kg/peça produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 83880,00 $(3000 \times 27,96)$. Já a economia energética, em percentual, seria de 86,4 $(777700 / 900000)$.

A Tabela 6.4 apresenta os valores de redução do custo energético proporcionado pela incorporação de até 10% em massa de lama de alto-forno numa cerâmica argilosa queimada em temperaturas da ordem de 900°C.

Tabela 6.4. Redução do custo energético, por tonelada de produto cerâmico, na etapa de queima que pode ser alcançada com a incorporação em massa de lama de alto-forno para o forno tipo garrafão (forno intermitente) queimado com lenha a 900°C.

Quantidade de lama de alto-forno incorporada à massa argilosa (% em massa)	Redução do custo energético (R\$ / %)
2,5%	6,99 / 18,3
5%	13,98 / 36,7
7,5%	20,96 / 55
10%	27,96 / 73,4

Como considerações finais observou-se que a principal justificativa para a incorporação de lama de alto-forno na cerâmica argilosa é a possibilidade de redução no gasto energético durante a etapa de queima. Os resultados demonstraram que a lama de alto-forno pode ser incorporada diretamente na cerâmica e que atua como material não plástico. Por outro lado, na massa argilosa utilizada, embora a plasticidade/extrudabilidade tenha sido melhorada, a lama de alto-forno acarretou um efeito deletério nas propriedades físicas e mecânicas após queima. Caso estas propriedades ainda atendam às normas técnicas, a incorporação da lama de alto-forno pode ser vantajosa. Incorporações em grandes quantidades acentuam o aparecimento de partículas de magnetita o que pode ser esteticamente indesejável para determinado tipo de produto. Deve-se ressaltar também que a lama de alto-forno, considerada como um resíduo combustível, pode até melhorar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica, por meio do fornecimento de calor no interior das peças o que pode acarretar uma sinterização mais eficiente. As características físicas e mineralógicas da massa argilosa podem influenciar neste aspecto. Por isso, recomenda-se estudar caso a caso.

Do ponto de vista ambiental, a cerâmica argilosa com 10% em massa de lama de alto-forno pode ser considerada como um material não inerte, pois alguns parâmetros ultrapassaram o limite máximo permitido por norma.

7. CONCLUSOES

Neste trabalho de caracterização de um resíduo siderúrgico, a lama de alto-forno, e de avaliação da sua incorporação nas propriedades físicas e mecânicas e na microestrutura de uma massa cerâmica argilosa queimada a 900°C, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A lama de alto-forno é um resíduo constituído predominantemente por óxidos de ferro e de finos de coque. A presença de finos de coque pode contribuir para a redução do gasto energético da cerâmica na etapa de queima em temperaturas na ordem de 430 a 760°C.
- A lama de alto-forno apresenta granulometria apropriada para a incorporação em cerâmica vermelha não havendo necessidade de peneiramento ou trituração.
- A lama de alto-forno atua como material não plástico e possibilita uma melhoria na plasticidade/extrudabilidade da massa argilosa investigada.
- Na massa argilosa investigada, a lama de alto-forno contribuiu para aumentar a absorção de água, reduzir a tensão de ruptura à flexão e aumentar a retração linear da cerâmica queimada. Este comportamento é atribuído à composição mineralógica do resíduo, bem como à quantidade de resíduo incorporado. A hematita permanece inerte durante a queima e os finos de coque aumentam a porosidade da cerâmica.
- Baseado nos resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se que o resíduo deva ser incorporado em percentuais de 5% no máximo em massa para minimizar os efeitos deletérios nas propriedades físicas e mecânicas e estéticas da cerâmica produzida em Campos dos Goytacazes.
- Do ponto de vista ambiental, foi observado que a lama de alto-forno incorporada em até 10% em massa na cerâmica argilosa não atende a todos padrões de solubilização investigados, sendo considerada um material não perigoso, não inerte.
- A incorporação em massa cerâmica possibilita a redução no gasto energético durante a etapa de queima.
- A Lama de alto-forno considerada como um resíduo combustível, pode até melhorar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica, por meio do fornecimento de calor no interior das peças o que pode acarretar uma sinterização mais eficiente.

8. SUGESTOES

Para trabalhos futuros, que vai ser desenvolvido no LAMAV por meio de uma tese de doutorado, sugere-se:

- Avaliar a variabilidade das características da lama de alto-forno, bem como o efeito desta variabilidade no processamento e na qualidade da cerâmica;
- Investigar diferentes temperaturas de queima e outros tipos de massa de cerâmica vermelha;
- Realizar testes industriais e avaliar as emissões atmosféricas.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984a). Determinação da Análise Granulométrica dos solos, NBR 7181-84, 1984. 13p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984b). Determinação do Limite de plasticidade, NBR 7181. 3p.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). NBR 7181: *Determinação da Análise Granulométrica de Solos*, Rio de Janeiro, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004a). Classificação de Resíduos Sólidos, NBR 10004, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004b). Lixiviação de Resíduos Sólidos, NBR 10005, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004c); Resíduos Sólidos, NBR 10004, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004b); Solubilização de Resíduos, NBR 10006, Rio de Janeiro, 2004.

Abajo, M. F., Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos. Ed. Beralmar S.A, Espanha, (2000) 360 p.

Accioly, A. M. A. ; Furtini Neto, A. E. ; Muniz, J. A. ; Faquin, V. ; Guedes, G. A. A. (2000). Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1483-1491.

American Society for Testing and Materials – ASTM, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, 1972.

American Society for Testing and Materials –ASTM, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, 1977.

Andrade, A.F.M.de (2006). Avaliação do potencial de uso do resíduo Lama concentrada de altos-fornos como fonte de zinco em cultura de arroz (*Oryza sativa* L.). Dissertação de Mestrado em Agronomia e Ciência do Solo. Seropédica - RJ, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/UFRRJ, 65p.

Andrés, A.; Días, M. C.; Coz, A.; Viguri, J.R.; Irabien, A. (2004). Utilization of Waste Materials in Clay Building Bricks. In: Proceedings 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Spain, 171-181.

Araújo, L. A. Manual de siderurgia. Editora arte e Ciência (1997). 470p.

Arcelor Mittal Brasil (2007). http://www.cst.com.br/produtos/co_produtos. Acessado em janeiro de 2007.

Arrivabene, L.F.; Calmon, J.I.; Souza, F.L.S.; Oliveira, M.C.B.; Oliveira, J.R. (2006). Escória de alto forno em concretos: propriedades mecânicas e análise petrográfica. Anais do 61º Congresso Anual da ABM.

ASTM - American Society for Testing and Materials, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, (1972).

Barba, A., Beltran, V., Feliu, C., Garcia, J.; Gines, F., Sanchez, E., Sanz, V. (1997). Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, Castellón, Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE, 1997.

Bahiense, A.V.; Pedroti, L.G.; Toledo, R.; Alexandre, J. (2007). Utilização do Planejamento Experimental na incorporação do resíduo da Indústria cerâmica em argamassas. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Salvador/BA, 2007.

Bel, D. B. (2006). Resíduos Industriais: soluções e perspectivas para o futuro. ABEBRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. São Paulo: VIII Semana Fiesp do Meio Ambiente, junho 2006.

Bertan, F.M.; Montedo, O.R.K., Floriano, F.J.; Piccoli, R. (2007). Reaproveitamento de resíduo da indústria siderúrgica na fabricação de cerâmica vermelha. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Blasco, A. (1992). “Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y Residuos Sólidos de La Industria Cerámica”, IMPIVA, Valencia, 1992.

Bobrovnitchii, G.S.; Ramalho, A.M.; Monteiro, S.N. (2003). Alguns aspectos ambientais das atividades metalúrgicas. Anais do 58º Congresso Anual da ABM.

Cabral, G. da L.L. (2005). Metodologia de produção e emprego de agregado de argila calcinada para pavimentação. Dissertação de mestrado em Engenharia de Transporte no Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2005.

Canto, E. L. do (1996) Minerais Minérios Metais: De onde vêm? Para onde vão? São Paulo: Ed. Moderna, 125p. (coleção Polêmica).

Carty, W.M.; Senapaty,U. (1998). Percelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 3-20.

Carvalho, J. (2002). Análise de ciclo de vida ambiental aplicada a construção civil – estudo de caso: Comparação entre cimentos Portland com adição de resíduos. São

Paulo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação (Mestrado), 2002. 102p.

Castelo Branco, V. T. F.; Motta, L. M. G.; Soares, J. B. (2004). O efeito da heterogeneidade do agregado de escória de aciaria nas propriedades de misturas asfálticas. In: XVIII ANPET, 2004, Florianópolis. XVIII Congresso Nacional de Ensino e Pesquisa em Transportes, 2004. v. 1. p. 103-114.

Cetrel S.A.(2006). Laudo de classificação de resíduo LC 062/06. Cetrel S.A. Empresa de Proteção Ambiental. Químico Responsável: Raimundo Nouta Pereira e Eduardo dos Santos Fountoura. Data: 31 de junho de 2006 . p.4.

Chiaverini,V (1986). Tecnologia mecânica. 2ª ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

Cho, T.R., Song, C.B.; Goto, S.K. (1997). Recovery of zinc from blast furnace sludge, Nonmunjip-Ch'unghnam Taehakkyo. Sanop Kisul Yon'guso 1997; 12(2):29-34.

Correa, A. R.; Villegas, E. A. (2000). Anais do 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP 2267.

Das, B.; Prakash, S.; Biswal, S.K; Reddy, P.S.R.; Mohapatra, B.K.; Tripathy, H.K. (2002) Report submitted to Ministry of Steel. Bhubaneswar, India: Govt. of India Regional Research Laboratory (CSIR), 2002.

Das, B.; Prakash, S.; Reddy, P.S.R.; Misra, V.N. (2006). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation & Recycling*, 2006. In Press.

Dondi, M.; Fabbri, B. (1998). Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais urbanos na produção de tijolos. *Cerâmica Informação*, p 17-29, 1998.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997a). Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production: A Review (Part 1), *Tile & Brick Int.*, 13: 218-225.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997b). Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production: A Review, *Tile & Brick Int.*, 13: 302-308.

Döring, J.; Beck, T.; Beyermann, M.; Gerler, J.; Mielcarek, J.; Schkade, U.K.(1995). "Exposure of workers during disposal of blast furnace sludge". Natural Radioactivity, Exposure and Radiation Protection for Selected Working Areas. EAN 9th WORKSHOP "OCCUPATIONAL EXPOSURE TO NATURAL RADIATION" Augsburg, Germany, October 2005.

Ereno, D. (2007). Resíduo vira aço – Lama recuperada retorna ao processo produtivo na CSN. In: Revista Pesquisa Fapesp, edição impressa 134, abril 2007.

Gonçalves, I.N.; Araújo, S.; Machado, O. (2000). Gerenciamento de resíduos sólidos da Acesita: caracterização e potencial de aplicação, In: Anais do 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ : 2819-2828.

Gonçalves, R.R.; Oliveira, J. L. R. de; Cunha, F.G. ; Ferreira, A.M.; d'Andrea, C.H.S. (2006). A expansão da área de produção de gusa da CST visando oito milhões de toneladas de gusa. 61º Congresso Anual da ABM.

Harano, E.L.M.; Menezes, H.G.; Oliveira, L.M.; Larcher, A.;Andrade, M.W.M. (2006). Metodologia de controle no consumo de co-produtos na sinterização da CST - Arcelor Brasil. Anais do 61º Congresso Anual da ABM.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2006 (2007). Pesquisa do Produto Interno Bruto. www.ibge.gov.br/home/estatistica/calendario2007.shtm. Acesso em maio de 2007.

IBS-Instituto Brasileiro de Siderurgia (2008). <http://www.ibs.org.br/estatisticas2.asp>. Acesso em maio de 2008.

IBS-Instituto Brasileiro de Siderurgia (2007). http://www.ibs.org.br/siderurgia_processo_siderurgico.asp. Acesso em agosto de 2007.

IISI – International Iron and steel Institute (2007). Steel production and use: geographical distribution, 2006. <http://www.worldsteel.org>. Acesso em agosto de 2007.

IISI – International Iron and steel Institute (2008). World crude steel production 1950-2007. www.worldsteel.org. Acesso em abril de 2008.

John, V.M (1995). Cimentos de escória Ativa com Silicato de Sódio. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 1995.

John, V.M.; Angulo, S.C.; Agopyan, V. (2003). Sobre a necessidade de metodologia de pesquisa e desenvolvimento para reciclagem. PCC - Departamento Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica. EP USP: São Paulo, 2003.

Jonker, A.; Potgieter, J.H. (2004). An evaluation of selected waste resource for utilization in ceramic materials applications. Journal of the European ceramic society: 1-5.

Kolb H, Leipold W. Slag for the building industry. Radex Rundschau 1993; 1-2:261-9.

Landow, M.P.; Martinez, M.; Barnett, T (1997). The recycling of waste oxides at Great Lakes division National Steel Corporation. In: Iron making conference proceedings, vol. 56; 1997. 13-6p.

Longo, E. (2007). “Lama recuperada retorna ao processo produtivo na CSN”. In: Revista Fapesp, abril, 2007.

Lopez, F.A.; Carlos Sainz, P.; Alonso E.; Manuel, J. (1995). Adsorption of Pb⁺ on blast furnace sludge. *Chem. TechnolBiotechnol* 1995; 62 (2):200-6.

Lopez, F.A.; Medina, J., Sainz, E.; Alonso, M. (1991). Recovery of carbon from blast furnace dusts. *Afinad* 1991; 433:159-66.

Lopez-Delgado, A.; Pirez, C.; Lopez, F. A. (1996). The influence of carbon content of blast furnace sludges and coke on the adsorption of lead ions from aqueous solution. *Carbon* Vol. 34, No. 3, pp. 423-431, 1996.

Lopez-Delgado, A.; Pirez, C.; Lopez, F. A. (1998). Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Research* Vol. 32. nº 4 pp. 989-996, 1998.

Maciel, G.S.; Andrade, P.M.; Intorne, S.C.; Vernilli Jr, F.; Monteiro, S.V.;Vieira, C.M.F. (2006) Avaliação microestrutural e ambiental de cerâmica vermelha incorporada com Lama fina de Aciaria. In: *Anais 61º Congresso Anual da ABM*, Rio de Janeiro, RJ. 805-812p.

Makkonen, H. T.; Heino, J.; Laitila, L.; Hiltunen, A.; Pöyliö, E.; Häkki, J. (2002) *Resources, Conservation and Recycling*, 35, 77p.

Makkonen, H.T.; Heino, J.; Laitila, L.; Hiltunen, A.; Pöyliö, E.; Häkki, J. (2002). Optimization of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge. *Resources, Conservation and Recycling*, 35: 77-84p.

Mamede, F.C. (1999). Propriedades dos aços para estrutura. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. 37p. <http://www.set.eesc.usp.br/cursos>. Acesso em julho de 2007.

Mansfeldt, T.; Dohrmann, R. (2001). Identification of crystalline cyanide-containing compound in blast furnace sludge deposits. In: *J. Environ Qual* 2001; 30: 1927-32.

Marsigli, M., Dondi, M., "Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura", *L'Industria dei Laterizi*, v. 46, pp. 214-222, 1997.

Medina, V.M. (2006). Produção e uso sustentável de materiais: gestão ambiental e análise de vida. Anais do 61º Congresso Anual da ABM.

Menezes R.R.; Neves, G. de A.; Ferreira, H. C. (2002). O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista brasileira engenharia agrícola e ambiental*, vol.6 nº 2. Campina Grande 2002.

Menezes, R. R; Almeida, R. R.; Santana, L.N.L.; Ferreira, H.S.; Neves,G.A.; Ferreira, H.C., (2007). Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. In: *Revista Matéria*, v.12 n.1, pp. 226-236, 2007.

Milaré, E (2000). *Direito do ambiente*. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2000. 687p.

Mohai, I.; Szépvölgyi, J. (2005) Treatment of particulate metallurgical wastes in thermal plasmas. *Chemical engineering and processing*. 44:214-229.

Monteiro, S. N.; Dias, C. A. C. M.; Vasconcellos, A. M. ; Vieira, C. M. F.(2007). Recycling of Blast Furnace Sludge into Clayey Ceramics. In: TMS 2007 136th Annual Meeting & Exhibition, 2007, Orlando. Extraction, Processing, Structure and Properties Proceedings, 2007. p. 21-27.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. (2002). Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State, *Tile & Brick Int.*, 18 (3), 152-157p.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. (2004). Solid state sintering of red ceramics at lower temperatures. *Ceramic International* 30:381-387.

Mourão, M.B. (eds) (2004) Siderurgia para não siderurgistas, Programa de educação continuada da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 251p.

Nascimento, R. C.; Lenz, G.; Santos, D. M. dos, Capocchi, J. D. T.; Takano, C.; Mourão, M. B. (2000). Anais do 55^o Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ, 2647p.

Nascimento, R.C.; Lenz, G.; Santos, D.M. dos; Capocchi, J.D.T.; Takano, C.; Mourão, M.B. (2000). Caracterização e viabilização para reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: Anais do 55^o Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ, 2647-2656p.

Oliveira, G.E.; Holanda, J.N.F. (2004) Análise do impacto ambiental causado pela utilização do resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 50:185-189.

Oliveira, L.C.P. (2006). Panorama da Gestão de resíduos: evolução e tendências. www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestao_de_Residuos.pps. Acesso em julho de 2007.

Oliveira, M.R.C; Martins, J. (2003) Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó de balão” gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/ MG. *Química Nova*, 26 (1): 5-9.

Ortiz, N.; Fungaro, D. A. ; Pires, M. A. F. ; Bressiani, J. C. (2001). The use of steelworks residue to remove cadmium ions from aqueous solutions. In: IUPAC workshop electrochemistry and interfacial chemistry in environmental clean up and green chemical processes, 2001, Coimbra.

Ortiz, N.; Pires, M. A. F.; Bressiani, J. C. (2002). Estudo da utilização de resíduo siderúrgico como material adsorvedor dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em solução e em suspensões aquosas.. In: Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais - CBPA, 2002, Santos. Anais do Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais CBPA's 2002.

Pracidelli, S., Melchiades, F. G. (1997). Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 1/2, p. 31-35, 1997.

Prado, R. de M.; Fernandes, F.M. (2000). Escória de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana de açúcar em vaso. *Scientia Agricola*, v.57, 739-744p.

PUC Rio. O processo de produção de tiras a quente em uma usina siderúrgica integrada a coque. Certificação digital nº 0016128/CA.

Reis, J.P. dos; Wehle, M.; Folgueras, M.V.; Correia, S.L. (2007). Incorporação de escória de alto-forno e vidro reciclado em cerâmica vermelha. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Reis, J.P., Wehle, M., Folgueras, M.V., Correia, S.L. (2006). Estudo de alternativas para a formulação de massas cerâmicas para a produção de tijolos empregando argilas da região de Joinville. 50 CBC, Blumenau, 2006.

Rennert, T.; Mansfeldt, T, (2002). Sorption and desorption of iron-cyanide complexes in deposited blast furnace sludge. In: *Water Research* 36 (2002) 4877-4883.

Rincón, J.M.; Hernández-Crespo, M.S.; Romero, M. (2004). Vitrification of industrial wastes. *Anais do Congresso da Espanha*: 685-697p.

Rossin, C.H. (2006). Tratamento de resíduos industriais. PricewaterhouseCoopers, São Paulo: VIII Semana Fiesp do Meio Ambiente, junho 2006.

SEBRAE (2007). [http:// www.sc.sebrae.com.br/novos_destaque/opportunidade](http://www.sc.sebrae.com.br/novos_destaque/opportunidade). Acesso em junho de 2007.

Segadães, A. M.; Kniess, C.; Acchar, W.; Kuhnen, N. C.; Hotza, D. (2004). Proceedings 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Spain, 503p.

Serbent, H.; Maczecz, H.; Rellermeyer (1975). H. Large-scale test for the treatment of BF sludge and B.O.F. dust according to aelz process (retroative coverage). In: Iron making proceedings, vol. 34; 1975. 194-205p.

Shih, P. H., Wu, Z. Z., Chiang, H. L (2004). Characteristics of bricks made from waste steel slag. Waste Management. Vol. 24. 2004. 1043 – 1047p.

Silva, J.G. (1999). O Novo rural brasileiro. Instituto de Economia. São Paulo: UNICAMP, 1999. 153p.

Silva, J.G. da; Silva, M.G. da; Silva, V.G. da (2007). Análise do ciclo de vida de tijolos prensados de escória de alto-forno. Anais do 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2007.

Sobrinho, P.J.N.; Tenório, J.A.S. (2000). Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço. In: Anais do 55o Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ (2000) 2607-2617.

TC 2000, 1998. Telecurso 2000 Mecânica: Materiais (1998). Editora Globo, São Paulo: ISBN:85.250.1605-5.

Tripathy, report submitted to Ministry of Steel (2002). Bhubaneswar,India: Govt. of India Regional Research Laboratory (CSIR).

Valentina, L.V.D.; Hinz, R.T.P.; Franco, A.P., (2006). Produção mais limpa e avaliação do ciclo de vida: estratégias para garantir desenvolvimento sustentável. Anais do 61º Congresso Anual da ABM.

Valor Econômico (2007). Empresas ArcelorMittal.

<http://www.valoronline.com.br/valoreconomico/empresascitadas.html>. Acesso em maio de 2007.

Van Herck P.; Vandecasteele C.; Swennen R.; Mortier R. (2000). Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. *Environ Sci Technol* 2000; 34 (17): 3802-8.

Vieira, C.M.F.; Andrade, P.M.; Maciel, G.S.; Vernilli Jr.,F.; Monteiro, S.N. (2006). Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. In: *Materials Science and Engineering A* 427: 142-147.

Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N.; Duailibi, J. (2005). Considerações sobre o Uso da Granulometria como Parâmetro de Controle de uma Argila Sedimentar. *Cerâmica Industrial*, 10 (1) Janeiro/Fevereiro, 2005.

Vieira, C.M.F.; Soares, T.M.; Monteiro, S.N. (2003). Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. *Cerâmica*, 49:245-250.

Vieira 2004

Yamamoto, J. K.; Kihara, Y. ; Coimbra, A. M. ; Montanheiro, T. J. (1997). Environmental Impact Reduction In The Production Of Blended Portland Cement In Brazil. *Environmental Geosciences, Estados Unidos*, v. 4, n. 4, p. 192-206, 1997.

Zeydabadi, B.; Mowla, D.; Shariat, M.H.; Kalajahi, J. (1997). Zinc recovery from blast furnace flue dust. *Hydrometallurgy* 47(1), pp. 113-125.

