

**RECICLAGEM DE LAMA DE ALTO-FORNO EM CERÂMICA
VERMELHA**

CLAUDIO ANDRÉ CHAGAS MARTINS DIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
OUTUBRO-2011**

RECICLAGEM DE LAMA DE ALTO-FORNO EM CERÂMICA VERMELHA

CLAUDIO ANDRÉ CHAGAS MARTINS DIAS

"Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Professor Carlos Maurício Fontes Vieira

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
OUTUBRO-2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

05/2012

Dias, Claudio André Chagas Martins

Reciclagem de lama de alto-forno em cerâmica vermelha / Cláudio André Chagas Martins Dias. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xii, 142 f. : il.

Tese (Doutorado 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, 2011.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 122-133.

1. Caracterização 2. Cerâmica vermelha 3. Lama de alto forno 4. Eflorescência 5. Análise ambiental 6. Análise de gases 7. Resíduo I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.14

RECICLAGEM DE LAMA DE ALTO-FORNO EM CERÂMICA VERMELHA

CLAUDIO ANDRÉ CHAGAS MARTINS DIAS

"Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em: 05 de outubro de 2011.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior (EEL-USP)

Prof. Dr. Rubén Sánchez Rodriguez (UENF)

Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Junior (UENF)

Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira (UENF)-
Orientador

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- O Alto-forno e a produção de ferro gusa	4
2.2- Resíduos sólidos	12
2.3- Cerâmica vermelha	14
2.4- Incorporação de resíduos em cerâmica	15
2.5- Resíduos da produção do ferro gusa	22
2.6- Características da lama de alto-forno	25
2.7- Análise ambiental	29
2.8- Patologias que podem ocorrer a partir da incorporação da lama de alto-forno	33
2.8.1- Eflorescências	33
2.8.2- Coração Negro	41
2.9- Análise de gases originários da queima da cerâmica vermelha ...	44
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1- Etapas do procedimento experimental	47
3.2- Caracterização das matérias-primas	49
3.2.1- Análise das fases mineralógicas	49
3.2.2- Análises térmicas (ATD/DTG/TG e DSC).....	49
3.2.3- Análise elementar por fluorescência de raios-X	50
3.2.4- Distribuição do tamanho de partículas	50
3.2.5- Análise morfológica	51
3.3- Preparação das formulações e dos corpos de prova	51
3.4- Plasticidade	52
3.5- Propriedades tecnológicas	53
3.5.1- Massa específica aparente	53

3.5.2- Retração diametral	53
3.5.3- Compressão diametral	54
3.5.4- Absorção de água	54
3.6- Análise microestrutural	55
3.6.1- Microscopia ótica (MO)	55
3.6.2- Microscópio eletrônico de varredura	55
3.6.3- Volume e tamanho de poros por porosimetria de mercúrio	55
3.7- Análise de gases	55
3.8- Avaliação Industrial	57
3.9- Análise Ambiental	57
CAPÍTULO 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1- Caracterização da argila	59
4.1.1- Caracterização mineralógica	59
4.1.2 - Caracterização química	62
4.1.3 - Caracterização física	63
4.2- Caracterização do resíduo	64
4.2.1- Composição química e análise imediata da lama de alto-forno	64
4.2.2- Caracterização mineralógica	66
4.2.3- Caracterização morfológica	71
4.3- Propriedades Físicas e Mecânicas	75
4.3.1- Plasticidade	75
4.3.2- Densidade Aparente a seco e queimadas	77
4.3.3- Absorção de água	78
4.3.4-Retração Diametral	80
4.3.5- Resistência Mecânica	81
4.4- Microestrutura das cerâmicas queimadas	83
4.4.1- Microscopia ótica (MO)	83
4.4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	86
4.4.3- Porosimetria de mercúrio	91
4.5- Determinação dos sais solúveis e eflorescência	92
4.6- Análise de gases	95

4.6.1- Análise de gases da argila	96
4.6.2- Análise de gases da lama de alto-forno	98
4.7- Teste Industrial	103
4.7.1- Emissões Atmosféricas	103
4.7.2- Análise Ambiental	107
4.7.3- Propriedades Físicas e Mecânicas das Cerâmicas Queimadas	109
4.8- Análise Econômica	110
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES	117
Referências Bibliográficas	120
Anexos	132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição e poder calorífico médio dos gases de alto-forno e coqueira	12
Tabela 2: Produção da cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes em 2005	17
Tabela 3: Composição química do rejeito de minério de ferro	19
Tabela 4: Composição química e poder calorífico do coque de petróleo	22
Tabela 5: Valores obtidos para tensão de ruptura e do coeficiente de correlação linear para corpos cerâmicos incorporados com coque de petróleo	23
Tabela 6: Composição química da lama de alto-forno	28
Tabela 7: Composição química das argilas A, B, C, D	30
Tabela 8: Composição química de 4 tipos de argila encontradas em Campos dos Goytacazes	30
Tabela 9: Resultado de análises das amostras solubilizadas para as argilas A, B, C e D	31
Tabela 10: Resultado de análises das amostras solubilizadas para as argilas A, B, C e D incorporadas de 5 e 10% em lama de alto-forno	32
Tabela 11: Análise do material particulado	34
Tabela 12: Tendência ou não de diversos sais misturados com argilas de formar eflorescências.....	42
Tabela 13: Formulação da massa cerâmica	54
Tabela 14: Composição química da argila	65
Tabela 15: Composição química da lama de alto-forno (% em massa)	67
Tabela 16: Análise imediata e poder calorífico da lama de alto-forno	68
Tabela 17: Densidade a seco, teórica e relativa das composições	79
Tabela 18: Resultados da análise de massa bruta	110
Tabela 19: Resultados do ensaio de lixiviação.....	110
Tabela 20: Resultados do ensaio de solubilização.....	111
Tabela 21: Absorção de água e resistência à compressão dos blocos cerâmicos	

sem lama e com lama de alto forno	112
Tabela 22: 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 900°C.....	117
Tabela 23: 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 Hoffmann (forno contínuo) queimado com lenha a 900°C.....	117
Tabela 24: 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 Túnel (forno contínuo) queimado com gás natural a 900°C.....	118

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1: Esquema de um alto-forno com as seguintes partes: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho	5
Figura 2: Zonas internas de um alto-forno	7
Figura 3: Estrutura interna da parede do alto-forno, com seus refratários	8
Figura 4: Arranjo de um Venturi para gás de alto-forno	9
Figura 5: Sistema de limpeza dos gases de alto-forno	10
Figura 6: Esquema de um precipitador eletrostático	11
Figura 7: Fluxograma de envio da lama de alto-forno para os espessadores da Arcelor Mittal	12
Figura 8: Esquema de instalação de um alto-forno e seus equipamentos auxiliares	13
Figura 9: Classificação dos resíduos sólidos quanto à sua origem	14
Figura 10: Absorção de água da massa cerâmica em função da incorporação do resíduo de minério de ferro e da temperatura de queima.....	20
Figura 11: Tensão de ruptura à flexão da massa cerâmica em função da incorporação do resíduo de minério de ferro e da temperatura de queima	21
Figura 12: Absorção de água dos corpos cerâmicos incorporados com coque de petróleo	23
Figura 13: Percentual de resíduos gerados na produção de ferro gusa	24
Figura 14: Resultado da incorporação de lama de alto-forno em cerâmica vermelha queimada a 900°C para as propriedades absorção de água (a), retração linear (b) e módulo de ruptura à flexão (c).....	30
Figura 15: Eflorescência provocada por sulfato de magnésio no centro e sulfato de cálcio na borda	37
Figura 16: Eflorescência causada por Sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	38
Figura 17: Eflorescências causadas por: a) Carbonato de Cálcio (CaCO_3) e b) matéria orgânica	39
Figura 18: Eflorescência causada pelo vanádio: a) de caráter solúvel com uma	

coloração amarelada, b) insolúvel de coloração escura	39
Figura 19: Massa cerâmica durante as diferentes etapas do processo de secagem: (a) partícula de argila separada por grossas películas de água; (b) e (c) eliminação parcial da água resultante em uma crescente aproximação das partículas; (d) eliminação total da água ocasiona o contato das partículas de argila	40
Figura 20: Vaporização da água de uma massa úmida: (a) vaporização da água na lâmina líquida superficial; (b) vaporização na face dos poros; (c) vaporização no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície	41
Figura 21: Peças cerâmicas, à esquerda sem e à direita com coração negro ...	43
Figura 22: Mecanismo de reação de oxidação no interior da peça cerâmica para eliminação de coração negro	45
Figura 23: Perfil da concentração dos gases CO ₂ e CH ₄ das argilas incorporadas com lodo de ETA do município de Campos dos Goytacazes (RJ).	47
Figura 24: Liberação do gás CO ₂ e CO das argilas incorporadas com escória de aciaria em relação à temperatura do forno	48
Figura 25: Foto da argila amarela (a) e da lama de alto-forno (b) utilizada na indústria cerâmica	49
Figura 26: Fluxograma das etapas de caracterização dos matérias-primas, bem como dos ensaios laboratoriais.....	50
Figura 27: Corpos de prova recém prensados com as seguintes concentrações em resíduo: 0; 2,5; 5; 7,5 e 10%	53
Figura 28: Esquema de funcionamento do URAS-14 ABB	58
Figura 29: Difratoograma de raios-X da argila	61
Figura 30: Curvas de ATD/TG/DTG da argila	63
Figura 31: Curva DSC/TG da argila caulínica de Campos dos Goytacazes (RJ)	64
Figura 32: Curva de distribuição de tamanho das partículas da argila	66
Figura 33: Difratoograma de raios-X da lama de alto-forno. C = calcita (CaCO ₃); H = hematita (Fe ₂ O ₃); M = magnetita (Fe ₃ O ₄); Mt = maghemita; Q = quartzo	

(SiO ₂); W = wustita (FeO)	69
Figura 34: Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo	70
Figura 35: Diagrama de Winkler com a localização das argilas com 0% e 10% em concentração de lama de alto-forno e a lama de alto-forno (100%).....	71
Figura 36: Curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto-forno	72
Figura 37: Curva DSC/TG da lama de alto-forno	73
Figura 38: Micrografia ótica da lama de alto-forno natural	73
Figura 39: Micrografia ótica da lama de alto-forno	74
Figura 40: Micrografia ótica das partículas de lama de alto-forno	74
Figura 41: Micrografia da lama de alto-forno com análise de EDS	75
Figura 42: Mapeamento da micrografia da lama de alto-forno dos elementos Ferro, Cálcio, Silício, Magnésio e Zinco	76
Figura 43: Mapeamento da micrografia da lama de alto-forno dos elementos Enxofre e Fósforo	77
Figura 44: Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg	78
Figura 45: Densidade Aparente dos corpos cerâmicos a seco e queimados a 750, 900 e 1050°C	80
Figura 46: Absorção de água dos corpos de provas queimados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C	81
Figura 47: Retração diametral dos corpos de prova queimados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.....	82
Figura 48: Compressão diametral dos corpos de prova queimados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.....	84
Figura 49: Micrografias das peças cerâmicas sem incorporação, queimadas a 750 e 1000°C	85
Figura 50: Micrografias das peças cerâmicas com 5% de incorporação em lama de alto-forno, queimadas a 750, 900 e 1050°C	86
Figura 51: Micrografias das peças cerâmicas com 10% de incorporação em lama de alto-forno, queimadas a 750, 900 e 1050°C	87
Figura 52: Micrografia de MEV da cerâmica sem incorporação de lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS	88

Figura 53: Micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 900°C	88
Figura 54: Micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 1050°C.....	89
Figura 55: Micrografia de MEV da cerâmica incorporada com 10% em lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS mo ponto 1.....	89
Figura 56: Micrografia de MEV da cerâmica incorporada com 10% em lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS nos pontos 1 e 2.....	90
Figura 57: Mapeamento de micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 750°C incorporada com 10% em lama de alto-forno para os seguintes elementos químicos: Si, Al, Fe e Ca.....	91
Figura 58: Micrografia de MEV da cerâmica queimada a 900°C com análise de EDS	92
Figura 59: Micrografia de MEV da cerâmica queimada a 1050°C com análise de EDS	92
Figura 60: Curva de porosimetria de mercúrio para as composições sem resíduo e com incorporação de lama de alto-forno em 10% para as temperaturas de queima de 750 e 1050°C	93
Figura 61: Micrografia ótica do resíduo de vaporização da lama de alto-forno...	95
Figura 62: Micrografia de MEV do resíduo de vaporização da lama de alto-forno	95
Figura 63: Mapeamento dos elementos químicos Ca, C, K, Na e S no sal de eflorescência	96
Figura 64: Difratoograma de raios-X do sal solubilizado da lama de alto-forno....	97
Figura 65: Perfil da curva de emissão dos gases CO ₂ e CO da queima da argila caulínica de Campos dos Goytacazes	99
Figura 66: Perfil da curva de emissão dos gases CO ₂ e CO da queima da lama de alto-forno	101
Figura 67: Perfil da curva de emissão dos gases NO da queima da lama de alto-forno	102
Figura 68: Perfil da curva de emissão de SO ₂ da queima da lama de alto-forno	103
Figura 69: Difração de raios-X da lama de alto-forno calcinada a 1100°C	104
Figura 70: Concentração de material particulado proveniente da queima dos	

blocos de vedação sem lama de alto forno	105
Figura 71: Concentração de material particulado proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto forno	106
Figura 72: Concentração de dióxido de nitrogênio proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto forno	107
Figura 73: Concentração de dióxido de nitrogênio proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto forno	107
Figura 74: Concentração de dióxido de enxofre proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto-forno	108
Figura 75. Concentração de dióxido de enxofre proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto-forno	108

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo caracterizar um resíduo siderúrgico, a lama de alto forno, e avaliar o efeito da sua incorporação nas concentrações entre 0 e 10% em peso nas propriedades e na microestrutura de uma massa argilosa. O resíduo foi submetido a ensaios de caracterização mineralógica, química, física, morfológica, análise de gases e de eflorescência. Foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial a 35 MPa para queima em forno de laboratório às temperaturas de 750, 900 e 1050°C. As propriedades físicas e mecânicas avaliadas foram: retração linear, absorção de água e compressão diametral. A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por MO e MEV. A análise de gases da argila e do resíduo foi realizada utilizando um analisador de gases URAS-14. O teste industrial propiciou a avaliação das emissões de particulados, SO₂ e NO₂. A análise ambiental foi realizada por meio das técnicas de lixiviação e solubilização com as peças coletadas na cerâmica. Os resultados mostraram que a lama de alto-forno é constituída predominantemente de compostos de ferro e de material carbonoso. A granulometria deste resíduo é favorável à incorporação em cerâmica vermelha. A lama de alto-forno possui um grande potencial para formação de eflorescência, devido à identificação do composto salino Ca₂SO₄(H₂O)₂ em sua composição. A análise ambiental classificou os artefatos cerâmicos como não-perigoso e não-inerte. Os resultados mostraram que é vantajoso a incorporação desse resíduo, em pequenas quantidades na massa argilosa, do ponto de vista econômico, pois proporciona uma economia no consumo de combustível durante a queima da cerâmica devido à combustão dos finos de coque. Além de ser uma atitude ambientalmente correta para a destinação final do material.

Palavras-chave: caracterização, cerâmica vermelha, lama de alto forno, eflorescência, análise ambiental, análise de gases, resíduo.

ABSTRACT

This work has the objective to characterize a steel making plant waste, the blast furnace sludge, and to evaluate the effect of its incorporation in concentrations from between 0 and 10% of weight on the properties and microstructure of clayey mass. The waste was submitted to mineralogical, chemical, physical, gas analysis and efflorescence tests. Specimens were prepared by uniaxial mold press at 35MPa and then fired in laboratory furnace at the temperatures of 750, 900 and 1050°C to determine the physical and mechanical properties as water absorption, diametrical shrinkage and diametrical compression. The microstructure of fired ceramics was evaluated by scanning electron and optic microscopy. The clay and waste gas analysis were performed through a gas analyzer URAS-14. The industrial test allowed the evaluation particulates, SO₂ and NO₂ emissions. The environmental analysis was performed through leaching and solubilization techniques with bricks made in ceramic industry. The results showed that the blast furnace sludge is predominantly composed of iron compounds and carbonaceous material. The particle size of the waste is appropriated for its incorporation into red ceramics. The blast furnace sludge has great potential for efflorescence formation, because the identification of saline compound Ca₂SO₄(H₂O)₂ in its composition. The environmental analysis classified the bricks as non-dangerous and non-inert. The results showed that it is valuable to incorporate this residue in small quantities in the clay mass, from an economic standpoint, it provides a fuel's economy consumption during the firing due to the combustion of coke fines. Besides to be an environmentally correct attitude to the material's final destination.

Key-words: characterization, red ceramic, blast furnace sludge, efflorescence, environmental analysis, gas analysis, waste.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Em dias atuais, com o aumento crescente da população mundial, a demanda por produtos industrializados vem aumentando na mesma proporção. Somente no Brasil, o crescimento populacional de 2000 a 2010 foi de 12,3% (IBGE, 2010). A crescente atividade industrial mundial e a ausência de programas de gestão de resíduos promovem cada vez mais uma destinação incorreta de restos industriais, aumentando o passivo ambiental para as empresas geradoras e trazendo como consequência um comprometimento da qualidade de vida de gerações futuras.

A indústria é apontada como uma grande geradora de diversos tipos de resíduos, muitos destes podem ser prejudiciais aos seres humanos e animais. Além disso, podem contaminar os solos e os lençóis freáticos, além de poluir o ar emitindo gases e particulados, aumentando assim a incidência do efeito estufa, da chuva ácida, podendo provocar redução da camada de ozônio e provavelmente, elevar o índice de doenças respiratórias.

O setor siderúrgico, por exemplo, gera uma grande diversidade de resíduos, que quanto ao estado físico podem ser sólidos, efluentes líquidos e gasosos. Eles podem ser classificados em três grandes grupos como recicláveis: contendo ferro, finos de coque e escórias (Takano et al, 2000). Dependendo do tipo de resíduo e sua composição química ele pode retornar ao processo de produção de aço, caso contrário ele pode ser descartado em um aterro sanitário ou ser comercializado como matéria-prima de outra ramificação industrial.

A lama de alto-forno é um resíduo gerado a partir da lavagem dos gases do alto-forno. Sua reciclagem no processo é dificultada pela presença de metais, principalmente o zinco, que causa problemas operacionais no alto-forno em elevadas proporções (Ereno, 2007).

A sua incorporação em cerâmica vermelha apresenta-se como um advento tecnológico com consequências positivas para os dois ramos industriais, e que já ocorre em diversas unidades produtoras de cerâmica no Brasil.

Para o setor siderúrgico proporciona uma destinação do resíduo, que em boa parte, seria enviado para um aterro sanitário. Já para a indústria

cerâmica a incorporação desse resíduo promove a redução do consumo energético durante o processo de queima de seus produtos, de acordo com as informações repassadas pelos ceramistas.

1.1- Objetivos

O trabalho tem como objetivo geral avaliar a incorporação de lama de alto-forno proveniente da siderúrgica ArcelorMittal-Tubarão em cerâmica vermelha.

Com relação aos objetivos específicos, há os seguintes propósitos:

- Determinar o percentual máximo de resíduo que possa ser incorporado na massa argilosa;
- Caracterizar o resíduo quanto à possibilidade de formação de eflorescência;
- Avaliar o efeito da utilização do resíduo na plasticidade/trabalhabilidade da massa argilosa;
- Avaliar o efeito da temperatura de queima e da concentração do resíduo nas propriedades e na microestrutura das cerâmicas;
- Identificar os possíveis gases gerados durante a queima da argila e da lama de alto-forno.
- Verificar por meio de ensaio de lixiviação e solubilização o efeito do resíduo a presença de possíveis elementos tóxicos e perigosos na cerâmica queimada.
- Determinar os níveis de emissões de particulado e de gases emitidos pelas cerâmicas incorporadas e não incorporadas com o resíduo.

1.2- Justificativas:

- Possibilidade de melhora, do processamento, das propriedades tecnológicas, além da redução do gasto energético da cerâmica vermelha.
- Elaboração de produtos de melhor qualidade com menor custo energético;
- Destinação imediata de um resíduo não inerte;

- Determinação do potencial poluidor por meio das emissões atmosféricas.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O Alto-forno e a produção de ferro gusa

O Alto-forno é o principal equipamento utilizado na metalurgia do ferro (Chiaverini, 1986), ele é um sistema destinado a produzir ferro gusa em estado líquido a uma temperatura em torno de 1500°C, com a qualidade e em quantidades necessárias para o bom andamento dos processos produtivos subsequentes (Mourão, 2004).

O ferro gusa é a forma intermediária pela qual passa praticamente todo o ferro utilizado na produção do aço. É um produto de primeira fusão obtido a partir da redução do minério em alto-forno. É uma liga composta de ferro (90 a 95%) e carbono (3 a 4,5%), na forma de cementita (Fe_3C). Possui como principais impurezas o silício (0,3 a 2%), o enxofre (0,01 a 1%), o fósforo (0,05 a 2%) e o manganês (0,5 a 2%)(Romeiro, 1997).

Segundo Mourão (2004), um alto-forno é composto basicamente de cinco partes, que serão apresentadas adiante:

- Goela: Parte superior do alto-forno; é nesse local que se situa o sistema de carregamento. O sistema de carregamento mais conhecido chama-se “copo e cone”, ele é constituído de uma tramonha de recebimento de carga ligada ao silo, cujo fundo corresponde ao sino ou cone grande.

Após o carregamento da tremonha de recebimento, a carga é descarregada no silo. Finalizada a descarga, o cone pequeno abre-se e descarrega o material na tremonha inferior.

Quando há carga suficiente tremonha inferior, o cone grande se abre, despejando a carga no interior do alto-forno. O sistema funciona de maneira que, a abertura do cone é feita quando o cone pequeno é fechado, de modo que evite o escape de gases durante o carregamento (Chiaverini, 1986). As cargas no interior do alto-forno são dispostas alternadamente, coque e carga metálica.

- Cuba: Compreende a maior parte volumétrica do alto-forno, tem o formato tronco-cônico, com menor diâmetro na parte superior.

- Ventre: Parte cilíndrica de união entre a cuba e a rampa.

- Rampa: Região de formato tronco-cônico com o menor diâmetro na parte inferior. É a zona mais quente do alto-forno, seu formato auxilia na sustentação da carga e o gotejamento de gusa e escória para o cadinho através dos interstícios de partículas de coque.

- Cadinho: É a parte do alto-forno onde se acumulam o metal fundido e a escória, resultantes das reações que ocorreram em seu interior.

A Figura 1 apresenta o aspecto de um alto-forno com as suas respectivas partes.

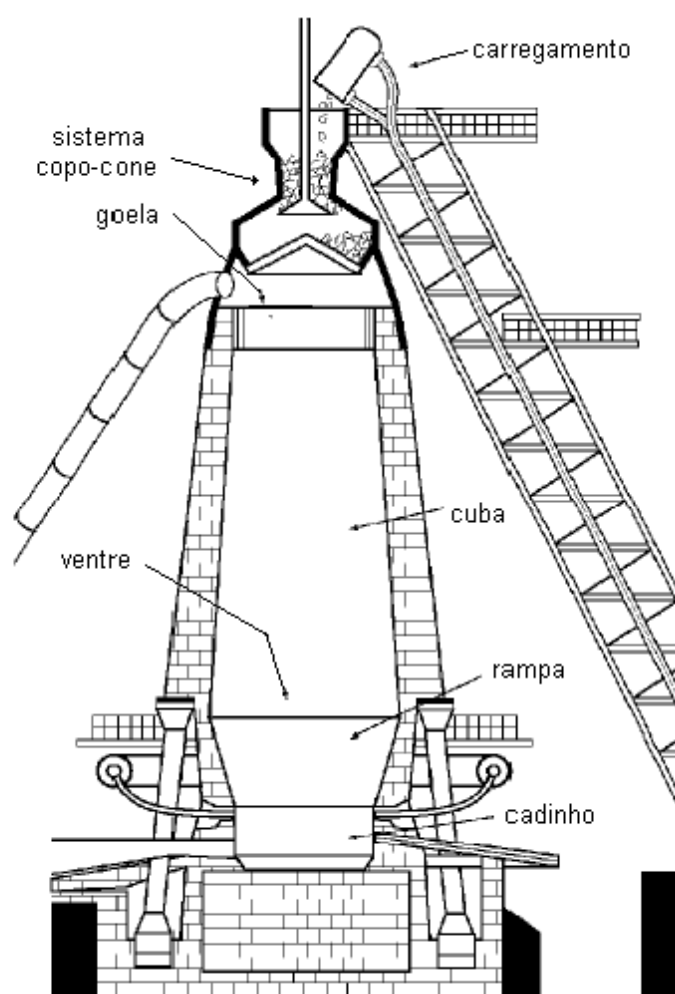


Figura 1: Esquema de um alto-forno com as seguintes partes: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho.

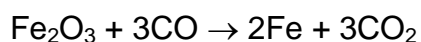
No interior de um alto-forno diversas zonas internas foram diferenciadas de acordo com sua operação e do estado físico de seus

componentes. As características e as reações químicas principais de cada zona serão descritas a seguir:

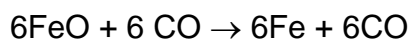
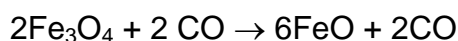
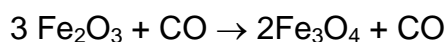
1- Zona Granular ou de Redução: Nessa região o minério e o coque mantêm sua configuração como foram carregados, coexistindo gases e sólidos. Assim sendo, a redução dos óxidos de ferro ocorre apenas no estado sólido.

As reações que ocorrem nessa região são:

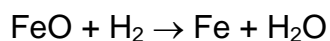
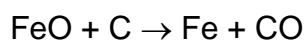
- Na parte mais alta, devido à baixa temperatura, ocorre a geração de CO₂:



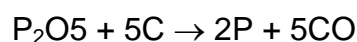
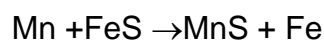
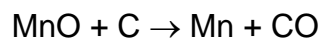
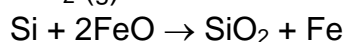
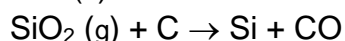
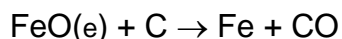
- Na parte mais baixa da zona, a uma temperatura de aproximadamente 1000°C inicia-se a redução do minério:



2- Zona Coesiva: São constituídas de camadas de coque e massas semifundidas de minério de ferro. O fluxo gasoso (CO, N₂ e H₂) passa preferencialmente pelas camadas de coque, devido à baixa permeabilidade das camadas coesivas, constituintes de minério semifundido. A seguir são apresentadas as principais reações da região:



3- Zona Gotejamento: Nesse local o gusa e a escória começam a gotejar em direção ao cadinho, porém o coque se mantém na forma sólida. Durante o gotejamento algumas reações metal-escória de caráter endotérmico, que serão descritas a seguir, ocorrem, incorporando elementos de liga ao gusa.



4- Zona de Combustão: É uma região praticamente vazia, bem em frente às ventaneiras. O sopro de ar quente sobre o coque provoca a liberação de partículas que vão sendo queimadas, gerando o gás redutor e energia.

A reação de combustão: $C(\text{coque}) + O_2 (\text{ar soprado}) \rightarrow CO_2$

As principais reações de redução são:

Devido à alta temperatura: $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$

Formação do gás d'água: $H_2O + C \rightarrow CO + H_2$

Com isso, tem-se na zona de combustão, N_2 , CO , H_2 à temperatura de aproximadamente $2400^\circ C$.

5- Cadinho: Local onde se depositam o gusa e a escória, sendo que as mesmas se separam por diferença de densidade. Na parte inferior, situa-se o furo para saída do gusa, e aproximadamente de 1,00 a 1,40m acima situa-se o furo para saída de escória.

A Figura 2 a seguir apresenta o esquema das diversas zonas internas de um alto-forno.

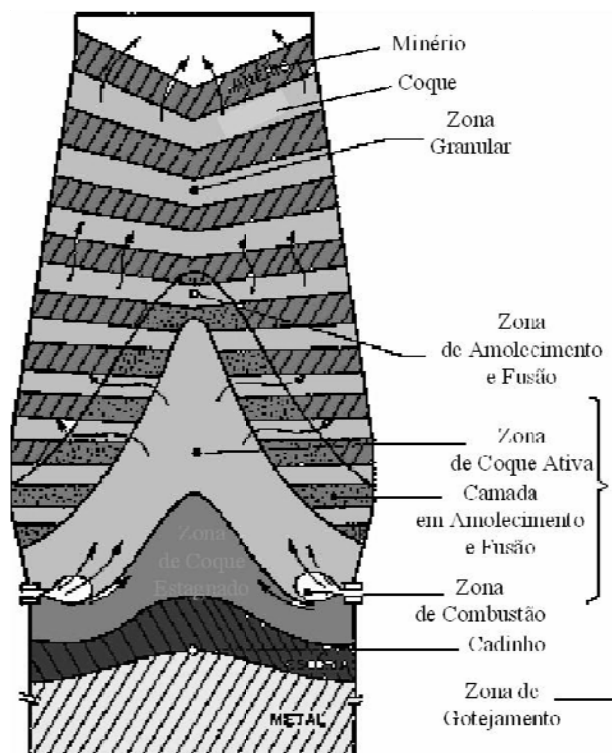


Figura 2: Zonas internas de um alto-forno

Devido às elevadas temperaturas existentes no interior de um alto-forno, faz-se necessário revesti-lo internamente com um sistema de isolamento térmico constituído de material refratário. Além disso, na parte mais externa de sua estrutura, encontram-se equipamentos conhecidos como staves, que são responsáveis pelo sistema de refrigeração do alto-forno. A Figura 3 apresenta a estrutura interna do alto-forno com seus devidos refratários.

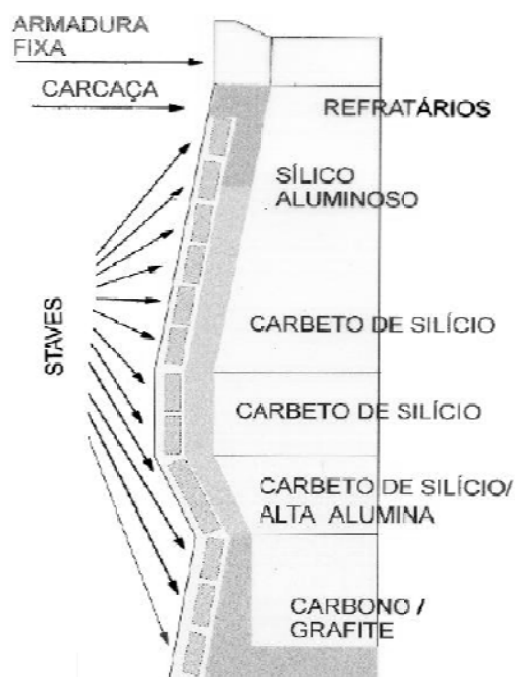


Figura 3: Estrutura interna da parede do alto-forno, com seus refratários.

No processo de produção de ferro gusa, além da utilização do alto-forno, alguns equipamentos fazem-se necessários. Eles são responsáveis pela limpeza e pré-aquecimento dos gases que são emitidos e introduzidos no forno, respectivamente.

Os gases oriundos das reações da carga do alto-forno (minério de ferro (Fe_2O_3), fundentes (CaO , MgO , SiO_2 e Al_2O_3) e coque são liberados pela parte de cima, através de válvulas Bleeders¹.

Os gases gerados nos altos-fornos podem ser considerados combustíveis, com poder calorífico da ordem de 750kcal/Nm^3 , devido à

¹ São válvulas equipadas com anel de borracha, que garante a sua estanqueidade. Possui um movimento rápido na abertura, permitindo que a tampa fique fora do fluxo do gás. É acionada por meio de um cilindro hidráulico. Em caso de explosão no forno, a atuação imediata da mola instalada na tampa da válvula permite o alívio instantâneo da onda de choque.

significativa concentração de monóxido de carbono e hidrogênio (Almeida, 2005).

A corrente gasosa é submetida a um coletor de pó, que consiste em um tubo cônico, cujo diâmetro vai se alargando progressivamente. As partículas sofrem uma brusca desaceleração e diversas inversões no sentido de deslocamento, provocando uma brusca redução de velocidade para um valor aproximado de 0,5m/s. Assim sendo, as partículas mais grosseiras (>0,8mm) e pesadas ficam depositadas no fundo do recipiente e são retiradas por meio de um sistema de válvulas duplas (para evitar a perda de pressão) (Araújo, 2006). Esse pó é conhecido como pó de balão ou resíduo Charcock (Oliveira e Martins, 2003).

Após deixar o coletor de pó, os gases são encaminhados para os lavadores (Venturi Scrubber ou Bischofe), esses equipamentos possuem uma secção decrescente seguida de outra secção crescente. Na área restrita, o gás atinge a maior velocidade de transferência, até 300m/s; se nesta área for injetada água finalmente pulverizada (à pressão de 2atm), a brusca mudança de direção, combinada com o súbito aumento da secção logo a seguir, causa uma diminuição da pressão, de modo que quando molhados os gases tornam-se mais pesados, separando-se da corrente gasosa (Araújo, 2006), a Figura 4 apresenta o esquema de um tubo venturi.

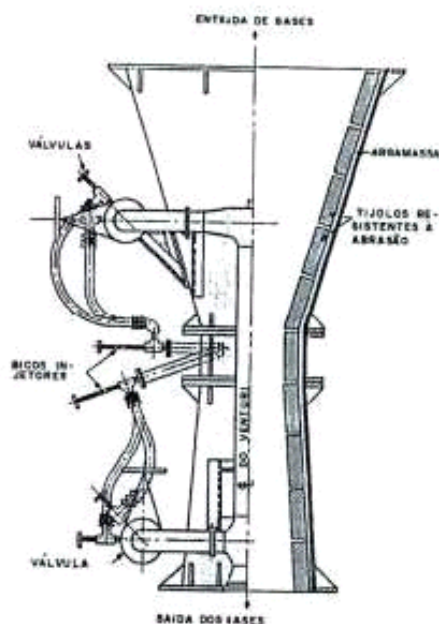


Figura 4: Arranjo de um Venturi para gás de alto-forno (Araújo, 2006)

Após percorrerem os venturis os gases se dirigem para uma torre de resfriamento com chuveiros de água em um fluxo contracorrente, onde ocorre uma redução de temperatura e na quantidade de vapor. O final do processo de tratamento dos gases consiste em passar os mesmos por um separador de neblina (desumidificador), que retém parte da água arrastada pelo lavador, eliminando grande parte da umidade dos gases. A lama proveniente do desumidificador é misturada com a lama dos lavadores, a Figura 5 apresenta o diagrama do sistema de limpeza dos gases de alto-forno por via úmida.

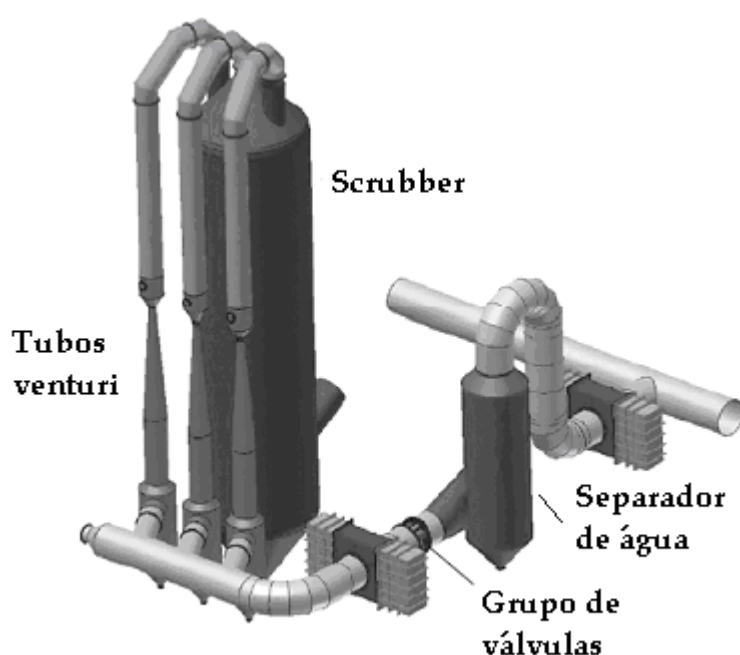


Figura 5: Sistema de limpeza dos gases de alto-forno

É comum em grandes siderúrgicas a utilização de um precipitador eletrostático, cujo funcionamento baseia-se na produção de um campo elétrico de 50.000 a 70.000V entre um eletrodo e uma série de tubos ou um grande número de placas metálicas, entre as quais o gás é forçado a passar (Araújo, 2006). As partículas ionizadas ficam retidas nas paredes, onde são lavadas constantemente (Chiaverini, 1986), o resíduo proveniente do precipitador eletrostático é conhecido como pó de precipitador eletrostático (PPE). O gás limpo contém menos de 0,01g de material sólido por Nm³. A Figura 6 apresenta o esquema de um precipitador eletrostático.

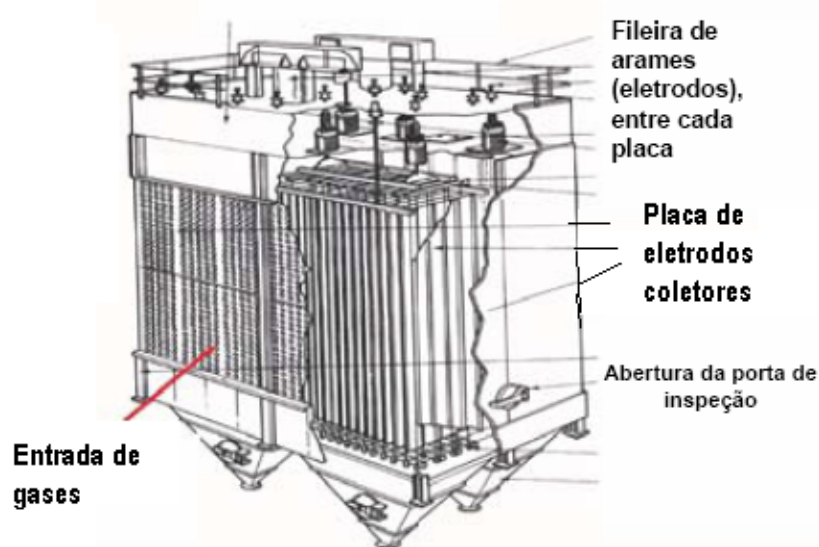


Figura 6: Esquema de um precipitador eletrostático.

A lama proveniente do sistema de lavagem é encaminhada aos espessadores, que são tanques circulares de concreto com fundo cônico e em sua parte central gira lentamente um eixo com braços. A água entra pela parte central e sai por um vertedouro circular na circunferência do tanque. Os braços empurram o sedimento para o centro do reservatório cônico, e a lama com cerca de 40% de sólidos é bombeada e levada a um sistema de filtros (de disco ou de tambor). A água retorna ao espessador e o bolo filtragem, com 25% de umidade tem como destino a sinterização, comercialização como resíduo ou aterros sanitários. A Figura 7 apresenta o fluxograma de envio da lama de para os espessadores para a formação da torta.

O regenerador recebe ar na temperatura entre 150 e 200°C e a eleva para uma faixa de 1000 a 1250°C (Mourão, 2004). Ele é constituído por uma câmara de combustão, onde o gás de alto-forno e da coqueira² são queimados, juntamente com o ar. A câmara possui grande altura e diâmetro, a parte superior chama-se domo, devido ao seu formato semiesférico, consegue inverter o sentido dos gases provenientes da combustão, direcionando-os para a região de empilhamento de tijolos refratários, aquecendo-os a uma temperatura de 1400°C.

Os regeneradores operam em ciclos, por exemplo, para altos-fornos com quatro destes, dois deles aquecem o ar frio em direção às ventaneiras, enquanto os outros estão em fase de aquecimento. A Figura 8 apresenta o esquema simplificado de uma planta de produção de ferro gusa.

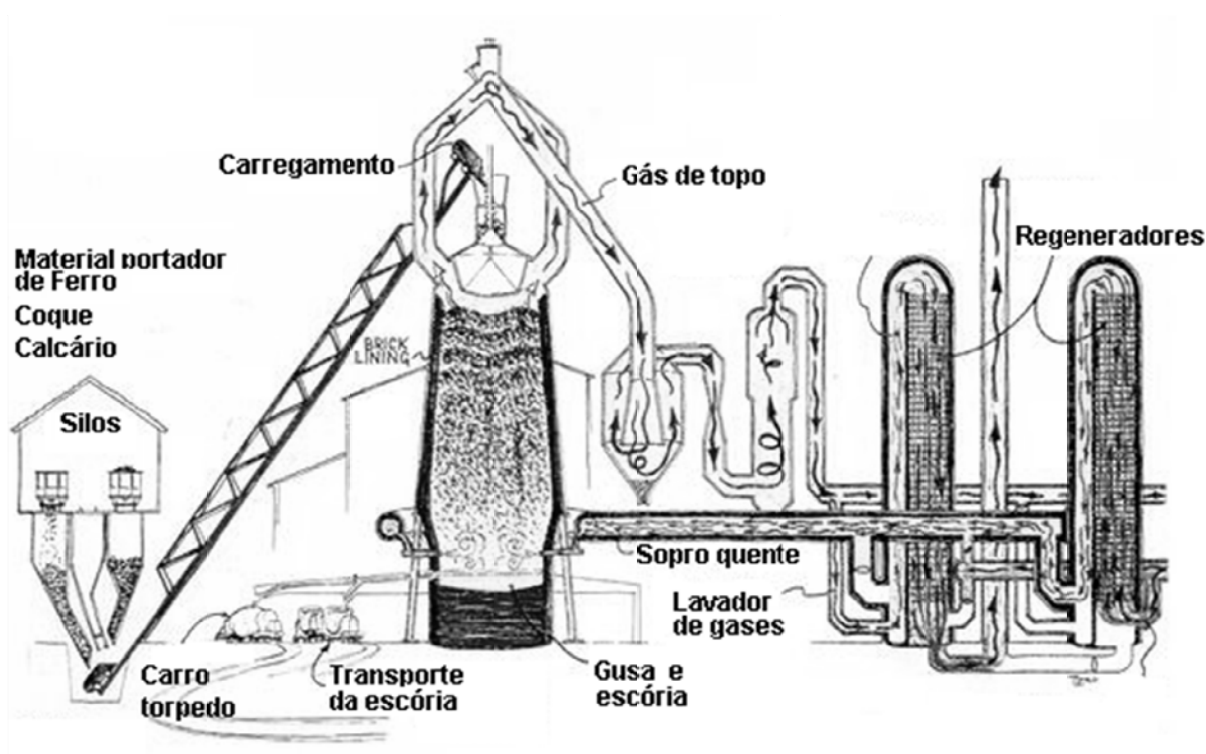


Figura 8: Esquema de instalação de um alto-forno e seus equipamentos auxiliares

² Local onde é produzido o coque para ser utilizado no alto-forno, o gás de coqueira é um excelente combustível gasoso, pois a composição é principalmente de metano (CH₄), de hidrogênio (H₂) e de monóxido de carbono (CO).

2.2- Resíduos sólidos

Resíduo é uma palavra que vem do latim residuum, que significa resto. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) entende-se por resíduo sólido ou semissólido, o que resulta de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços de varrição.

Os resíduos sólidos podem ser classificados quanto a sua origem, de acordo com a Figura a seguir.

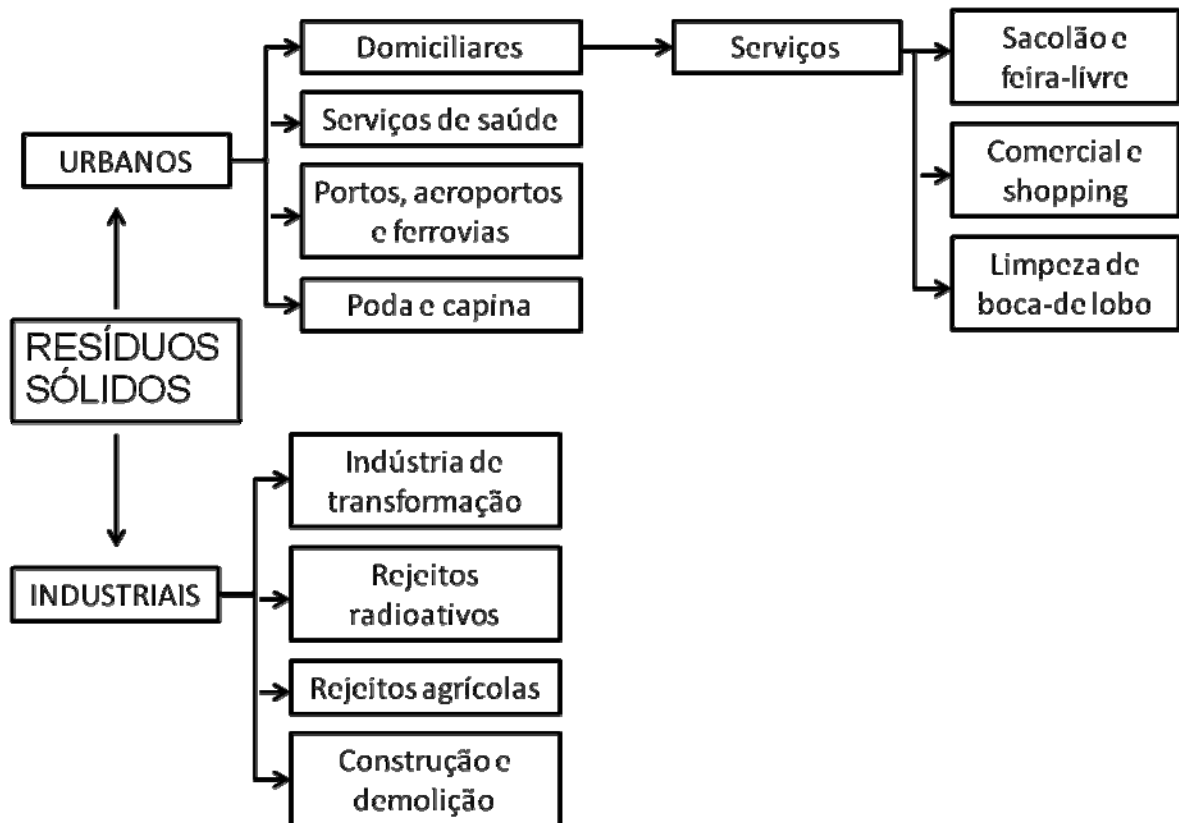


Figura 9: Classificação dos resíduos sólidos quanto à sua origem (Ribeiro e Morelli, 2009).

O Brasil instituiu em agosto de 2010 a nova lei nº 12305 sobre a política nacional dos resíduos sólidos. Entre os principais pontos positivos estão a busca da redução e o reaproveitamento destes subprodutos. Outra vantagem consiste na logística reversa, ou seja, é a volta do produto das mãos do consumidor para o estabelecimento comercial e, em seguida, para o fabricante.

Alguns setores já são obrigados a reciclarem seus produtos, como é caso de pneus, baterias de celular, óleos lubrificantes e embalagens de agrotóxicos – há obrigatoriedade do recolhimento ou recompra de produtos já usados pelo consumidor para reciclagem. Com a nova política nacional de resíduos sólidos, lâmpadas fluorescentes e produtos eletroeletrônicos terão que se submeter ao procedimento.

Quanto à periculosidade, os resíduos são classificados em duas classes (NBR 10004-2004):

a) Resíduos classe I – Perigosos: São aqueles em que basta se identificar uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Sendo encontrada uma delas, o resíduo deverá seguir um padrão de coleta, transporte, tratamento e disposição final diferenciados. Podem ser citados como exemplos de resíduos as lâmpadas fluorescentes, óleo combustível e lubrificante, embalagens fitossanitária, bateria veicular, entre outros.

b) Resíduos classe II – Não perigosos: Os resíduos desta classe são subdivididos em duas subclasses.

- Resíduos classe II A – Não inertes: São resíduos que não apresentam características perigosas (classe I), porém, são classificados nesta subclasse aqueles que possuam concentração de pelo menos uma substância constituinte, superior aos limites estabelecidos pela norma, quando solubilizado. Podem ser classificados neste caso: sucatas de madeira, cinzas de fornalha de caldeira de queima de bagaço, lixo doméstico, papel/papelão, resíduos de alimentos.

- Resíduos classe II B – Inertes: Nesta classe encontram-se os resíduos em que as substâncias que o compõem situam-se dentro dos limites estabelecidos pela norma, mesmo após a solubilização. Entre os constituintes desta, podem ser exemplificados: sucatas de borracha, sucata ferrosa e não-ferrosa, vidro, eletrodos, cartucho de impressora, entre outros.

Os resíduos sólidos industriais, caso não haja a possibilidade de serem aproveitados, são destinados a aterros de acordo com a sua classe. O resíduo classe I é levado para uma planta de tratamento classe I, onde o mesmo será incinerado ou destinado a um aterro de mesma classe. Os resíduos classes IIA

e IIB são encaminhados para os seus respectivos tipos de aterros (ABRELPE, 2006).

2.3- Cerâmica Vermelha

A Indústria de cerâmica vermelha caracteriza-se pela cor avermelhada de seus produtos, este setor utiliza basicamente somente a argila comum no processo industrial (Motta et al, 2001). Essas argilas, em sua grande maioria, são caulinito-ilíticas, cujos componentes principais são os argilominerais (silicatos hidratados de alumínio), matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (Pacheco et al, 2011).

Comercialmente os produtos fabricados, à base de cerâmica vermelha, mais negociados no mercado são: os blocos de vedação, tijolos, telhas, tubos, ladrilhos, elementos vazados e outros.

No município de Campos dos Goytacazes, norte do estado do Rio de Janeiro, a produção de aproximadamente 40×10^6 peças/mês (2006) de cerâmica vermelha é basicamente voltada para a fabricação de blocos de vedação, produto de baixo valor agregado. De acordo com a Tabela 2, observa-se que os blocos de vedação corresponderam a aproximadamente por 79% da produção de cerâmica vermelha no ano de 2005. O principal mercado consumidor é a região do Grande Rio com cerca de 60%. Em seguida aparecem Grande Vitória e Zona da Mata Mineira. Os demais mercados expressivos são a Região dos Lagos, Norte e Noroeste Fluminense.

A indústria de cerâmica vermelha tem papel importante na economia local. Esse pólo congrega, hoje, mais de cem empresas produtoras, as quais geram, mensalmente, cerca de noventa milhões peças, entre telhas, tijolos e lajotas, respondendo por aproximadamente três mil empregos diretos (Ramos et al, 2006).

Tabela 2. Produção da cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes em 2005 (Sebrae-RJ, 2006).

Tipo de Produto	Produção	
	Quantidade	(%)
Bloco de vedação padrão (Lajota)	350.059.814	78,85
Bloco de vedação não padrão	3.056.144	0,69
Plaquetas	100.000	0,02
Telhas	11.640.000	2,62
Tijolo maciço e aparente	29.780.000	6,71
Bloco estrutural	1.620.000	0,36
Elementos vazados	456.000	0,10
Caneletas	100.000	0,02
Laje	46.737.600	10,53
Piso	410.000	0,09
Total	443.959.558	100,00

A matéria-prima argilosa disponível na região é de comportamento refratário durante a queima (Vieira et al, 2000). Isso dificulta a obtenção de produtos de maior valor agregado dentro das especificações técnica com respeito à absorção de água e resistência mecânica. Portanto, é desejável a incorporação de materiais que, por ventura, possa contribuir para melhorar a qualidade das cerâmicas de Campos dos Goytacazes.

Neste sentido, a incorporação de resíduos na massa cerâmica pode alterar significativamente as reações que ocorrem durante a queima da massa argilosa, podendo promover mudança na qualidade do produto para melhor ou para pior. Assim sendo, a utilização de qualquer tipo de material de incorporação em cerâmica vermelha deverá sofrer uma investigação aprofundada quanto à sua viabilidade ou não.

2.4- Incorporação de resíduos em cerâmica vermelha

A indústria cerâmica se apresenta como uma via ecologicamente correta para o reaproveitamento de vários tipos de resíduos, devido principalmente ao elevado volume de produção, possibilitando o consumo de grandes quantidades de rejeitos (Menezes et al, 2002). Além da variabilidade

natural na característica das argilas, aliada à utilização de um processo tecnológico relativamente simples, permite a presença de uma série de impurezas adicionadas em sua estrutura (Vieira et al, 2006).

A incorporação de rejeitos industriais em cerâmica pode trazer vantagens ao processo produtivo, como a melhoria da maleabilidade e redução do consumo de combustível na etapa de queima promovendo, principalmente, a economia na utilização da matéria-prima e do combustível, representado principalmente pela lenha de eucalipto e ainda trazer como consequência a redução do desmatamento para esse fim.

Cabe ressaltar que ao incorporar um tipo de resíduo não inerte em cerâmica, devido ao processo de sinterização, pode ocorrer a volatilização dos componentes perigosos, mudança de composição do material e inertização dos componentes potencialmente tóxicos através de sua fixação na fase vítrea (Vieira et al, 2006), possibilitando em alguns casos a extinção da toxicidade do mesmo.

Diversos resíduos são utilizados na indústria cerâmica, como por exemplo: resíduos de mineração, indústria de papel, estação de tratamentos de água e esgoto, petrolíferos, siderúrgicos, entre outros. Uma classificação mais geral baseada não somente na natureza do resíduo, mas também no seu processamento e nas propriedades dos produtos cerâmicos é sugerida por Vieira e Monteiro (2009) atualizando a classificação anterior sugerida por Dondi e colaboradores (1997).

Os resíduos utilizados para incorporação em cerâmica vermelha, segundo Veira e Monteiro (2009), podem ser classificados em:

- Combustíveis – São aqueles que contêm uma concentração razoável de carbono, onde podem promover uma contribuição energética durante a queima das peças cerâmicas.
- Resíduos Fundentes – São resíduos que possuem componentes como metais alcalinos e alcalinos terrosos que auxiliam a formação de fase líquida durante a queima da cerâmica.
- Resíduos que afetam as propriedades das cerâmicas – São materiais que modificam o comportamento da cerâmica, e que não podem ser inseridos nas duas categorias anteriores.

Serão abordados os estudos de incorporação de resíduos em cerâmica vermelha elaborados por Souza e colaboradores (2008), Vieira e colaboradores (2006) e Freitas e colaboradores (2011). O objetivo é de verificar o comportamento de algumas propriedades tecnológicas das cerâmicas incorporadas com resíduos que possuam afinidade na composição química com a lama de alto-forno, ou seja, elevado teor de compostos de ferro e de carbono, já que a literatura existente é deficiente na utilização da lama de alto-forno

Souza e colaboradores (2008) avaliaram a composição química do rejeito do minério de ferro. O resíduo é formado em mais de 83% de magnetita (Fe_2O_3), componente principal da lama de alto-forno, e em menor quantidade de quartzo e alumina. A tabela 3 apresenta a composição do rejeito de minério de ferro.

Tabela 3: Composição química do rejeito de minério de ferro

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	MnO	CaO	PF
4,78	83,55	3,81	0,22	0,16	0,20	7,17

Vieira e colaboradores (2006) incorporaram o resíduo de minério de ferro em cerâmica vermelha nas concentrações de 0, 5, 10, 20 e 30% e queimaram as massas argilosas nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. Com relação à absorção de água, verifica-se que para as temperaturas de queima de 700 e 900°C pouca interferência ocorreu, porém para a temperatura de queima em 1100°C observa-se uma brusca redução da absorção de água para todas as composições. Nesta temperatura, os mecanismos de sinterização e formação de fase líquida são bastante pronunciados. A Figura 10 apresenta o comportamento da absorção de água dos corpos cerâmicos incorporados com rejeito de minério de ferro.

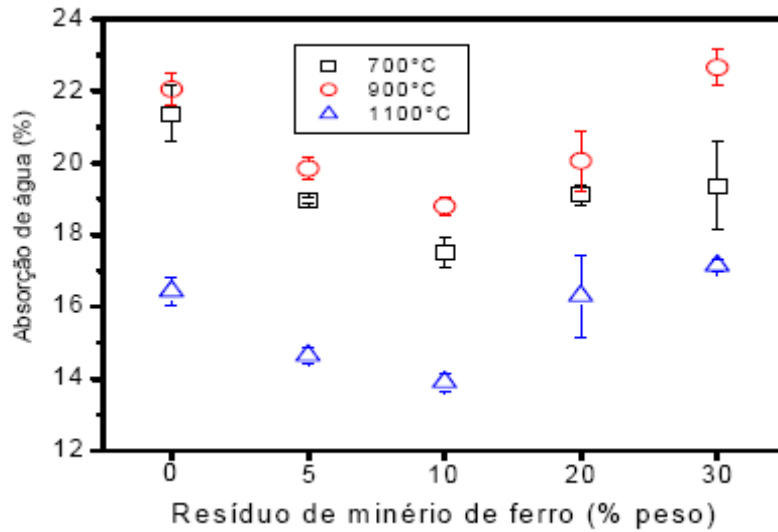


Figura 10: Absorção de água da massa cerâmica em função da incorporação do resíduo de minério de ferro e da temperatura de queima.

A redução da absorção de água nas concentrações até 10% pode ser atribuída à melhoria do grau de empacotamento promovido pela incorporação do resíduo, ou seja, ele atua preenchendo os poros deixados durante o processo de queima. A partir dessa concentração o resíduo prejudica a sinterização das peças cerâmicas.

Por meio da Figura 11 é observada uma elevação dos valores da tensão de ruptura com o aumento da temperatura, consequência da sinterização das peças, tornando-as mais densas e reduzindo sua porosidade. A incorporação do resíduo até a concentração de 5% melhora a resistência da cerâmica, porém com valores maiores adicionados este efeito é prejudicial, pois neste caso, devido a sua característica inerte, dificulta as reações de sinterização.

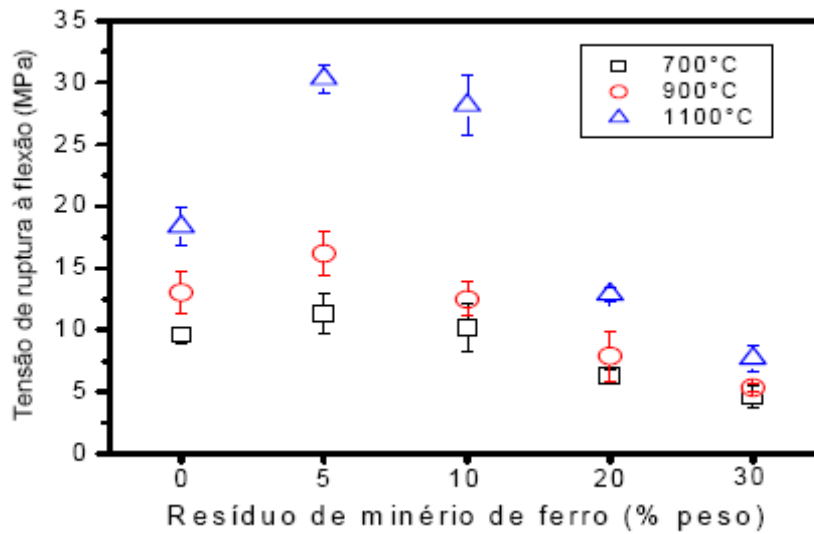


Figura 11: Tensão de ruptura à flexão da massa cerâmica em função da incorporação do resíduo de minério de ferro e da temperatura de queima.

Freitas e colaboradores (2011) incorporaram coque de petróleo em cerâmica vermelha nas concentrações de 0 a 4%, os corpos cerâmicos foram queimados a 850 e 1050°C. O coque de petróleo é um resíduo com alto teor de carbono, poucas cinzas e metais pesados, sendo gerado no processo de craqueamento catalítico ou térmico durante o refino do petróleo.

Esse resíduo é rico em carbono, em frações superiores que a lama de alto-forno, portanto o comportamento de sua incorporação em cerâmica vermelha deve proporcionar conclusões que podem ser similares aos mesmos procedimentos utilizando a lama de alto-forno.

Como pode ser visto adiante, esse resíduo possui um elevado poder calorífico, em torno de 31000kJ/kg, possibilitando uma significativa economia de energia durante a etapa de queima das cerâmicas, entretanto os teores de incorporação desse resíduo em massas para a fabricação de blocos de vedação são sempre menores que 2,5% em peso, pois devido ao processo de combustão durante a queima, ele pode causar elevada porosidade na cerâmica e interferir negativamente em suas propriedades tecnológicas. A tabela 4 apresenta a composição química do coque de petróleo (Freitas et al, 2011).

Tabela 4: Composição química e poder calorífico do coque de petróleo

Característica	Resultado	Unidade
Enxofre	0,65	% massa
Carbono fixo calculado	87,15	% massa
Cinzas	0,07	% massa
Material volátil	12,79	% massa
Poder calorífico superior (PCS)	8731	cal/g
Poder calorífico inferior (PCI)	8550	cal/g

A Figura 12 apresenta o comportamento da absorção de água das cerâmicas em função da temperatura de queima. Com o aumento da temperatura ocorre uma redução significativa da absorção de água. Já a incorporação de coque até 1% praticamente não altera a absorção de água da cerâmica. As incorporações em maiores quantidades tendem a aumentar a absorção de água da cerâmica, sobretudo a 1050°C em quantidades superiores a 1%. Conforme mencionado anteriormente, o aumento da absorção de água da cerâmica está associado com o aparecimento de porosidade aberta em função da queima do carbono e dos hidrocarbonetos presentes no resíduo.

A resistência mecânica das peças cerâmicas foi avaliada por meio da estatística de weibull. A tabela apresenta os valores médios encontrados para a tensão de ruptura das composições estudadas pelo autor.

Por meio da tabela 5, percebe-se que o coeficiente de correlação linear, R, apresenta valores bastante significativos. Nota-se um aumento da resistência característica das cerâmicas, R_c, com o aumento da temperatura de queima.

A exceção é para a cerâmica com 4% de coque, que apresenta uma redução de R a 1050°C em comparação com a temperatura de 850°C. Na temperatura de 850°C praticamente não ocorreu variação significativa da R_c da cerâmica com incorporação de coque de até 2%. Já com 4% de incorporação o valor obtido de R é cerca de 44% superior ao valor obtido para a argila pura, 0% de coque.

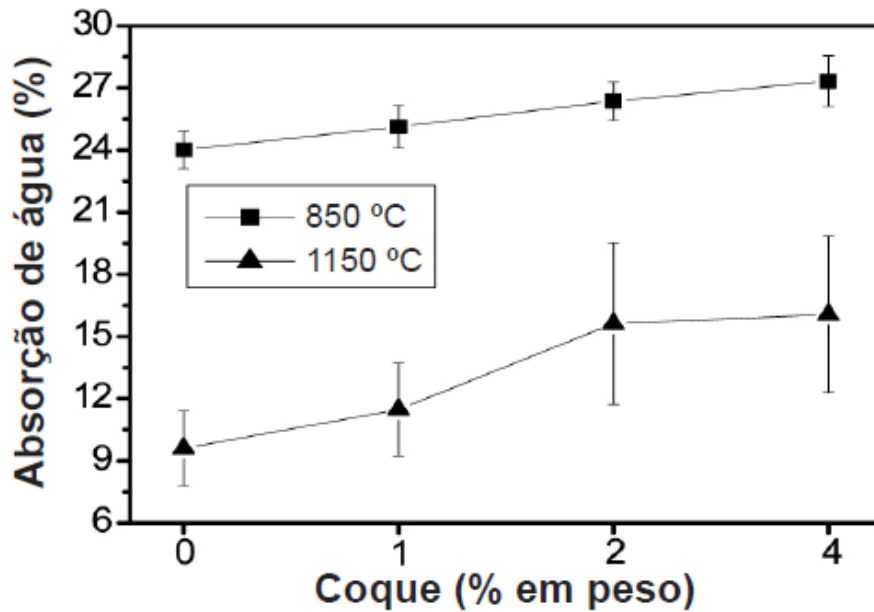


Figura 12: Absorção de água dos corpos cerâmicos incorporados com coque de petróleo (Freitas et al, 2011).

Tabela 5: Valores obtidos para tensão de ruptura e do coeficiente de correlação linear para corpos cerâmicos incorporados com coque de petróleo

Propriedades	Tensão de Ruptura (MPa)				Coeficiente de linearidade (R)			
	0	1	2	4	0	1	2	4
Concentrações (%)								
850°C	7,87	8,53	7,65	11,32	0,9845	0,9570	0,9570	0,9943
1050°C	20,49	15,21	14,04	9,20	0,9869	0,9559	0,9559	0,9311

Durante a queima da massa argilosa incorporada com coque de petróleo identifica-se um fenômeno oposto. Quando o calor é liberado pela combustão do carbono e dos hidrocarbonetos possibilita uma melhor consolidação das partículas, em contrapartida, a porosidade gerada pode reduzir a resistência mecânica. Assim sendo, diversos parâmetros poderão interferir no resultado.

Para os corpos queimados a 1050°C, temperatura na qual as argilas caulínicas apresentam uma elevada formação de fase líquida, a porosidade proveniente da combustão do resíduo parece ser predominante sobre a

consolidação das partículas devido ao calor gerado pelo resíduo, pois ocorre uma redução brusca na R da massa argilosa pura, 0% de coque.

O trabalho pretende identificar o antagonismo entre a incorporação de compostos ricos em óxidos de ferro e coque, de maneira que qual deles é mais significativo nas propriedades das cerâmicas.

2.5- Resíduos da produção do ferro gusa

A indústria siderúrgica integrada gera um grande número de resíduos sólidos em suas diversas etapas (Alto-Forno, Aciaria-LD e Laminação). De uma forma geral eles são classificados em finos/pós, lamas, escórias e carepas.

A siderurgia brasileira tem uma geração média de resíduos de 700kg por tonelada de aço produzido. Cerca de 50% desses resíduos são escórias de alto-forno e aciaria e a outra metade engloba os finos, pós, lamas, borras e refratários (Cunha et al, 2006).

Na produção de ferro gusa, para cada tonelada produzida são gerados aproximadamente, 340kg de resíduos sólidos (Almeida e Melo, 2001). A Figura 13 apresenta os percentuais de geração de cada resíduo.

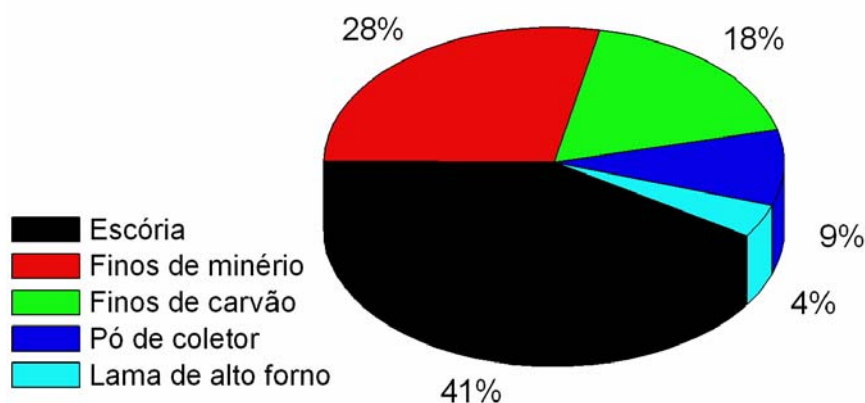


Figura 13: Percentual de resíduos gerados na produção de ferro gusa.

A escória de alto-forno é um subproduto do alto-forno resultante da combinação dos elementos constituintes do calcário, com a ganga³ do minério

³ O minério de ferro é encontrado na natureza na forma de magnetita (Fe_3O_4) com cerca de 60% de ferro e hematita vermelha (Fe_2O_3) com cerca de 65% de ferro, além de algumas impurezas que se combinam quimicamente com os metais contidos nas rochas, esta impurezas ligadas aos metais são chamadas de gangas, compostas principalmente de silício, alumínio, cal e magnésio.

e as cinzas do carvão (Chiaverini, 1986). A escória é um resíduo que varia de classe IIA (resíduo não inerte) à classe IIB (resíduo inerte), por apresentar concentrações de alumínio superiores ou não aos limites máximos pela legislação (Almeida e Melo, 2001).

Diversos trabalhos foram realizados utilizando a escória de alto-forno, com o objetivo de se dar um destino a esse resíduo. Este foi adicionado ao concreto (Liduário et al, 2005), utilizado como fertilizante químico na produção de arroz (Carvalho-Pupatto et al, 2003), formação de agregado para pavimentação asfáltica, produção de fibras de vidro em substituição às fibras de vidro (Silva et al, 2005), incorporado em material cerâmico (Reis et al, 2006), entre outros.

Na primeira etapa do processo de purificação do gás de alto-forno, são gerados os resíduos conhecidos como pó de coletor do alto-forno ou pó de balão e na segunda etapa, já utilizando processo via úmida, a lama de alto-forno.

O resíduo pó de coletor do alto-forno consiste de um material particulado carregado do forno pelos gases efluentes e que é retido num sistema de limpeza a seco de gases (Oliveira e Martins, 2006). Seu principal destino é o processo de sinterização⁴ na própria siderurgia, porém, a inclusão do mesmo diminui o rendimento do processo (Takano et al, 2000).

De acordo com a NBR 10004 o resíduo pó de balão foi classificado como perigoso (classe I) por apresentar na análise de solubilização quantidade de fenóis acima do limite permitido (Almeida e Melo, 2001). A principal preocupação no ponto de vista ambiental é que grande parte desse rejeito é liberado a céu aberto no próprio pátio da indústria, possibilitando a contaminação do solo e de corpos de água (Oliveira e Martins, 2006).

O resíduo apresentou ainda um poder calorífico de 18.581 kJ/kg (Oliveira e Martins, 2006), sendo apropriada sua utilização na indústria

⁴ Processo de aglomeração de finos de minério de ferro numa mistura de aproximadamente 5% de um carvão finamente dividido, coque ou antracita (hulha de teor limite em matérias voláteis não superiores a 14%). A carga é colocada em grelhas que se movem a uma determinada velocidade e, num determinado ponto próximo ao de percurso das grelhas, a carga é aquecida superficialmente, por intermédio de queimadores de gás. À medida que a mistura se movimenta, exaustores colocados debaixo da carga retiram o ar, através da mistura, de modo a queimá-la. A temperatura que se desenvolve atinge 1300 a 1500°C, suficiente para promover a ligação das partículas finas de minério e resultando um produto uniforme e poroso, denominado "sinter" (Chiaverini, 1986).

cerâmica, pois a utilização de matérias orgânicas combustíveis na massa argilosa é uma técnica que visa à redução do ciclo térmico e à melhoria de qualidade do produto cerâmico.

A lama de alto-forno é o coproduto gerado após a etapa de lavagem do gás de alto-forno e a separação dos particulados sólidos da água (ArcelorMittal, 2008), ela é uma substância particulada rica em carbono. Embora sua geração corresponda somente a 4% do total dos resíduos siderúrgicos, entre os anos de 2004 a 2006 as siderúrgicas brasileiras geraram um total de 3.850.456T de lama de alto-forno (IBS, 2008), de modo que o mesmo precisa ser caracterizado para orientar a sua forma de manuseio.

Alguns trabalhos foram realizados utilizando a lama de alto-forno. O resíduo foi utilizado como adsorvedor de metais pesados como Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos (Lopez-Delgado et al, 1998); como matéria-prima para gaseificação com objetivo de geração de energia elétrica, devido ao seu elevado poder calorífico (Magalhães, 2010); na agricultura, como fonte de zinco para cultura de arroz (Andrade, 2006).

Almeida (2005) classificou a lama de alto forno como um resíduo não perigoso e não inerte (classe IIA) em que quando incorporada em corpos cerâmicos depois de queimados apresentam-se dentro dos limites impostos pelas normas.

Vale a pena salientar que estudos apontaram a existência de cianetos como o hexacianeto ferroso de potássio e zinco nanohidratado ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \times 9H_2O$), na lama de alto-forno recolhida em North-Rhine Whestphalia, na Alemanha. Esta substância pode ser poluente para rios e córregos próximos, pois em contato com substâncias alcalinas é fortemente solúvel (Mansfeldt e Dohrman, 2001).

A reciclagem total da lama de alto-forno é praticamente impossível, pois, geralmente contém determinados elementos indesejados como zinco, chumbo e metais alcalinos, que dificultam a operacionalidade do processo siderúrgico (Das et al, 2007).

Cerca de 50% da lama em média na COSIPA é reaproveitada no próprio processo siderúrgico, dependendo do teor de zinco nas amostras (Takano et al, 2000). Na CSN cerca de 80.000 toneladas de lama das 120 mil

toneladas produzidas por ano na siderúrgica, são reutilizadas. Para que isso ocorra, o material deve possuir em sua composição média 30% em óxido de ferro e 70% de carbono e argila (Ereno, 2007). O pó proveniente da lama passa por um processo para separação do conteúdo metálico, conhecido como pelotização. As pelotas (pequenas esferas) são reintroduzidas no processo siderúrgico como uma das matérias-primas de carga metálica.

A destinação da lama após o processo de pelotização é o aterro, mas as grandes siderúrgicas comercializam esse resíduo com as indústrias cerâmicas e cimenteiras, pois a incorporação da mesma contribui para uma redução no consumo da energia (AcelorMittal, 2008), já que apresenta poder calorífico inferior (PCI) de 2700kcal/kg (Almeida, 2005) e 2450kcal/kg (Magalhães, 2010), portanto a lama de alto-forno pode ser caracterizada como um resíduo combustível.

Vale a pena salientar que existe uma parceria entre a universidade e a siderúrgica Arcellormittal com objetivo de identificar a melhor forma de destinação deste resíduo siderúrgico.

2.6- Características da lama de alto-forno:

A composição química da lama de alto-forno de algumas siderúrgicas é apresentada na tabela 6.

Percebe-se, em todos os casos, que as amostras possuem elevados teores de hematita (Fe_2O_3) e carbono (C), em menores quantidades quartzo (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), alumina (Al_2O_3) e óxidos alcalinos.

Tabela 6: Composição química da lama de alto-forno.

Substâncias (%)	Arcellor	COSIPA		Siderúrgica Indiana (Das, 2007)	Ensidesa (López-Delgado, 1995)
		LAFina	LAFGrossa		
SiO ₂	4,92	6,95	6,89	6,31	7,81
Cão	3,76	1,67	2,43	4,90	3,22
Al ₂ O ₃	1,82	2,60	1,97	5,12	3,21
MgO	0,64	0,65	0,83	0,88	1,16
MnO	0,32	0,33	0,38	0,58	-
K ₂ O	-	0,11	0,07	1,22	0,22
Na ₂ O	-	0,17	0,15	0,47	0,08
Fe ₂ O ₃	41,76	49,10	50,80	51,10	47,18
C	37,20	30,30	26,60	29,90	34,05
Zn	0,84	-	-	0,04	1,49
PB	-	-	-	0,02	0,81
FeO	1,74	2,20	5,20	-	-
S	0,61	0,33	0,25	-	1,15

Como a lama de alto-forno também possui um elevado teor de compostos de ferro reduzidos como a wustita (FeO) e a magnetita (Fe₃O₄), estes compostos oxidam-se durante a etapa de queima formando a hematita (Fe₂O₃), que permanece inerte durante a queima a 900°C, contribuindo para aumentar a resistência mecânica e a coloração avermelhada das peças (Almeida, 2005).

Além disso, os compostos de ferro reduzidos como a wustita (FeO) e a magnetita (Fe₃O₄) oxidam-se durante a etapa de queima formando a hematita, enquanto os finos de coque (C) entram em combustão promovendo calor no interior da peça.

Na Figura 14 é apresentado o resultado encontrado por Almeida (2005) para as propriedades físicas: absorção de água, retração linear e resistência mecânica à flexão. Observa-se que a incorporação de lama de alto-forno, em até 10%, provocou um decréscimo na absorção de água entre 1,40 a 3,30% para o conjunto de amostras (A, B, C e D) elaborado por Almeida (2005).

A retração linear aumentou para todas as composições em relação à incorporação do resíduo, porém nas amostras com incorporação de 5% praticamente não variou (Almeida, 2005).

A resistência mecânica no trabalho de Almeida (2005) aumentou com a incorporação da lama, percentualmente situando-se entre 4,2 e 7,4%. Entretanto, os resultados obtidos por ele tendem a ser questionados.

Verifica-se que em seu trabalho não existe um tratamento estatístico, o que não permite uma melhor avaliação entre os pontos máximos e mínimos de cada concentração estudada. Por exemplo, caso existisse algum tipo de análise estatística, provavelmente a absorção de água das composições estudadas pelo autor, teriam valores muito próximos, dificultando o estudo mais aprofundado.

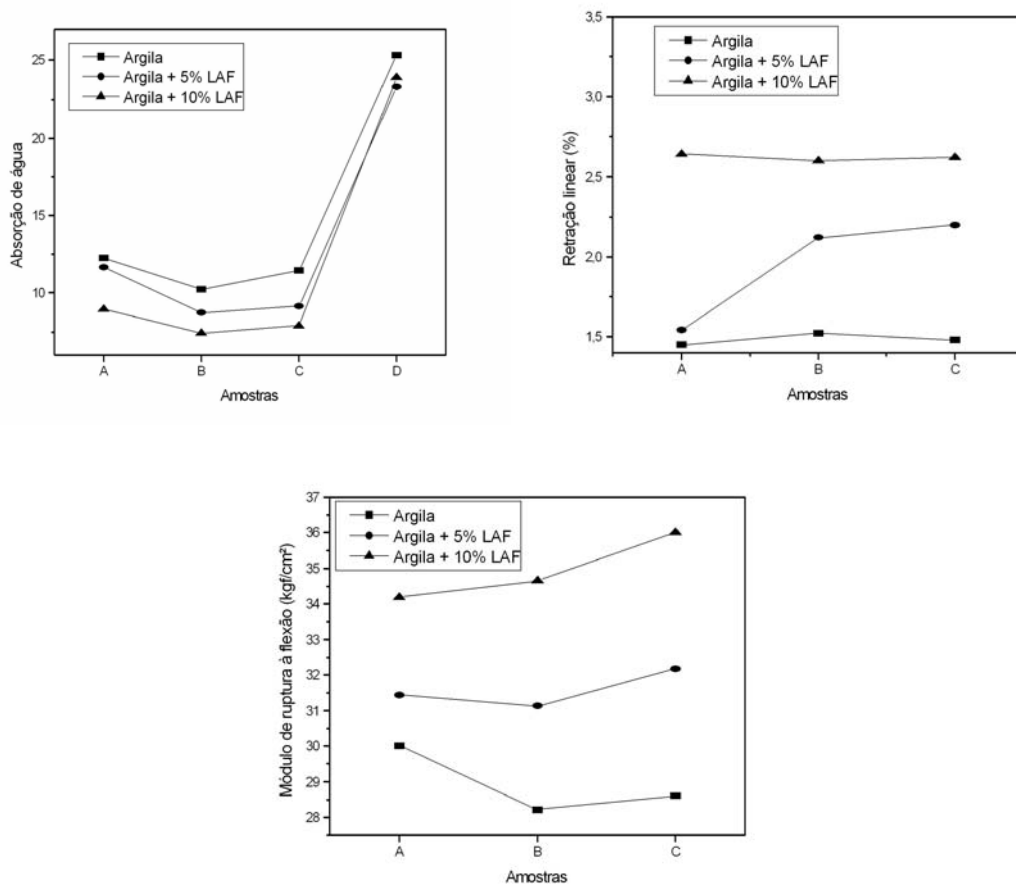


Figura 14: Resultado da incorporação de lama de alto-forno em cerâmica vermelha queimada a 900°C para as propriedades absorção de água (a), retração linear (b) e módulo de ruptura à flexão (c). (Almeida, 2005).

A tabela 7 apresenta a composição química das argilas estudadas por Almeida (2005).

Tabela 7: Composição química das argilas A, B, C, D (Almeida, 2005).

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
Argila A	54,5	17,2	2,7	0,9	0,8	0,6	12,3	1,2
Argila B	42,3	19,4	4,9	0,7	0,4	0,8	11,6	0,8
Argila C	67,2	15,4	2,7	0,4	0,6	0,6	9,2	1,3
Argila D	67,0	17,9	3,9	0,5	2,1	0,4	0,2	0,4

Como pode ser observado na tabela 8, onde é apresentada a composição química de 4 tipos de argilas encontrada em Campos dos Goytacazes (RJ), percebe-se que as argilas campistas possuem maior concentração de alumina (Al₂O₃), menor quantidade de sílica (SiO₂) em comparação com as argilas utilizadas por Almeida (2005), fica pronunciado, para as argilas de Campos um comportamento mais inerte do que às argilas utilizadas por Almeida (2005).

Tabela 8: Composição química de 4 tipos de argila encontradas em Campos dos Goytacazes (Monteiro e Vieira, 2002).

Composição	Argilas			
	Amarela	Cinza-Amarela	Cinza	Preta
SiO ₂	44,61	44,07	46,26	44,48
Al ₂ O ₃	29,03	29,89	32,42	30,72
Fe ₂ O ₃	9,15	9,15	4,00	3,72
TiO ₂	1,34	1,36	1,50	1,09
K ₂ O	1,55	1,44	1,19	0,58
Na ₂ O	0,40	0,47	0,41	0,34
CaO	0,28	0,22	0,19	0,27
MgO	1,09	1,04	0,66	0,41
Perda ao fogo	12,11	12,03	12,79	16,23
Carbono orgânico	0,44	0,33	0,58	2,16

2.7- Análise Ambiental

A lama de alto-forno e as argilas (A, B, C e D), originárias de reservas distintas, foram caracterizadas e classificadas segundo a norma ABNT NBR-10004/1987 no trabalho de Almeida (2005).

No ensaio de lixiviação a concentração das substâncias situou-se dentro dos limites estabelecidos pela norma, porém no ensaio de solubilização da lama e das argilas, alguns parâmetros ficaram acima do limite máximo permitido. A tabela 9 apresenta os valores encontrados para o ensaio.

As substâncias que excederam os parâmetros máximos permitidos foram:

- Lama de alto-forno: alumínio, manganês, ferro, fenóis e fluoretos.
- Argila A: alumínio e ferro.
- Argila B: alumínio, manganês e ferro.
- Argila C: alumínio, ferro, fenóis e fluoretos.
- Argila D: não teve valor acima do permitido, sendo classificada como classe IIB.

Tabela 9: Resultado de análises das amostras solubilizadas para as argilas A, B, C e D (Almeida, 2005).

Elemento	Limite Máximo Permitido (mg/l)	Resultados de Análises (mg/l)				
		LAMA DE AF	ARGILA A	ARGILA B	ARGILA C	ARGILA D
Alumínio	0,2	0,8	1,7	2,3	1,8	< 0,05
Arsênio	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01
Bário	1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05
Cádmio	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,001
Chumbo	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,02
Cobre	1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,01
Cromo total	0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03
Manganês	0,1	0,3	< 0,02	0,2	< 0,02	< 0,10
Mercurio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0002
Prata	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Selênio	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sódio	200	8,4	5,8	9,8	14,4	5,18
Zinco	5	0,8	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03
Ferro	0,3	0,5	0,7	1,1	0,9	0,12
Cianetos	0,1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
Cloretos	250	28	17	27	45	< 4
Dureza	500	164	11	45	19	26,4
Fenóis	0,001	0,016	< 0,001	< 0,001	0,002	0,001
Fluoretos	1,5	1,6	0,7	1,1	1,6	0,16
Nitratos	10	0,7	1,3	0,6	2,2	< 0,05
Sulfatos	400	34	75	42	37	46
Surfactantes	0,2	0,07	0,03	0,04	0,08	< 0,10

As cerâmicas foram queimados com percentual de incorporação em 5 e 10% e caracterizados por ensaio de solubilização. A tabela 10 apresenta os resultados encontrados:

Tabela 10: Resultado de análises das amostras solubilizadas para as argilas A, B, C e D incorporadas de 5 e 10% em lama de alto-forno (Almeida,2005).

Elemento	Limite Máx. Permitido (mg/l)	Resultados de Análises (mg/l)											
		ARG A	ARG A + 5% LAF	ARG A + 10% LAF	ARG B	ARG B + 5% LAF	ARG B + 10% LAF	ARG C	ARG C + 5% LAF	ARG C + 10% LAF	ARG D	ARG D + 5% LAF	ARG D + 10% LAF
Alumínio	0,2	0,8	1,9	2,4	1,1	2,1	1,9	1,3	2,0	1,3	<0,05	<0,05	<0,05
Arsênio	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Bário	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,005	<0,013	0,019
Cádmio	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02
Cobre	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,01	<0,01
Cromo total	0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,01	<0,01
Manganês	0,1	<0,02	0,01	<0,02	1,3	0,2	0,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,05	0,04
Mercurio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Prata	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sódio	200	27	9,8	7,2	37	14,4	22,7	14	17	19	1,23	4,78	4,73
Zinco	5	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	0,01
Ferro	0,3	1,2	0,6	0,5	1,6	0,9	1,3	0,9	0,8	1,1	0,09	0,05	0,1
Cianetos	0,1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01
Clorretos	250	<1	78	37	47	37	46	45	29	24	<2,0	<2,0	<2,0
Dureza	500	37	17	18	249	38	92	19	23	35	2,0	31	88
Fenóis	0,001	<0,001	0,003	0,002	<0,001	<0,001	0,002	0,002	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,002
Fluoretos	1,5	0,8	1,9	1,9	1,8	2,3	2,6	1,6	2,1	1,7	<0,51	2,20	4,35
Nitretos	10	2,0	0,9	1,1	0,8	1,4	0,9	2,2	2,2	0,8	<0,05	0,05	<0,05
Sulfatos	400	112	64	45	223	36	29	37	40	25	4,60	44,6	90,4
Surfactantes	0,2	0,01	0,07	0,05	0,04	0,02	0,06	0,08	0,02	0,08	0,30	<0,10	<0,10

Nos ensaios de solubilização foram excedidos os seguintes parâmetros:

- a) Argila A: alumínio e ferro.
- b) Argila A + 5% lama: alumínio, ferro, fenóis e fluoretos.
- c) Argila A +10% de lama: alumínio, ferro, fenóis e fluoretos.
- d) Argila B: alumínio, manganês, ferro e fluoretos.
- e) Argila B + 5% lama: alumínio, manganês, ferro e fluoretos.
- f) Argila B +10% de lama: alumínio, ferro, fenóis e fluoretos.
- g) Argila C: alumínio, ferro, fenóis e fluoretos.
- h) Argila C + 5% lama: alumínio, ferro e fluoretos.
- i) Argila C +10% de lama: alumínio, ferro e fluoretos.
- j) Argila D: surfactantes
- k) Argila D + 5% lama: fluoretos
- l) Argila D +10% lama: fenóis e fluoretos.

De acordo com os resultados encontrados, todos os corpos de prova queimados foram classificados como de classe IIA, não havendo nenhum parâmetro que tenha excedido os limites máximos de concentração estabelecidos para os ensaios de lixiviação e massa bruta.

A medida das emissões atmosféricas foi realizada em dois fornos com três determinações. Os resultados de Almeida (2005) são apresentados na tabela 11. Observa-se que a média dos resultados de material particulado dos fornos 1 e 2 está na conformidade com a legislação, pois as emissões situaram-se abaixo de 150mg/Nm³.

Tabela 11: Análise do material particulado (Almeida, 2005).

	Forno 1			Forno 2		
Altura da chaminé (m)	36			12		
Exaustor centrífugo (kVA)	5			40		
Produção forno (t/h)	231			231		
	Determinações			Determinações		
	1	2	3	1	2	3
Umidade (%)	2,52	2,26	2,75	6	10	7,55
Velocidade (m/s)	26,50	26,89	26,24	19,17	19,31	19,21
Q (m ³ /h)	36.699	37.248	36.353	25.672	25.854	25.725
Qnbs (Nm ³ /h)	24.682	25.380	25.542	17.340	16.702	17.084
Volume medido (m ³)	1,06	1,06	1,06	1,24	1,24	1,25
Volume medido CNTP (Nm ³)	0,86	0,86	0,86	0,98	0,98	0,98
Pressão estática chaminé (mmca)	690	690	690	690	690	690
Temperatura chaminé (°C)	84,17	80,50	82,00	72,44	72,78	72,56
Isocinética (%)	106,39	103,93	106,95	101,06	104,89	103,44
CO ₂ (%)	2,50	2,50	2,50	2,00	2,00	2,00
O ₂ (%)	2,50	2,50	2,50	9,00	9,00	9,00
CO (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Concentração material particulado (mg/Nm ³)	90,55	82,21	81,19	60,51	45,01	46,63
Concentração material particulado (mg/m ³)	73,40	66,70	69,88	47,50	35,43	36,81
Taxa emissão material particulado (kg/h)	2,24	2,09	1,99	1,05	0,75	0,80

Embora o trabalho de Almeida (2005) tenha sido bem aprofundado, a ausência de um tratamento estatístico nos gráficos de propriedades físicas e mecânicas comprometendo o real efeito da incorporação da lama de alto-forno nas argilas investigadas. Além disso, o efeito da lama de alto-forno numa argila com relação à conformação e plasticidade/trabalhabilidade ainda são desconhecidos.

Esse trabalho procura aprofundar o estudo do resíduo e seu efeito na cerâmica vermelha. Foi estudado o monitoramento das emissões atmosféricas das cerâmicas incorporadas com a lama, realizado teste industrial, análise ambiental, foi determinada a potencialidade do resíduo para formação de

eflorescência e o efeito de sua incorporação na plasticidade/trabalhabilidade da massa argilosa.

2.8- Patologias que podem ocorrer a partir da incorporação da lama de alto-forno:

2.8.1- Eflorescências

2.8.1.1- Definição e origem:

Florescências são depósitos salinos que se formam nas peças cerâmicas queimadas, devido à movimentação de uma solução salina através de capilaridade por uma rede de poros. As florescências são atividades patológicas que se produzem nas peças cerâmicas mediante o estímulo de agentes externos (Menezes et al, 2006).

As florescências podem ser divididas em dois grandes grupos: subflorescências (criptoflorescências) e eflorescências. As subflorescências são florescências não visíveis, porque os depósitos salinos se formaram sob a superfície da peça. Já nas eflorescências, os depósitos salinos se formam na superfície dos produtos cerâmicos, resultantes da migração e posterior evaporação de soluções salinizadas movidas por um gradiente de umidade entre a atmosfera ambiente e o material (Menezes et al, 2006).

As subflorescências ocorrem quando por alguma razão a frente de evaporação situa-se no interior do material, ficando ocultas ou camufladas. Diferentemente das eflorescências, esse tipo de patologia pode causar esforços mecânicos consideráveis no interior da peça cerâmica e trazer efeitos indesejáveis (Gil, 2008).

As eflorescências, embora na maioria das vezes não provoquem um dano estrutural, promovem um efeito estético desagradável que vem preocupando fabricantes e construtores, principalmente devido aos efeitos econômicos advindos das mesmas serem preteridas às peças perfeitas.

O fenômeno da eflorescência caracteriza-se pela formação de uma fina camada de cor branca que cobre a superfície dos corpos cerâmicos composta

por substâncias cristalinas (Ferreira, 2009). As condições necessárias para que ocorra a formação de eflorescência são: a coexistência de água, sais solúveis em água e condições ambientais e de estrutura que proporcionem a percolação e evaporação da água. Se um desses três itens deixa de existir, não é possível a formação de depósitos de sais (Monteiro e Nascimento, 2009).

2.8.1.2- Tipos de Eflorescências

Segundo Verduch e Solana (2000) existem três maneiras dos depósitos salinos se formarem nas peças cerâmicas, originando: eflorescências de secagem, de secador e de forno.

- Eflorescências de secagem:

As eflorescências se formam por secagem ao ar livre nas argilas sem moldar. Nesse caso, um exemplo comum é o aparecimento de uma película salina na superfície de um monte de argila que está secando ao ar livre naturalmente.

- Eflorescências de secador:

Nas eflorescências de secador, a secagem se produz pela ação do ar industrial possivelmente contaminado sobre argilas que foram tratadas mecanicamente.

- Eflorescências de forno:

Eflorescências de forno é resultado das eflorescências surgidas durante a secagem das peças cerâmicas, ou seja, são as eflorescências de secador consolidadas, tornadas permanentes pela queima no ambiente e nas condições térmicas específicas de um forno determinado.

Cabe ressaltar que as eflorescências de secador podem dar origem a diversos tipos de eflorescências de forno, levando em consideração principalmente a atmosfera e os ciclos térmicos utilizados na queima.

2.8.1.3- Composição salina e as características das eflorescências em cerâmica vermelha

A maioria dos sais solúveis presentes nas eflorescências são sulfatos (Gil, 2008), principalmente os de Cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e os de Magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Eles possuem coloração branca e são muito aderentes às peças. Devido à sua elevada solubilidade, são carregados rapidamente até a superfície da peça, por meio do processo de evaporação da água existente na argila plástica (Verduch e Solana, 2000).

O sulfato de magnésio é a única eflorescência que pode causar dano mecânico nas peças, pois depois que se precipita após sua dissolução, ocupa um volume 2,25 vezes maior do que o sal anidro (composto salino que não possui água em sua estrutura cristalina). Sua acumulação na frente de evaporação forma criptoflorescências e pode causar ruptura das peças (Gil, 2008). A Figura 15 apresenta um tipo de eflorescência com sulfato de magnésio no centro e sulfato de cálcio na borda.

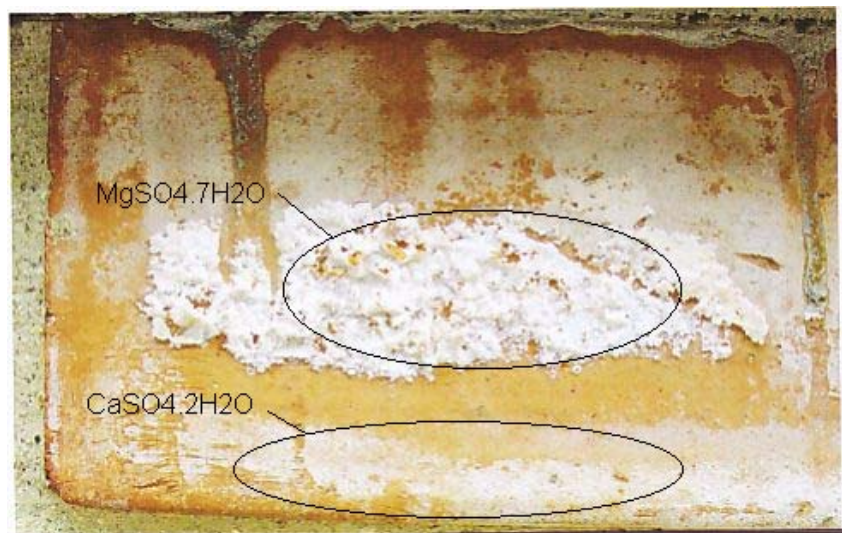


Figura 15: Eflorescência provocada por sulfato de magnésio no centro e sulfato de cálcio na borda.

Os sulfatos de metais alcalinos como o Na_2SO_4 e K_2SO_4 são muito solúveis. Também são carregados facilmente até a superfície da cerâmica, porém durante a queima eles se fundem com maior facilidade dificultando o

surgimento de eflorescência, mas se a queima das peças cerâmicas for realizada em baixas temperaturas, poderá surgir algum tipo de eflorescência decorrente desse tipo de sal. As eflorescências decorrentes desses sais são brancas e de fácil lavagem. A Figura 16 apresenta um tipo de eflorescência causada por sulfato de sódio



Figura 16: Eflorescência causada por Sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

São tipos também comuns, porém em menor grau do que os sulfatos, eflorescências originárias de carbonatos, principalmente o Carbonato de Cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio quando presente na argila, numa atmosfera que contenha gases sulfurosos, forma sulfatos de cálcio, e são capazes de migrar até a superfície e ali formar eflorescências de secador (Verduch e Solana, 2000), que possuem aparência clara e mineralizada.

O óxido de manganês caracteriza-se pela tonalidade marrom-escura e preta. Quando associado à matéria orgânica apresenta uma tonalidade marrom mais clara. O vanádio apresenta-se inicialmente como um sal amarelo e verde, e logo passa a formar sais insolúveis de cor verde-escura e preta. As Figuras 17 e 18 apresentam os aspectos das eflorescências comentadas anteriormente.



Figura 17: Eflorescências originadas por: a) Carbonato de Cálcio (CaCO_3) e b) matéria orgânica.

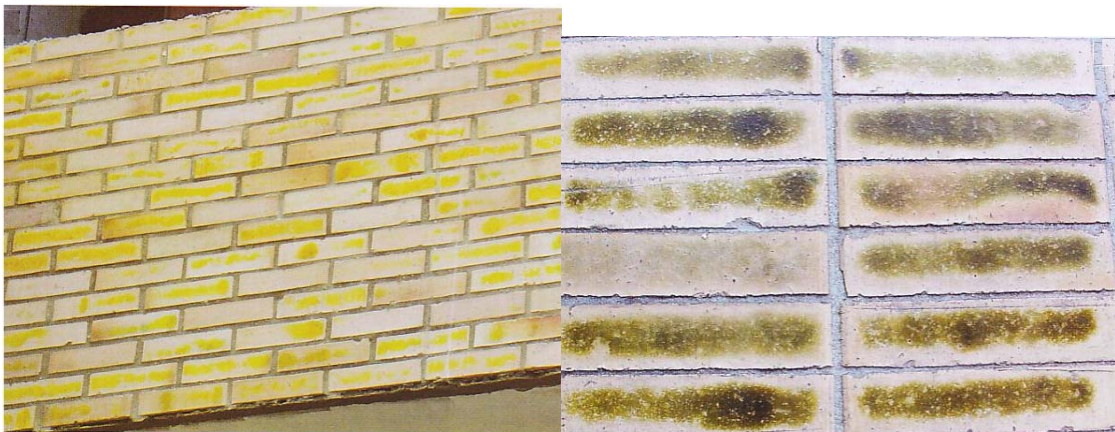


Figura 18: Eflorescência causada pelo vanádio: a) de caráter solúvel com uma coloração amarelada, b) insolúvel de coloração escura.

2.8.1.4- Dinâmica de transporte dos sais até a superfície das peças cerâmicas (adaptado de Verduch e Solana, 2000 e Monteiro e Nascimento, 2009).

Para que ocorra eflorescência é necessário que exista água, os sais formadores e uma continuidade de poros para formação de uma rede de capilares até a superfície.

Considerando que peças cerâmicas recém conformadas estarão com os poros contendo água, e à medida que ocorre a secagem as partículas vão se aproximando uma das outras, neste caso a evaporação da água é proporcional à perda de massa do corpo cerâmico (Figura 20 A e 20B).

Após essa vaporização rápida, alguma água fica presa nos interstícios entre as partículas de argila, pois a maior parte já se vaporizou na superfície. A água vaporizada criou um esvaziamento da rede de capilares, devido à aproximação das partículas de argila interrompendo a intercomunicação da rede de capilares. Durante essa fase, a água não se vaporiza mais na superfície da peça, mas sim no interior dos poros, não contribuindo para o transporte dos sais até a superfície (Figura 20C e 20D).

A Figura 19 apresenta o comportamento da cerâmica durante a secagem.

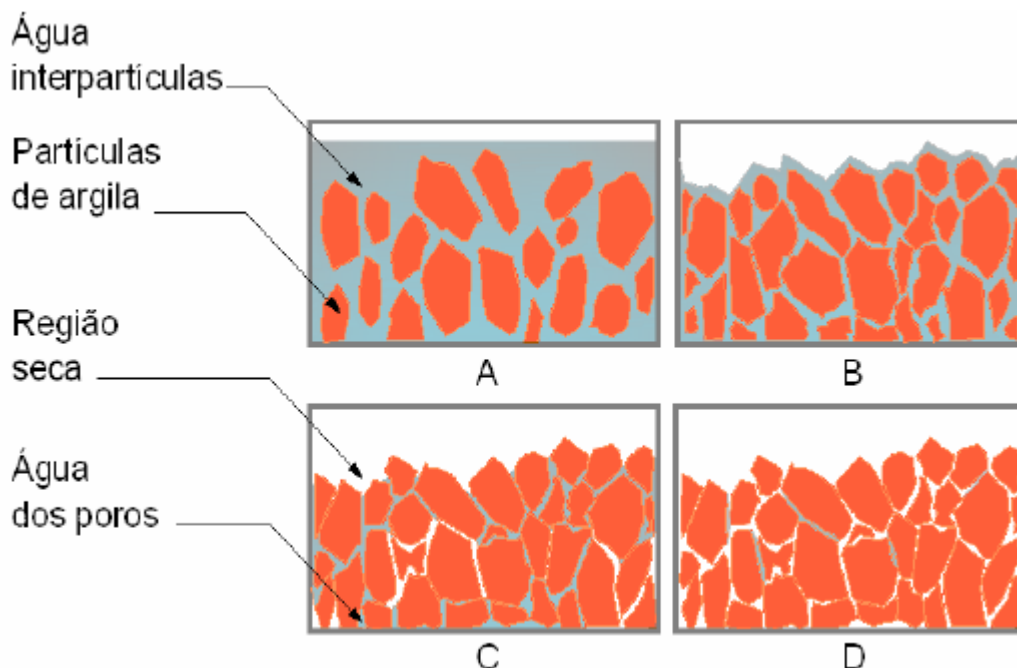


Figura 19: Massa cerâmica durante as diferentes etapas do processo de secagem: (a) partícula de argila separada por grossas películas de água; (b) e (c) eliminação parcial da água resultante em uma crescente aproximação das partículas; (d) eliminação total da água ocasiona o contato das partículas de argila.

Assim sendo, a quantidade total de água que contém uma massa argilosa plástica pode se dividir em duas partes: A primeira eficaz para transportar sais até a superfície, porque chega até ela em forma líquida. A segunda não transporta sais porque se vaporiza no interior da peça e chega à superfície em forma de vapor. Também é possível a vaporização da água no interior do poro.

A Figura 20 apresenta a vaporização da água na superfície, na face dos poros e no interior dos poros fluindo na forma de vapor até a superfície.

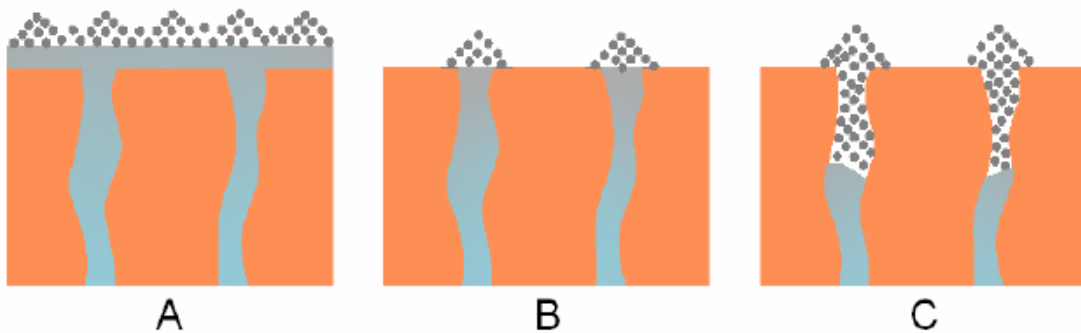


Figura 20: Vaporização da água de uma massa úmida: (a) vaporização da água na lâmina líquida superficial; (b) vaporização na face dos poros; (c) vaporização no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície.

A tabela 12 elaborada por Brownell (1995) e citada por Verduch e Solana (2000) apresenta as respectivas solubilidades em água fria e os pontos de fusão dos sais ensaiados. Observa-se que a solubilidade e o ponto de fusão dos sais são de grande importância como fatores determinantes para a formação de eflorescências. Analisando esses dados, pode-se classificar o sal em sua aptidão para formação de eflorescência. Cabe destacar que os sais mais viáveis para a formação de eflorescência são: BaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 e CdSO_4 .

Tabela 12: Tendência ou não de diversos sais misturados com argilas de formar eflorescências.

Sal	Solubilidade g/100 ml água fria	Temperatura de fusão (f) ou de decomposição (d) / °C	Formação de Eflorescências
MgCO ₃	0.0106	350 (d)	Não
CaCO ₃	0.0014	825 (d)	Não
BaCO ₃	0.0022	1450 (d)	Não
Na ₂ CO ₃	7.1	851 (f)	Não
MgCl ₂	35.3	147 (f)	Não
CaCl ₂	59.5	772 (f)	Não
SrCl ₂	43.5	873 (f)	Não
BaCl ₂	31	962 (f)	Abundante
ZnCl ₂	432	262 (f)	Não
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	71	1185 (f)	Abundante
CaSO ₄ . 2 H ₂ O	0.241	1450 (f)	Rápida
SrSO ₄	0.0113	1580 (d)	Não
BaSO ₄	0.00023	1580 (f)	Não
ZnSO ₄	86.5	740 (d)	Sim
CdSO ₄	75.5	1000 (f)	Sim
Cd(NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	109.7	100 (f)	Não

2.8.1.5- Prevenção das eflorescências (adaptado de Gil, 2008):

A ocorrência de eflorescências pode ser causada por falhas na fabricação da cerâmica, do construtor ou do projetista da obra. Serão comentados a seguir alguns procedimentos para evitar a ocorrência dessas patologias, sendo que as mesmas ocorridas por falha de projeto ou de construção não fazem parte do escopo do trabalho.

Inicialmente o ceramista deve ter o controle total das matérias-primas, dos processos de secagem, queima e armazenamento na indústria. A matéria-prima deve ser a mais limpa possível de sais solúveis e sulfetos. Algumas argilas de origem marinha são ricas em sulfato e outras de origem residual são ricas em sulfetos. Assim sendo, estas devem ser evitadas para utilização no processo.

Caso não haja a possibilidade de se evitar argilas ricas em sais solúveis e sulfetos, devem-se tomar algumas medidas preventivas, como por exemplo, adição controlada de carbonato de bário, redução da água de conformação, abaixo de 10% (extrusão dura), controles de secagem com atmosferas limpas, principalmente sem a presença de gases sulfurosos.

Se a temperatura de queima for baixa (700 a 850°C) é provável que as peças cerâmicas apresentem eflorescências originárias da matéria orgânica e dos óxidos de manganês, de modo que os mesmos devem ser limpos com solução de ácido oxálico.

Caso a matéria-prima possua compostos de vanádio, pode-se adicionar fluorita, controlar a temperatura e a atmosfera dentro do forno, ou ainda tratar as peças quando saírem do forno com soluções hidrorrepelentes solúveis em água, para atrasar a frente de evaporação e impedir a entrada de água, eliminando o ciclo das eflorescências.

O ceramista, além de manter todo o processo controlado, deve buscar um armazenamento das peças cerâmicas em um ambiente limpo, em pátios livres de cinzas, escórias e principalmente não expor as peças diretamente sobre o solo, a fim de evitar os efeitos das intempéries.

2.8.2- Coração Negro:

O coração negro consiste em uma região escura (geralmente cinza) que se estende paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura ao longo da peça. A região escura desaparece nas proximidades das bordas da peça (Damiani et al, 2001), a Figura 21 apresenta duas peças cerâmicas, uma com e a outra sem a patologia.



Figura 21: Peças cerâmicas, à esquerda sem e à direita com coração negro.

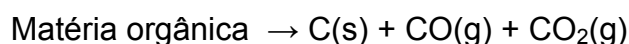
Esse problema é decorrente de resíduos de carbono formados por decomposição térmica da matéria orgânica contida nas argilas, mas a cor escura do centro se deve ao ferro que está presente em um estado reduzido. A principal fonte de redução do óxido férrico (Fe_2O_3) para óxido ferroso (FeO) é a presença de um resíduo carbonáceo resultante da carbonização de impurezas orgânicas (Cava et al, 2000).

Caso o ciclo de queima esteja adequado e a permeabilidade das peças suficientemente elevada, a combustão da matéria orgânica ocorre plenamente e não ocorrerá formação do coração negro. À medida que se reduz o ciclo de queima, principalmente devido à grande demanda requerida pela indústria, e ou eleva-se a densidade aparente das peças, uma maior dificuldade ocorrerá para a matéria orgânica se oxidar, aparecendo um núcleo escuro no interior da peça (Barba et al, 2002).

As principais reações responsáveis pelo surgimento do coração negro em peças cerâmicas são:

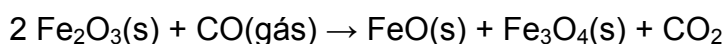
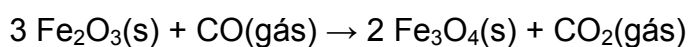
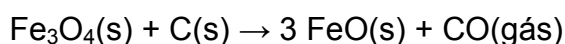
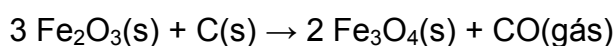
A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise transformando-se em coque (C), catalisadas pelo silicato de alumínio presente nos argilominerais.

Silicato de alumínio



$$T > 500^\circ\text{C}$$

As elevadas capacidades redutoras do Carbono (C) e monóxido de carbono (CO) provocam a redução do ferro presente nas argilas. As reações químicas são apresentadas a seguir:



O ferro reduzido apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que quando oxidado, dificultando a saída dos gases (CO e CO₂) oriundos das reações descritas anteriormente (Damiani et al, 2001).

Caso a peça seja porosa e o oxigênio tenha acesso ao interior da peça, procedente do ar ou do pouco que se desprenda no seu interior pela possível decomposição dos óxidos de ferro, possibilita a oxidação do carbono e dos óxidos de ferro e elimina CO e CO₂, dificultando na formação do defeito (Albero et al, 1991). Observe a Figura 22.

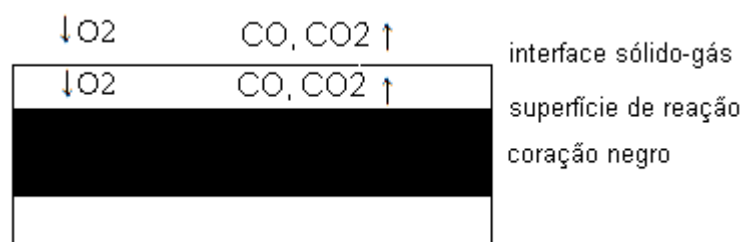


Figura 22: Mecanismo de reação de oxidação no interior da peça cerâmica para eliminação de coração negro.

A dificuldade de eliminação desses gases é o principal elemento responsável pelo aparecimento de algumas patologias nas peças cerâmicas. Entre elas destacam-se:

- Inchamento dos corpos cerâmicos: Os gases apreendidos no interior dos corpos cerâmicos ao serem aquecidos tendem a se expandir, aumentam a pressão interna no interior da peça e provocam o inchamento.
- Deformação pirolástica: Na região da peça em que o coração negro é formado o volume da fase líquida é maior, conseqüentemente existirá uma maior tendência da peça a se deformar durante a queima.
- Deterioração das características estéticas da peça: Caso os gases produzidos no interior das peças cheguem à superfície das mesmas, podem comprometer a qualidade do produto. Além disso, a presença do coração negro pode provocar variação da tonalidade da superfície.

Algumas medidas podem ser tomadas para se evitar a formação do coração negro, entre elas destacam-se (Albero et al, 1991):

- Evitar a utilização de matérias-primas que contenham compostos de ferro em proporções elevadas e matéria orgânica.
- Utilização de aditivos que permitam a peça adquirir permeabilidade suficiente para possibilitar a ocorrência das reações de oxidação na fase de pré-aquecimento das mesmas.
- Modificação da atmosfera do forno aumentando a pressão parcial de oxigênio durante o pré-aquecimento, evita a aparição de coração negro no produto acabado.

2.9- Análise de gases originários da queima da cerâmica vermelha

A indústria cerâmica sempre foi considerada uma boa alternativa para incorporação de resíduos. A destinação correta dos mesmos é uma atitude ecologicamente correta, pois retirar um subproduto de alguma indústria poderia causar algum tipo de prejuízo ambiental.

Assim sendo, além da caracterização tradicional é necessária uma nova análise, a análise de gases emitidos pelo processo de queima de misturas argilosas, que será uma forma de avaliar se uma mistura é viável ou não, sob o ponto de vista ambiental (Souza et al., 2007).

Em geral, a queima de massas cerâmicas argilosas pode liberar concentrações apreciáveis de certos componentes gasosos como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), amônia (NH₃) e metano (CH₄), que em fortes concentrações prejudicam o meio-ambiente, equipamentos, ferramentas e principalmente a saúde humana (Souza et al, 2008).

Souza e colaboradores (2008) analisaram os gases emitidos durante a queima da argila do município de Campos dos Goytacazes (RJ), incorporados com o lodo de tratamento de água do mesmo município em 0, 15 e 100%. Foi identificada a presença dos seguintes gases: CO₂, CO e CH₄. Verificou-se que as emissões de CO₂ e CH₄ aumentaram durante a queima da cerâmica vermelha e foram fortemente influenciadas pela incorporação do lodo de ETA, onde provocou uma forte elevação da concentração destes gases emitidos

para o ambiente. A Figura 23 apresenta o comportamento dos gases CO₂ e CH₄ liberados durante a queima incorporados com lodo de ETA.

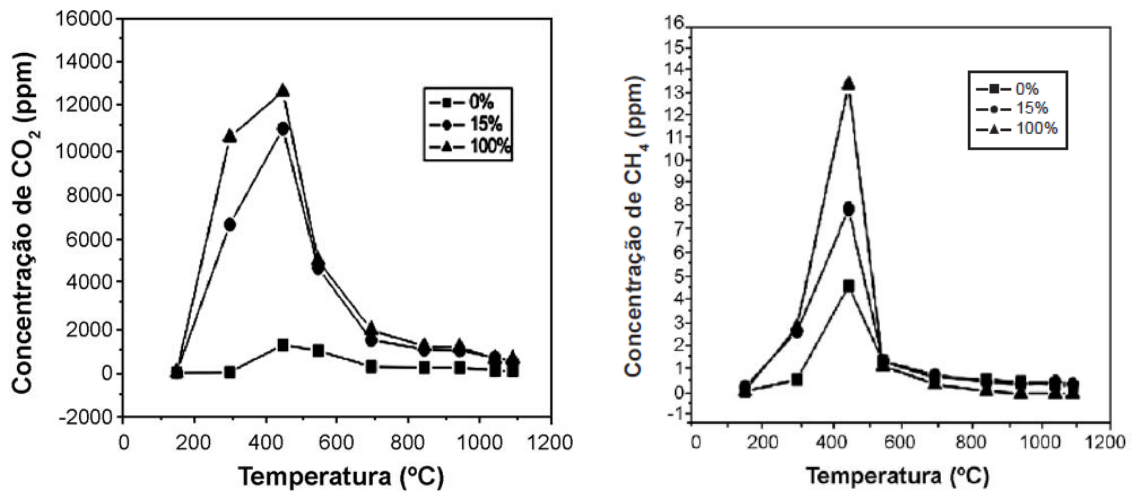


Figura 23: Perfil da concentração dos gases CO₂ e CH₄ das argilas incorporadas com lodo de ETA do município de Campos dos Goytacazes (RJ).

Souza e colaboradores (2006) utilizaram as argilas de Campos dos Goytacazes para incorporação de escórias de aciaria provenientes da siderurgia nacional que utiliza o processo LD. O CO₂ e o CO. Foram os gases que apresentaram valores mais significativos para a adição de escória de aciaria à massa argilosa. Esses gases estão associados à combustão da matéria orgânica que ocorre durante a queima dos corpos cerâmicos.

Comparando as diferentes porcentagens de resíduos adicionados à massa argilosa, observou-se a redução das concentrações dos gases CO₂ e CO, até a faixa de temperatura dos 550 °C, à proporção que se aumentava a porcentagem de resíduo. No perfil de CO₂, no corpo-de-prova com 10% de escória, no pico referente a 800 °C, que apresentou um aumento da concentração. Uma provável origem é a quebra de carbonatos presentes na escória, principalmente a calcita que se decompõe de forma completa entre 675 e 950 °C.

A emissão de CO₂ em temperaturas superiores a 850 °C, é provável que seja também decorrente da decomposição final da calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) e de moléculas residuais aprisionadas no interior do corpo-de-prova.

A presença de CO é consequência das condições atmosféricas do forno, ou seja, se estiver rico em oxigênio a concentração de CO₂ será bem maior que a do CO. Fica evidenciado pelas Figuras 24a e 24b que o comportamento da relação CO/CO₂ é praticamente constante, não havendo grande variação na atmosfera do forno.

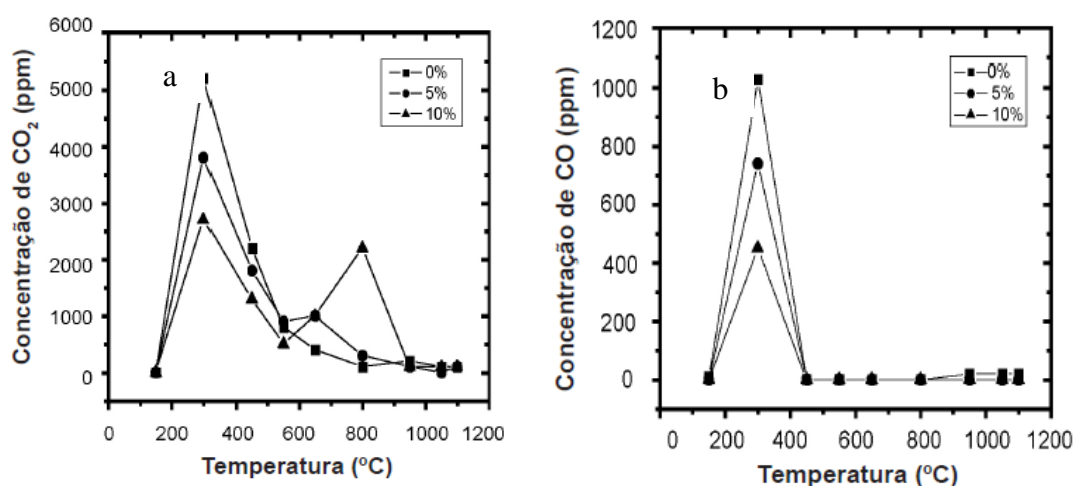


Figura 24: Liberação do gás CO₂ e CO das argilas incorporadas com escória de aciaria em relação à temperatura do forno.

Finalmente, do ponto de vista ambiental, esse trabalho procura demonstrar se a cerâmica vermelha é uma forma segura para o destino final da lama de alto-forno.

Do ponto de vista científico, a literatura carece de informações sobre o efeito da lama de alto-forno na microestrutura, na possibilidade de aparecimento de defeitos, eflorescência e coração negro nas peças cerâmicas.

De acordo com as características, tanto da lama quanto da argila, o trabalho se justifica, principalmente do ponto de vista tecnológico. Ele procura esclarecer sobre o real benefício que a lama de alto-forno proporciona ao seguimento de cerâmica vermelha, identificar a quantidade máxima de sua incorporação, o efeito plasticidade/trabalhabilidade e nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados neste capítulo os materiais utilizados e a metodologia empregada para caracterização das matérias-primas, confecção dos corpos de prova e da determinação das propriedades das cerâmicas produzidas, bem como a avaliação microestrutural e ambiental.

3.1- Etapas do procedimento experimental:

O procedimento experimental do trabalho consiste na utilização de uma argila caulinítica da região de Campos dos Goytacazes-RJ e a lama de alto forno proveniente da siderúrgica Arcelor Mittal. Este resíduo possui uma tonalidade escura, é sólido e de granulometria variável. A figura 25 apresenta as fotos da argila e da lama de alto forno coletadas na indústria.



Figura 25 : Foto da argila amarela (a) e da lama de alto forno (b) utilizada na indústria cerâmica.

As matérias-primas passaram por diversos processos físicos até a etapa final de sinterização. O fluxograma da figura 26 apresenta as etapas de preparação dos corpos de prova para a análise.

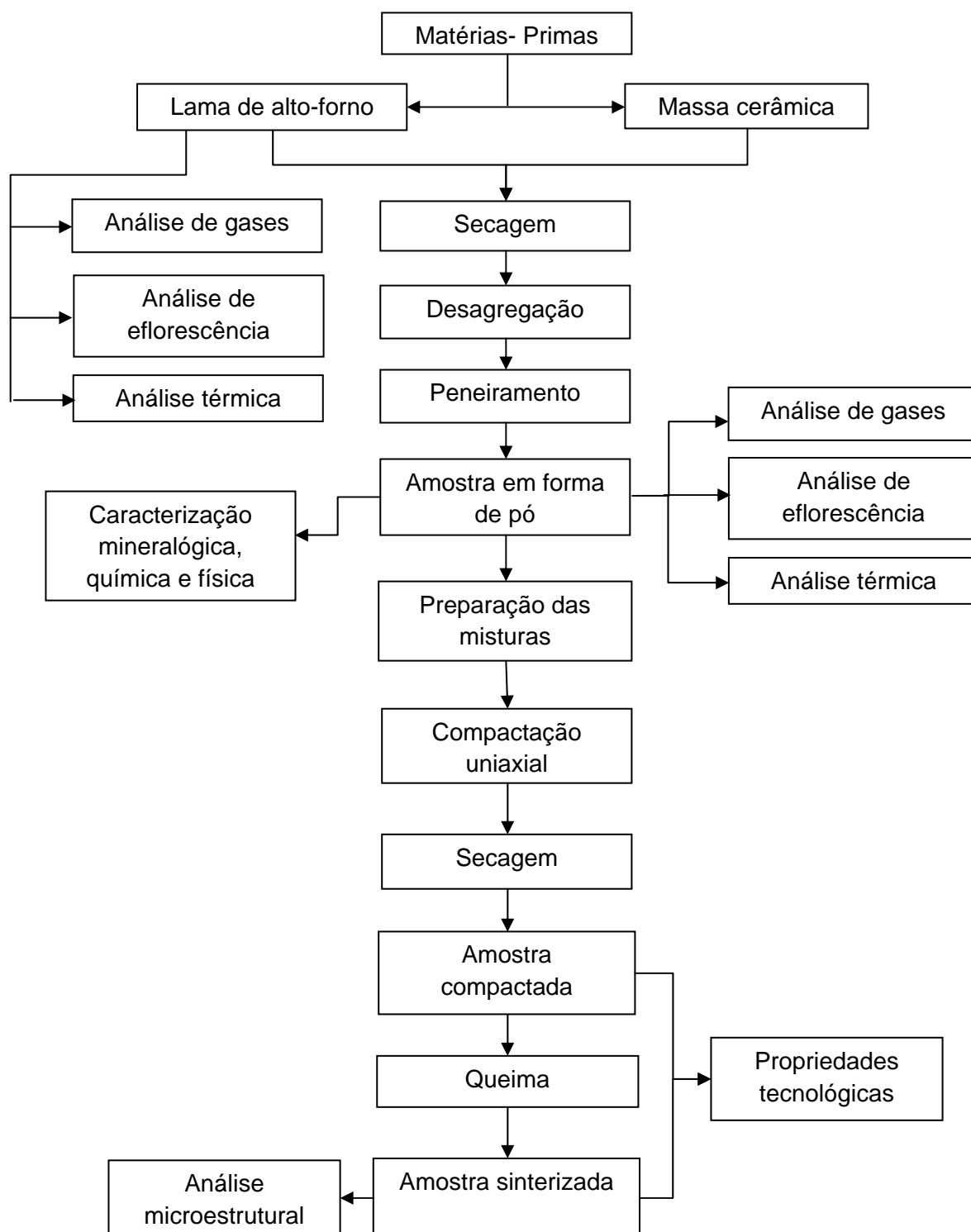


Figura 26: Fluxograma das etapas de caracterização dos matérias-primas, bem como dos ensaios laboratoriais.

3.2- Caracterização das matérias-primas

3.2.1- Análise de fases mineralógicas.

A composição mineralógica qualitativa das matérias primas foi obtida por meio de difração de raios-X (DRX) em amostras na forma de pó utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-7000, operando com radiação Cu- $k\alpha$ e 2θ variando de 5 a 60°, passo de 0,02° e tempo de 5s por passo. A identificação das amostras analisadas foi obtida por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards).

Além das matérias-primas, os ensaios de eflorescência também foram submetidos à difração de raios-X.

Para a extração dos sais, no ensaio de eflorescência, é necessário misturar a lama de alto-forno em água deionizada na temperatura ambiente, agitar manualmente por 1 min e filtrá-lo em papel quantitativo de elevada pureza. O líquido obtido passa por secagem para evaporação de água em uma chapa aquecedora elétrica, o material seco, chamado de sais de eflorescência, é raspado e levado à análise.

3.2.2- Análises térmicas (ATD/DTG/TG e DSC).

As matérias-primas foram secas em estufa a 110°C, peneirada em 250 mesh para realizar as análises térmicas diferencial, termogravimétrica, sendo que na lama de alto-forno também foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial. Todas as análises foram realizadas em um equipamento modelo STD2960 da TA instrumentos. A taxa de aquecimento de 10°C/min com atmosfera de ar a uma temperatura máxima de 1100°C com o intuito de identificar as mudanças nas propriedades físicas e ou químicas do material particulado em função da temperatura.

3.2.3- Análise elementar por fluorescência de raios-X.

A composição química da lama de alto forno foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X em espectômetro Philips, modelo PW 2400, sendo que as análises foram normalizadas para a base óxido. A perda ao fogo foi determinada pela diferença entre as massas das amostras antes e depois de queimadas.

A análise imediata da lama de alto forno, com determinações do teor de umidade, material volátil, teor de cinzas e de carbono fixo foi realizada conforme NBRs: 8293, 8290, 8299 e 8289. O poder calorífico, inferior (PCI) e superior (PCS), foi determinado de acordo com norma NBR8628.

3.2.4- Distribuição do tamanho de partículas

A *distribuição de tamanho de partícula* foi realizada pelo método combinado de peneiramento via úmida e sedimentação, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984).

O procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho das partículas que ficam retidas na peneira de 10 msh (2mm), por meio de um conjunto de peneiras (peneiramento grosso). As partículas com diâmetro menor que 2mm, que passam na peneira de 10 msh, são classificadas através de uma combinação de peneiramento usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 msh (peneiramento fino) e sedimentação.

A técnica de sedimentação é realizada com a dispersão de 70g da amostra em 125ml de água com adição de 5,71g de hexametáfosfato de sódio e 1g de carbonato de sódio. 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.

3.2.5- Análise morfológica.

A microestrutura dos particulados e das peças cerâmicas foi avaliada por microscopia ótica (MO) modelo: Agar, com uma câmera fotográfica digital acoplada e por microscopia eletrônica de varredura (MEV): modelo: Super Scan SSX-550, SHIMADZU. O particulado foi fixado em moedas por meio de uma fita, passando posteriormente por um processo de metalização para ser introduzido no microscópio. Foram obtidas imagens da lama de alto-forno bruta, calcinada e dos sais de eflorescência.

3.3- Preparação das formulações e dos corpos de prova

Foram preparadas formulações utilizando uma massa argilosa sem adição (0%) e com incorporações de 2,5; 5; 7,5 e 10% em massa de lama de alto-forno. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas Gardelin, modelo 1A, por 30 min e umedecidas em 8% por meio de spray de água.

Os corpos de provas foram obtidos por meio de prensagem uniaxial de aproximadamente 35MPa em uma matriz circular de diâmetro de 20,2mm. Posteriormente, os corpos foram secos em estufa (110 °C por 24 h). A figura 27 apresenta a imagem dos corpos de prova, sendo que a concentração do resíduo é crescente da esquerda para a direita.

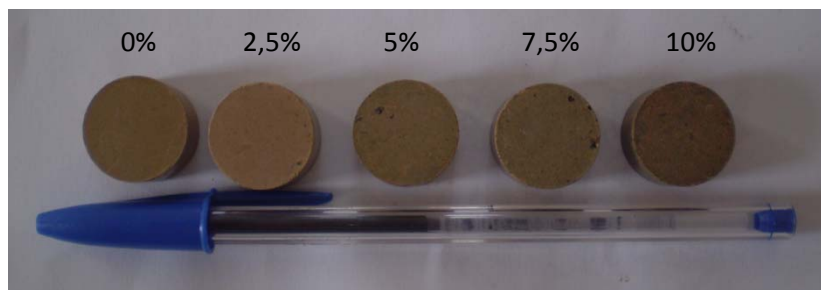


Figura 27: Corpos de prova recém prensados com as seguintes concentrações em resíduo: 0; 2,5; 5; 7,5 e 10%

A tabela 13 apresenta a composição das formulações da massa cerâmica com a incorporação da lama de alto-forno.

Tabela 13: Formulação da massa cerâmica

Composição		Nº de corpos confeccionados
Argila	Resíduo	
100%	-	26
97,5%	2,5%	29
95%	5%	28
92,5%	7,5%	28
90%	10%	28

A sinterização foi realizada em temperaturas de 750, 900 e 1050°C em forno tipo mufla com microprocessador, sendo os corpos de prova foram mantidos na temperatura final de queima por 2 h. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 2 °C/min, similar às condições da indústria e o resfriamento de forma natural com o desligamento do forno.

3.4- Plasticidade

A *plasticidade* foi determinada de acordo com as normas ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e NBR-6454 9ABNT (1984b), através da determinação dos limites de Atteberg.

$$IP = LL - LP \quad (\text{Eq. 1})$$

O limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % de massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa pode ser moldada na forma desejável. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % da massa da pasta seca a 110°C, na qual indica a umidade na qual a massa não tem mais suficiente consistência para ser moldável. O índice de plasticidade corresponde à diferença entre o LL e o LP.

Para se determinar o LL é necessário à utilização de um dispositivo chamado de aparelho de Casagrande, que consiste de uma concha e uma manivela, que é girada à velocidade de 2 rotações por segundo, fazendo a concha cair continuamente da altura padrão de 10mm. A argila é colocada entre o sulco da concha e posteriormente é dado golpes na manivela. Após este processo, deve-se traçar um gráfico teor de umidade com número de golpes. O valor do limite de liquidez (LL) é encontrado para 25 golpes.

3.5- Propriedades tecnológicas

3.5.1- Massa específica aparente

Para determinação da massa específica aparente das peças secas e queimadas, foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). As medidas de comprimento foram realizadas com um auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01\text{mm}$), as massas foram determinadas por meio de uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (precisão de 0,01g). Conhecendo-se as medidas calcula-se a densidade aparente do seguinte modo:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente da peça seca ou queimada (g/cm^3), m é a massa (g) e V o volume (cm^3) dos corpos de prova queimados.

3.5.2- Retração diametral

A retração diametral foi determinada por meio das medidas dos diâmetros das peças antes e depois da queima, utilizando-se de um paquímetro digital marca Mitutoyo ($\pm 0,01\text{mm}$), a expressão da retração linear é apresentada a seguir:

$$R_l = \frac{(D_s - D_q)}{D_s} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde D_s e D_q representam os diâmetros dos corpos de prova antes e após a queima, respectivamente.

3.5.3- Compressão diametral

O ensaio de resistência mecânica à compressão diametral foi realizada por meio de uma máquina de ensaio universal marca Instron, modelo 5582A, utilizando como referência a norma NBR 7222-94. Os valores foram calculados pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot d \cdot l} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: σ é a tensão de ruptura por compressão diametral (Mpa), P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura (N), l é a altura do corpo de prova em mm, d é o diâmetro do corpo de prova em mm.

3.5.4- Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma NBR 15270-1 (ABNT, 2005). A massa dos corpos foi medida antes de sua colocação em água destilada, que mantidos fervendo por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida, foi retirada a água superficial de cada peça, registrando-se novamente a massa. A absorção de água (AA) é dada pela seguinte equação:

$$AA = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde m_u e m_s são as massas das peças (g) saturadas em água e seca, respectivamente.

3.6- Análise microestrutural

3.6.1- Microscopia ótica (MO)

Para a microscopia ótica as peças foram cortadas com disco diamantado e suas superfícies foram lixadas com lixa 1200, apropriada para superfícies molhadas. Depois do preparo as amostras foram secas e levadas ao microscópio ótico, já comentado anteriormente, para observação.

3.6.2- Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Para as amostras serem levadas ao MEV, os corpos cerâmicos foram cortados com disco diamantado, em secções de aproximadamente 5mm de espessura, e os mesmos foram colados por meio de uma fita em uma moeda lixada, ambos passam por um processo de metalização para serem levadas ao interior do microscópio.

3.6.3- Volume e tamanho de poros por porosimetria de mercúrio

Foram selecionados 2 exemplares para as temperaturas de queima de 750°C e 1050°C, sendo um sem incorporação de lama de alto-forno e outro com 10% de incorporado, totalizando 4 exemplares.

A distribuição de tamanho de poros foi determinada por meio de um aparelho Pore Size 9310 da Micromeritics e os resultados foram compilados por um programa Quantachrome Poremaster for Windows.

3.7- Análise de gases

Os equipamentos utilizados na queima e na qualificação e quantificação dos gases foram:

- Forno tubular digital INTI, fabricante MAITEC, modelo FT-1200BI, com controlador microprocessado com precisão de queima de 0,5 °C, modelo: FE50RP da FLYEVER equipamentos.

- URAS - 14 – Analisador de gases na faixa do infravermelho da ABB.

O sistema de detecção e quantificação de gases consistiu de um analisador de gases na faixa do infravermelho (URAS 14 ABB) conectado ao forno, onde ocorre a seleção dos comprimentos de onda das espécies sob investigação de uma forma simultânea. Assim sendo, em uma mesma amostra de gases é possível quantificar os compostos gasosos previamente selecionados, sendo eles CO, CO₂, CH₄, NO, N₂O e NH₃.

Durante a medição é criada uma atmosfera de oxigênio para a normalização das medidas.

O analisador de gases URAS -14 consiste de um emissor de luz, no qual as emissões alcançam a célula da amostra, após a passagem por um dispositivo (*chopper*) que faz com que a luz infravermelha passe a ser modulada, além de conter uma célula dividida em 2 compartimentos: uma célula de medida, pela qual a amostra analisada flui e uma célula de referência preenchida com gás inerte, nitrogênio. O detector do analisador consiste de duas câmaras seladas separadas por um diafragma ou membrana capacitiva. Ambas as câmaras são preenchidas com o gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que saem da amostra e da célula de referência alcançam independentemente as duas câmaras do detector, provocando uma pressão diferencial que é proporcional à absorção de luz pela amostra. A diferença de pressão é convertida pelo diafragma capacitivo em um sinal elétrico. A figura 28 apresenta o esquema de funcionamento do URAS-14 ABB.

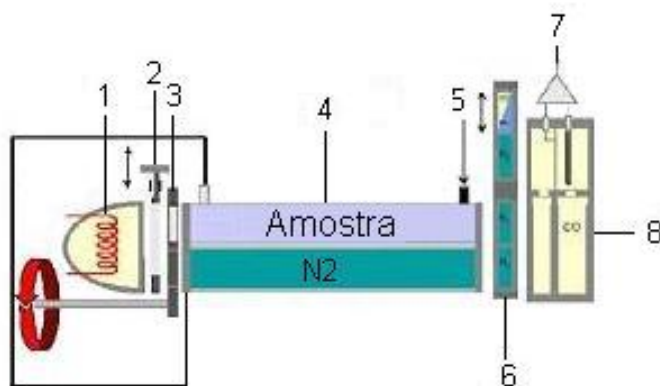


Figura 28: Esquema de funcionamento do URAS-14 ABB.

Onde:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1 – Fonte Térmica (infravermelho) | 5 – Entrada do gás de amostra |
| 2 – Janela óptica | 6 – Janela óptica |
| 3 – <i>Chopper</i> | 7 – Amplificador |
| 4 – Câmara de gases (N ₂ e amostra) | 8 – Câmara de análise |

3.8- Avaliação Industrial

O teste industrial foi realizado na cerâmica Unitelha Produtos Cerâmicos, localizada no município de Santa Teresa-ES por solicitação da siderúrgica ArcelorMittal Tubarão, devido já utilizar a incorporação da lama de alto-forno em 5% nos blocos de vedação. Inicialmente foram produzidos blocos de vedação nas medidas de 19x19x9 cm em escala industrial sem lama de alto forno e com 5% de lama de alto forno, fornecido pela referida siderúrgica. O processo produtivo consistiu das seguintes etapas: preparação da massa, conformação, secagem e queima.

O monitoramento das emissões atmosféricas foi realizado em fornos intermitentes do tipo “paulistinha”. As amostragens das emissões de Material Particulado (MP), Dióxido de Enxofre (SO₂) e Dióxido de Nitrogênio (NO₂) foi realizada utilizando um Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos - CIPA e tubo de Pitot seguindo procedimentos técnicos padronizados (ABNT, 1989; 1990; 1992 e CETESB, 1993).

Cada amostragem foi composta de 06 coletas, sendo que 3 coletas foram realizadas abaixo da temperatura de patamar do forno, aproximadamente 850°C, e as outras 3 coletas na temperatura de patamar do forno, 880°C.

3.9- Análise Ambiental

Para os ensaios de massa bruta, lixiviação e de solubilização, parâmetros inorgânicos, dos blocos de vedação queimados seguiu-se a determinação das normas técnicas (ABNT, 1987; Brasil, 2002; Environmental

Protection Agency, 2008). Foram utilizadas duas amostras: blocos de vedação sem lama de alto forno e blocos de vedação incorporados com 5% em peso de lama de alto forno.

O ensaio de massa bruta (Environmental Protection Agency, 2008) consiste na determinação da concentração de metais em sedimentos e em resíduos sólidos. Os metais ligados à matéria orgânica e presentes em forma de sais, adsorvidos ou na forma de precipitados, foram oxidados através de soluções ácidas. As amostras foram vaporizadas, em seguida diluídas para análise em espectrofotometria de absorção atômica.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização da argila

4.1.1- Caracterização mineralógica

A Figura 29 apresenta o difratograma de raios-X da argila. Pode ser observado que os picos de difração predominantes são correspondentes à caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ao quartzo (SiO_2), característica de uma argila caulínica. Outros minerais identificados, em menor intensidade, 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 a mica muscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

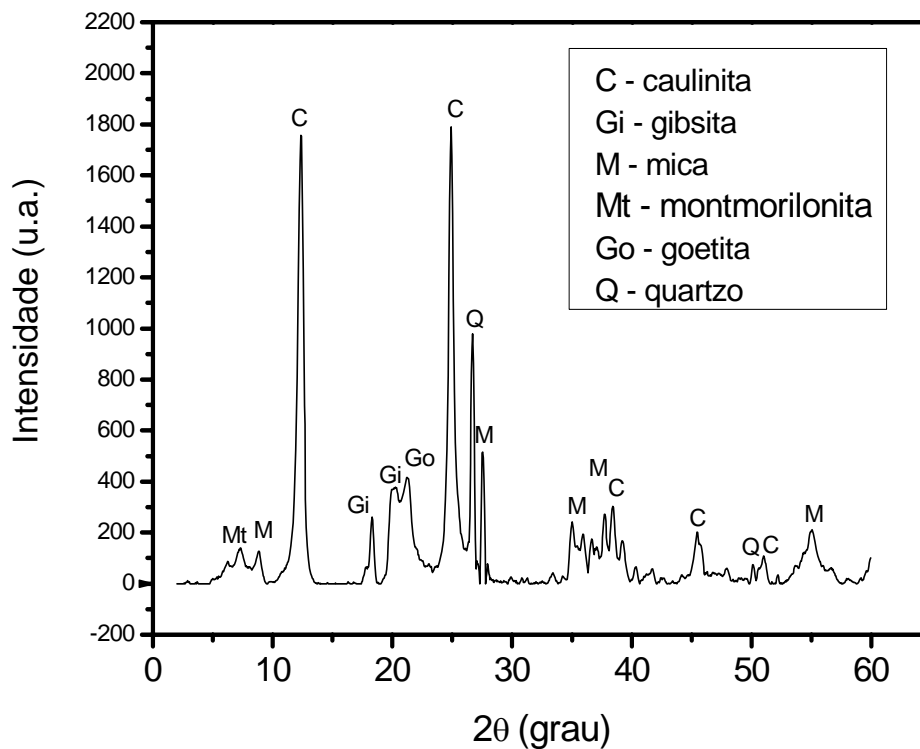


Figura 29: Difratograma de raios-X da argila (Cu- $k\alpha$).

As argilas caulínicas, predominantes em Campos dos Goytacazes, são caracterizadas por apresentarem um comportamento de queima refratário (Vieira e Monteiro, 2004; Vieira *et al.*, 2005). 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 ou sílica livre se constitui na principal impureza presente, ela causa redução na plasticidade e alguns efeitos nocivos, devido às suas mudanças de fase cristalina com a elevação da temperatura (Santos, 1989).

A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima, assim sendo, sua presença aumenta a perda ao fogo e o custo energético.

A presença de goetita provoca uma alteração na cor da cerâmica, quando em concentrações em torno de 1% a argila fica com uma tonalidade amarelada, com a intensificação de sua concentração, e devido à oxidação da mesma em hematita, as argilas vão ficando mais avermelhadas.

A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas (Vieira et al, 2008), porém ela pode auxiliar o processo de formação de fase vítrea, principalmente devido à presença de K_2O (óxido de potássio) em sua estrutura, a qual atua como fundente na etapa de sinterização da cerâmica vermelha.

A montmorilonita é um argilomineral altamente plástico e que apresenta uma grande tendência de reidratação, em pequenas quantidades pode alterar significativamente o índice de plasticidade da argila, o que pode acarretar problemas de processamento.

A figura 30 apresenta as curvas ATD/TG/DTG da argila. Observa-se que a argila tem uma perda de massa total de 15,2%, destes, 8,9% estão associados com a desidroxilação da caulinita e podem ser identificados por meio do pico endotérmico a 489,3°C. A 266,3°C ocorre outra reação endotérmica devido à eliminação de água de hidróxidos (desidratação da goetita e da gibsita), onde a perda de massa desta reação é de 3,3%. Nas temperaturas iniciais de aquecimento ocorre uma perda de massa de 3% devido à eliminação de água de umidade, principalmente devido a natureza higroscópica do material. Finalmente, a 954,4°C ocorre uma suave reação exotérmica, que conforme as literaturas (Santos, 1989; Trindade, 2009; Monteiro e Vieira, 2002) deve-se à decomposição da metacaulinita com a formação principalmente de um pseudo espinélio.

Esta elevada perda de massa, 15,2%, é típica das argilas de Campos dos Goytacazes e constitui um dos principais fatores que conferem à cerâmica, após queima, elevada porosidade (Vieira e Monteiro, 2003). Segundo os autores a perda de massa típica de corpos cerâmicos de boa qualidade deve situar-se entre 5 e 7%, valores bem inferior aos apresentados pelas argilas da região.

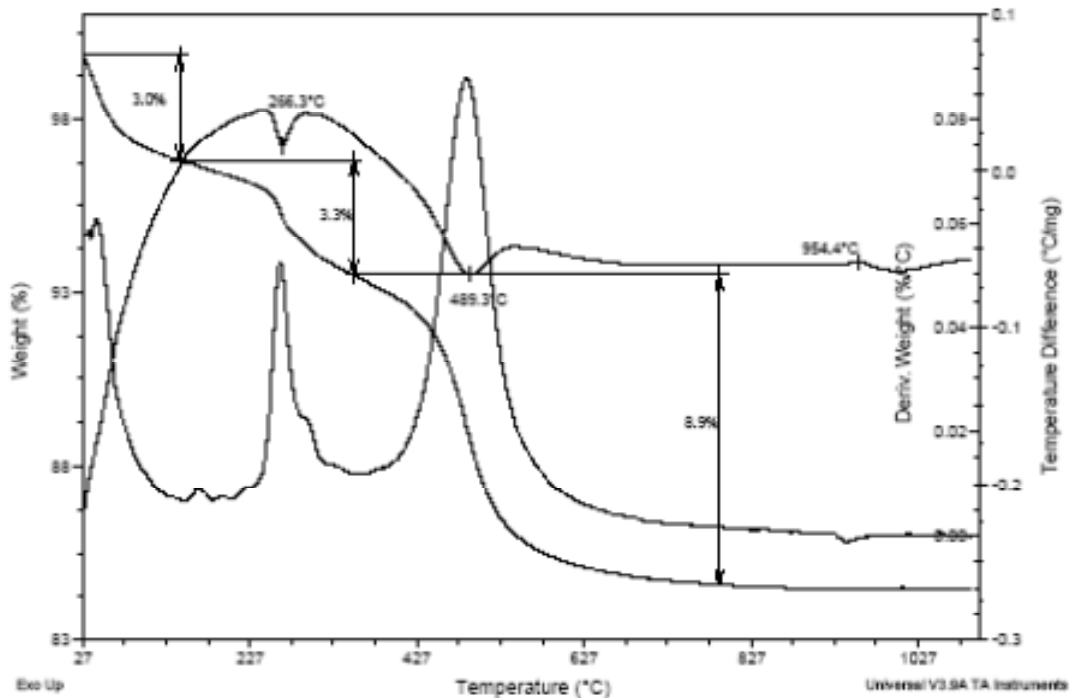


Figura 30: Curvas de ATD/TG/DTG da argila.

A Figura 31 apresenta as curvas DSC/TG da argila. Observa-se inicialmente a perda de massa de 2,4%, referente à água de umidade. Na temperatura de 251,15°C, nota-se um pico endotérmico com uma absorção de calor de 10,16 cal/g, referente à liberação da água dos hidróxidos. A 428,75°C ocorre uma nova reação endotérmica, associada à desidroxilação da caulinita, a absorção de calor referente a esta reação é bem mais elevada do que a anterior, 65,43 cal/g.

Com uma perda ao fogo próximo dos 15% ocorrerá uma contribuição para aumento da porosidade da cerâmica queimada, conseqüentemente será gasto uma maior quantidade de energia durante o processo de queima.

Percebe-se que para a argila chegar à temperatura usual de queima bastante energia precisa ser utilizada, só para eliminação da água dos minerais constituintes da argila. Para 1 tonelada de tijolos serão consumidos aproximadamente 75.600 kcal somente nas reações endotérmicas. Como a lenha de eucalipto possui poder calorífico de 2.906,5kcal/kg (Brasil, 1997), seriam necessários 26kg, caso todo calor gerado pela queima da lenha fosse utilizado para promover as reações de sinterização na cerâmica. Entretanto, é de conhecimento que o forno intermitente possui rendimento de aproximadamente 30%, aumentando, em muito, o consumo de lenha.

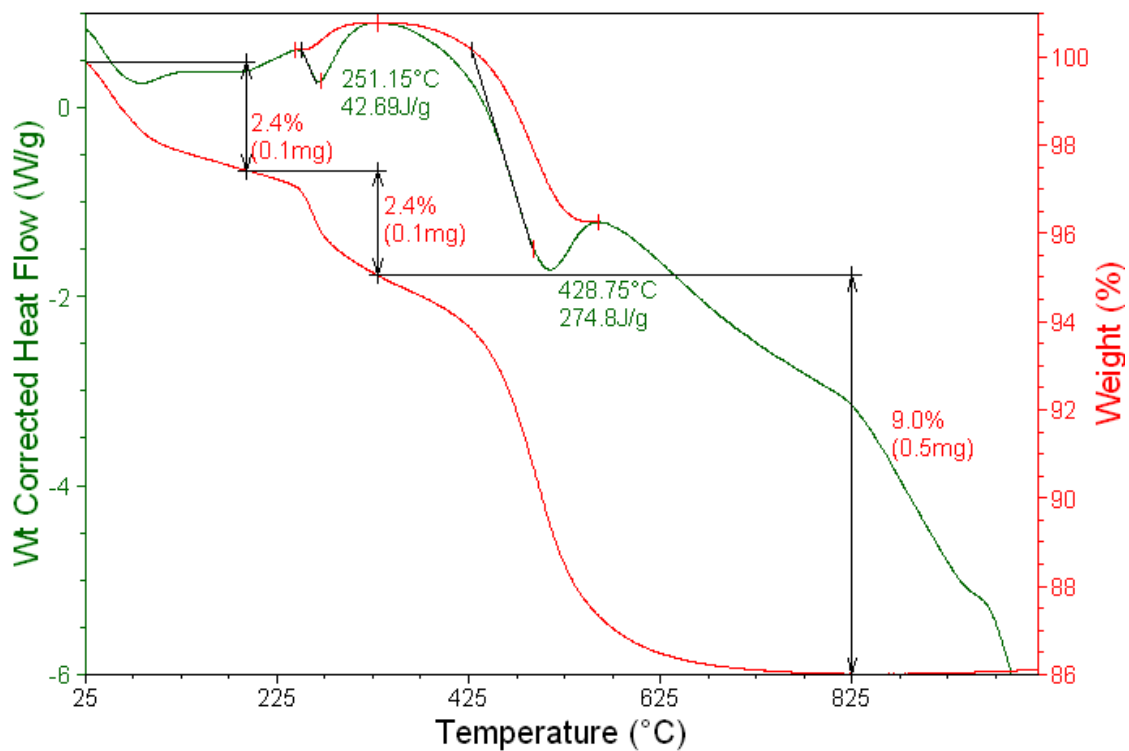


Figura 31: Curva DSC/TG da argila caulínica de Campos dos Goytacazes (RJ).

4.1.2 - Caracterização química

A tabela 14 apresenta a composição química da argila, obtida por fluorescência de Raios-X. É possível observar que a argila é predominantemente constituída de SiO_2 e Al_2O_3 , os quais estão em sua maior parte combinados formando os aluminossilicatos como a mica muscovita e a caulinita, por exemplo.

O elevado teor de óxido de ferro confere uma coloração avermelhada ao produto após a queima. Os óxidos alcalino-terrosos CaO e MgO estão presentes na estrutura da mica muscovita e eventualmente na montmorilonita.

Os óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) são fundentes muito ativos e tem como finalidade à formação de fase líquida, necessária para uma densificação acentuada da cerâmica após a sinterização com consolidação das partículas. Nas argilas de Campos, estes óxidos se encontram formando compostos como a mica muscovita. São identificados traços de Na, Cr, Rb e Sr.

A perda ao fogo (PF) de uma argila ocorre geralmente devido à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica e decomposição de carbonatos. A elevada perda ao fogo da argila está associada, sobretudo, à perda de água de constituição da caulinita e ainda à desidratação da gibsita. Isto foi comprovado com análises termogravimétrica (TG) e termo-diferencial (ATD).

Tabela 14: Composição química da argila.

Argila amarela caulinitica (AAC)										
Componente	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	PF
%	0,66	25,64	43,59	1,55	0,25	1,63	0,15	0,11	10,38	15,20
Traços	Na, Cr, Rb, Sr									

4.1.3 - Caracterização física

A Figura 32 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas da argila após destorroamento e peneiramento em malha de 14 mesh (abertura de 1,2 mm). Nota-se que o percentual em massa de argilomineral ou “fração argila” é de 53,8% em massa, enquanto os teores de silte, que é formado por partículas de 2 a 20µm, e de areia, com partículas maiores que 20µm, são respectivamente de 34,3% e 11,9%.

O elevado percentual da “fração argila” tende fornecer à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, promovendo às peças cerâmicas consistência

plástica, possibilitando sua conformação por extrusão. Isto ocorre devido à presença de argilominerais exatamente a este intervalo de tamanho de partícula (Abajo, 2000 e Santos, 1989), a determinação de plasticidade das massas será abordada mais adiante.

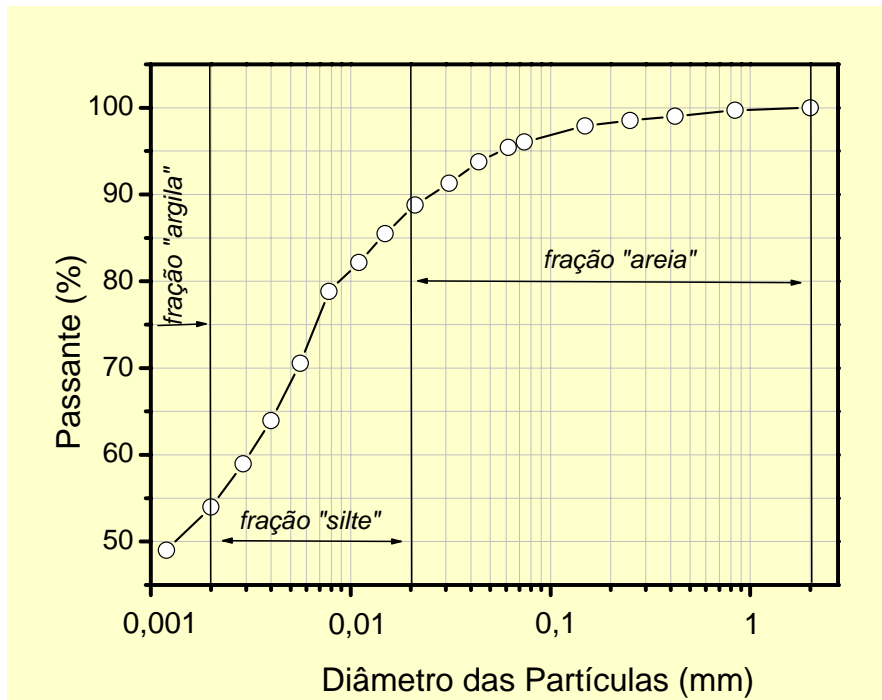


Figura 32: Curva de distribuição de tamanho das partículas da argila.

4.2- Caracterização do resíduo

4.2.1- Composição química e análise imediata da lama de alto-forno

Os três lotes de lama de alto-forno apresentados na tabela 15 possuem como característica principal uma variabilidade significativa em sua composição química, cabem destaque os elevados valores de Fe_2O_3 (hematita) e de carbono fixo. Este resultado é similar em composições com os resultados da tabela 5. Percebe-se que os lotes 1 e 3, de uma maneira geral, apresentaram valores não muito distantes, porém no lote 2 os valores tiveram uma maior discrepância, principalmente nas composições de Fe_2O_3 e SiO_2 , além de um menor valor de

carbono orgânico e perda ao fogo. É conveniente sua utilização em pilhas de homogeneização como forma de minimizar esta variabilidade.

A tabela 15 apresenta a composição química da lama de alto-forno em três lotes fornecidos pela Arcelor Mittal.

Tabela 15: Composição química da lama de alto-forno (% em massa).

Composição	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Amostra média
Na ₂ O	1,97	-	1,52	1,16
MgO	0,71	1,15	0,68	0,85
Al ₂ O ₃	1,82	2,95	1,63	2,13
SiO ₂	4,6	8,05	3,69	5,45
Cl	0,05	-	0,09	0,05
K ₂ O	0,36	0,24	0,37	0,32
CaO	3,67	4,85	3,08	3,87
TiO ₂	0,07	-	-	0,03
MnO ₂	0,53	0,67	0,47	0,56
Fe ₂ O ₃	45,73	72,83	37,96	52,18
ZnO	1,77	2,01	-	1,26
CuO	-	1,11	0,16	0,43
CoO	-	-	0,16	0,05
As ₂ O ₃	-	-	0,24	0,08
PbO	-	-	0,29	0,1
P. F.	36,80	24,00	43,0	34,5
Carbono fixo	25,70	23,30	28,0	25,67

A tabela 16 apresenta a análise imediata e o poder calorífico da lama de alto-forno. A presença de um elevado percentual de carbono fixo indica que a combustão da lama ocorre de forma mais lenta, diferentemente do caso do material volátil, pois as substâncias que sofreram a combustão escapam mais rapidamente da matriz, queimando-se na fase gasosa.

O valor do poder calorífico inferior (PCI) da lama de alto-forno é de 2121 kcal/kg, bem próximo dos valores do PCI da serragem (2100 a 2400 kcal/kg), e

um pouco inferior ao da lenha com 16 a 30% de umidade (2500 a 3000 kcal/kg). Os valores de umidade da lama não são levados em consideração na determinação do seu poder calorífico devido a sua utilização em base seca, pois as peças cerâmicas passam por um processo de secagem antes da queima.

Tabela 16: Análise imediata e poder calorífico da lama de alto-forno.

Determinações	Como recebida	Base úmida	Base seca
Umidade total (%m/m)	8,03	-	-
Umidade de análise (%m/m)	-	0,48 ± 0,10	-
Matéria volátil (%m/m)	5,35 ± 0,17	5,79 ± 0,17	5,82 ± 0,17
Teor de cinzas (%m/m)	64,76 ± 0,03	70,08 ± 0,03	70,42 ± 0,07
Teor de carbono fixo (%m/m)	21,86 ± 0,20	23,65 ± 0,30	23,76 ± 0,14
Teor de carbono (%m/m)	25,13 ± 0,47	27,33 ± 0,47	27,46 ± 0,47
Teor de hidrogênio (%m/m)	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,02
Teor de nitrogênio (%m/m)	0,36 ± 0,05	0,39 ± 0,05	0,40 ± 0,05
Teor de enxofre (%m/m)	0,46 ± 0,004	0,50 ± 0,004	0,51 ± 0,004
PCS (kcal/kg)	1949 ± 10	2119 ± 10	2129 ± 10
PCI (kcal/kg)	1941 ± 10	2111 ± 10	2121 ± 10

4.2.2- Caracterização mineralógica

Na Figura 33 é apresentado o difratograma de raios-X (Co-k α) da amostra média da lama de alto-forno. Percebe-se que a lama é constituída, com relação às suas fases cristalinas, de óxidos de ferro, como a hematita, a magnetita, maghemita e a wustita, de calcita e de quartzo. Deve-se ressaltar que, em consequência de uma composição química complexa, existem outras fases cristalinas minoritárias, porém de difícil detecção devido à baixa intensidade dos picos de difração e à sobreposição de picos. Como possuem um caráter amorfo, os finos de coque não são identificados pela técnica de DRX, porém o background elevado é um indício da existência de material amorfo.

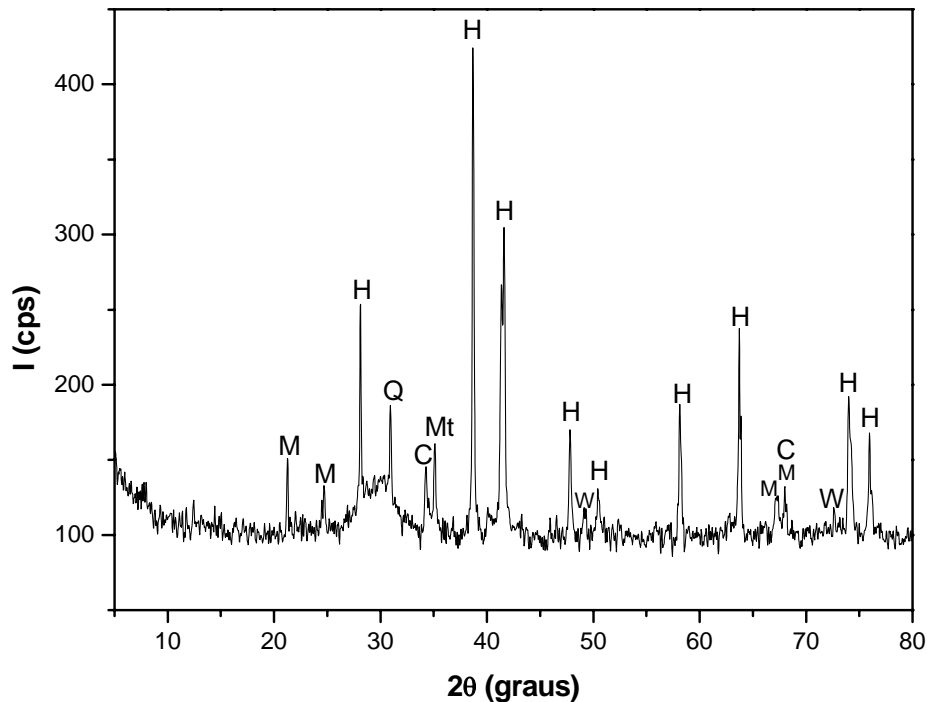


Figura 33: Difratoograma de raios-X da lama de alto-forno (Co-k α). **C** = calcita (CaCO₃); **H** = hematita (Fe₂O₃); **M** = magnetita (Fe₃O₄); **Mt** = maghemita; **Q** = quartzo (SiO₂); **W** = wustita (FeO).

A Figura 34 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula da lama de alto-forno. Observa-se que somente 6,5% das partículas possuem tamanhos acima de 0,15 mm e levando em consideração que a cerâmica vermelha utiliza material laminado abaixo de 2-3 mm, apenas 0,036% de suas partículas são maiores que 2 mm, isto indica uma distribuição de tamanho de partícula bastante apropriada para sua incorporação. A granulometria bem fina da lama favorece ainda, a eficiência de queima dos finos de coque e a possível redução de defeitos pontuais. A densidade real da lama de alto-forno, medida por picnometria, é de 3,26 g.cm⁻³.

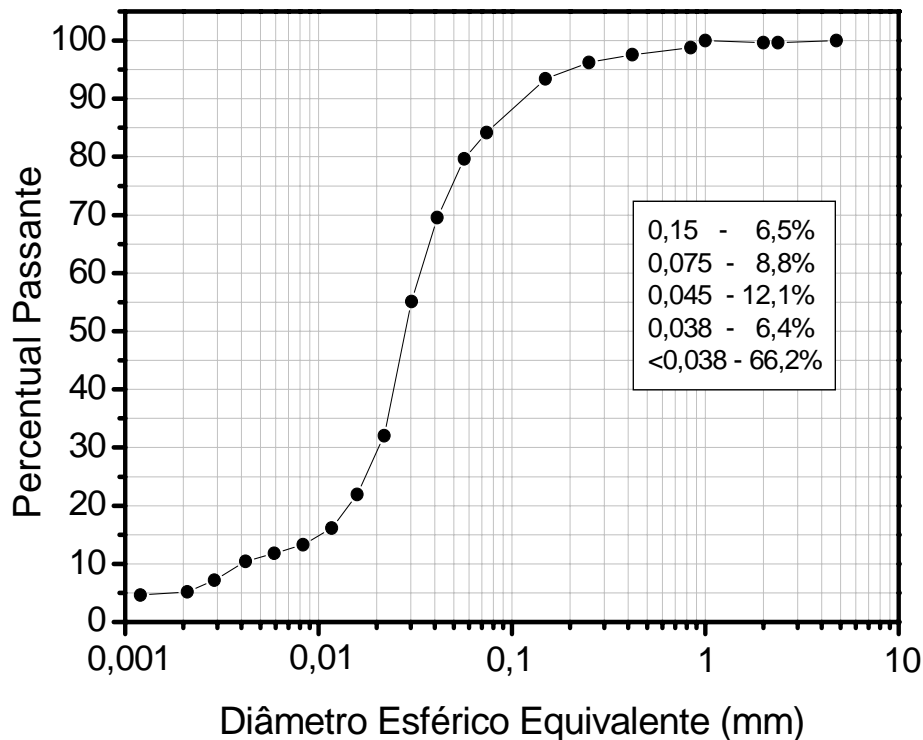


Figura 34: Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo.

A partir da granulometria do resíduo investigado, é possível avaliar o seu efeito na trabalhabilidade de cerâmica vermelha por meio do diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997) mostrado na Figura 35. Este diagrama baseia-se na granulometria das argilas para delimitar regiões apropriadas para a fabricação de determinados produtos, tais como tijolo maciço, região 1, blocos vazados, região 2, telhas, região 3 e produtos com dificuldade de produção, região 4. Como se pode observar, a argila localiza-se na região 3, apropriada para a fabricação de telhas.

A incorporação de lama de alto-forno, com cerca de 70% de sua granulometria mais grosseira do que a fração argila, promove um pequeno deslocamento em direção à composição granulométrica da lama de alto-forno, para uma posição mais abaixo do diagrama de Winkler, no interior da região 3. Essa característica indica que a massa argilosa com a adição do resíduo torna-se apropriada para a fabricação de telhas sem interferir na trabalhabilidade da massa.

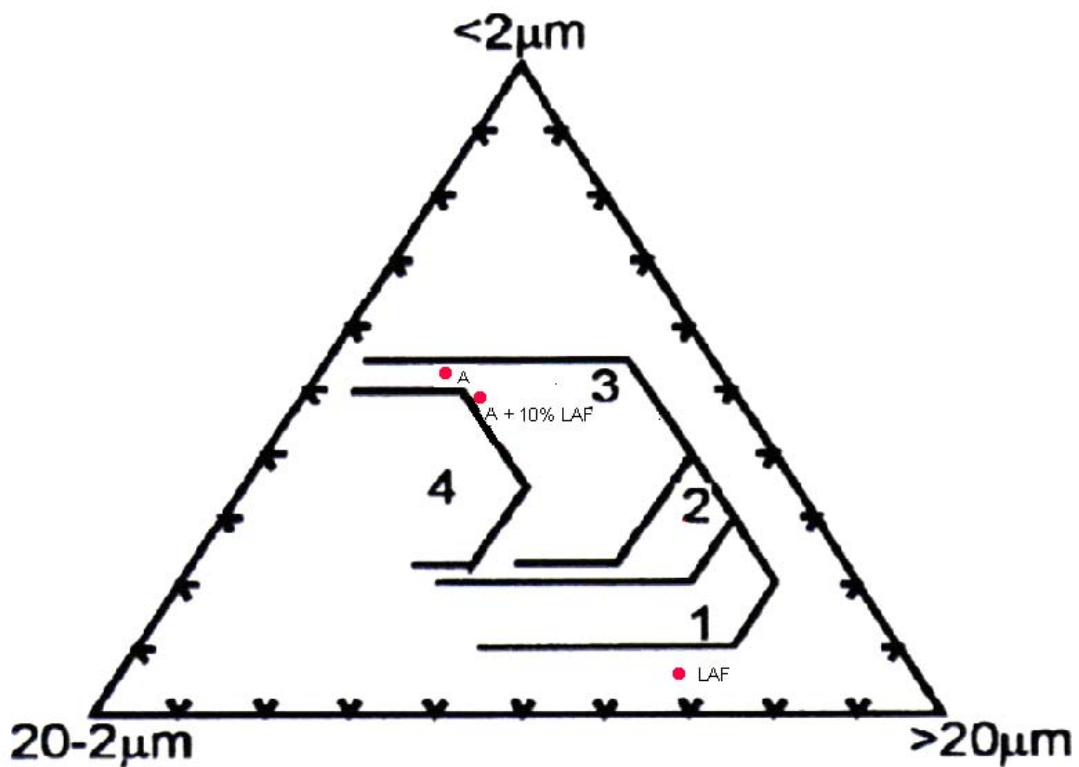


Figura 35: Diagrama de Winkler com a localização das argilas com 0% e 10% em concentração de lama de alto-forno e a lama de alto-forno (100%).

A Figura 36 apresenta as curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto-forno. Inicialmente observam-se dois picos endotérmicos a 43,64 e 120,23°C, associados, respectivamente, à umidade higroscópica e à água adsorvida, a perda de massa referente aos mesmos é de 3,23%.

O fato que mais chama atenção é a presença de um forte pico exotérmico, atribuído à combustão dos finos de coque, começando a 450°C e terminando em 800°C, tendo alcançado seu máximo à temperatura de 688,33°C, este pico está associado a uma perda de massa de 26,99%. A decomposição da calcita, reação endotérmica, pode ser observada por meio da DTG, ocorrendo próximo à temperatura de 730°C.

Este resultado comprova que a lama de alto-forno pode contribuir para a economia do consumo energético durante a etapa de queima da cerâmica. Por outro lado, para garantir o total fornecimento de calor pela lama de alto-forno deve-se queimar a cerâmica em temperaturas no mínimo de 780-800°C. Outro

aspecto importante é que a elevada perda de massa proveniente da queima dos finos de coque gera porosidade na cerâmica.

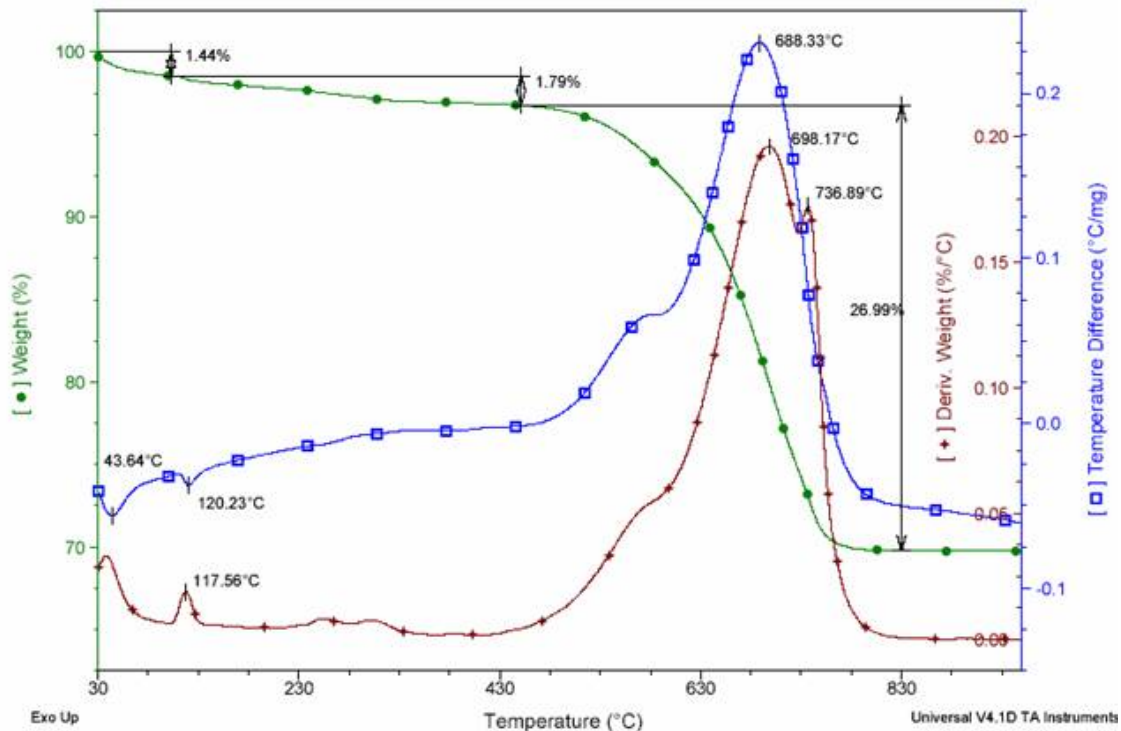


Figura 36: Curvas de ATD/TG/DTG da lama de alto-forno.

A Figura 37 apresenta as curvas de DSC/TG da lama de alto-forno. Observa-se uma reação que promove um pico exotérmico iniciando-se a uma temperatura de 626,8°C e terminando próximo de 780°C, esta reação está associada à combustão dos finos de coque presente no resíduo, apresentando uma perda de massa de 27,1%. Apesar de ser um volume elevado, somente 10% do resíduo, no máximo, será incorporado à massa argilosa.

A energia liberada durante a análise é de aproximadamente 1589 cal/g, este resultado corrobora a necessidade de se queimar as peças cerâmicas em temperaturas superiores a 780°C, com objetivo de aproveitamento total da energia da reação exotérmica.

A diferença entre os valores encontrados no DSC, 1589 cal/g e do poder calorífico inferior (PCI), 2121cal/g, para a lama de alto-forno deve estar ligada à variabilidade da amostra, porém o segundo resultado é mais confiável por ser determinado por intermédio da norma NBR8628 (MB2063) de 1984. Além disso, o valor é próximo do resultado obtido por Magalhães (2010), PCI=2448 cal/g, no

qual aproveitou o poder calorífico da lama de alto-forno da siderúrgica ArcelorMittal-Tubarão com o intuito de utilizá-la como combustível no processo de gaseificação.

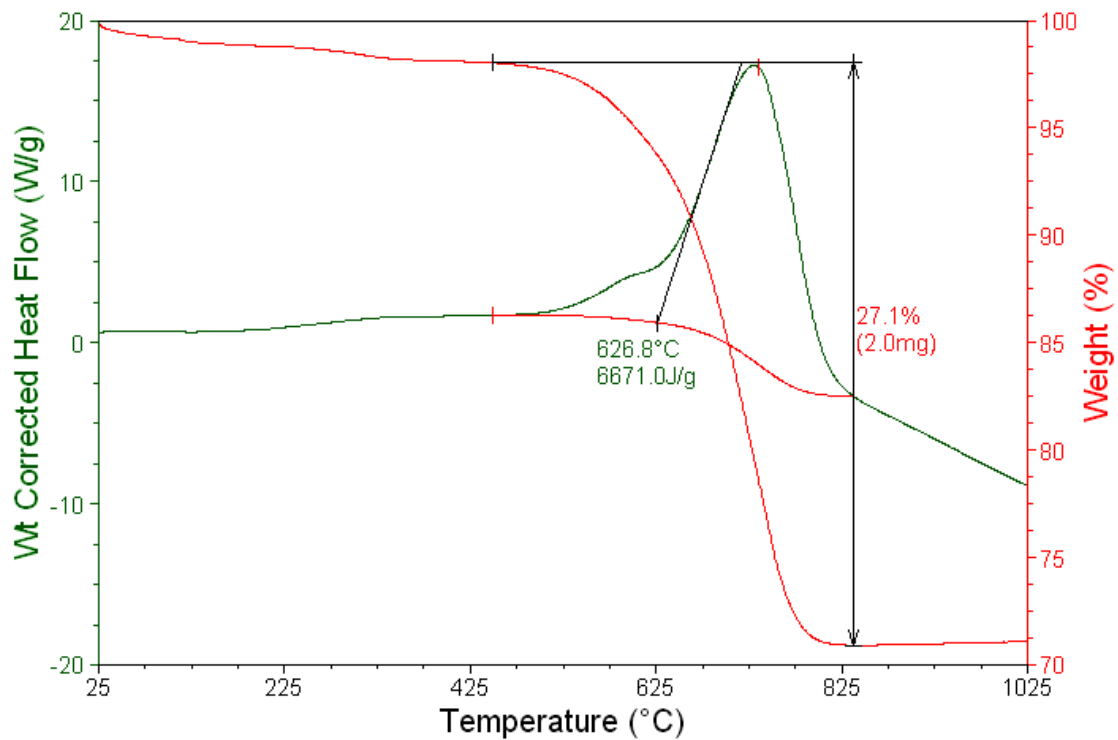


Figura 37: Curva DSC/TG da lama de alto-forno

4.2.3- Caracterização morfológica

A micrografia da Figura 38 apresenta o resíduo investigado na forma de pó, da maneira em que o mesmo é vendido pela empresa siderúrgica. Nota-se uma tonalidade bem escura e homogênea.

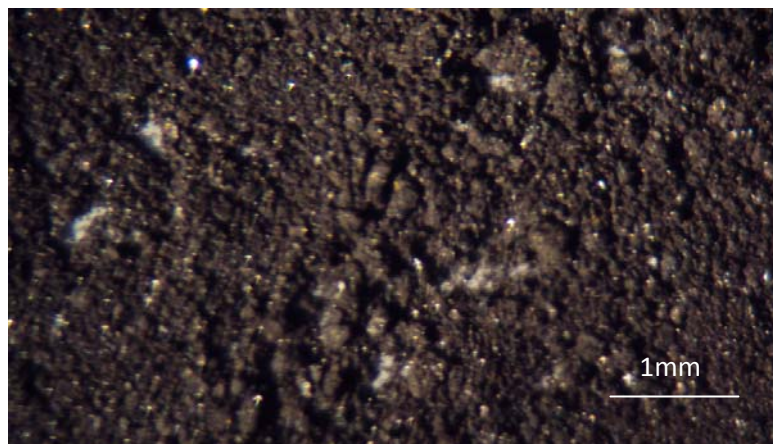


Figura 38: Micrografia ótica da lama de alto-forno natural.

A Figura 39 apresenta uma visão mais aprofundada do resíduo. Os tamanhos das partículas de lama de alto-forno encontram-se de acordo com a curva distribuição granulométrica, onde não são encontradas partículas maiores que 1 mm. Na Figura 40 é identificada uma partícula de quartzo em conjunto com as partículas de lama de alto-forno, esta presença é confirmada pela existência de Silício no mapeamento por EDS.

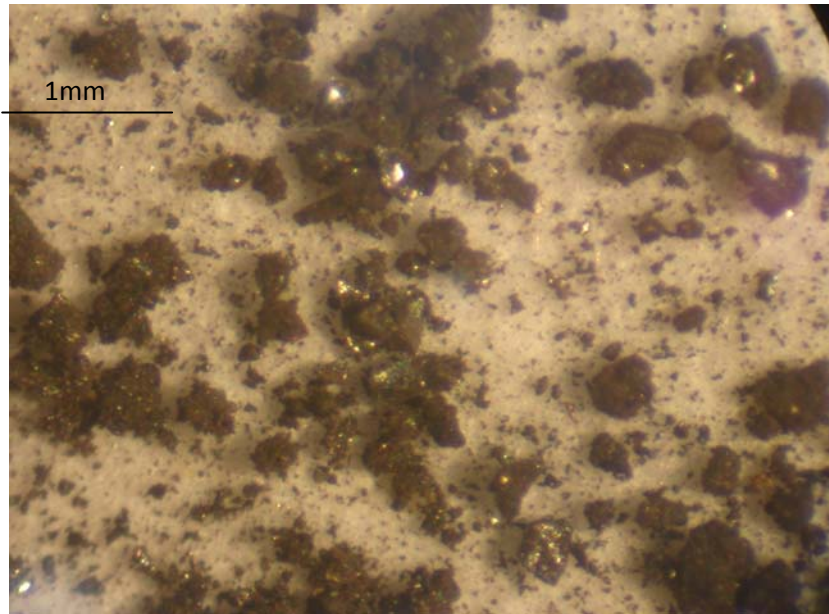


Figura 39: Micrografia ótica da lama de alto-forno

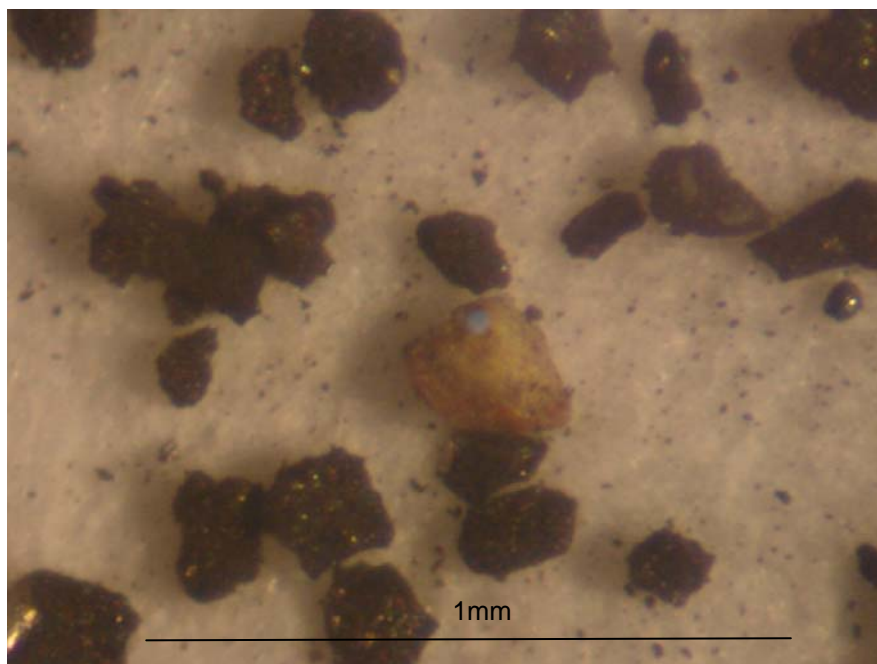


Figura 40: Micrografia ótica das partículas de lama de alto-forno.

A Figura 41 apresenta a imagem de microscopia eletrônica da lama de alto-forno com análise de EDS. Mesmo com a presença de ruído, percebe-se que os agregados possuem tamanhos variáveis sendo compostos principalmente de carbono, ferro, silício e, em menor percentual de fósforo, zinco, cálcio e magnésio.

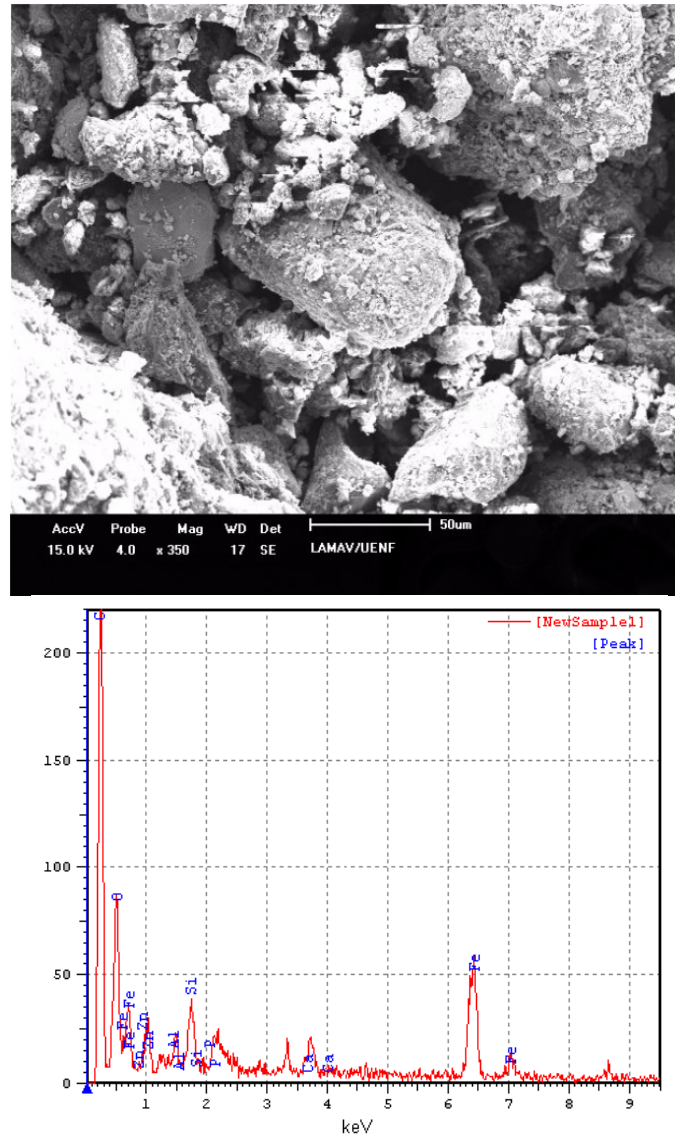


Figura 41: Micrografia da lama de alto-forno com análise de EDS.

Na Figura 42 é apresentado o mapeamento por EDS da lama com os elementos metálicos Ferro, Cálcio, Magnésio e Zinco e Silício. É notada a presença elevada de ferro em relação aos outros constituintes analisados, confirmado através da composição química, percebe-se também uma grande quantidade de cálcio.

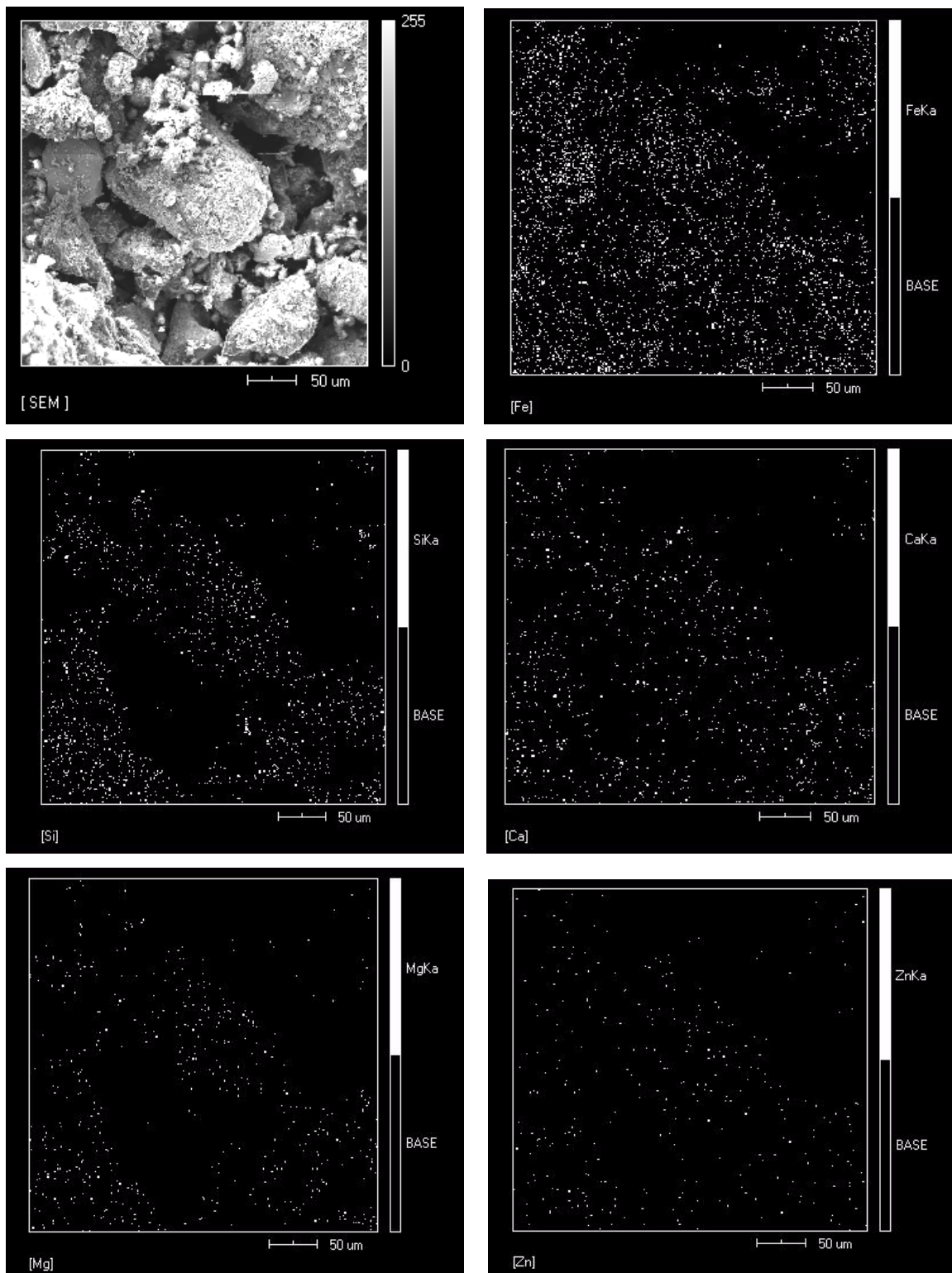


Figura 42: Mapeamento da micrografia da lama de alto-forno dos elementos Ferro, Cálcio, Silício, Magnésio e Zinco.

A Figura 43 apresenta o mapeamento por EDS dos elementos não metálicos Enxofre e Fósforo, indicando a presença de compostos salinos

principalmente nas formas de sulfatos, fosfatos e possivelmente nitratos, que devido à baixa concentração não apareceram na composição química da tabela 15 (p.68).

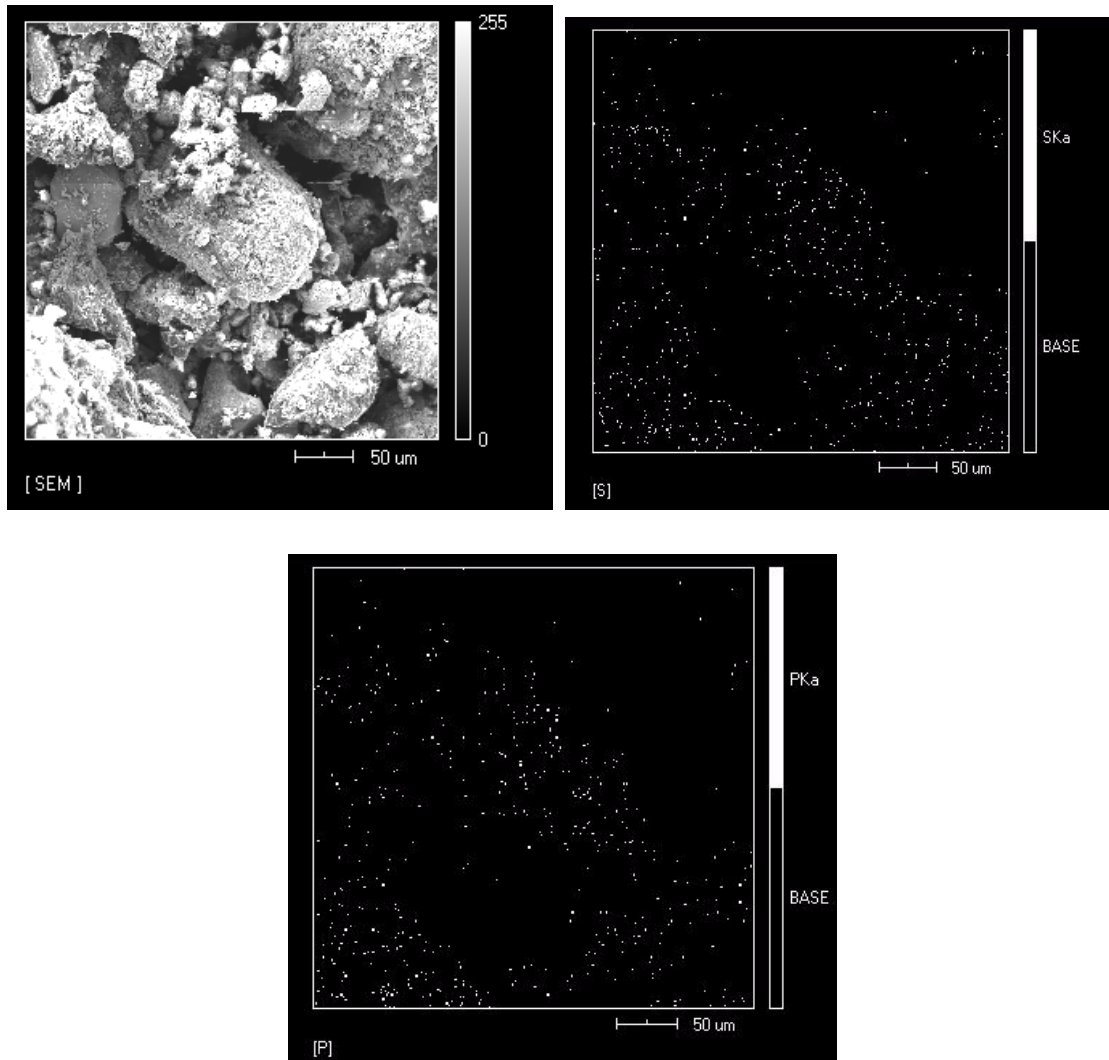


Figura 43: Mapeamento da micrografia da lama de alto-forno dos elementos Enxofre e Fósforo.

4.3- Propriedades Físicas e Mecânicas

4.3.1- Plasticidade

A Figura 44 apresenta a localização das composições, em função da incorporação do resíduo lama de alto-forno, a partir dos limites de Atterberg, indicando as regiões de extrusão ótima e aceitável. Os limites de plasticidade

(LP) e o índice de plasticidade (IP) indicam, respectivamente, o valor mínimo e o máximo da quantidade de água para serem conformados.

O índice de plasticidade (IP) indica a faixa de consistência plástica, determinado pela diferença entre LL e LP.

A determinação do valor de LP é de extrema importância no processo de fabricação das peças cerâmicas, sendo este o valor mínimo da água de conformação, é interessante o conhecimento deste valor para utilizar a menor quantidade de água possível, pois grande quantidade deste líquido provoca uma maior porosidade nas peças, aumentando a retração e, além disso, aumentam o custo de secagem.

É possível observar que a argila pura, 0%, localiza-se fora da região de extrusão aceitável, indicando que a argila investigada é de excessiva plasticidade. A incorporação da lama de alto-forno em concentração de 10% provoca uma redução no IP. Entretanto, o LP praticamente não se altera, permanecendo fora da região de extrusão aceitável.

Isso ocorre devido à alta plasticidade da argila para as formulações estudadas. Estes resultados mostram que a massa argilosa investigada tem capacidade de suportar maiores quantidades de lama de alto-forno sem prejudicar sua trabalhabilidade. Pelo contrário, isso seria até benéfico, de acordo com a fig. 44.

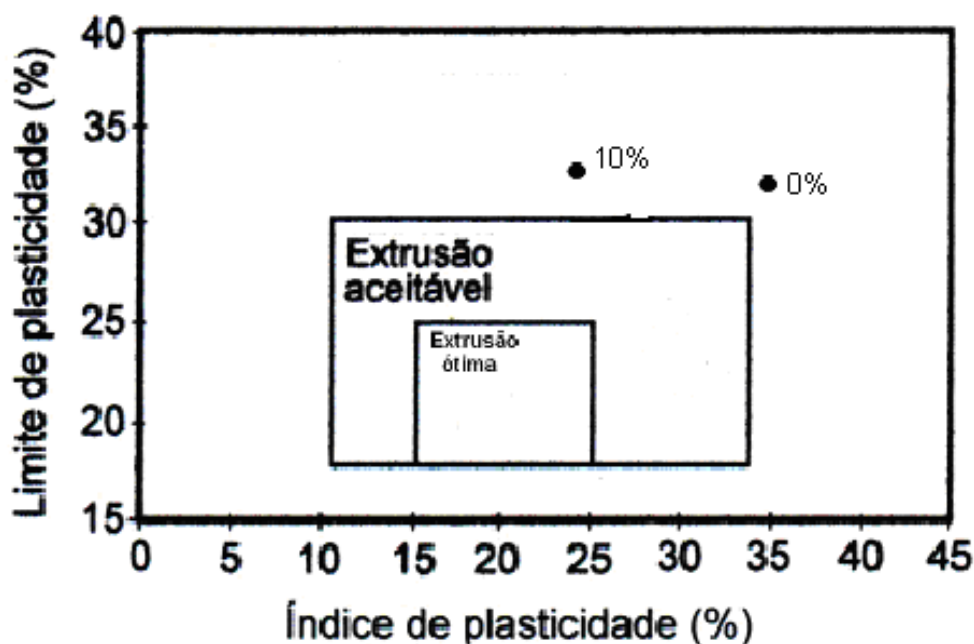


Figura 44: Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.

4.3.2- Massa Específica aparente a seco e sinterizadas.

A tabela 17 apresenta os valores de massa específica a seco, teórica e relativa das composições após a prensagem. Verifica-se um pequeno decréscimo da massa específica relativa, ou seja, uma leve redução no grau de empacotamento da argila com a incorporação do resíduo. Porém, a diferença é muito pequena, na ordem de centésimos, onde provavelmente não afetará drasticamente as propriedades tecnológicas.

Tabela 17: Massa específica a seco, teórica e relativa das composições:

Composição (%)	Massa específica a seco (g/cm ³)	Massa específica teórica (g/cm ³)	Massa específica relativa (g/cm ³)
0	2,019	2,7	0,747
2,5	2,014	2,714	0,741
5	2,016	2,728	0,738
7,5	2,010	2,742	0,733
10	2,009	2,756	0,729

A Figura 45 apresenta a massa específica das composições a seco e sinterizados nas temperaturas 750, 900 e 1050°C. Nota-se que a lama de alto-forno não alterou a massa específica a seco da massa argilosa, embora o resíduo apresente uma massa específica real superior a da argila.

Observa-se que todas as amostras apresentaram uma massa específica aparente inferior aos valores encontrados para a massa específica a seco. Isso está associado à perda de massa que ocorre durante a queima.

Para as amostras queimadas às temperaturas de 750 e 900°C não foi observada uma variação significativa na massa específica aparente, os valores permaneceram praticamente constantes, provavelmente devido à refratariedade das composições com elevado teor de caulinita. Entretanto, à medida que a incorporação do resíduo é aumentada percebe-se uma leve redução da massa específica aparente para as cerâmicas queimadas a 1050°C até a concentração de 7,5%, essa redução está ligada à maior porosidade causada pela queima dos finos de coque, bem como a decomposição da calcita.

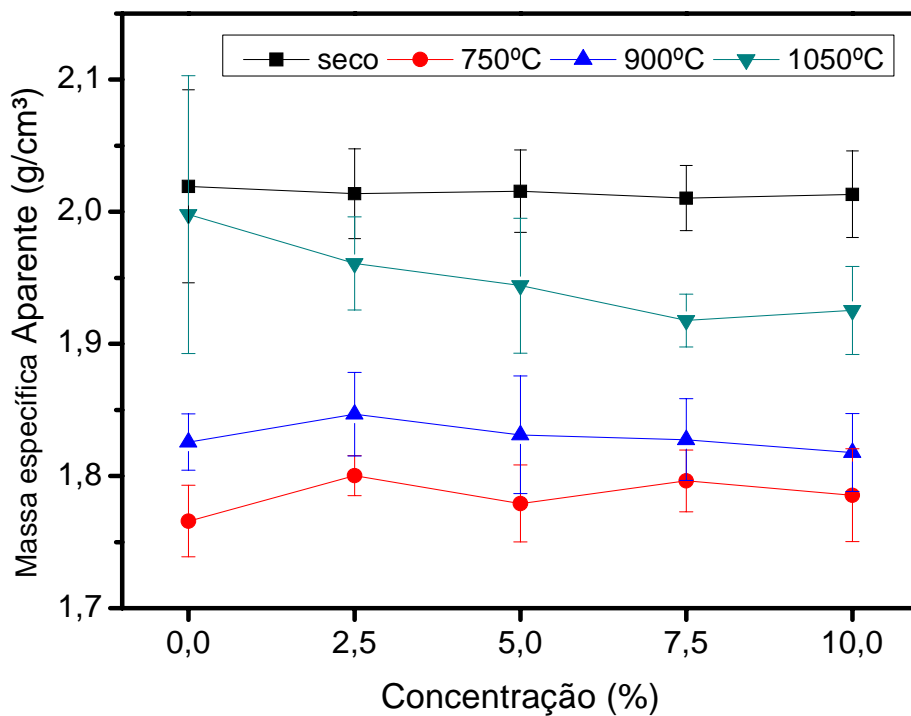


Figura 45: Massa específica dos corpos cerâmicos a seco e queimados a 750, 900 e 1050°C

4.3.3- Absorção de água

A Figura 46 apresenta a absorção de água para as cerâmicas sinterizadas. Observa-se que a temperatura de sinterização influi diretamente nesta propriedade, de modo que, o aumento dessa temperatura provoca uma redução dos valores de absorção de água para todas as composições.

As cerâmicas sinterizadas a 750°C apresentaram valor de absorção de água entre 20 e 25%. Observa-se uma pequena elevação desse valor até a concentração de 5% em lama de alto-forno, a partir deste ponto inicia-se uma redução dos valores até a concentração de 10% do resíduo.

As composições sinterizadas a 900°C apresentaram valores médios de absorção de água muito próximos de 20%. Observa-se para essa temperatura que a presença da lama de alto-forno não alterou de forma significativa a propriedade.

Para as cerâmicas sinterizadas a 1050°C o valor percentual da absorção de água se situou em torno de 15%, valor bem inferior aos valores das

composições anteriores. Isso se deve ao fato de que acima de 1000°C as argilas de Campos formam fase líquida (Vieira e Monteiro, 2003) e a metacaulinita passa por um processo de modificação de sua estrutura onde inicia a formação de um pseudo espinélio, fase anterior à mulita (Milheiro, 2004).

Enfatiza-se ainda que as cerâmicas sinterizadas a 900°C situaram-se abaixo do limite de 22% de absorção de água estabelecida pela norma NBR 15270 (2005).

O efeito da concentração do resíduo na massa argilosa não interfere significativamente na propriedade, a incorporação de lama até a concentração de 10%, considerando a margem de erro, apresentou valores de absorção de água muito próximo da argila sem incorporação, para todas as composições estudadas.

Em comparação com Almeida (2005), os valores de absorção de água do trabalho são superiores em comparação às argilas A, B e C, porém o resultado encontrado é inferior para a argila D, para a temperatura de queima de 900°C (p.29).

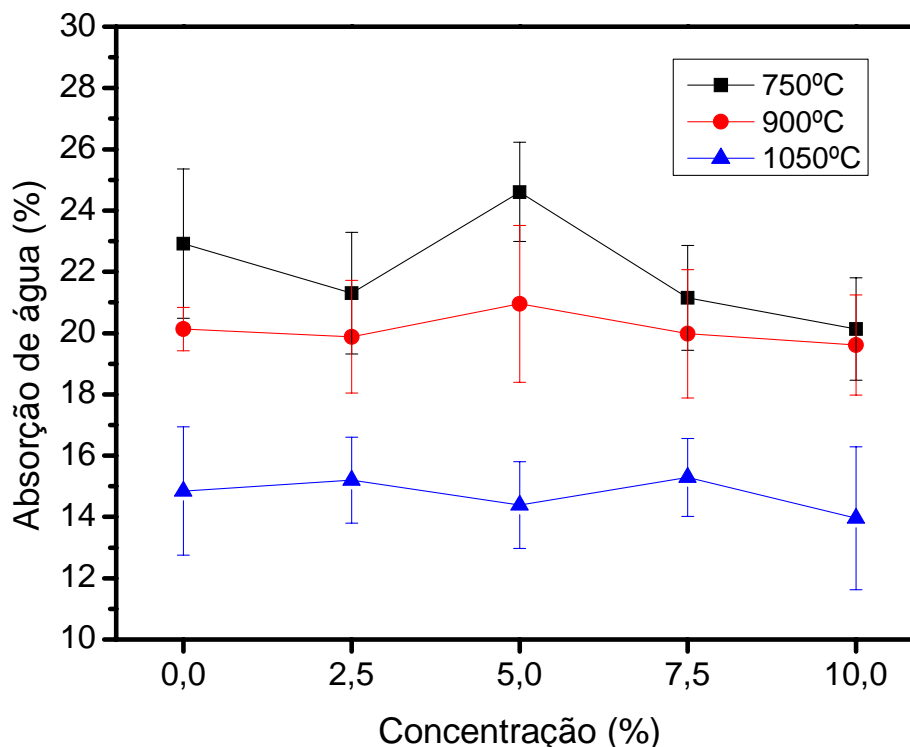


Figura 46: Absorção de água dos corpos de provas sinterizados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.

4.3.4-Retração Diametral

A Figura 47 apresenta a retração diametral das cerâmicas sinterizadas. Percebe-se que a retração é bastante afetada pela temperatura de sinterização em que os corpos cerâmicos são submetidos.

Para os corpos queimados à temperatura de 750°C a retração situou-se aproximadamente em 1,25%. Para a temperatura de 900°C a retração aumentou para valores próximos a 2,50%. Já para as cerâmicas sinterizadas a 1050°C ocorreu uma retração mais significativa, em torno de 5,25%. Este efeito pode ser explicado igualmente pela sinterização mais consistente que ocorre nas argilas de Campos dos Goytacazes a partir da temperatura de 1000°C, onde existe uma tendência maior ao fechamento de poros.

A incorporação do resíduo em todas as concentrações não provocou alteração significativa na retração diametral em relação aos corpos sem incorporação para a mesma temperatura de queima. Este comportamento é diferente dos resultados de Almeida (2005) (p.29), embora esse autor tenha utilizado a propriedade da retração linear, fica evidenciado o aumento da retração com a incorporação da lama.

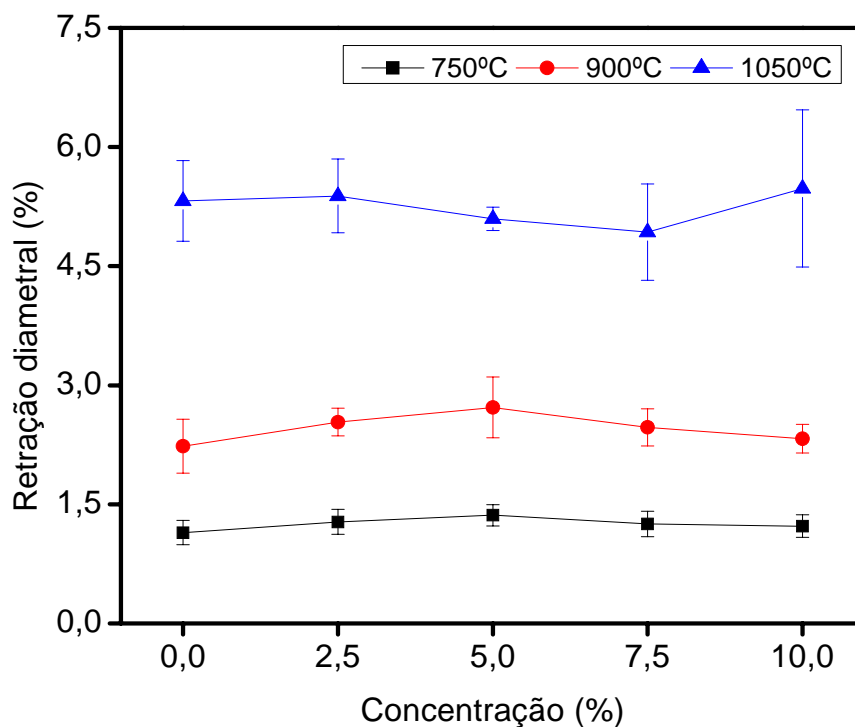


Figura 47: Retração diametral dos corpos de prova sintrizados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.

4.3.5- Resistência Mecânica

A Figura 48 apresenta os valores da compressão diametral das cerâmicas em função da temperatura de sinterização. Nota-se que a temperatura exerce uma influência significativa na resistência mecânica das cerâmicas. Com o aumento desta ocorre um incremento nos valores de compressão diametral de todas as composições investigadas. Isto é devido aos mecanismos de sinterização, tanto a difusão no estado sólido quanto a formação de fase líquida, que se tornam mais pronunciados com a temperatura de sinterização.

Com relação ao efeito da incorporação da lama de alto-forno na massa argilosa, nota-se que de uma maneira geral ocorre uma redução da resistência mecânica em todas as temperaturas investigadas. Nas temperaturas de 750 e 900°C é observada uma tendência de redução da resistência mecânica até a incorporação em 5% em lama de alto-forno. A partir daí os valores tendem para um mesmo valor considerando a dispersão estatística.

Já a 1050°C, observa-se uma redução na resistência mecânica para uma maior concentração do resíduo (7,5 e 10%). Provavelmente, nas temperaturas mais baixas, onde a argila caulinítica não apresenta um mecanismo cinético eficiente, além disso, o início da formação da fase líquida em conjunto com a formação do pseudo espinélio provoca redução da resistência mecânica.

O comportamento acima descrito relativo à redução da resistência mecânica pode também ser influenciado pela baixa interação do resíduo com a matriz de aluminossilicato, proveniente das argilas, principalmente para baixas concentrações do resíduo. Como o resíduo é formado predominantemente de finos de coque e óxidos férricos, os finos de coque entram em combustão contribuindo para a elevação da porosidade, enquanto que os óxidos Fe III se oxidam formando hematita.

O ensaio de compressão diametral é fortemente influenciado pelo tamanho dos defeitos existentes nas cerâmicas. Percebe-se que, para as cerâmicas queimadas a 750 e 900°C, até a concentração de 5% do resíduo os defeitos provocam uma redução na resistência mecânica. Entretanto, quando a concentração de lama aumenta, os defeitos também aumentam, mas como

aparentemente não existe uma interconectividade entre estes, é provável consolidação mais eficiente provocada pela combustão dos finos de coque, proporcione a estabilização dos valores acima de 5% de incorporação.

Com relação aos resultados obtidos por Almeida (2005), embora as técnicas utilizadas tenham sido diferentes, percebe-se que existe uma elevação da resistência mecânica com a incorporação de resíduo, resultado conflitante com o encontrado no trabalho. Provavelmente, o resultado pior das argilas de Campos dos Goytacazes está relacionado com a diferença na composição química das argilas, já comentado na p. 30. Entretanto, deve-se ressaltar que o trabalho de Almeida (2005) não faz um tratamento estatístico, além disso, ele não menciona os resultados de resistência mecânica da argila D, que possui uma composição química mais parecida com as argilas de Campos dos Goytacazes.

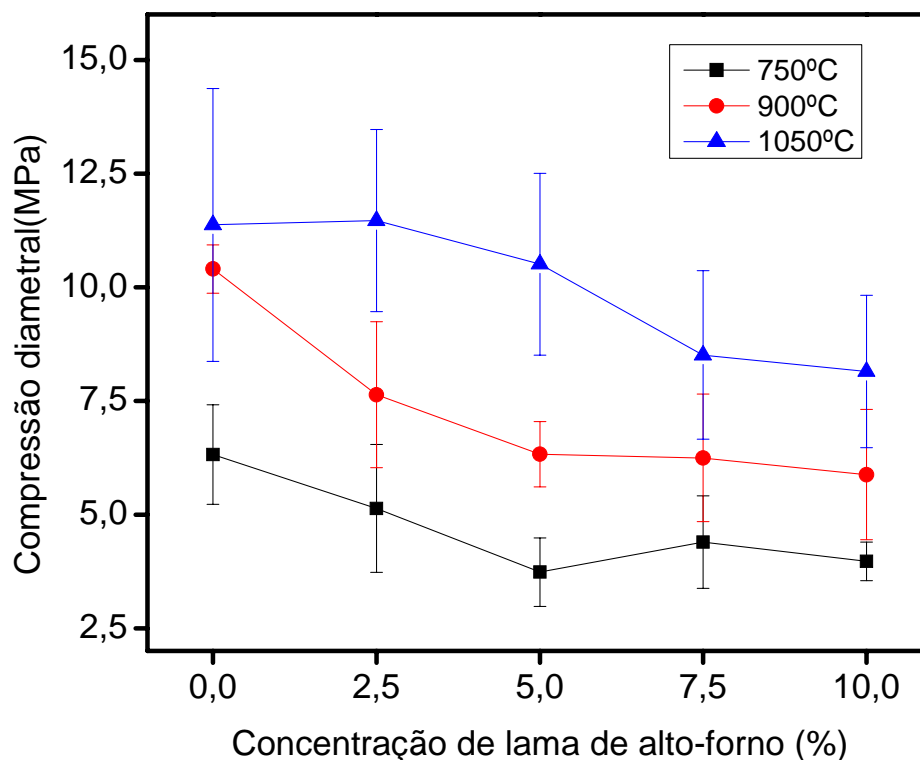


Figura 48: Compressão diametral dos corpos de prova sinterizados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.

4.4- Microestrutura das cerâmicas queimadas.

4.4.1- Microscopia ótica

A Figura 49 apresenta as micrografias óticas das peças cerâmicas sem o resíduo, queimadas a 750 e 1050°C. A cor avermelhada das cerâmicas é devido à quantidade de óxidos de ferro, em aproximadamente 10%, conforme composição química da tabela 8. São percebidas nas micrografias partículas mais claras de quartzo e partículas avermelhadas, provenientes da desidratação do hidróxido de ferro, hematita, sempre presentes nas argilas campistas. Observam-se também alguns poros na vizinhança de uma partícula de hematita na amostra queimada a 1050°C. Isto demonstra que a presença destas partículas é fator de geração de pontos de concentração de tensão, contribuindo para a redução da resistência mecânica.

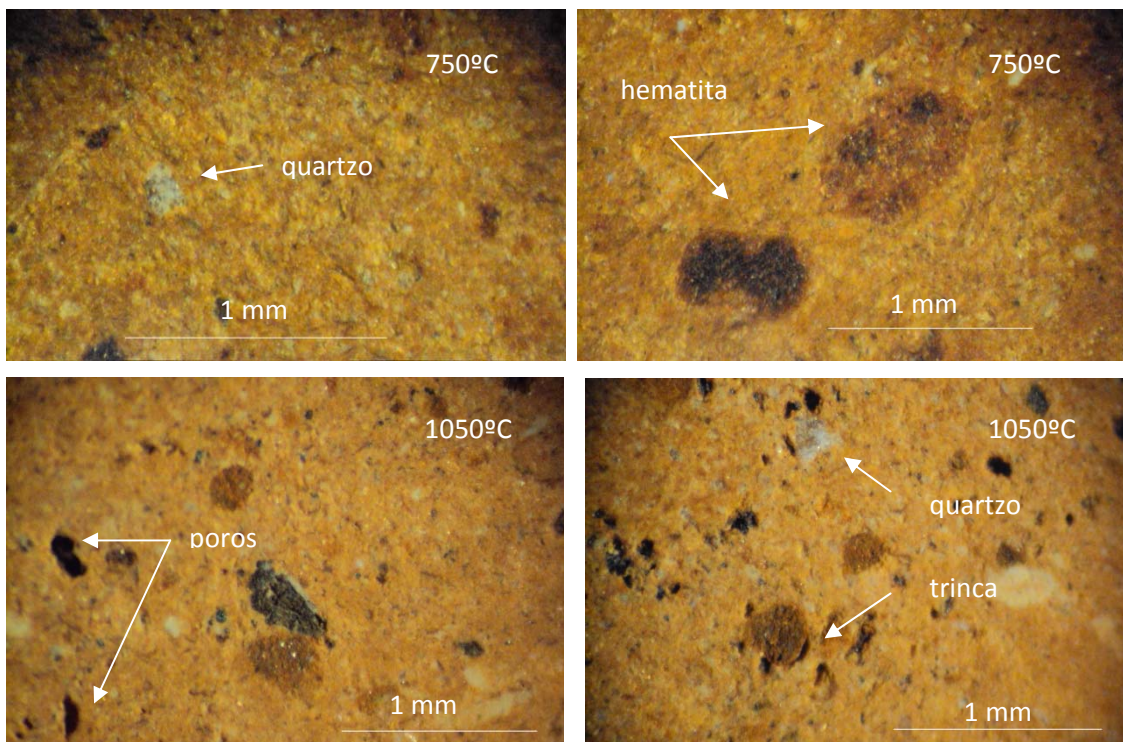


Figura 49: Micrografias das peças cerâmicas sem incorporação, sinterizadas a 750 e 1050°C.

A Figura 50 apresenta as micrografias das peças cerâmicas incorporadas com 5 % de lama de alto-forno. Percebe-se inicialmente que ocorre formação de poros no próprio agregado do resíduo, proveniente da combustão dos finos de coque e da decomposição da calcita. É constatada ainda uma significativa presença de quartzo e de hematita nas estruturas cerâmicas.

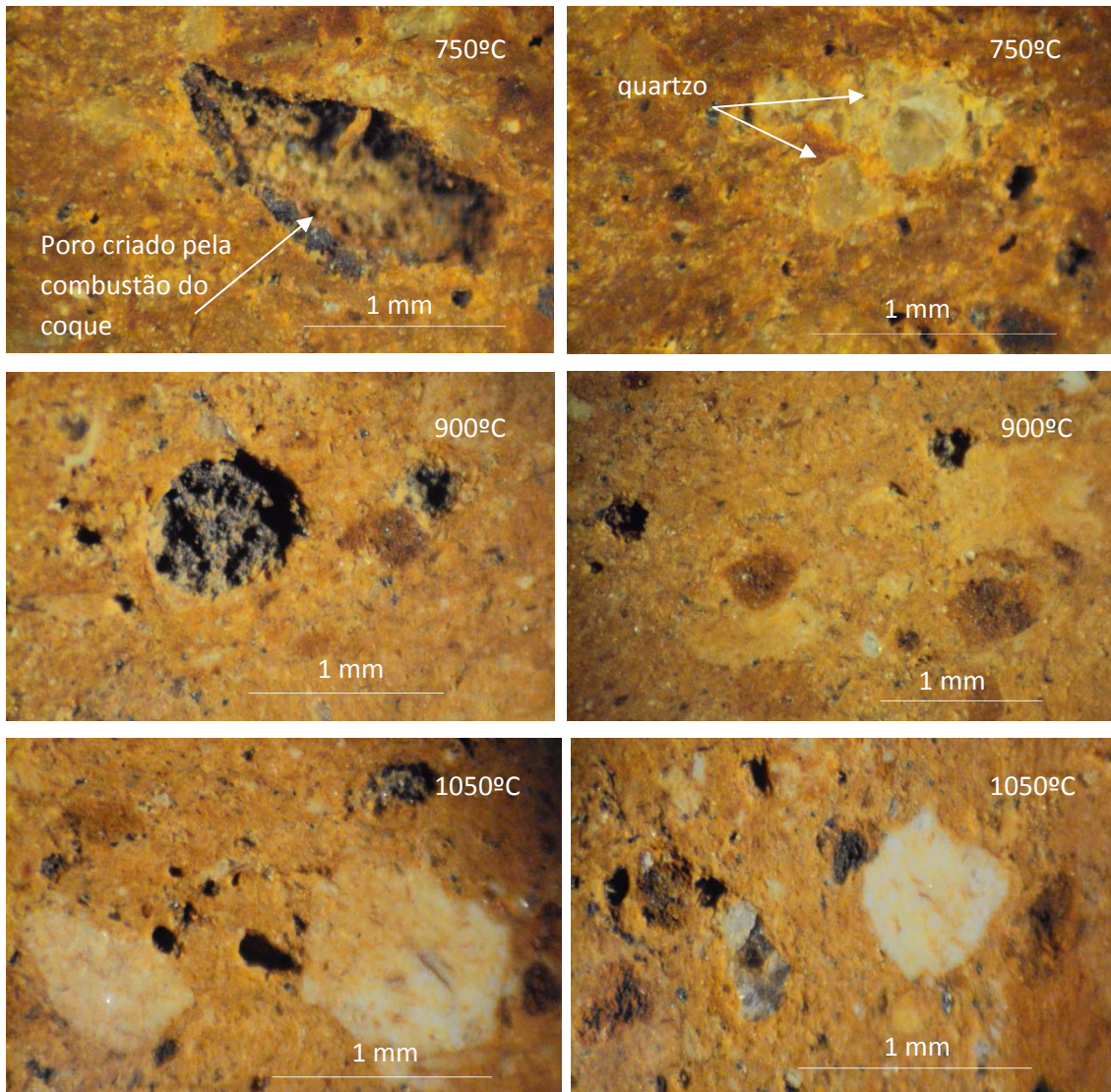


Figura 50: Micrografias das peças cerâmicas com 5% de incorporação em lama de alto-forno, queimadas a 750, 900 e 1050°C.

A Figura 51 apresenta as micrografias óticas das peças cerâmicas queimadas a 750, 900 e 1050°C incorporadas em 10% em lama de alto-forno. São observadas diversas trincas formadas ao redor das partículas originárias

do resíduo e de poros oriundos principalmente da combustão dos finos de coque presente na lama de alto-forno. Verificam-se ainda, provavelmente partículas de hematita e quartzo. A trinca da peça queimada a 900°C à direita aparentemente é de origem da própria conformação da massa argilosa. Essas trincas são originadas por defeitos devido à diferentes valores do coeficiente de dilatação térmica.

A incorporação de lama de alto-forno na peças cerâmicas provocou uma maior concentração de pontos de defeitos, corroborando a tendência de queda dos valores de resistência mecânica com a incorporação do resíduo, como pode ser observado na Figura 51.

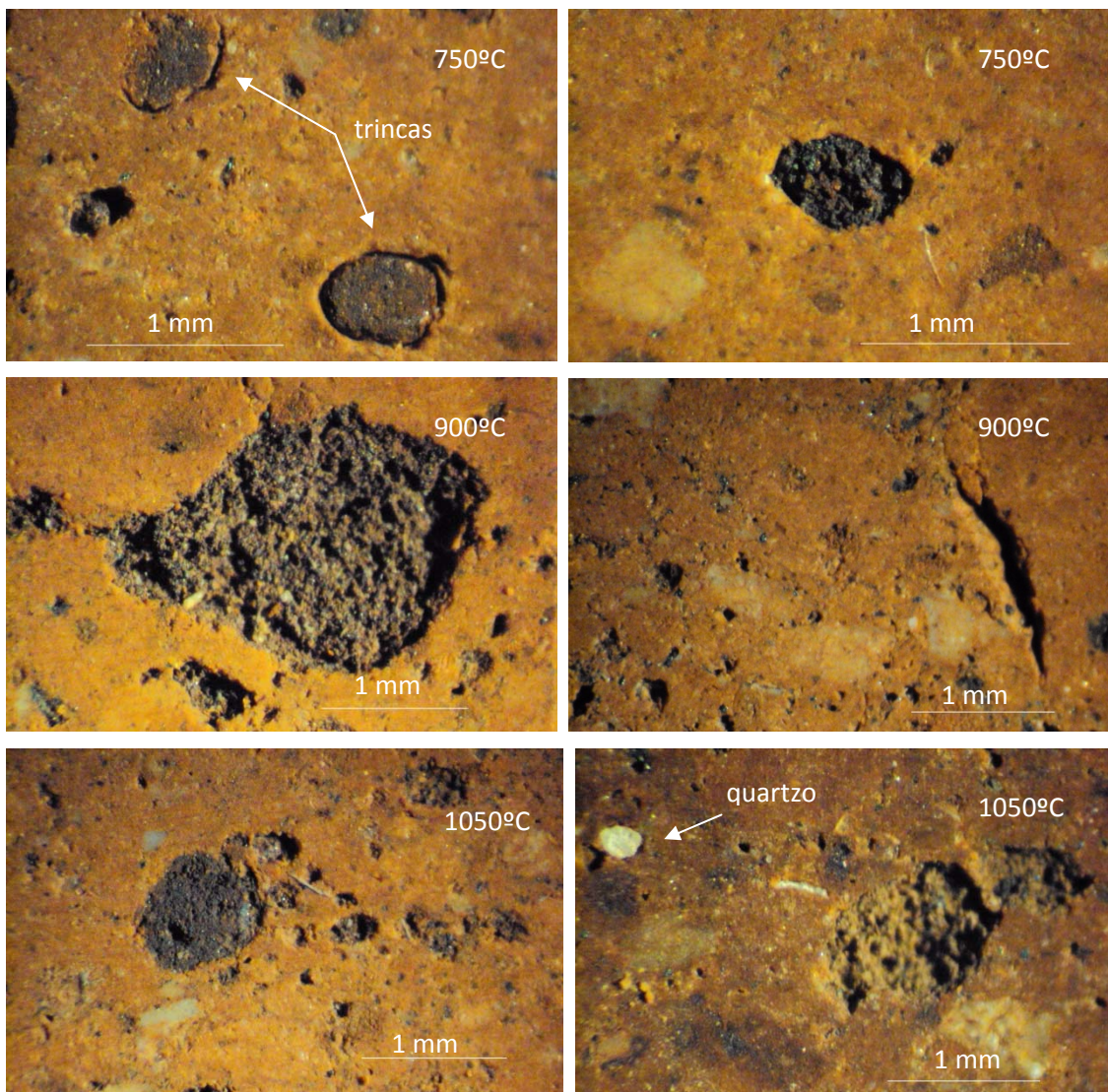


Figura 51: Micrografias das peças cerâmicas com 10% de incorporação em lama de alto-forno, queimadas a 750, 900 e 1050°C.

4.4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 52 apresenta a micrografia de MEV da cerâmica sem o resíduo queimado a 750°C com mapeamento por EDS. Observa-se que o ponto 1 está associado a uma partícula de quartzo, caracterizada pela presença de picos de silício e oxigênio por meio da análise de EDS.

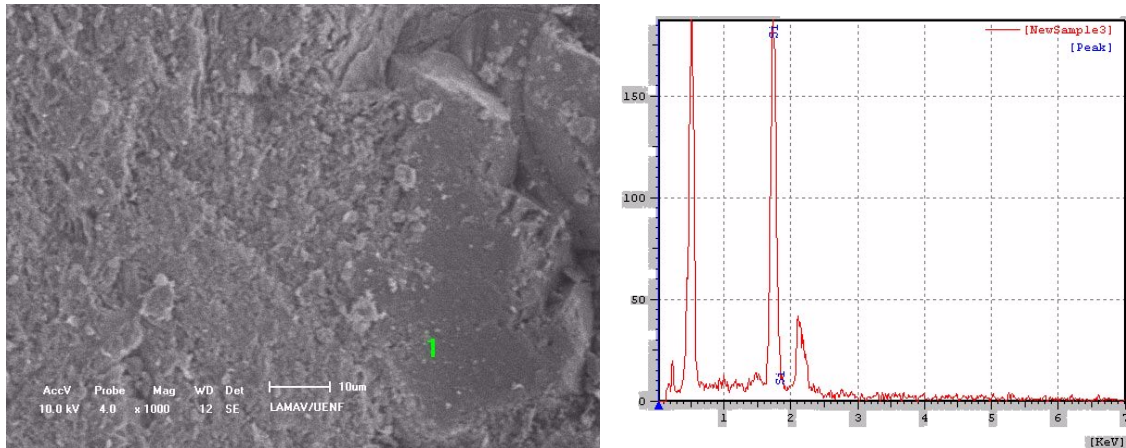


Figura 52: Micrografia de MEV da cerâmica sem incorporação de lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS.

A Figura 53 apresenta a micrografia da cerâmica sem incorporação de resíduo queimada a 900°C. Percebe-se alguns poros espalhados por toda peça, típica das argilas da região.

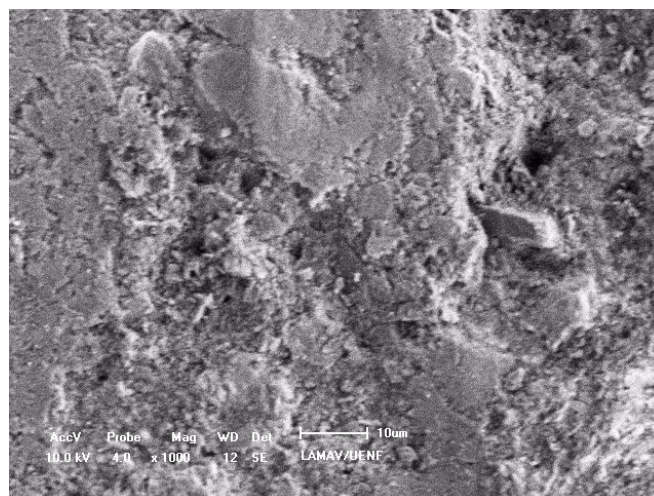


Figura 53: Micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 900°C sem incorporação do resíduo.

A Figura 54 apresenta a micrografia da cerâmica sem incorporação do resíduo queimada a 1050°C. Nota-se uma sinterização bem mais consistente, apresentando uma redução na porosidade em relação à amostra queimada a 900°C.

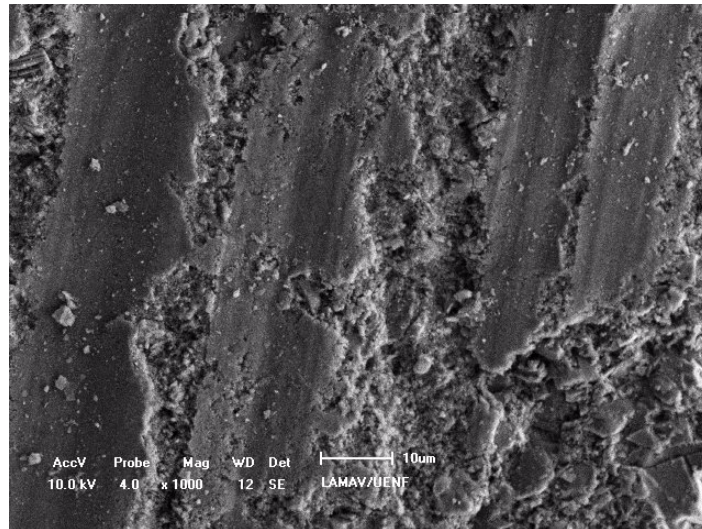


Figura 54: Micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 1050°C sem incorporação do resíduo.

As Figuras a seguir apresentam as micrografias das peças cerâmicas queimadas a 750°C, depois a 900°C e finalmente a 1050°C. Na Figura 55 observa-se uma região composta basicamente aluminossilicato e cálcio. De acordo com o mapeamento de EDS, esta região possivelmente surgiu a partir da combustão do carbono presente na composição química do resíduo, percebe-se a existência de poros ao redor de toda a região.

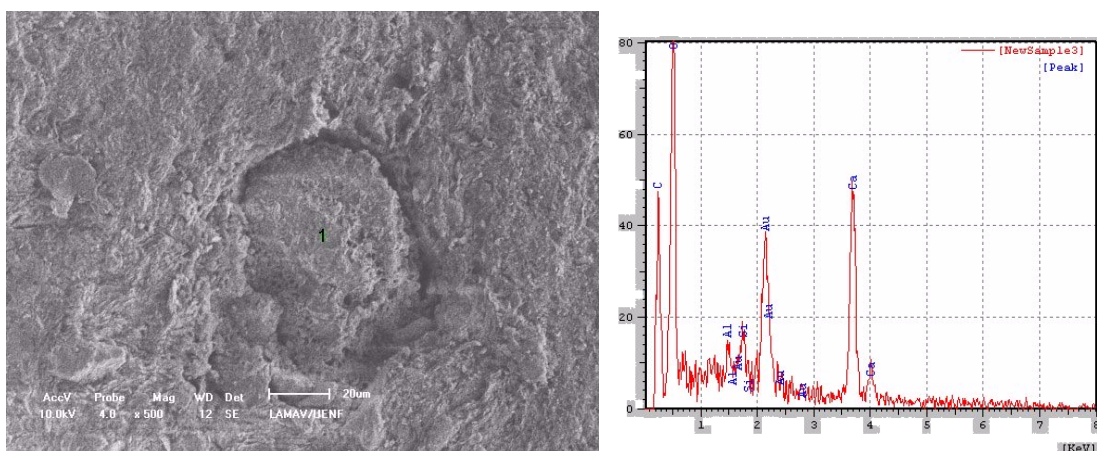


Figura 55: Micrografia de MEV da cerâmica incorporada com 10% em lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS no ponto 1.

A Figura 56 apresenta a micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 750°C com mapeamento nos pontos 1 e 2. O ponto 1 é caracterizado por uma partícula um pouco maior de 10µm, proveniente da incorporação do resíduo rico em óxidos de ferro, enquanto que o ponto 2 corresponde à matriz de aluminossilicato.

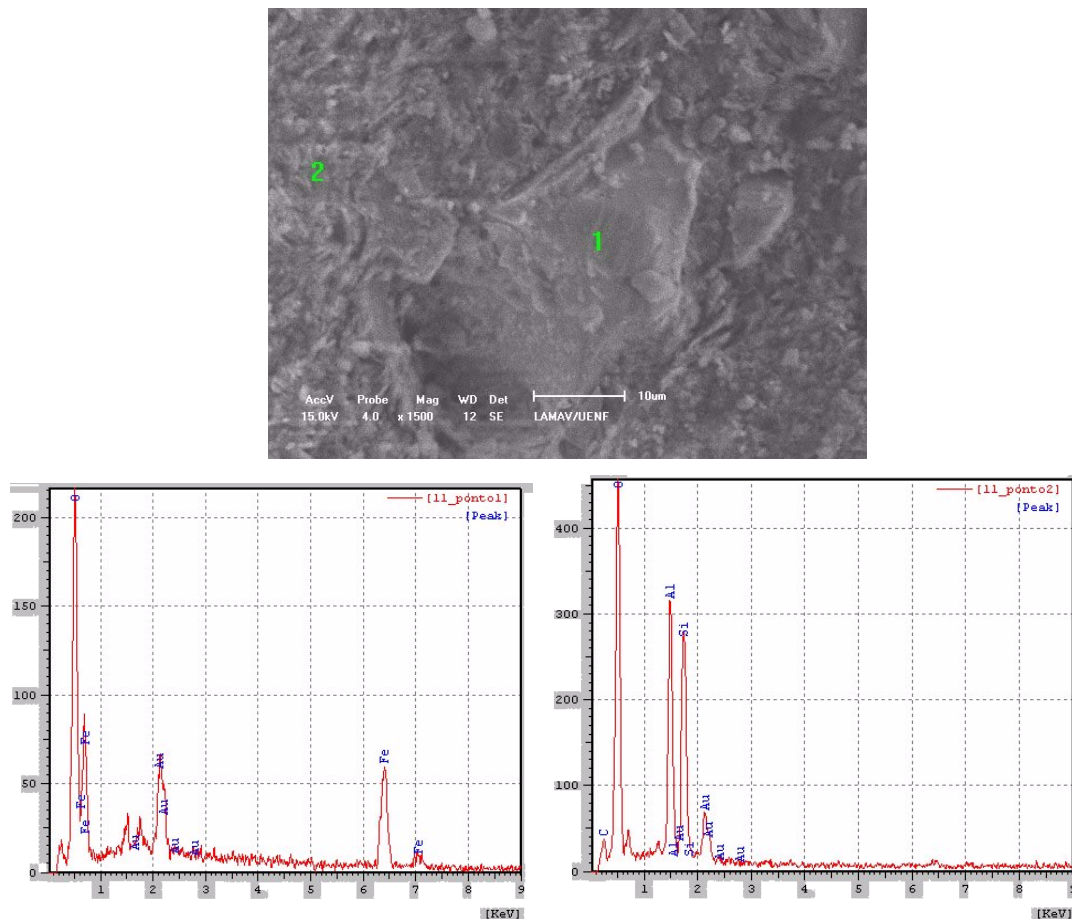


Figura 56: Micrografia de MEV da cerâmica incorporada com 10% em lama de alto-forno queimada a 750°C, com mapeamento de EDS nos pontos 1 e 2.

A Figura 57 apresenta o mapeamento da região de uma peça cerâmica queimada a 750°C, incorporada em 10% com lama de alto-forno. Percebe-se por intermédio da análise de EDS a presença de aluminossilicato, metacaulinita, característica das argilas, óxidos de ferro e cálcio provenientes da incorporação do resíduo.

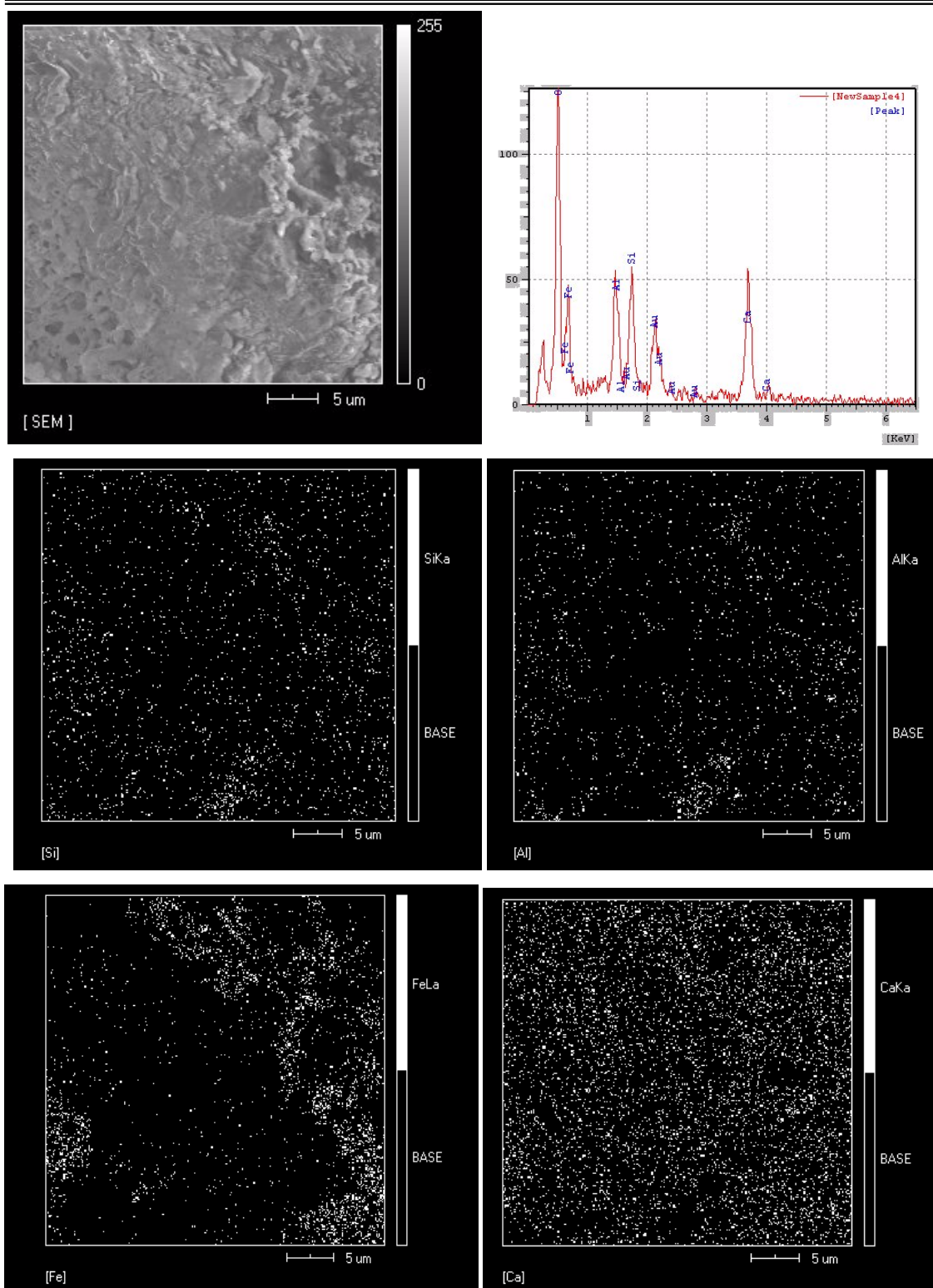


Figura 57: Mapeamento de micrografia de MEV da peça cerâmica queimada a 750°C incorporada com 10% em lama de alto-forno para os seguintes elementos químicos: Si, Al, Fe e Ca.

As Figuras 58 e 59 apresentam as micrografias de MEV para as peças cerâmicas queimadas a 900 e 1050°C, incorporada em 10% com lama de alto-forno. Por meio da análise de EDS constata-se em ambas a presença de aluminossilicato, metacaulinita, característica das argilas. Nota-se ainda a presença de compostos de ferro e de cálcio provenientes da incorporação do resíduo e uma redução grande da porosidade da peça queimada a 1050°C em relação à peça queimada a 900°C.

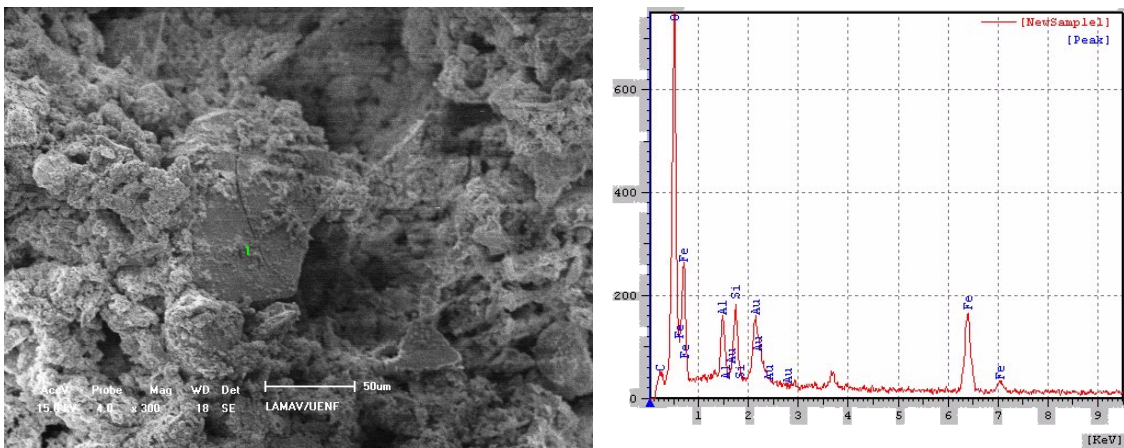


Figura 58: Micrografia de MEV da cerâmica queimada a 900°C com análise de EDS.

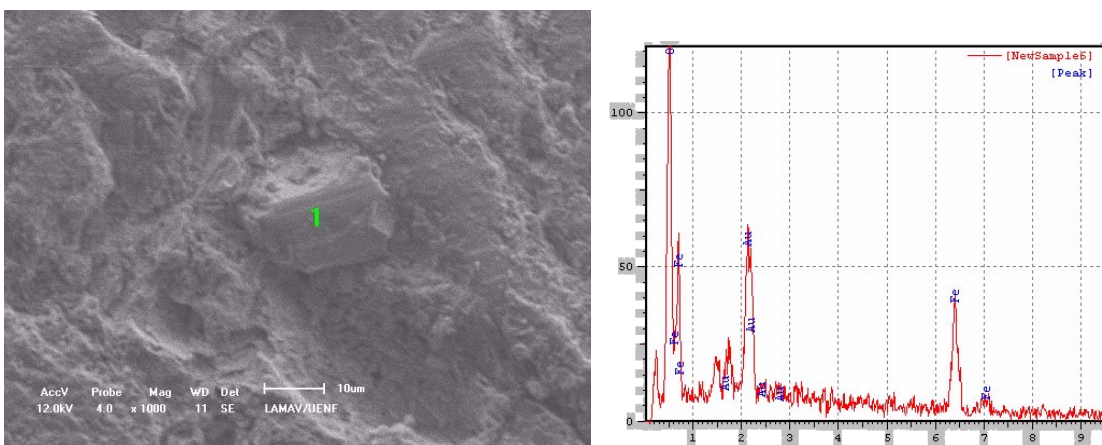


Figura 59: Micrografia de MEV da cerâmica queimada a 1050°C com análise de EDS.

4.4.3- Porosimetria de mercúrio

A Figura 60 apresenta as curvas de volume de mercúrio intrudido na amostra pelo diâmetro do poro para as composições sinterizadas nas temperaturas de 750 e 1050°C, sem incorporação e incorporadas com 10% de lama de alto-forno.

O gráfico mostra que para as duas composições estudadas, aumentando-se a temperatura de queima, ocorre uma redução no volume de mercúrio intrudido, ou seja, de porosidade aberta. Isto é consequência dos mecanismos de sinterização. O gráfico mostra também que para a composição com 0% de resíduo é bem nítido o maior tamanho de poros para a temperatura inferior, indicando que na temperatura de 1050°C, os mecanismos de sinterização são bem pronunciados contribuindo tanto para a redução da quantidade de poros quanto para a redução do tamanho máximo de poros presente na cerâmica. Já para a composição com 10% de resíduo não se pode fazer esta afirmação, pois o resíduo possivelmente está dificultando a sinterização da argila.

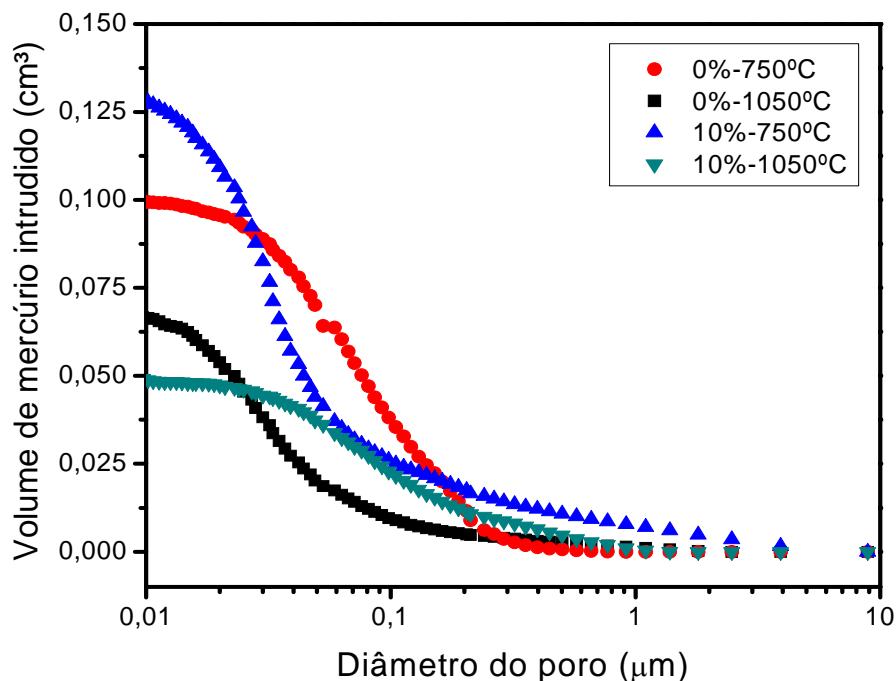


Figura 60: Curva de porosimetria de mercúrio para as composições sem resíduo e com incorporação de lama de alto-forno em 10% para as temperaturas de queima de 750 e 1050°C.

4.5- Determinação dos sais solúveis e eflorescência

Como já comentado na revisão bibliográfica, eflorescências são depósitos salinos que se formam nas argilas ou nas peças cruas, dando uma espécie de coloração clara na superfície das peças. Estes sais se solubilizam na água e se deslocam até a superfície da cerâmica onde ficam depositados apresentando esta diferença de tonalidade.

Tendo em vista avaliar a potencialidade do resíduo à apresentação de eflorescência, ele foi disperso em água e posteriormente a água foi vaporizada deixando no fundo do recipiente um depósito salino muito fino e de cor branca. A Figura 61 apresenta a micrografia ótica do resíduo de vaporização da lama de alto-forno.

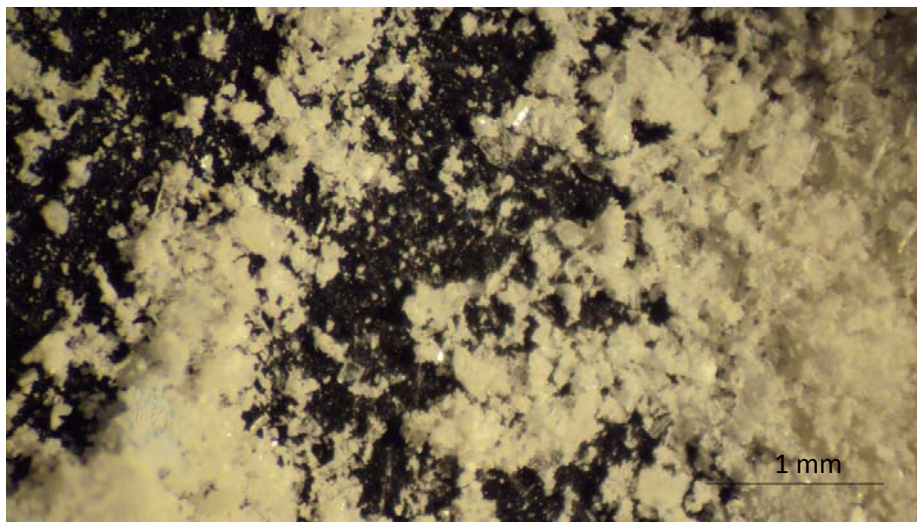


Figura 61: Micrografia ótica do resíduo de vaporização da lama de alto-forno.

A Figura 62 apresenta a micrografia de MEV do resíduo de vaporização da lama de alto-forno, onde se observam partículas bem pequenas com tamanho variando entre 20 e 60 μ m.

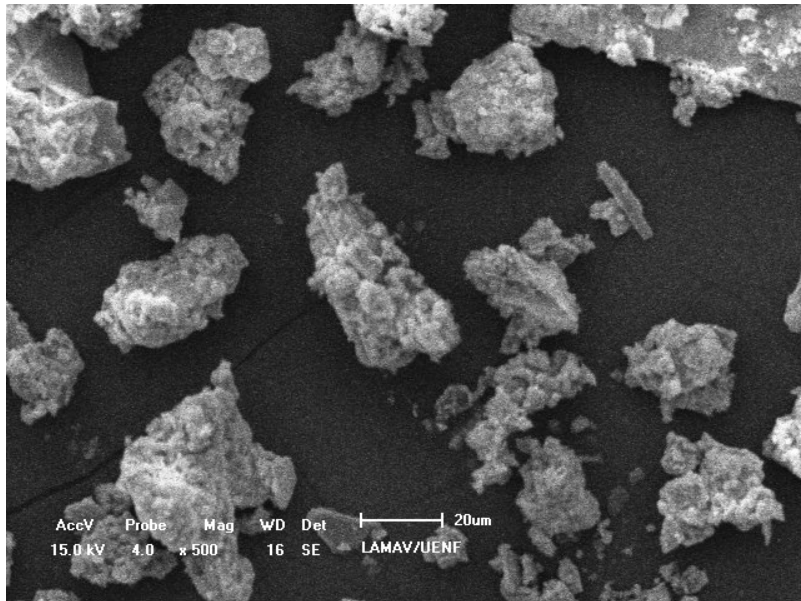


Figura 62: Micrografia de MEV do resíduo de vaporização da lama de alto-forno.

A Figura 63 apresenta o mapeamento do resíduo de vaporização da lama de alto-forno para os seguintes elementos: Cálcio (Ca), Carbono(C), Potássio (K), Sódio (Na), e Enxofre (S). Verifica-se fortemente a presença de sais contendo Cálcio, Potássio, Sódio e Enxofre, corroborando a existência de sais ricos em sulfatos e sulfitos.

A Figura 64 apresenta o difratograma de raios-X do sal de eflorescência. Foram identificados os diversos sais solúveis, de acordo com o mapeamento da micrografia de MEV. Entre os sais encontrados destacam-se os sulfatos e sulfitos. Picos menores pertencentes a outros compostos solúveis devem estar presentes, porém de maior dificuldade de identificação.

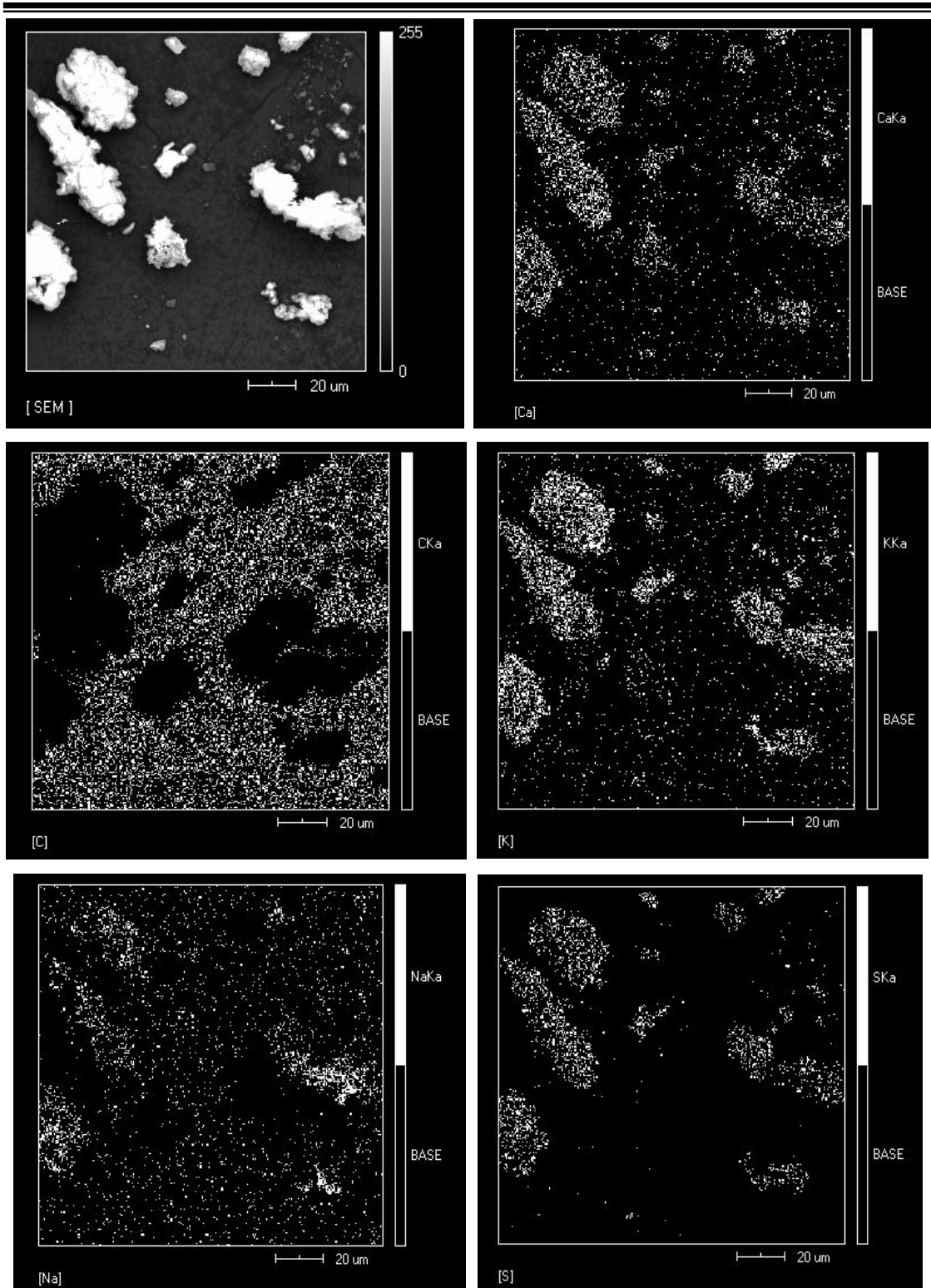


Figura 63: Mapeamento dos elementos químicos Ca, C, K, Na e S no sal de fluorescência.

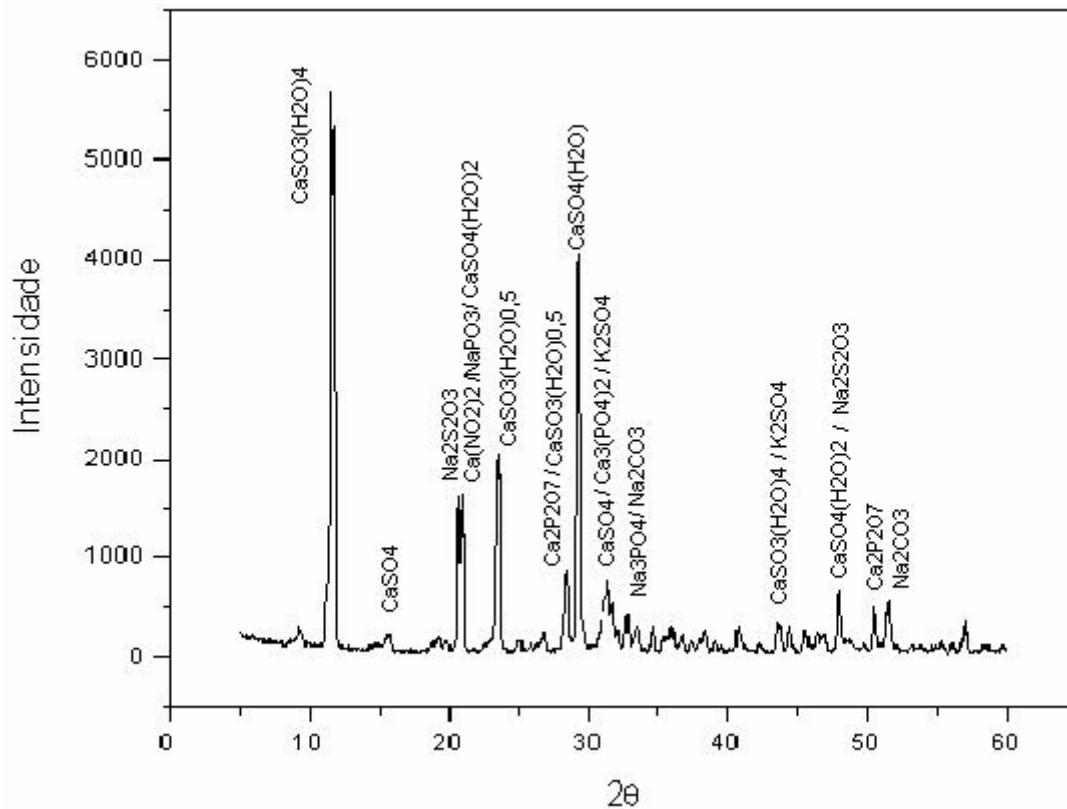


Figura 64: Difratoograma de raios-X do sal solubilizado da lama de alto-forno.

A determinação do composto salino sulfato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) foi realizada por meio da difração de raios-X e mapeamento da micrografia de MEV. De acordo com a tabela 6 (Verdusch e Solana, 2000) a presença desse sal indica que o resíduo possui elevado potencial formador de eflorescência no momento da secagem da cerâmica.

Os procedimentos necessários para o ceramista se precaver do aparecimento de eflorescência deste tipo estão comentados na revisão bibliográfica.

4.6- Análise de gases

Foram analisados os gases liberados oriundos da queima da argila e da lama de alto-forno até 1100°C por meio de um analisador de gases na faixa

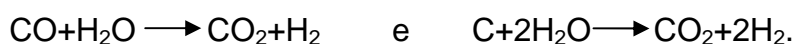
do infravermelho (URAS 14 ABB) conectado ao forno. Vale a pena salientar que essa medida é uma simulação, não condizendo com os valores industriais.

Cabe destaque este tipo de análise porque gases como CO₂, CH₄, N₂O e PFCs (perfluorcarbonetos) podem reter a radiação emitida pela Terra para o espaço, contribuindo para a elevação do efeito estufa. O gás CO possui densidade um pouco menor do que o ar atmosférico e é altamente tóxico, inalado em pequenas quantidades pode levar a dores de cabeça, problemas visuais, dificuldade de trabalhar, caso seja inalado em grandes quantidades pode levar o ser humano à morte por asfixia.

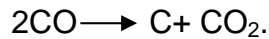
4.6.1- Análise de gases da argila

Os gases emitidos pelas argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes são provenientes principalmente pela decomposição da matéria orgânica. Em 300°C começa a emissão de CO e CO₂, enquanto que o término das emissões situa-se para o gás CO aproximadamente a 600°C e para o CO₂ em 800°C, sendo que o pico de emissão para os referidos gases encontram-se entre 450 e 500°C.

A presença de CO se deve às condições atmosféricas presentes no forno, durante a queima. Quando a atmosfera contém oxigênio em abundância ocorrerá a combustão completa, em consequência haverá uma maior formação de CO₂, caso contrário existirá uma tendência maior de diminuição do CO₂ e aumentar a liberação de CO. Esta é provavelmente a razão para o comportamento do perfil de concentração de CO das amostras. Através da quantidade de CO pode-se observar a eficiência de um forno industrial. Este comportamento está relacionado com a interação entre o carbono e o vapor de água provocando uma maior produção de CO₂. Estas reações são apresentadas a seguir (Toledo, et al, 2004):



A presença de CO está relacionada à oxidação incompleta da matéria orgânica, de acordo com a reação (Toledo et al, 2004) :



A liberação de CO e CO₂ inicialmente a 300°C está diretamente relacionada com a eliminação da água estrutural resultante da desidratação da goetita ($2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) e da gibsita ($2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), e principalmente, da desidroxilação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$) que se decompõe em metacaulinita amorfa em aproximadamente 500°C tendendo a aumentar a atividade dos componentes gasosos.

O incremento da barra de erro entre as temperaturas de 550 e 700°C provavelmente deve estar relacionado com a decomposição da calcita (CaCO₃) em CaO e CO₂ (Trindade et al, 2009). A Figura 65 apresenta o perfil da curva de emissão de gases provenientes da queima da argila caulínica de Campos dos Goytacazes.

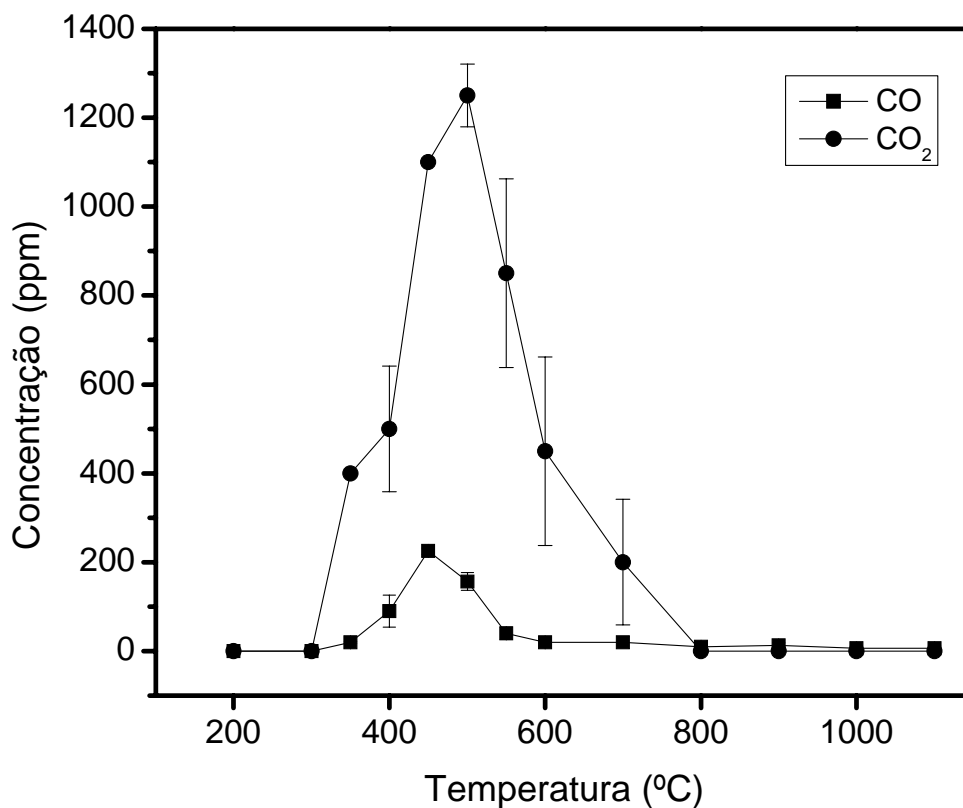


Figura 65: Perfil da curva de emissão dos gases CO₂ e CO da queima da argila caulínica de Campos dos Goytacazes.

4.6.2- Análise de gases da lama de alto-forno

Na composição química da lama de alto-forno verifica-se uma elevada concentração de hematita (Fe_2O_3) e de carbono orgânico, portanto, durante a análise de gases foram identificados CO, CO_2 , NO e SO_2 .

De acordo com a Figura 66, onde é apresentado o perfil de liberação dos gases CO e CO_2 , percebe-se que os finos de coque começam a volatilizar a partir de 450°C . A quantidade de CO_2 é muito mais elevada do que a de CO durante todo o processo de queima do resíduo, este comportamento está relacionado, como mencionado anteriormente, à interação entre o carbono e o vapor de água.

A máxima liberação do gás CO encontra-se aproximadamente a 700°C depois diminui constantemente até 900°C , provavelmente após esta temperatura a atmosfera do forno ficou mais rica em oxigênio promovendo uma combustão completa do carbono existente nos finos de coque.

Entre as temperaturas de 600 e 900°C a emissão de CO_2 tem um comportamento praticamente constante com um pico de concentração em torno de 60000 e 70000ppm. Após 900°C o comportamento varia, onde se esperava um comportamento decrescente da concentração do gás, como ocorreu como o gás CO. A variação da concentração no período final de queima da lama de alto-forno está ligada provavelmente à deposição de carbono no tubo do forno próximo à saída de medição, provocando uma variação de concentração do gás no medidor.

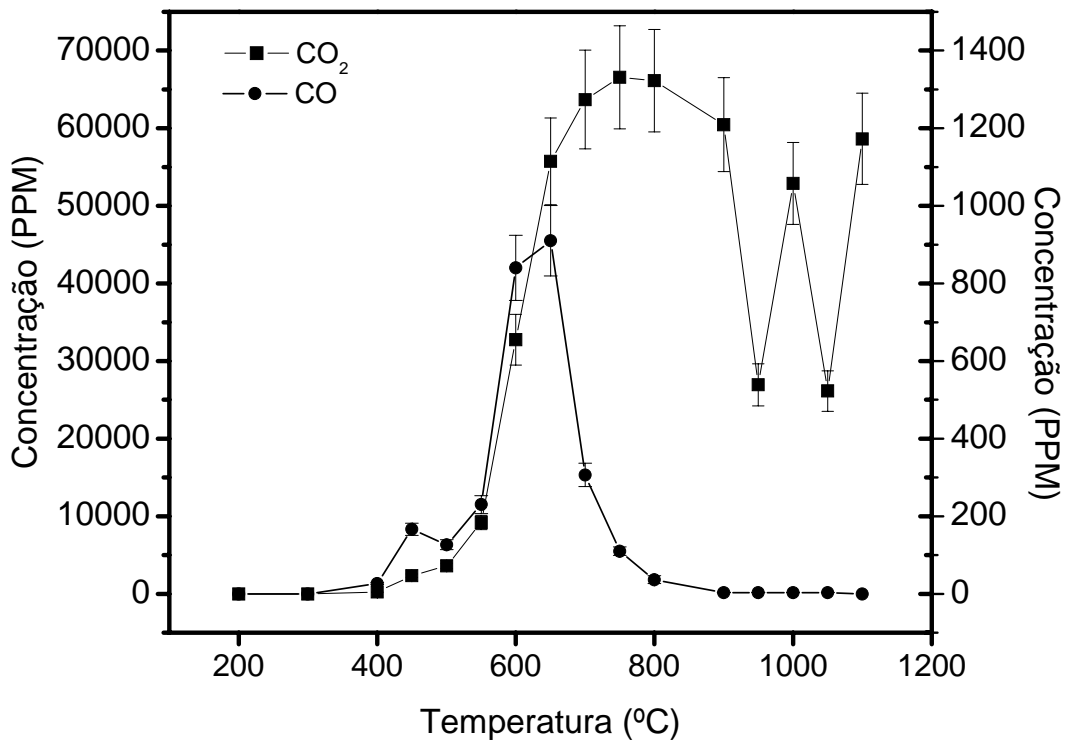


Figura 66: Perfil da curva de emissão dos gases CO₂ e CO da queima da lama de alto-forno.

Outra oxidação, de menor intensidade, é a de compostos nitrogenados, representado pelo monóxido de nitrogênio (NO). O NO provavelmente é oriundo da decomposição de algum sal com ânion nitrato (NO_3^-), como nitrato de cálcio, sódio e potássio. Observa-se que a emissão se inicia aproximadamente a 300°C e apresenta pico de emissão máximo em torno de 800°C, provavelmente originário da decomposição do $Ca(NO_3)_2$ que se decompõe a partir da temperatura de 563°C (Ettarh e Galway, 1999). À medida que a temperatura do forno se eleva diminui a emissão de NO, este fato está ligado a não provável existência de compostos nitrogenados nesta temperatura. A Figura 67 apresenta o comportamento de emissão de NO da lama de alto-forno.

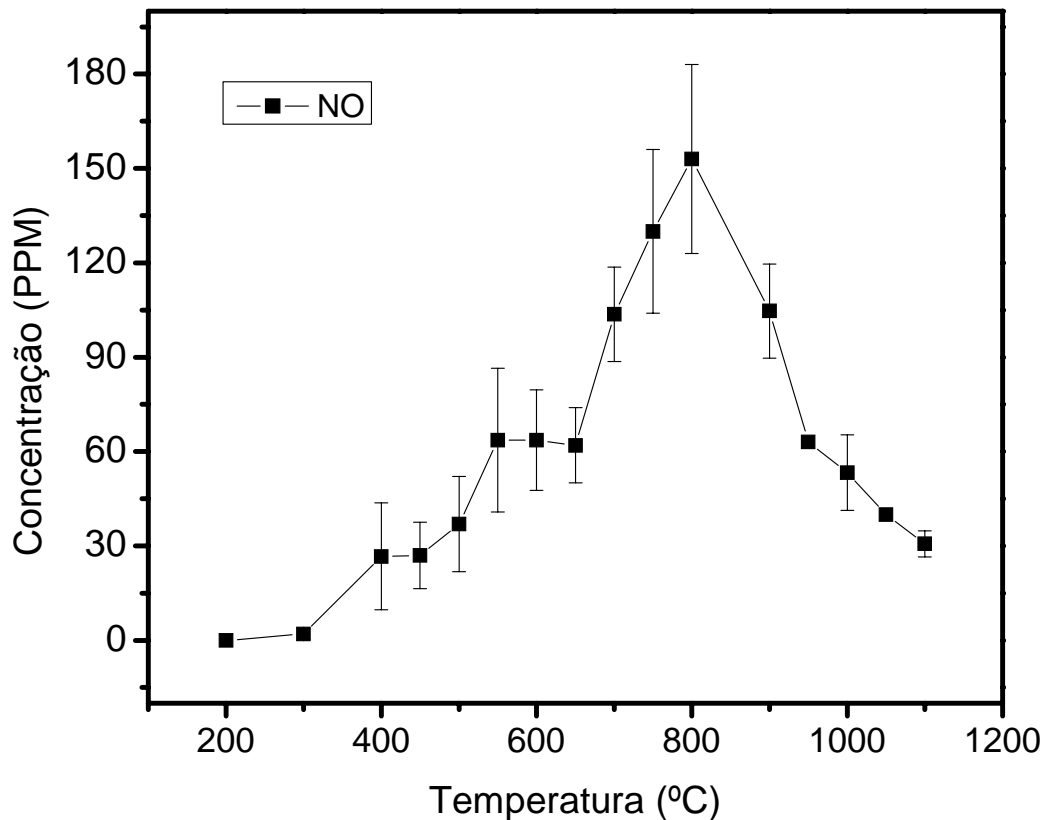


Figura 67: Perfil da curva de emissão dos gases NO da queima da lama de alto-forno.

O dióxido de enxofre (SO_2) começou a ser emitido no final do ciclo de queima próximo a 1000°C , este gás provavelmente é originário da decomposição do sulfato de cálcio (CaSO_4) que é termicamente mais estável do que os compostos MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 e Na_2SO_4 , sua decomposição inicia-se em temperaturas superiores a 800°C , se decompondo totalmente a 1200°C (Cheng et al, 2003) em CaO e SO_2 . A Figura 68 apresenta o comportamento da emissão de SO_2 proveniente da queima da lama de alto-forno.

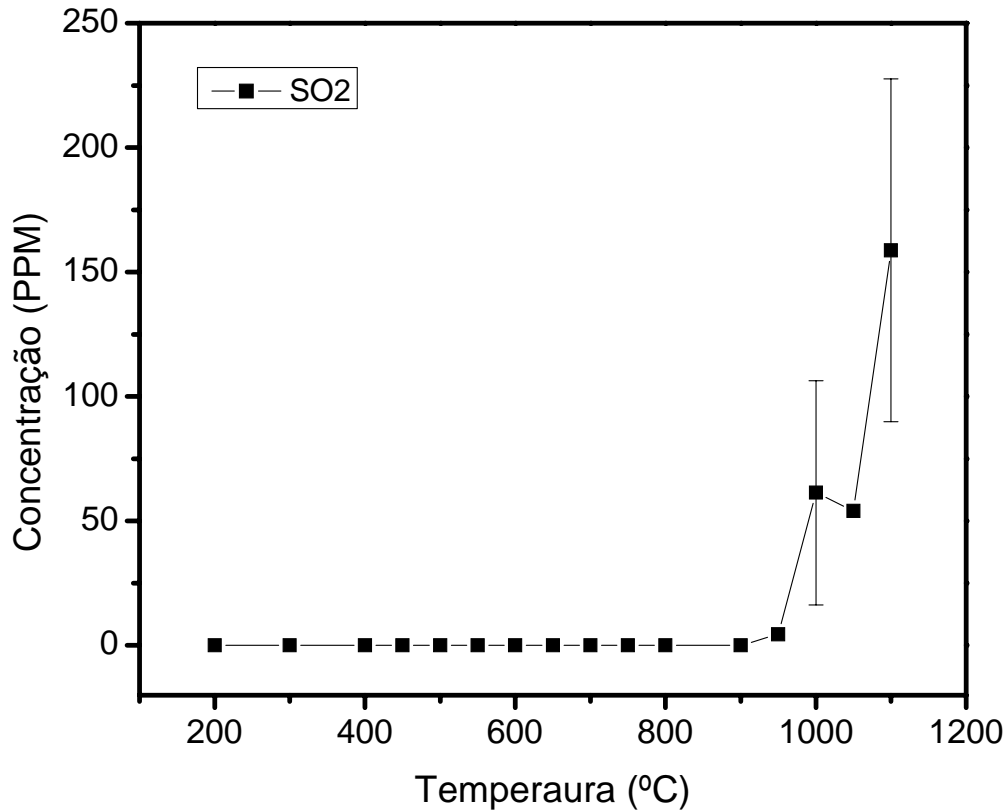


Figura 68: Perfil da curva de emissão de SO₂ da queima da lama de alto-forno.

A Figura 69 apresenta a difração de raios-X da lama calcinada a 1100°C. Comparando com a figura 33 (p.70), DRX da lama de alto-forno em temperatura ambiente, observa-se que diversas fases como magnetita, wustita e calcita desaparecem, permanecendo hematita, maghemita e quartzo.

A lama de alto-forno, em seu estado natural, possui uma coloração escura, conforme apresentada na figura 39, quando ela é calcinada à temperatura de 1100°C o Ferro inicia um processo de oxidação, indicando uma perda de carbono, tendendo sua coloração a ser mais avermelhada característica dos óxidos de ferro (Quaranta et al., 2008).

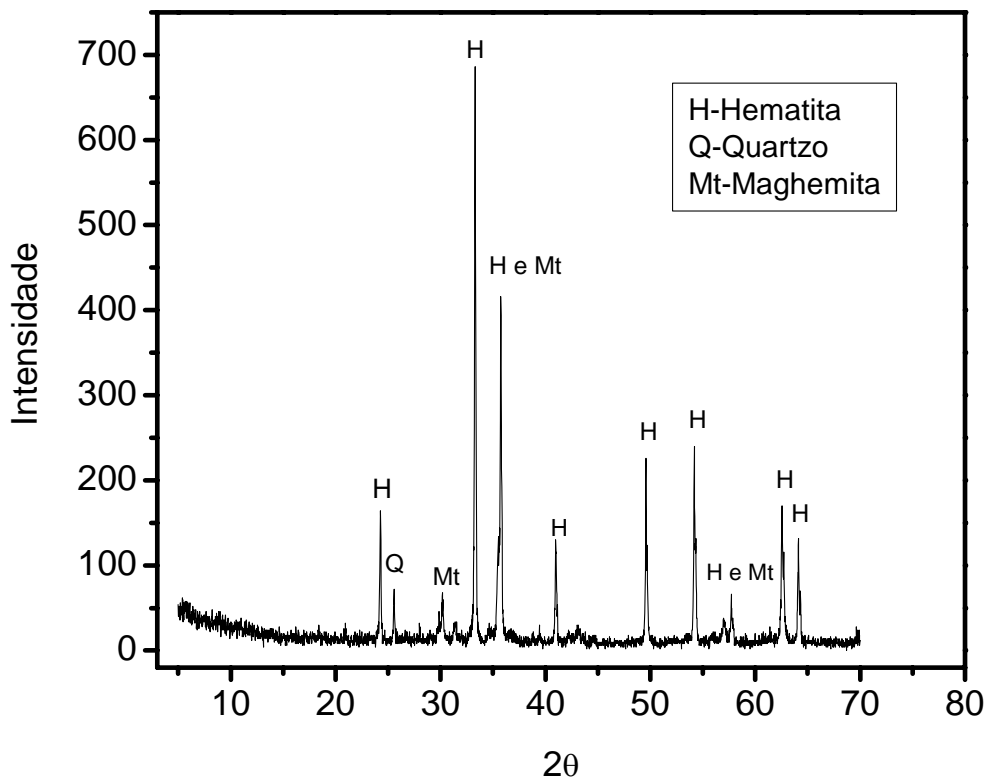


Figura 69: Difração de raios-X da lama de alto-forno calcinada a 1100°C.

A liberação de gases como CO_2 , NO e SO_2 que são óxidos ácidos quando entram em contato com a água formam ácidos, estes ácidos ficam solubilizados e quando ocorre precipitação formam a chuva ácida.

A chuva ácida é responsável pela corrosão de metais, alterações nas cores de pinturas de paredes de casas e edifícios, desgaste de pedras, estátuas, qualidades das águas, acidificação do solo, prejudicando também as plantas e os animais, bem como a vida dos rios e florestas. Além disso, o consumo de água acidificada por longos períodos pode causar doenças como mal de Parkinson, mal de Alzheimer, hipertensão e problemas renais. Em crianças, existe grande possibilidade de atacar o sistema nervoso central.

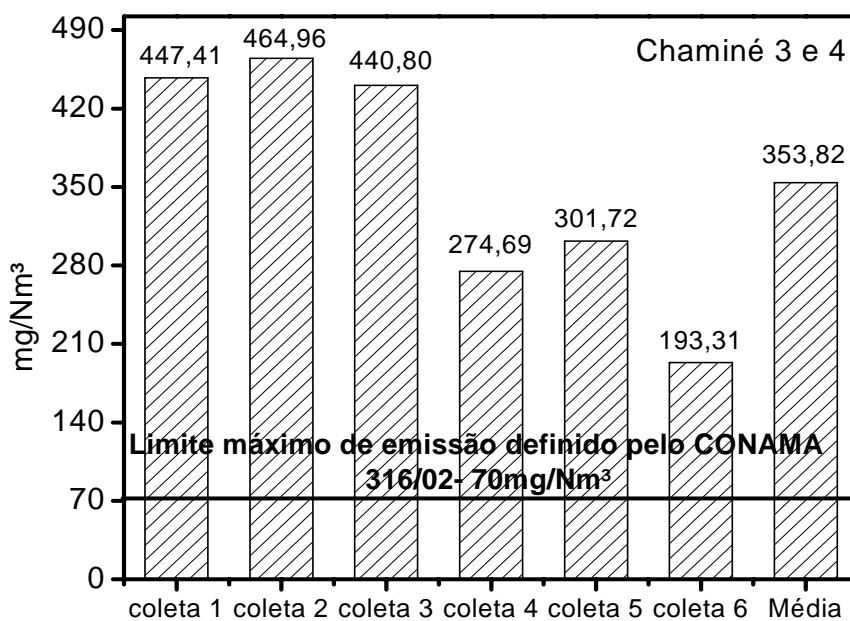
A partir destes resultados os possíveis malefícios da queima da lama de alto-forno em conjunto com a cerâmica vermelha podem ser identificados. Como sua incorporação é pequena, entre 5 e 10%, acredita-se que o efeito não seja ambientalmente altamente comprometedor com relação a questões ambientais, mas o monitoramento dos mesmos é importante.

4.7- Teste Industrial

4.7.1- Emissões Atmosféricas

As Figuras 70 e 71 apresentam a concentração de material particulado durante a queima de blocos de vedação sem lama de alto-forno e com lama de alto-forno, respectivamente. É possível observar que o parâmetro material particulado apresenta-se acima do valor máximo permitido de acordo com a resolução do CONAMA n. 316 .

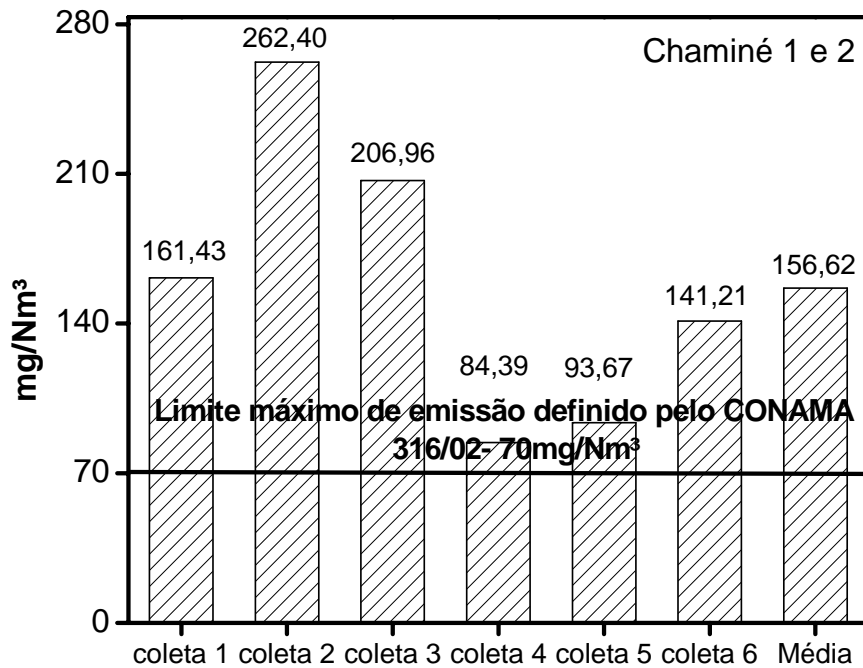
A concentração excessiva de material particulado é devido ao tipo de combustível utilizado, pó de serragem com munha de eucalipto. A redução da emissão de material particulado com a utilização de lama de alto-forno ocorreu devido à menor quantidade de combustível utilizada, em torno de 44,3%. Isto comprova a economia energética propiciada pelo uso de lama de alto-forno na composição da massa de cerâmica vermelha.



Concentração de material particulado proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto forno, corrigido com 7% de oxigênio.

Figura 70: Concentração de material particulado proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto-forno.

A adequação do parâmetro de material particulado dentro do valor máximo permitido pode ser obtida com o emprego de filtros na chaminé do forno ou pela substituição total ou parcial do tipo de combustível utilizado ou ainda pela melhoria do sistema de alimentação de combustível.



Concentração de material particulado proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto-forno corrigido com 7% de oxigênio

Figura 71: Concentração de material particulado proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto-forno.

As emissões atmosféricas de NO_2 e SO_2 são apresentadas nas Figuras 72 a 75, seus valores apresentam-se dentro dos limites máximos permitidos por norma. Observa-se que a incorporação de lama de alto-forno aumentou ligeiramente a concentração média de SO_2 e reduziu significativamente os valores médios de NO_2 e material particulado.

O aumento na emissão de SO_2 era esperado devido sua detecção na análise de gases a partir da temperatura de 950°C da lama de alto-forno.

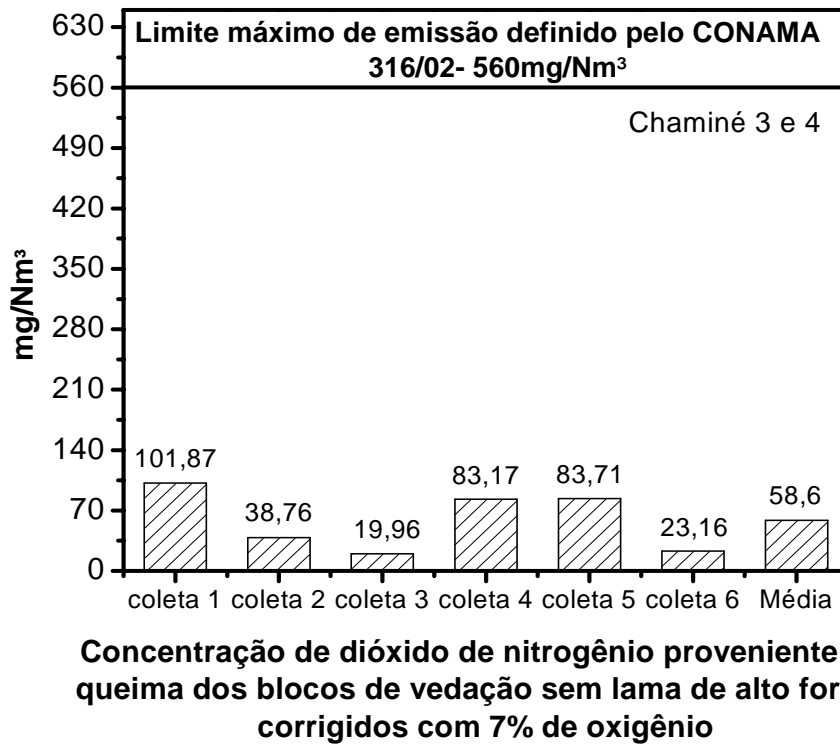


Figura 72: Concentração de dióxido de nitrogênio proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto-forno.

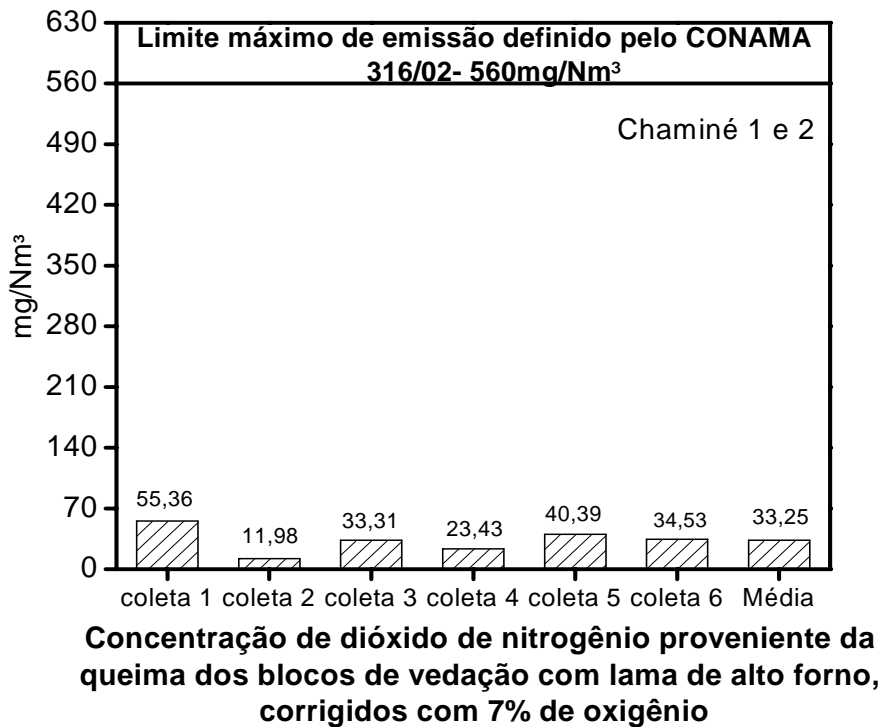


Figura 73: Concentração de dióxido de nitrogênio proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto-forno.

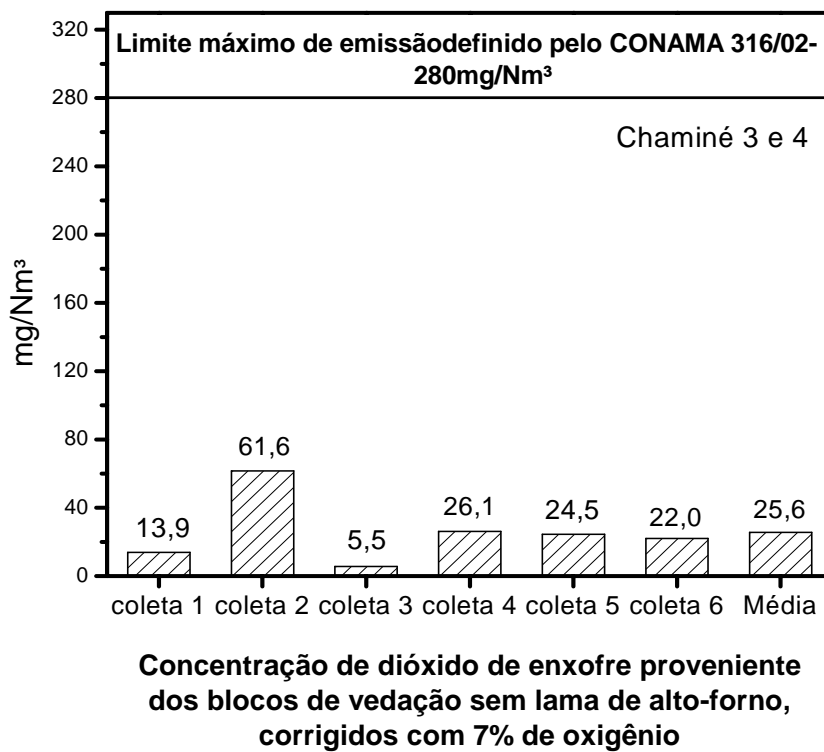


Figura 74: Concentração de dióxido de enxofre proveniente da queima dos blocos de vedação sem lama de alto-forno.

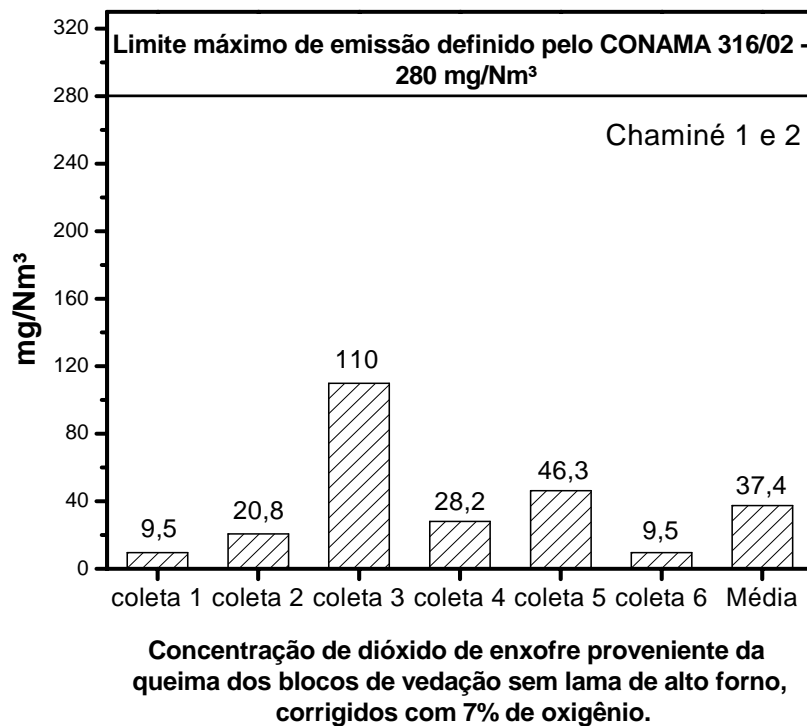


Figura 75. Concentração de dióxido de enxofre proveniente da queima dos blocos de vedação com lama de alto-forno.

4.7.2- Análise Ambiental

As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os resultados dos testes de massa bruta, lixiviação e solubilização, respectivamente. Nestas Tabelas estão indicados os valores obtidos e limite aceitável dos parâmetros inorgânicos correspondente aos blocos de vedação sem lama de alto-forno e com com 5% de lama de alto-forno incorporada.

É possível observar que tanto no teste de massa bruta, Tabela 18, quanto no teste de lixiviação, Tabela 19, todos os parâmetros apresentam-se em concentrações dentro do limite máximo aceitável para as duas amostras, blocos de vedação sem lama de alto-forno e bocos de vedação com lama de alto-forno.

Os resultados do extrato de solubilização, Tabela 20, mostram que a cerâmica argilosa tanto sem lama de alto-forno quanto com lama de alto-forno apresenta alguns parâmetros acima do valor máximo permitido por norma como o alumínio, o arsênio, o fluoreto, o manganês e o selênio. Estes parâmetros são praticamente idênticos para as duas amostras avaliadas. A exceção é o fluoreto, que não ultrapassou o valor máximo permitido por norma para a cerâmica com lama de alto-forno.

Desta forma, os resultados mostram que a lama de alto-forno não altera uma eventual classificação da cerâmica, de acordo com a norma NBR 10004 da ABNT, quando esta se tornar um resíduo da construção civil. Isto significa que quando a cerâmica se tornar um entulho da construção civil seria classificada como um resíduo não inerte não-perigoso, independente de possuir lama de alto-forno em sua constituição.

Tabela 18: Resultados da análise de massa bruta.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP*
	Cerâmica sem lama de alto-forno	Cerâmica com lama de alto-forno	
Cianeto Total	<0,5	<0,5	250 mg/Kg CN
pH 1:1	6,6	5,9	Entre 2,0 e 12,5
Sulfeto	<0,2	<0,2	500 mg/Kg de S ₂
Líquidos livres	0	0	Sem referência mL/100g

*VMP = valor máximo permitido

Tabela 19: Resultados do ensaio de lixiviação.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP* (mg/L)
	Cerâmica sem lama de alto-forno	Cerâmica com lama de alto-forno	
Arsênio	0,151	0,144	1,0
Bário	0,37	0,65	70,0
Cádmio	<0,02	<0,02	500
Chumbo	<0,12	<0,12	1,0
Cromo Total	<0,01	<0,01	5,0
Fluoreto	1,72	0,47	150,0
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	0,1
Prata	0,008	0,007	5,0
Selênio	0,075	0,064	1,0

*VMP = valor máximo permitido

Tabela 20: Resultados do ensaio de solubilização.

Parâmetros	Resultado (mg/L)		VMP* (mg/L)
	Cerâmica sem lama de alto-forno	Cerâmica com lama de alto-forno	
Alumínio	<u>2,300</u>	<u>0,750</u>	0,2
Arsênio	<u>0,035</u>	<u>0,013</u>	0,01
Bário	<0,3	<0,3	0,7
Cádmio	0,0011	0,0012	0,005
Chumbo	0,003	<0,003	0,01
Cianeto Total	<0,005	<0,005	0,07
Cloreto	3,40	5,25	250,0
Cobre	<0,04	<0,04	2,0
Cromo Total	0,01	0,03	0,05
Fenóis	<0,01	<0,01	0,01
Ferro	<0,09	<0,09	0,3
Fluoreto	<u>2,13</u>	0,71	1,5
Manganês	<u>1,84</u>	<u>2,13</u>	0,1
Merúrio	<0,0002	<0,0002	0,001
Nitrogênio Nitrato	0,41	0,37	10,0
Prata	<0,005	<0,005	0,05
Selênio	<u>0,021</u>	<u>0,021</u>	0,01
Sódio	22,3	3,1	200,0
Sulfato	209,20	107,27	250,0
Surfactantes	0,24	0,09	0,5
Zinco	0,18	0,25	5,0

*VMP = valor máximo permitido

4.7.3- Propriedades Físicas e Mecânicas das Cerâmicas Queimadas

A Tabela 21 apresenta os valores de absorção de água e de resistência à compressão dos blocos de vedação sem lama de alto forno e com 5% de lama de alto forno incorporada, queimados a 900°C.

Com relação à absorção de água, o valor máximo permitido por norma para este parâmetro é de 22% (NBR 15270-1). É possível observar que tanto os blocos de vedação sem lama de alto forno quanto os blocos de vedação com lama de alto forno apresentam valores de absorção de água dentro do limite máximo permitido por norma. Nota-se ainda que os blocos de vedação sem lama de alto forno apresentam um valor médio ligeiramente superior em comparação com os blocos de vedação com lama de alto forno. Entretanto, de acordo com o desvio-padrão, pode-se considerar que a absorção de água dos

blocos de vedação não variou em função da incorporação da lama de alto forno.

Já a resistência à compressão dos blocos de vedação deve apresentar um valor mínimo de 1,5 MPa (NBR 15270-1). É possível observar que tanto os blocos de vedação sem lama de alto forno quanto os blocos de vedação com lama de alto forno apresentam valores de resistência à compressão acima do valor mínimo exigido. Embora os blocos de vedação sem lama de alto forno apresentem um valor médio ligeiramente superior em comparação com os blocos de vedação com lama de alto forno, estatisticamente, pode-se considerar que a resistência à compressão dos blocos de vedação também não variou em função da incorporação da lama de alto forno.

Tabela 21: Absorção de água e resistência à compressão dos blocos cerâmicos sem lama e com lama de alto forno.

Propriedades	Blocos de vedação sem lama de alto forno	Blocos de vedação com 5% lama de alto forno
Absorção de água (%)	21,9 ± 0,5	21,4 ± 0,3
Resistência à compressão (MPa)	3,7 ± 1,6	3,4 ± 0,6

4.8- Análise Econômica

Neste item serão apresentados os dados relativos à economia energética proporcionada pela lama de alto forno a uma cerâmica argilosa nas quantidades de 2,5, 5, 7,5 e 10% em peso. O levantamento da economia energética foi realizado para três tipos de forno/combustível: forno garrafão/lenha; forno Hoffmann/lenha e forno Túnel/gás natural, considerando uma temperatura de patamar de 900°C.

Condição 1:

- 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 peso 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: 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: $2,47 - 1,24 = \text{R\$ } 1,23$. Esse resultado mostra que para cada tonelada de produto com 2,5% em peso 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 peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 3690,00 $(3000 \times 1,23)$.

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 74,8 kg $(58327,5 \text{ kcal} \times 0,3 = 194425 \text{ kcal}; 194425 \text{ kcal} / 2600 \text{ kcal/kg} = 74,8 \text{ kg})$, ao custo de R\$ 8,23 por tonelada de produto. Subtraindo o valor economizado de lenha do custo da lama de alto forno: $8,23 - 1,24 = \text{R\$ } 6,99$. Esse resultado mostra que

para cada tonelada de produto com 2,5% em peso 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 peso 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 (194425/90000).

⇒ Uma incorporação de 5% em peso 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 peso 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 peso 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 kcal/0,3 = 388850 kcal; 388850 kcal / 2600 kcal/kg = 149,6 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 peso 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 peso 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 peso 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 ((82,5x45)/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 peso 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 peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 11070,00 (3000 x 3,69).

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 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 peso 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 peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 62880,00 (3000 x 20,96). Já a economia energética, em percentual, seria de 64,8 (583275/900000).

⇒ Uma incorporação de 10% em peso 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 peso 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 milhão de peças/mês ao peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A economia seria de R\$ 14760,00 ($3000 \times 4,92$).

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 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 peso 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 peso 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 22 apresenta os valores de redução do custo energético proporcionado pela incorporação de até 10% em peso de lama de alto forno numa cerâmica argilosa queimada em temperaturas da ordem de 900°C.

Tabela 22: 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 900°C.

Quantidade de lama de alto forno incorporada à massa argilosa (% em peso)	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

Condição 2

Para o forno Hoffmann, considera-se um consumo específico de 550 kcal/kg de produto. Portanto, a eficiência é maior, cerca de 50%, em comparação ao forno tipo garrafão. A Tabela 5 mostra os resultados da redução do custo energético com a incorporação de lama de alto forno com lenha como combustível.

Tabela 23: 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 Hoffmann (forno contínuo) queimado com lenha a 900°C.

Quantidade de lama de alto forno incorporada à massa argilosa (% em peso)	Redução do custo energético (R\$ / %)
2,5%	3,70 / 15,9
5%	7,4 / 31,8
7,5%	11,1 / 47,7
10%	14,8 / 63,6

Condição 3

Para o forno Túnel, considera-se um consumo específico de 400 kcal/kg de produto. Portanto, a eficiência é ainda maior, 66%. A Tabela 21 mostra os resultados da redução do custo energético com a incorporação de lama de alto forno considerando o gás natural como combustível com um PCI de 7500 kcal/m³ e custo de R\$ 0,50 m³.

Tabela 24: 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 Túnel (forno contínuo) queimado com gás natural a 900°C.

Quantidade de lama de alto forno incorporada à massa argilosa (% em peso)	Redução do custo energético (R\$ / %)
2,5%	4,65 / 17,4
5%	9,3 / 34,8
7,5%	13,95 / 52,2
10%	18,6 / 69,6

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se concluir que:

- O resíduo apresenta granulometria apropriada para sua utilização em cerâmica vermelha.
- O resíduo não altera significativamente a trabalhabilidade/plasticidade da argila nas concentrações estudadas no trabalho, porém com uma concentração de 10% a argila fica muito próxima de atingir a região de extrusão aceitável.
- O resíduo tem a propriedade de gerar calor durante a queima das peças cerâmicas, confirmadas pelo seu poder calorífico, DSC e análise de gases.
- A incorporação de lama de alto-forno em cerâmica não contribui para uma variação significativa na absorção de água, para mesma temperatura de queima.
- O efeito da incorporação do resíduo para a retração diametral não é muito pronunciado para incorporação em até 10%.
- Levando em consideração a incorporação do resíduo, observa-se que para as peças cerâmicas queimadas a 750 e 900°C uma redução da resistência mecânica até a concentração de 5% em lama de alto-forno, a partir dessa concentração, os valores ficaram praticamente constantes. Para os corpos queimados a 1050°C a sinterização é mais eficiente, porém o efeito da incorporação do resíduo em concentração maior que 2,5% promove redução da resistência mecânica continuamente.
- A microscopia ótica mostrou que incorporação de lama de alto forno na peças cerâmicas provocou uma maior concentração de pontos de defeitos, corroborando a tendência de queda dos valores de resistência mecânica com a incorporação do resíduo.
- Determinação do composto salino sulfato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) por meio da difração de raios-X e mapeamento da micrografia de MEV, indicando que este resíduo possui elevado potencial formador de eflorescência no momento da secagem da cerâmica.

- No teste industrial, o monitoramento das emissões atmosféricas mostrou que os parâmetros NO₂ e SO₂ apresentam-se dentro dos limites máximos permitidos por norma. Já o parâmetro material particulado apresenta-se acima do valor máximo permitido. Estes resultados são válidos para as duas condições realizadas, ou seja, sem lama de alto forno e com lama de alto forno incorporada nos blocos de vedação.

- No teste industrial foi verificado que a incorporação da lama de alto-forno em 5% provocou uma redução de aproximadamente 44,3% no consumo de combustível.

- A incorporação de lama de alto forno aumentou ligeiramente a concentração média de SO₂ e reduziu significativamente os valores médios de NO₂ e de material particulado.

- O problema da excessiva concentração de material particulado é devido ao tipo de combustível utilizado, pó de serragem com munha de eucapilto. A redução da emissão de material particulado com a utilização de lama de alto forno ocorreu devida à menor quantidade de combustível utilizada. Isto comprova a economia energética propiciada pelo uso de lama de alto forno na composição da massa de cerâmica vermelha.

- Os ensaios ambientais de massa bruta, lixiviação e solubilização mostraram que a lama de alto forno não altera uma eventual classificação da cerâmica de acordo com a norma NBR 10004 da ABNT quando esta se tornar um resíduo da construção civil, ou seja, o entulho de demolição da cerâmica argilosa continuaria sendo classificado com não inerte não-perigoso, independente de possuir lama de alto forno em sua constituição.

- A lama de alto forno incorporada na massa argilosa até a quantidade de 5% em peso praticamente não alterou as propriedades físicas e mecânicas, absorção de água e resistência à compressão, dos blocos cerâmicos.

- A utilização de lama de alto forno reduz de forma significativa o gasto energético durante a etapa de queima da cerâmica, mostrando ser economicamente viável sua incorporação. Algumas simulações apresentadas mostraram redução de 15,9 a 18,3% para 2,5% em peso de incorporação de

lama de alto forno, podendo chegar a 73,4%, com incorporação 10% do resíduo. Este percentual depende de diversos fatores que podem variar significativamente tais como: custo do frete, tipo de combustível utilizado, custo do combustível, eficiência do forno e temperatura de queima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ABRELPE (2006) Panorama de resíduos sólidos no Brasil. http://www.abrelpe.org.br/panorama_2006.php., em maio de 2007.
- AcelorMittal (2008) Catálogo de produtos. http://www.cst.com.br/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/lama/lama.a.sp, em março de 2008.
- Albero, J. L. A.; Porcar, V. B.; Fuentes, A. B.; Navarro, J. E. E.; Benlloch, A. E.; Medall, F. N. (1991) *Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos*. Impiva (Instituto de La mediana y pequena industria valenciana). 169p.
- Almeida, M. M. (2005) *Avaliação da incorporação de lama do sistema de lavagem de gases de altos-fornos de usinas siderúrgicas integradas a coque em tijolos de cerâmica vermelha*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, 119p.
- Almeida, M. L. B. e Melo, G. C. B. (2001) *Alternativas de usos e aplicações dos resíduos sólidos das indústrias independentes de produção de ferro gusa do estado de Minas Gerais*. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais. ABES, 1 CD-ROM.
- Andrade, A. F. M. (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, Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro- UFRRJ, 65 p.

-
- Araújo, L. A. (2006). *Manual de Siderurgia: Produção*. Vol.1, 2ª ed., 2006, 470p.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1984) *Determinação da Análise Granulométrica de Solos*. NBR 7181.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) *Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos*. NBR 7222.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1983) *Carvão mineral - Determinação de umidade*. NBR8293 (MB 1893).
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1983) *Carvão mineral - Determinação do teor de matérias voláteis*. NBR8290 (MB 1892).
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1983) *Carvão mineral - Determinação do carbono fixo*. NBR8299 (MB 1899).
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1983) *Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas*. NBR8289 (MB 1891).
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005) *Bloco cerâmico para alvenaria*. Rio de Janeiro. NBR 15270-1.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) *Carvão mineral - Determinação do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior*. NBR8628 (MB2063).
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1989) *Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias*. NBR 10.701.

-
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1989) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias –Determinação da massa molecular – base seca*. NBR 10.702.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1989) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias –Determinação da velocidade e vazão*. NBR 11.966.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1990) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias –Determinação da umidade*. NBR 11.967.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1990) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias –Determinação da emissão de Material Particulado*. NBR 12.019
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias –Calibração dos equipamentos utilizados em amostragem*. NBR 12.020.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1990) *Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de dióxido de enxofre, trióxido de enxofre*. NBR 12.021.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987) *Lixiviação de Resíduos Sólidos-Procedimentos*. NBR 10.005.
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1989) *Planejamento de Amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias*. NBR 10.700
 - ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) *Resíduos Sólidos*: NBR 10004. Rio de Janeiro.

-
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987) *Solubilização de Resíduos Sólidos-Procedimentos*. NBR 10006.
 - Barba, A.; Beltrán, V.; Felíu, C.; Garcia, J.; Ginés, F.; Sánchez, E.; Sanz, V. (2002) *Matérias primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas*. 2ªed. Castellón-Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 291p.
 - BRASIL. Ministério de Minas e Energia. *Balanço energético nacional*. Brasília: MME, 1997. 151 p.
 - BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA (2002) Resolução n. 316 Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31602.html>, em setembro de 2011.
 - Boyce, G. e Ville, S. (2002). The development of modern business: Technology 3: Iron and steel production to 1945, <http://www.uow.edu.au/commerce/econ/modbusiness/Iron%20&%20steel.pdf>, em Janeiro de 2008.
 - Carvalho-Pupatto, J. G.; Bull, L. T.; Crusciol, C. A. C.; Mauad, M. e Silva, R. H. (2003) Efeito de escória de alto forno no crescimento radicular e na produtividade de arroz. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v. 38, n. 11, p. 1323-1328.
 - Cascudo, O. e Helene, P. R. L. Produção e obtenção de barras e fios de aço para concreto armado. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, <http://publicacoes.pcc.usp.br/PDF/BTCAP256.pdf>, em janeiro de 2008.
 - Cava, S.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Tasca, A.; Mendonça, T. Herter, C. G.; Barbosa Jr., J. C. (2000) Influência da cinética de oxidação

no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 46 (298), p. 56.

- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1993) Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de óxido de nitrogênio: método de ensaio. L9. 229 .
- CDMCC (2007). Centro Cerâmico e CSN desenvolvem processo inédito para reciclar resíduos; http://www.cmdmc.com.br/noticias/visualiza_noticia.php?id=299, em janeiro de 2008.
- Cheng, J.; Zhou, J; Liu, J.; Zhou, Z.; Huang, Z.; Cao, X.; Zhao, X. e Cen, K. (2003) Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. *Progress in energy and combustion science*. v. 29, p. 381-405.
- Chiaverini, V. (1986) *Tecnologia Mecânica: Materiais de construção Mecânica*. Vol. 3, 2ª ed. São Paulo: Mc Graw Hil, 388p.
- Correia, C. (2005) Caracterização de eflorescências, sua natureza e mecanismo de formação em fachadas revestidas com cerâmica e pedra natural; <http://www.apfac.pt/congresso2005/comunicacoes/Paper%2039.pdf>, em maio de 2011.
- Cunha, A. F.; Mol, M. P. G.; Martins, M. E.; Assis, P. S. (2006) Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. *Revista Escola de Minas*. Vol. 59, n.1, p. 111-116.

-
- Damiani, J. C.; Perez, F. G. M. e Boschi (2001) Coração negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e soluções. *Cerâmica Industrial*. Vol.6, n.2, p. 12-16.
 - Das, B.; Prakash, S.; Reddy, S. e Misra, V. N. (2006). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation & Recycling*, 50: 1-18.
 - Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and urban wastes in brick production: a review, *Tile & Brick International*, v.13, n. 4, p. 218-225.
 - Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and urban wastes in brick production: a review (Part 2)", *Tile & Brick International*, v.13, n. 4, pp. 302-309, 1997.
 - Ereno, D. - Resíduo vira aço; <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3201&bd=1&pg=1&lg=>, em janeiro de 2008.
 - Environmental Protection Agency (2008) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. SW-846. Washington, DC : US EPA.
 - Ettarh, C. e Galway, A. K. (1999) A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate. *Thermochim Acta*, v. 288, p. 203-219.
 - Ferreira, C. C. (2009) *Formação de Eflorescência em cerâmica vermelha*. Tese de doutorado em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 86p.
 - Glasgow Digital Library: Memoirs and portraits of one hundred Glasgow men: <http://gdl.cdlr.strath.ac.uk/mlemen/mlemen070.htm>, em Janeiro de 2008.

-
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010): http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1766, em agosto de 2011.
 - IBS- Instituto Brasileiro de Siderurgia http://www.ibs.org.br/siderurgia_historia_mundo2.asp, em Janeiro de 2008.
 - Infomet (a)- http://www.infomet.com.br/mhs_lupa.php, em Janeiro de 2008.
 - Infomet (b)- http://www.infomet.com.br/mhs_catala.php, em Janeiro de 2008.
 - Infomet (c)- http://www.infomet.com.br/mhs_altoforno.php, em Janeiro de 2008.
 - Khoury Júnior, J. K. Notas de aula, disponível em: http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/kalil/IT_139_Elem_Maq/materiais/Materiais_outros/4-Aco.pdf, em janeiro de 2008.
 - Landgraf, F. J. G., Tschiptschin, A. P. e Goldenstein, H. - Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850), em <http://www.pmt.usp.br/notas/notas.htm>, em Dezembro de 2007.
 - Liduário, A. S.; Farias, L. A.; Albuquerque, A. C.; Andrade, M. A. S. (2005) Utilização da escória de alto forno moída no concreto convencional e compactado com rolo. In: *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 35-39. ISSN 1807-300X (Publicado originalmente nos Anais do 59º Seminário Internacional de Metalurgia e Materiais, 2004, São Paulo. p. 2512-2521).
 - López-Delgado, A.; Pérez, C. e López, A. (1996) The influence of carbon content of blast furnace sludges and coke on the adsorption of lead ions from aqueous solution. *Carbon*, 34 (3): 423-431.

-
- Magalhães, L. C. (2010) *Estudo da gaseificação de lama de alto-forno da ArcelorMittal-Tubarão*. Dissertação de mestrado. Guaratinguetá (SP). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 68p.
 - Manhães, M. R. (2011) *Incorporação de material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha*. Tese de doutorado. Campos dos Goytacazes (RJ). Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 153p.
 - Marques, G. L. O. (2001) Pavimentação. Dpto de transportes e geotecnia. In: *cap. 5- Agregados para pavimentação*, UFJF, Juiz de Fora, disponível em: www.pavimentação.ufjf.br/cap5.pdf, em janeiro de 2008.
 - Menezes, R. R.; Neves, G. A. e Ferreira, H. C. (2002) O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313.
 - Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A. e Ferreira, H. C. (2006) Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. *Cerâmica*, 52, p. 37-49.
 - Milheiro, F. A. C.; Freire, M. N.; Silva, A. G. P. e Holanda, J. N. F. (2005) Densification behavior of a red firing Brazilian kaolinitic Clay. *Ceramics International*, v. 31, p. 757-763.
 - Monteiro, C. M. O. L. (2009) *Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas*. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Natal-RN. Universidade federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 69p.

-
- Monteiro, S. N. e Vieira, C. M. F. (2002) Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State (Brazil). *Tile e Brick*, v. 18, nº3, p.152-157.
 - Motta, J. F. M.; Zanardo, A. e Júnior, M. C. (2001) As matérias primas cerâmicas: Parte 1- O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, v.6, n.2, p.28-38.
 - Mourão, Marcelo Breda (coordenador) (2004) *Siderurgia para não siderurgistas*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), São Paulo, 251p.
 - Noldin Júnior, J. H. (2002) *Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores*. Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica (PUC-RJ), 130p.
 - Oliveira, M. R. C. e Martins, J. (2003) Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó de balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada à carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/ MG. *Química Nova*, 26 (1): 5-9.
 - Pontikes, Y.; Rathossi, C.; Nikolopoulos, G. N.; Angelopoulos, G. N.; Jayaseelan, D. D.; Lee, W. E. (2009) Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International*, v.35, 401-407.
 - Pracidelli, S. e Melchiades, Fábio G. (1997) Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 2, p. 31-35.

-
- Quaranta, N.; Caligaris, M.; López, H.; Unsen, M.; Pietri, L.; Vásquez, P. (2008) Caracterización de copactos cerâmicos desarrollados a partir de arcilla común y lodos de alto horno. CONAMET/SAM.
 - Ramos, I. S.; Alves, M. G. e Alexandre, J. (2006) Diagnóstico do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes-RJ. *Cerâmica Industrial*, v.11(1): 28-32.
 - Ribeiro, D. V. e Morelli, M. R. (2009) *Resíduos Sólidos: problema ou oportunidade?* Editora Interciência, Rio de Janeiro, 158p.
 - Romeiro, S. B. B. (1997) *Química na Siderurgia*. Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS. Porto alegre-RS, UFRGS, 39p.
 - Santos, P. H. C. (2008) Eflorescência: causas e consequências. Em: http://info.ucsal.br/banmon/Arquivos/ART_130109.pdf. em maio de 2011.
 - Santos, I. M. G.; Silva, J. M.; Trindade, M. F. S.; Soledade, L. E. B. e Souza, A. G. (2005) Efeito da adição de rejeito na redução de coração negro em cerâmicas vermelhas. *Cerâmica*, v. 51, p. 144-150.
 - Santos, P. S. (1998) *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2ª ed revisada e ampliada. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, v. 1, 408 p.
 - Sglavo, V. M.; Maurina, S.; Conci, A.; Salviati, A.; Carturan, G. e Cocco, G. (2000) Bauxite red mud in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 20, p. 235-244.
 - Sglavo, V. M.; Maurina, S.; Conci, A.; Salviati, A.; Carturan, G. e Cocco, G. (2000) Bauxite red mud in the ceramic industry. Part 2: production of Clay-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 20, p. 245-252.

-
- Silva, S. N.; Vernilli Júnior, F.; Marques, O. R. ; Mazine, A.; Longo, E.; Varela, J. A.; Baldo, J. B. (2005) Desenvolvimento de Fibra de Escória de Alto Forno. In: XXXV Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Florianópolis. *Anais XXXV Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas*, São Paulo : ABM, v. 1. p. 350-359.
 - Souza, V. P.; Bastos Filho, R. P.; Toledo, R.; Cosin, S.; Vargas, H.; Faria Jr., R. (2007) Emissão de gases provenientes da queima de argila com adição de lodo de ETA. *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica: 3-22*.
 - Souza, V. P.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F.; Vargas, H.; Faria Jr., R. (2008) Análise dos gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água. *Cerâmica*. 54: 351-355.
 - Souza, V. P.; Toledo; Vieira, C. M. F; Intorne, S. C.; Vargas H. Faria Jr., R. T. (2008) Avaliação de gases poluentes oriundos da queima de argila com adição de escória de aciaria. *Cerâmica* 54: 472-475.
 - Takano, C.; Capocchi, J.D. T.; Nascimento, R. C.; Mourão, M. B.; Lenz, G. e Santos, D. M. A (2000) Reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. *Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais*. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente Estado de São Paulo. v. 1. p. 1-13.
 - Trindade, M. J.; Dias, M. I.; Coroado, J. e Rocha, F. (2009) Mineral transformations of calcareous rich Clay with firing: Acompartive study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied clay Science*, v. 42, p. 345-355.
 - Verduch, A. G. e Solana, V. S. (2000) Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos. *Cerâmica Industrial*, v.5, 38-46.

-
- Vieira, C. M. F. e Monteiro, S. N. (2003) Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ. *Cerâmica*. V. 49, p. 6-10.
 - Vieira, C. M. F. e Monteiro, S. N. (2004) Solid state sintering of red ceramic at lower temperatures. *Ceramics International*, v. 30, p. 381-387.
 - Vieira, C. M. F. e Monteiro, S. N. (2004) Solid state sintering of red ceramic at lower temperatures. *Ceramics International*, v. 30, p. 381-387.
 - Vieira, C. M. F. e Monteiro, S. N. (2009). Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. *Revista Matéria*, v. 14, n. 3, p. 881 – 905.
 - Xavier, G. C.; Saboya, F.; Maia, P. C. A.; Alexandre, J. (2009) Análise de processos de degradação acelerada em laboratório para estudo da durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. *Cerâmica* v.55, p.1-10

ANEXOS:

Evolução do processo siderúrgico

O ferro é utilizado pelo homem há mais de 4500 anos, inicialmente era encontrado em meteoritos, mas posteriormente seres humanos descobriram, possivelmente por acaso, que quando as pedras de minério de ferro eram utilizadas para proteger uma fogueira, depois de aquecidas, transformavam-se em bolinhas brilhantes (IBS, 2008).

A fabricação do ferro começou com os Hititas, povo indo-europeu que no II milênio a.C., fundou um poderoso império na Anatólia Central (atual Turquia) (wikipedia, 2008 (a)). Os Hititas aqueciam a mistura (minério e carvão vegetal) dentro de um buraco feito no solo e dessa maneira obtinham uma massa pastosa que era, em seguida, batida para que se desprendesse a escória. O que restava da massa de ferro era forjado.

Um forno primitivo utilizado para a fabricação do ferro é o forno de lupa, apresentado na Figura 1. No seu interior ocorriam as reações de redução do minério de ferro frente à combustão do carvão vegetal, auxiliadas pelo oxigênio do ar, formando CO_2 . Nesse equipamento o minério era aquecido abaixo de seu ponto de fusão, sendo possível retirar somente algumas impurezas do mesmo. O metal retirado necessitava ser forjado para confecção de ferramentas.

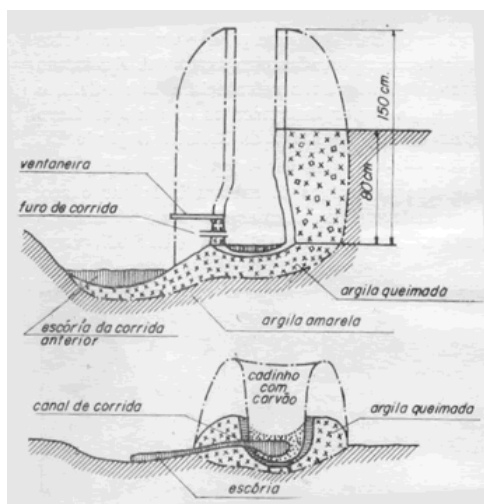


Figura A.1: Forno de lupa (infomet, 2008).

O rendimento desse forno não era satisfatório, era necessário de 2 a 2,5kg de minério e 4kg de carvão para a produção de 1kg de ferro em barras (IBS, 2008).

Somente no séc. XII surgiu um novo tipo de forno, a forja catalã, que é apresentada na Figura A.2, originário da Espanha, logo após a queda do império romano (Infomet, 2008 (b)).

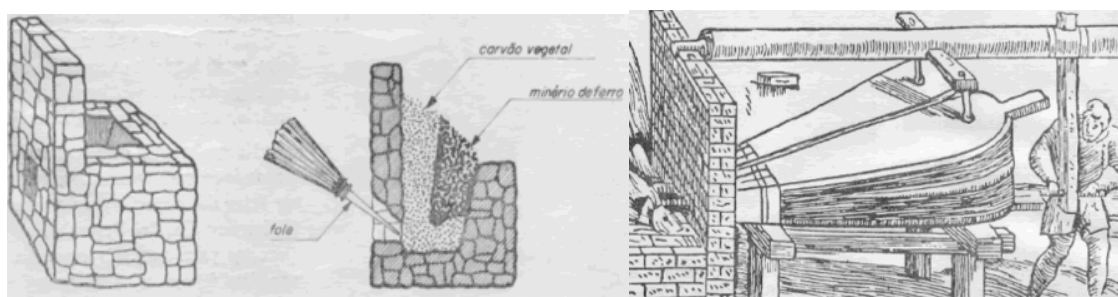


Figura A.2: a) Esquema de uma forja catalã; b) Operação dos foles em uma forja catalã (infomet, 2008 (b)).

O forno era uma espécie de lareira feita de pedra e foles que inflava a forja de ar, o que aumentava a temperatura e a qualidade do ferro produzido (IBS, 2008). Com o advento das rodas d'água, temperaturas maiores foram alcançadas possibilitando a obtenção de ferro em estado líquido. Com o ferro liquefeito houve a possibilidade de fabricação de diversos artefatos, como: armas de fogo, balas de canhão, sinos de igreja entre outros.

Fornos primitivos poderiam ser operados de modo a provocar a absorção pelo ferro de certa quantidade de carbono, por exemplo, até 1%. Nessas condições, o ferro tornou-se mais duro e resistente do que os produzidos tradicionalmente. Além disso, foi descoberto, de forma empírica, que se o ferro fosse resfriado rapidamente em água, ou outro meio líquido, ocorreria um processo de têmpera em ferro com carbono, tornando o material mais duro ainda (Chiaverini, 1986).

No período entre os séculos XVI e XVII grandes alterações ocorreram no processo metalúrgico. O aumento da altura do forno e da relação carvão/minério dá origem ao alto-forno e à possibilidade de se obter ferro fundido, material que

revolucionará a indústria de canhões da época, pois substituirá os canhões de bronze, por um custo bem menor (Landgraf et al, 2007)

Nos alto-fornos o ferro atingia temperaturas mais elevadas possibilitando uma maior absorção de carbono do carvão vegetal transformando-se em gusa (ferro-gusa ou ferro fundido), que saía do forno no estado líquido incandescente (Infomet, 2008 (c)). Com a obtenção de ferro líquido, diversos equipamentos puderam ser fabricados, como: armas de fogo, balas de canhão, sinos de igreja e, mais tarde, para residências senhoriais, de grandes portões a placas de lareira de desenho elaborado.

A instalação de uma fábrica de ferro em continente europeu dependia de dois fatores essenciais: boa fonte de minérios e existência de florestas naturais. Com relação ao segundo fator, a produção de ferro era totalmente baseada na exploração do carvão vegetal, e rios ou riachos que poderiam ser utilizados como fonte de energia para rodas d'água que movimentavam os foles, os martelos e as fieiras. A Figura A.3 apresenta o esquema de um alto-forno utilizado no séc. XVII.

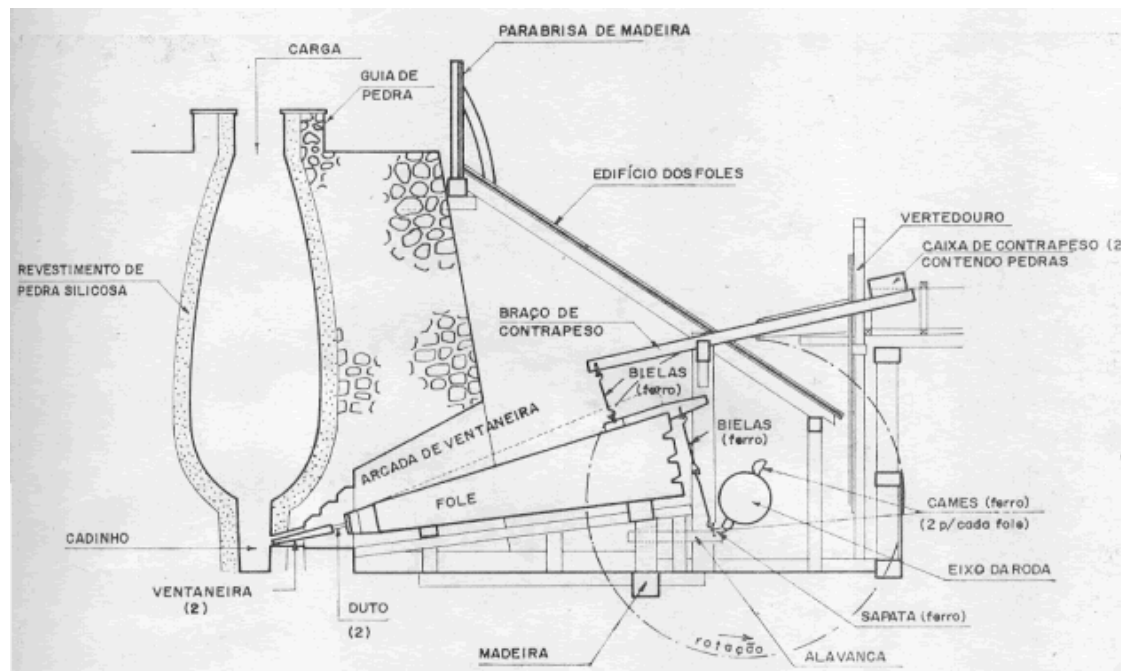


Figura A.3: Alto-Forno de 1640 com acionamento hidráulico (Infomet, 2008 (c)).

Duas grandes limitações ocorreram no final do séc. XVII, na Europa, especialmente na Inglaterra, o crescimento do consumo de ferro e aço, que utilizava quantidades absurdas de carvão vegetal, a ponto de destruir quase todas as florestas do país. Além disso, a tecnologia da época para a produção do ferro-gusa continuava sendo uma restrição para produção de aço, pois devido aos fornos não atingirem a temperatura necessária, gastavam-se quantidades consideráveis de combustível (Landgraf et al, 2007).

No séc. XVIII, mais precisamente em 1709, o inglês Abraham Darby (1678-1717) introduziu a utilização do carvão mineral em seu alto-forno, que foi modificado para tal finalidade, mas somente em 1735 foi obtido êxito completo ao se operar um alto-forno exclusivamente com coque (Landgraf et al, 2007).

O forno de pudlagem foi desenvolvido por Henry Cort (1740-1800). Nesse forno o aquecimento não ocorria de forma direta, mas sim por reverberação da abóbada. A temperatura era tão elevada que fundia o gusa.

Ao se introduzir uma barra de aço no gusa líquido com uma determinada agitação, o ferro formado na descarburização do gusa engrossava a barra, onde era retirado e forjado para remoção da escória, o produto formado era conhecido como ferro pudlado (Landgraf et al, 2007).

Em 1828, após diversos experimentos e mesmo contrariando os principais estudiosos da época, James Beaumont Neilson (1792-1865) patenteou o sopro de ar quente na fundição do ferro. Por meio desse melhoramento, o carvão mineral passou a alimentar o forno em sua forma in natura, pois anteriormente o carvão precisava passar pelo processo de coqueificação^{A.1} (Memoirs and portraits of one hundred Glasgow men, 2008).

Por volta de 1850, o alto-forno já possuía altura de 15 metros e os foles foram substituídos por pistões acionados a vapor, embora o gargalo da produção de aço no período encontrava-se no setor de refino, pois o processo de pudlagem tornava-se incapaz de atender à demanda de aço.

^{A.1} A coqueificação é um processo pelo qual o carvão mineral, ao ser submetido a temperaturas elevadas na ausência de oxigênio, libera gases presentes em sua estrutura, originando um resíduo sólido poderoso e infusível, que é o coque.

Edward Alfred Cowper (1819-1893) patenteou, em 1857, um regenerador que queimava o gás emitido pelo topo do alto-forno, e posteriormente dos fornos de coque, elevando a temperatura do sopro. Esse novo procedimento reduziu de 17-18% o consumo de combustível e aumentou em 700°C a temperatura do forno (Boyce e Ville, 2002), resolvendo os problemas de trincamento dos tubos (Landgraf et al, 2007).

O processo que veio substituir a pudlagem, e que se demonstrou incapaz de atender à demanda da época, foi o processo Bessemer. De fato, o conversor possuía uma capacidade de refino do gusa de 8 a 30ton por dia, contra os 220 a 250kg de ferro doce produzidos em uma hora e meia de trabalho.

O conversor Bessemer consiste de um recipiente grande de aço, de formato ovóide, revestido com argila ou dolomita. O gusa era introduzido pela parte superior do recipiente, e o produto final removido no mesmo local. O fundo do conversor é cheio de perfurações, chamadas de *tuyeres*, pelas quais o ar é forçado para dentro do conversor. O conversor é pivotado por munhões, de forma a poder ser rotacionado para receber a carga, girado à posição normal durante a conversão e rotacionado novamente para descarregar o aço fundido ao final do processo. A Figura A.4 apresenta o aspecto do conversor Bessemer.

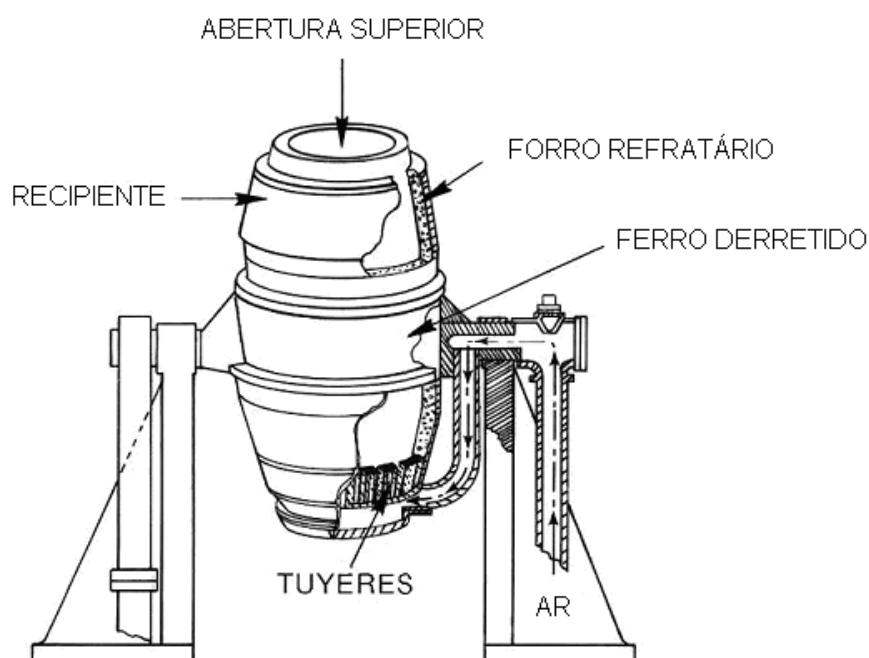


Figura A.4: Esquema de um conversor Bessemer.

Inicialmente o conversor foi utilizado com matéria-prima vinda da Suécia, devido aos elevados teores de fósforo no gusa de origem inglesa, que não sendo eliminado, tornava o aço quebradiço e frágil. A utilização do metal inglês no processo contendo altos teores de fósforo só foi possível a partir de 1878, com a implantação de um revestimento de dolomita no conversor. Esse novo conversor ficou conhecido como conversor Thomas.

Diante do sucesso na produção de aço com o conversor Bessemer-Thomas, grande quantidade de sucata começou a aparecer, sendo necessário buscar outro método para reaproveitar o material. Em 1868 foi inventado o processo Siemens-Martin (Mourão, 2004).

O forno Siemens-Martin é um forno horizontal longo, com diversas aberturas laterais por onde se processa a carga, sendo o escoamento do aço líquido feito por intermédio de canalículos que vêm do fundo do “leito” do forno e saem em sentido oposto às aberturas de carga (Cascardo e Helene, 2000).

Esse novo forno possuía um sistema de regeneração do calor, de modo que os gases expelidos durante o processo passavam por um empilhamento de tijolos aquecendo-os. Somente depois de ter cedido grande quantidade de calor, os mesmos eram direcionados para chaminé. Assim sendo, os gases e o ar passavam inicialmente por esses regeneradores antes de serem direcionados para a fornalha, promovendo uma grande elevação de sua temperatura, possibilitando uma temperatura de vazamento de 1650°C (Chiaverini, 1986).

O processo Siemens-Martin constituiu um avanço na siderurgia, pois permitiu fabricar aço por meio de sucata, uma vez que o processo Bessemer-Thomas não permitia a adição de mais que 10% de sucata (Mourão, 2004). A Figura A.5 apresenta o processo Siemens-Martin.

Outro advento importante no processo siderúrgico foi a invenção do forno elétrico de Heroult que data de 1899. Teve expressão industrial a partir da Primeira Guerra Mundial, quando houve a necessidade de desenvolver a fabricação de aços inoxidáveis (Mourão, 2004).

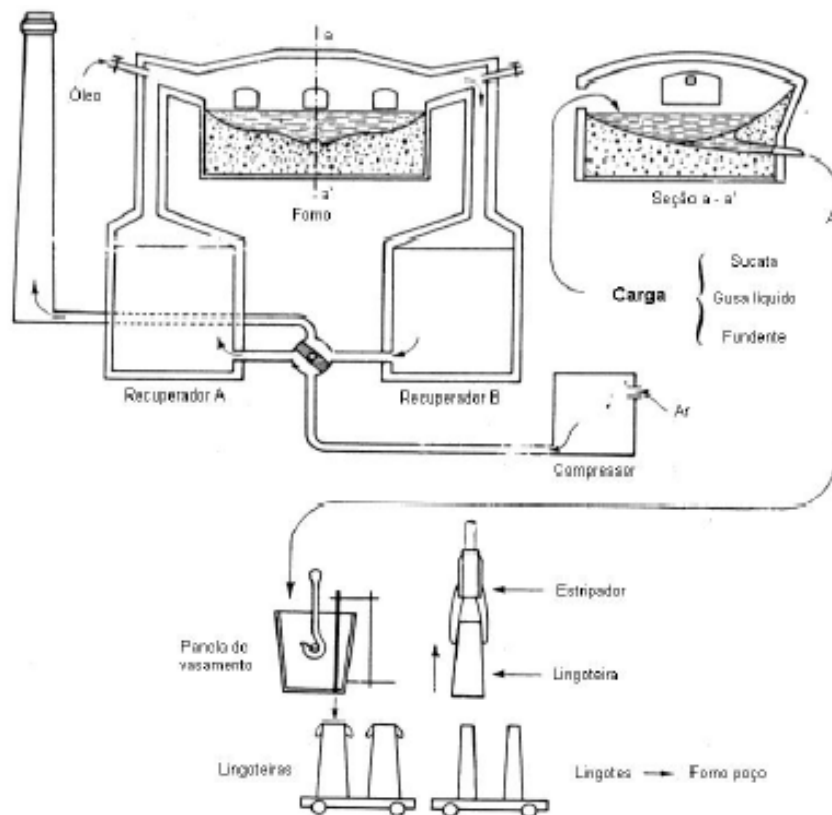


Figura A.5: Representação esquemática de um forno Siemens-Martin.

O forno elétrico ou forno elétrico a arco na realidade é um grande recipiente basculante, com duas aberturas diametralmente opostas; sendo uma para carga do material sólido e a outra por onde é vertida a massa líquida. O calor é fornecido pelo arco voltaico que se forma entre os três eletrodos verticais, geralmente de grafite, e o banho; o qual funde a matéria-prima e produz o “aço líquido”. A temperatura neste estado varia de 1590°C a 1700°C aproximadamente (Cascardo e Helene, 2000). A Figura A.6 apresenta o aspecto do forno elétrico.

Diversas inovações ocorreram com o objetivo de melhorar o rendimento da produção do aço até a metade do século XX. A grande demanda de aço para bens de consumo, automóveis, eletrodomésticos, entre outros promoveram a construção de grandes alto-fornos com capacidade de produção de 4 a 6 milhões de toneladas de ferro-gusa ao ano, porém a modificação mais importante que

aconteceu nesse período foi a invenção do conversor LD, desenvolvido pela siderúrgica austríaca Voest-Alpine (Nordin Júnior, 2002).

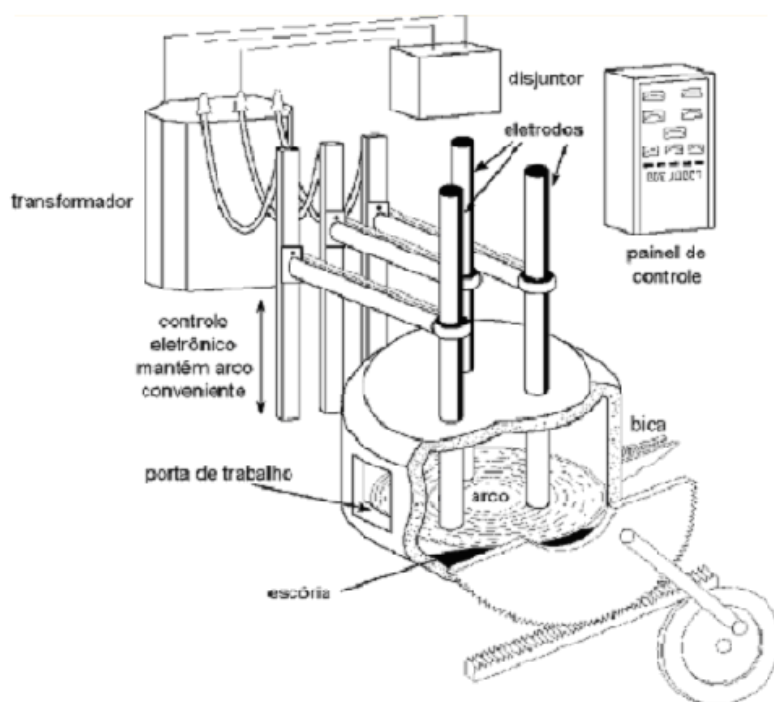


Figura A.6: Forno elétrico de Heroult

A sigla LD está ligada às usinas Linz e Donawitz, localizadas na Áustria, sendo as primeiras aciarias a utilizarem este tipo de equipamento. Em Linz o equipamento entrou em funcionamento em 1952 e no ano seguinte em Donawitz (Mourão, 2004).

Os conversores LD baseiam-se na injeção de oxigênio com pureza de 95 a 99,5%, através de uma lança metálica resfriada com água, o jato de oxigênio é dirigido para a superfície do gusa líquido e essa região de contato é chamada de zona de impacto (Khoury Júnior, 2008).

Na zona de impacto, a reação de oxidação é muito intensa e a temperatura chega a atingir entre 2.500 e 3.000°C. Isso provoca uma grande agitação do banho, o que acelera as reações de oxidação no gusa líquido (Chiaverini, 1986).

Os conversores LD são até hoje técnica e economicamente atraentes para largas escalas de produção. A carga dos fornos LD é basicamente constituída de gusa líquido, complementado por carga sólida (10 a 30%), como sucata ou gusa sólido (Nordin Júnior, 2002). A Figura A.7 apresenta a representação de um conversor LD,

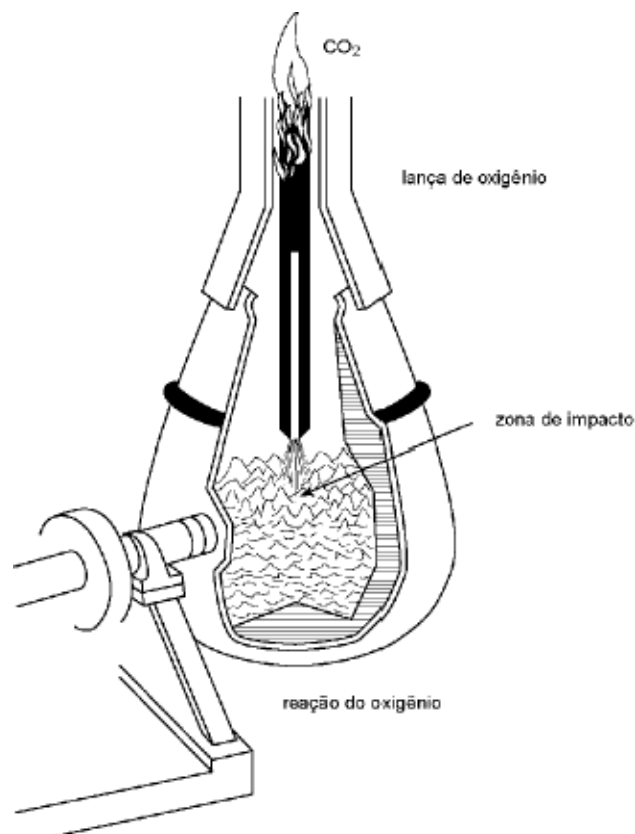


Figura A.7: Representação de um conversor LD