

ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM ALTAS TEMPERATURAS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Joner Oliveira Alves ¹
Denise Crocce Romano Espinosa ²
Jorge Alberto Soares Tenório ²

Resumo

O reaproveitamento de resíduos industriais apresenta vantagens ambientais, econômicas e de marketing ecológico. O trabalho estudou o comportamento em altas temperaturas do resíduo do corte de granito e da escória de aciaria. O objetivo foi conhecer as primeiras fases sólidas estabelecidas e desta forma guiar procedimento em fase piloto e industrial para o emprego destes resíduos na produção de materiais vítreos, mais especificamente da lã de rocha. O software Thermo-Calc foi empregado para a obtenção das curvas de formação das fases sólidas. Os resultados indicam que o emprego dos resíduos não devem alterar as fases iniciais ou aumentar, consideravelmente, a temperatura de formação da lã de rocha. Tal fato valida um teste piloto para aplicação industrial com riscos reduzidos de entupimento na saída do processo de fabricação da lã de rocha.

Palavras-chave: Thermo-Calc; Lã de rocha; Escória de aciaria; Resíduo de granito.

BEHAVIOR STUDY AT HIGH TEMPERATURES OF INDUSTRIAL WASTES

Abstract

Reuse of industrial wastes presents benefits of environment, economic, and ecological marketing. The work studied the behavior at high temperatures of granite cutting waste and steelmaking slag. The objective was establish the first solid phases, and thus guide procedures in pilot and industrial steps to use such wastes in the production of glassy materials, specifically the rock wool. Thermo-Calc software was used to obtain the curves of the solid phases formation. Results indicate that the use of wastes should not change the initial phase, or considerably increase the temperature of formation of the rock wool. This fact validates a test pilot for industrial applications with reduced risk of obstruction on the exit of rock wool production.

Keywords: Thermo-Calc; Rock wool; Steelmaking slag; Granite waste.

I INTRODUÇÃO

A produção mundial de aço bruto em 2014 ultrapassou a marca de 1,6 bilhões de toneladas segundo dados da Associação Worldsteel [1]. Considerando que para cada tonelada de aço produzido são geradas cerca de 150 kg de escória de aciaria, ou seja, 15% do total produzido, somente no ano de 2014 foram produzidos aproximadamente 250 milhões de toneladas deste resíduo [2]. Outro setor industrial com grande produção de resíduo é o da indústria de corte do granito. Durante o processo de extração do granito, mais especificamente durante o corte da rocha, são gerados resíduos grossos e finos. Estimativas apontam que uma empresa pode produzir aproximadamente 35 toneladas de pó de granito em apenas um mês [3].

O aproveitamento, total ou parcial, de rejeitos constitui uma vantagem que coloca o fabricante em uma posição fortemente competitiva no mercado, devido não apenas à questão econômica, como também à oportunidade de veiculação deste princípio como marketing ecológico. O trabalho estudou o comportamento em altas temperaturas do resíduo do corte de granito e da escória de aciaria. O objetivo foi conhecer as primeiras fases sólidas estabelecidas e desta forma guiar procedimento em fase piloto e industrial para o emprego destes resíduos na produção de materiais vítreos, mais especificamente da lã de rocha.

A lã de rocha possui estrutura vítrea e como tal, suporta quantidades de diferentes elementos em solução, sendo,

¹Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Mineraias, Belém, PA, Brasil. E-mail: joner.alves@cni.org.br

²Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.



portanto, ideal para assimilar resíduos complexos em suas composições. Devido às suas características termo-acústicas, a lã de rocha atende aos mercados de construção civil, industrial, automotivo, entre outros. Outras importantes qualidades deste material são a não propagação de chamas, a não emissão de fumaças tóxicas e a elevada resistência ao fogo [4,5]. Os processos de produção das lãs de vidro e de rocha são semelhantes, a diferença entre estes dois materiais se deve à matéria-prima utilizada em cada caso. As lãs de vidro são feitas a partir de vidro fundido de carbonato de sódio e cal, sendo sua matéria-prima principal o vidro borossilicato. As lãs de rocha possuem como matéria-prima principal as rochas basálticas, podendo ser necessária adição de calcário ou outros elementos para corrigir eventuais desvios na composição química do basalto [6,7].

A produção das lãs é realizada comumente pela técnica de *Melt Spinning*, na qual a fusão das matérias-primas é realizada em fornos especiais com temperaturas de 1400-1500°C. Após a fusão, o material é ejetado por orifícios, devido a pressão de um gás (argônio ou nitrogênio), sobre um disco giratório de metal resfriado, que gira com uma determinada velocidade angular. Assim, o material é resfriado bruscamente, originando as fibras, estas são extraídas do disco e posteriormente lançadas em uma câmara coletora, na qual são pulverizadas com aglutinante [4,6].

As escórias ricas em sílica podem ser refundidas com adição de calcário, dolomita ou cascalho e areia, e resfriadas rapidamente para obtenção de lã mineral. As escórias metalúrgicas podem ser utilizadas na produção de diversos materiais de construção, entre estes a lã mineral, que pode ser obtida através da fusão da escória misturada com aditivos [8,9]. Ferreira et al. [10] desenvolveram vidros e, posteriormente, vitrocerâmicas, utilizando a escória de aciaria como matéria-prima principal. Estes concluíram que é possível obter vidros a partir de escória de aciaria, com o devido ajuste da composição química da mistura através de adições de areia e carbonato de sódio. A formação de materiais vítreos está diretamente ligada não apenas ao processo de resfriamento adotado, mas também à capacidade do material em ser vitrificado. Desta forma, o reaproveitamento de resíduos industriais para a produção de vidros deve passar pela análise desta propriedade [11, 12].

Diversos trabalhos têm demonstrado a viabilidade do emprego de softwares como ferramenta para a simulação de processos industriais e direcionamento de melhorias [13-15]. Neste trabalho, a simulação termodinâmica computacional foi empregada para a realização dos cálculos dos dados termodinâmicos e obtenção dos gráficos de resfriamento dos materiais. Como exemplo de aplicação no segmento metalúrgico, Grillo et al. [16] empregaram a termodinâmica computacional no estudo de dessulfuração de ferro-gusa com misturas de CaO-Fluorita e CaO-Sodalita. Através do emprego do software Thermo-Calc foi calculado o teor de equilíbrio de enxofre do metal, as fases sólidas presentes e a quantidade de líquido em cada uma das misturas dessulfurantes utilizadas no processo, resultando na eficácia da ferramenta para estimar a capacidade de dessulfuração das misturas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O software Thermo-Calc, versão n, com emprego do banco de dados SLAG3 foi utilizado para os cálculos termodinâmicos e obtenção dos gráficos de resfriamento. O Thermo-Calc é um software de cálculos termodinâmicos que através do emprego de sub-rotinas baseadas no método dos mínimos quadrados realiza a minimização das funções e parâmetros de energia livre de Gibbs das fases e componentes de um sistema, em equilíbrio ou não, de qualquer ordem [15]. O procedimento para a obtenção dos resultados da simulação consiste em inserir as porcentagens de cada elemento na interface do Thermo-Calc, o software processa estes dados e fornece um gráfico onde são mostradas as transições de fases, bem como as temperaturas em que estas ocorrem.

Foram elaboradas as seguintes curvas de resfriamento das lãs de rocha:

- Literatura - com base em uma composição média de valores encontrados na literatura;
- Mistura A - emprego do resíduo de corte do granito como matéria-prima principal;
- Mistura B - emprego da escória de aciaria elétrica como matéria-prima principal;
- Mistura C - emprego de uma mistura da escória de aciaria elétrica e do resíduo de corte do granito como matérias-primas.

As misturas A, B e C foram realizadas com o emprego de escória de aciaria proveniente de Forno Elétrico a Arco (FEA) e resíduo de corte do granito de uma reserva do estado Espírito Santo, Brasil. A escória passou por uma redução, sendo empregado o material passante em peneira do tipo ABNT-4 (abertura de 4,76 mm). A homogeneização dos componentes foi realizada em um agitador mecânico. A Tabela I mostra os valores das composições químicas aplicadas para a elaboração dos gráficos de resfriamentos. As técnicas empregadas para análise química consistiram em gravimetria/fluorização para a determinação do teor de silício, calorimetria para a determinação do teor de boro, fotometria de chama para a determinação dos teores de sódio e potássio e aquecimento em estufa para a determinação da umidade, espectrofotometria de absorção atômica para a determinação

Tabela I. Composição química das lãs de rochas empregadas neste trabalho

Compostos	Composições Químicas (% de peso)			
	Literatura	Mistura A	Mistura B	Mistura C
SiO ₂	47,0	48,0	44,0	48,0
CaO	20,0	18,0	23,0	20,0
MgO	11,0	10,0	9,0	9,0
Al ₂ O ₃	12,0	14,0	11,0	12,0
Fe ₂ O ₃	8,0	8,0	11,0	8,0
Na ₂ O	2,0	2,0	2,0	3,0

dos teores dos outros elementos. As porcentagens dos elementos foram aproximadas para o número inteiro mais próximo antes de serem lançadas no software Thermo-Calc. Apenas simulações das quantidades das fases das misturas em função da temperatura foram realizadas neste trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são exibidos os resultados das simulações realizadas através do software Thermo-Calc. São apresentadas as curvas de resfriamento das lâs de rocha, ou seja, a variação da quantidade das fases presentes (em fração molar) em cada mistura em função da temperatura (em grau Celsius). Visando maior clareza das imagens e delineamento com o objetivo do trabalho, foram destacadas as fases iniciais formadas, bem como a fase líquida (\blacktriangle).

A Figura 1 mostra a curva de resfriamento com base nas composições químicas da lâ de rocha citadas na literatura. Pode-se observar que o espinélio - $MgO.Al_2O_3$ (\bullet) é formado aproximadamente a $1220^\circ C$. O silicato de cálcio - $CaO.SiO_2$ (\blacksquare), segunda fase apresentada, é formado a cerca de $1210^\circ C$.

Nas Figuras 2, 3 e 4 estão representadas as curvas de resfriamento das lâs de rocha obtidas através do emprego de resíduos industriais. A curva de resfriamento da lâ de rocha obtida através da utilização do resíduo de granito (mistura A) como matéria-prima principal está disposta na Figura 2.

Através de uma análise da Figura 2 pode-se observar a formação do espinélio - $MgO.Al_2O_3$ (\bullet) a uma temperatura de aproximadamente $1220^\circ C$. O silicato de cálcio - $CaO.SiO_2$ (\blacksquare) é formado a aproximadamente $1180^\circ C$. Portanto, as primeiras fases sólidas formadas para este produto são as mesmas que as demonstradas pela lâ de rocha obtida através das composições químicas citadas na literatura.

A Figura 3 apresenta a curva de resfriamento da lâ de rocha obtida através do emprego da escória de aciaria elétrica (mistura B) como matéria-prima principal.

Na Figura 3 é apresentado o início da formação do silicato de cálcio - $CaO.SiO_2$ (\blacksquare) a cerca de $1280^\circ C$ e o início da formação do espinélio - $MgO.Al_2O_3$ (\bullet) a aproximadamente $1220^\circ C$. Sendo assim, as duas fases que sofrem o processo de solidificação inicialmente são as mesmas para as lâs de rocha com composições usuais e para a que contém a escória de aciaria.

A curva de resfriamento da lâ de rocha obtida através de uma mistura da escória de aciaria elétrica e do resíduo de corte do granito (mistura C) como matérias-primas pode ser observada na Figura 4.

Através da simulação utilizando o produto obtido com uma mistura contendo os dois resíduos associados (Figura 4) observou-se a formação do espinélio - $MgO.Al_2O_3$ (\bullet) a cerca de $1190^\circ C$, e o silicato de cálcio - $CaO.SiO_2$ (\blacksquare) sendo formado a, aproximadamente, $1160^\circ C$.

Uma comparação entre as temperaturas de formação do espinélio e silicato de cálcio obtidas pela simulação do

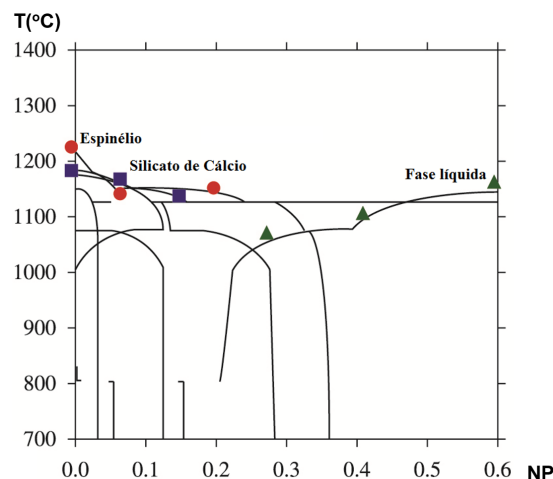


Figura 1. Gráfico do número de mols de uma fase presente no sistema (NP) pela temperatura ($^\circ C$) com base em uma média das composições químicas citadas na literatura.

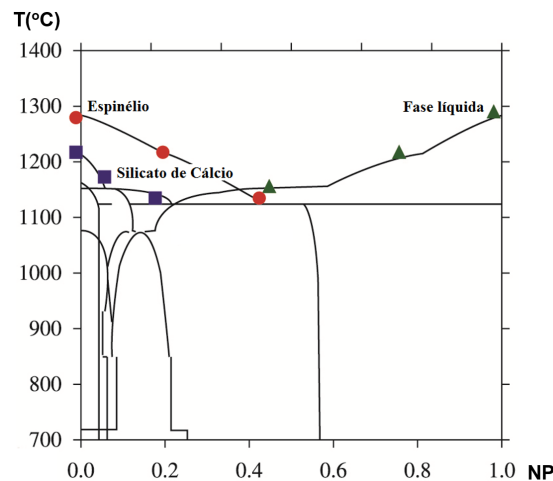


Figura 2. Gráfico do número de mols de uma fase presente no sistema (NP) pela temperatura ($^\circ C$) com base na composição química da mistura A (resíduo de granito como matéria-prima principal).

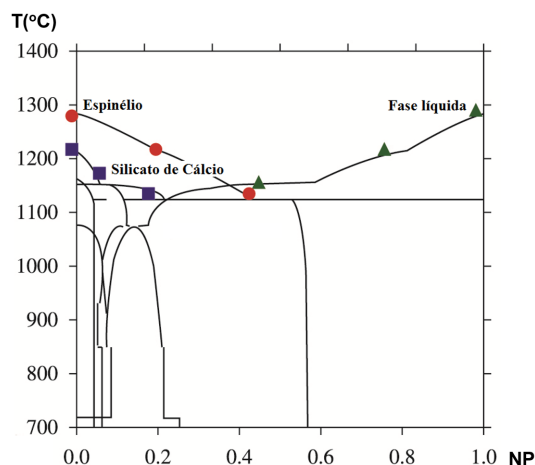


Figura 3. Gráfico do número de mols de uma fase presente no sistema (NP) pela temperatura ($^\circ C$) com base na composição química da mistura B (escória de aciaria como matéria-prima principal).

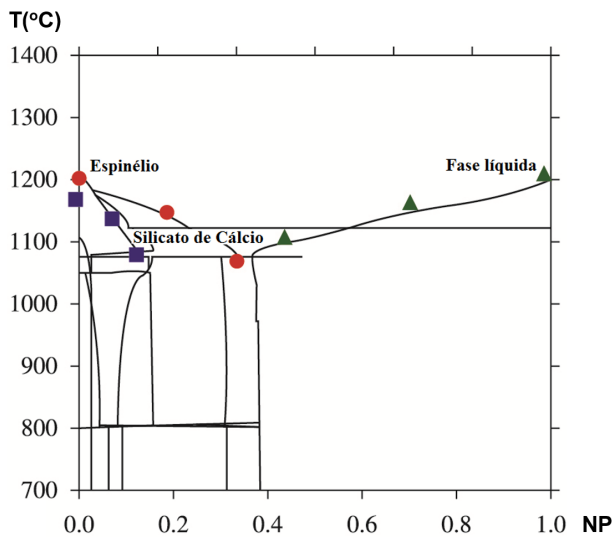


Figura 4. Gráfico do número de mols de uma fase presente no sistema (NP) pela temperatura (°C) com base na composição química da mistura C (aplicando ambos os resíduos).

resfriamento de cada mistura no Thermo-Calc é apresentada na Tabela 2. As fases sólidas formadas inicialmente são as mesmas tanto para a lâ de rocha produzida pela associação dos resíduos quanto para a encontrada na literatura. Tal resultado está condizente com o trabalho previamente realizado para que as misturas atingissem a maior aproximação possível das composições químicas da lâ de rocha encontradas na literatura.

As propriedades de materiais vítreos podem ser avaliadas, aproximadamente, em função da concentração dos óxidos componentes. Os óxidos podem ser divididos de acordo com a função que cada um exerce na composição final do material vítreo [11, 12]. Sendo assim, podemos dividi-los em: vitrificantes (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), fundentes (Na_2O , CaO , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O), estabilizantes (BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO) e devitrificantes (ZnO , MgO , BaO , ZrO_2 , TiO_2). Na formulação das misturas realizadas foram observados os principais constituintes da lâ de rocha, procurando dar ao material fabricado uma mesma porcentagem de cada grupo de funções dos óxidos. Por exemplo, aumentando-se o Na_2O (óxido de sódio) do vidro aumenta-se a sua fluidez, expansão e solubilidade, mas por outro lado a sua durabilidade

REFERÊNCIAS

- 1 World Steel Association. Statistics of crude steel production. Brussels: International Iron and Steel Institute; 2015 [acesso em 10 jul. 2015]. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/statistics/crude-steel-production.html>
- 2 Della VP, Junkes JA, Kuhn I, Hiella HG, Hotza D. By-product utilization of metallic recovering of stainless steel slags in the ceramic pigments synthesis: raw material characterization. *Cerâmica*. 2005;51:318.
- 3 Moreira JMS, Freire MN, Holanda JNF. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. 2004;49(312):262-267.

Tabela 2. Comparação entre as temperaturas de formação do espinélio e silicato de cálcio obtidas

	Literatura	Mistura A	Mistura B	Mistura C
Espinélio	1.220 °C	1.220 °C	1.220 °C	1.190 °C
Silicato de cálcio	1.210 °C	1.180 °C	1.280 °C	1.160 °C

diminui. Portanto, é necessária uma compensação caso haja a diminuição ou aumento da porcentagem total dos óxidos presentes em cada grupo.

O estudo do comportamento em altas temperaturas do resíduo do corte de granito e da escória de aciaria apresentado neste trabalho possibilitou guiar o procedimento em fase piloto para o emprego destes resíduos na produção de lâ de rocha. Trabalhos complementares oriundos do teste piloto [17-19] mostraram que o reaproveitamento do resíduo de corte de granito e da escória de aciaria é aplicável à fabricação de lâ de rocha, podendo assumir valores de até 70% do total da mistura.

4 CONCLUSÃO

A partir das simulações realizadas com o emprego do software Thermo-Calc pode-se observar que, para todas as formulações testadas, as primeiras fases sólidas formadas são o espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e o silicato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) em uma faixa de temperatura entre 1160 °C e 1280 °C. Estes resultados indicam que o emprego da escória de aciaria e/ou do resíduo de corte do granito como matéria-prima da lâ de rocha tendem a não alterar as fases iniciais ou aumentar, consideravelmente, a temperatura de formação. As considerações apresentadas evidenciam que a inserção dos resíduos como parte da matéria-prima da lâ de rocha pode não afetar a temperatura de processo, validando um teste piloto para aplicação industrial com riscos reduzidos de entupimento da saída do material.

Agradecimentos

Projeto desenvolvido com o suporte da FAPESP, Fundação Gorceix e CAPES.

- 4 Jury JBRB. cinétique de cristallisation et altération post-magmatique d'une cheminée basaltique du complexe volcanique de Lisbonne [tese de doutorado]. França: Université POITIERS; 1997.
- 5 Luoto K, Holopainen M, Kangas J, Kalliokoski P, Savolainen K. Dissolution of short and long rockwool and glasswool fibers by macrophages in flowthrough cell culture. *Environmental Research*. 1998;78(1):25-37. <http://dx.doi.org/10.1006/enrs.1997.3825>. PMID:9630442.
- 6 Buck RL. Man-made vitreous fibers. Norfolk: Navy Environmental Health Center; 1997. Technical Manual NEHC-TM6290.91-1 Rev. A.
- 7 Trdič F, Širok B, Bullen PR, Philpott DR. Monitoring mineral wool production using real-time machine vision. *Real-Time Imaging*. 1999;5(2):125-140.
- 8 Pioro LS, Pioro IL. Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry. *Waste Management*. 2004;24(4):371-373. PMID:15081065.
- 9 Rocha CV. Preparação e caracterização de vidros à base de escória de alto-forno [dissertação de mestrado]. Ouro Preto: Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT (UFOP/CETEC/UEMG); 1998.
- 10 Ferreira EB, Zanotto ED, Scudeller LAM. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. *Quimica Nova*. 2002;25(5):731-735. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000500005>.
- 11 Bansal NP, Doremus RH. Handbook of glass properties. London: Academic Press; 1986.
- 12 Doremus RH. Glass science. New York: John Wiley & Sons; 1994.
- 13 Oertel LC, Costa e Silva A. Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking. *Calphad*. 2000;23(3-4):379-391. [http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916\(00\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916(00)00008-0).
- 14 Costa e Silva A, Nakamura L, Rizzo F. Application of computational modeling to the kinetics of precipitation of aluminum nitride in steels. *Journal of Mining and Metallurgy. Section: B. Metallurgy*. 2012;48:58-58.
- 15 Costa e Silva A. Aplicação da termodinâmica. *Metalurgia e Materiais*. 2001;57(516):694-694.
- 16 Grillo FF, Sampaio RA, Viana JF, Espinosa DCR, Oliveira JR. Analysis of pig iron desulfurization with mixtures from the CaO-Fluorspar and CaO-Sodalite system with the use of computational thermodynamics. *Rem: Revista Escola de Minas*. 2013;66(4):461-465.
- 17 Alves J, Junca E, Espinosa DCR, Tenório JAS. Resíduo do corte de granito: inovação tecnológica para a destinação final. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2015;12(2):123-128. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0856>.
- 18 Rodrigues G, Alves J, Tenório JAS, Espinosa DCR. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2011;8(3):203-207. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011.032>.
- 19 Alves J, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recovery of steelmaking slag and granite le in the production of rock wool. *Materials Research*. 2015;18(1):204-211. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.324414>.

Recebido em: 2 Abr. 2015

Aceito em: 1 Mar. 2016