

Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos

Adriano Ferreira da Cunha

Químico Industrial e Mestre em Engenharia de Materiais pela REDEMAT/UFOP, Membro da ABM, Brasil
E-mail: cunha_af@yahoo.com.br

Marcos Paulo Gomes Mol

Graduando em Engenharia Ambiental pela UFOP, Brasil. E-mail: marcos_mol@yahoo.com.br

Máximo Eleotério Martins

Graduando em Engenharia Ambiental pela UFOP, Brasil. E-mail: maximo@aluno.ambiental.ufop.br

Paulo Santos Assis

Prof. do Departamento de Metalurgia e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais REDEMAT/UFOP, Membro da ABM, Brasil. E-mail: assis@em.ufop.br

Resumo

A necessidade de aplicarmos as diretrizes ambientais no contexto produtivo de qualquer empresa é hoje uma realidade no cenário mundial. O beneficiamento e a comercialização de resíduos, em diversos seguimentos industriais, têm levado as organizações a uma nova ideologia sobre a questão do gerenciamento desses materiais, sendo que a geração de receita, através da reciclagem, tem contribuído para a expansão dessa prática. Carepa é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço, quando submetido ao gradiente térmico ou à simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, provém, basicamente, das operações de lingotamento contínuo e laminação. Carepas são óxidos de ferro, cuja disposição, em pátios de resíduos deve ser realizada, seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004). Entretanto há poucos estudos no sentido de se viabilizar sua reciclagem, agregando valor ao co-produto em questão. Nesse sentido, operações unitárias de secagem, peneiramento e briquetagem foram adotadas no processamento desse material. Caracterizações físicas e químicas permitiram investigar suas propriedades e potencialidades industriais, de forma a adequar os parâmetros ambientais, econômicos e produtivos às necessidades das empresas.

Palavras-chave: resíduo, carepa, beneficiamento, briquetagem, reciclagem.

Abstract

The concern to apply environmental rules within the productive context of any company is actually a reality in the worldwide scene. Waste improvement and commercialization in many industrial deals have led organizations to a new ideology about the managing of this material, where the increase of income generated by its recycling has much contributed to the expansion of this practice. Scale is a by-product, which arises from oxidation of the steel surface when it is submitted to a thermal gradient or simply to the action of time. In the metallurgical field, it basically derives from the operations of continuous casting and rolling. Scale are iron oxides whose disposal at wastes yards must be carried out following the pertinent environmental laws, since they can be classified as dangerous wastes (Class I, NBR 10004:2004). However, there are few studies towards its improvement so as to enhance the worth of the by-product in reference. In this context, drying, sieving and briquetting unit operations were employed on the material processing. Physical and chemical characterizations enabled investigation of their properties and prospective industrial applications, aiming to adapt the environmental, economical and processing parameters to the companies' requirements.

Keywords: waste, scale, improvement, briquetting, recycling.

1. Introdução

As atividades siderúrgicas são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos passíveis de reciclagem, sendo que a reutilização da maioria desses materiais ainda está sendo estudada. Devido à crescente preocupação com as questões ambientais, várias indústrias passaram a investir em novas alternativas para solucionar os problemas decorrentes da sua geração e disposição.

Os principais resíduos do processo siderúrgico classificam-se, basicamente, em escórias, pós e lamas de alto-forno e aciaria, carepas e os finos de carvão e minério. Dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) apontaram para o fato de que, no ano de 2003, a indústria do aço produziu 13,5 milhões de toneladas de resíduos, com uma média de 435 kg/t de aço produzido^[1]. A geração de receita, através da reciclagem desses materiais, tem levado as empresas a uma nova política sobre a questão da gestão ambiental.

Carepa é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço, quando submetido ao gradiente térmico, ao meio corrosivo ou à simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, provém, basicamente, das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação, cuja geração média pode superar facilmente 1000 toneladas/mês nas usinas integradas. Tais resíduos são óxidos de ferro constituídos, principalmente, por wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), cuja disposição, em pátios de resíduos, deve ser cuidadosamente realizada, seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004)^[4]. Na Figura 1 e na Tabela 1, são ilustrados, respectivamente, a formação das carepas e a densidade de seus principais constituintes.

Briquetagem é um processo de aglomeração, no qual as partículas são aglomeradas por meio da pressão, podendo ou não se utilizar de aglutinantes ou aquecimento, obtendo-se, assim, um produto com tamanho e parâmetros me-



Figura 1 - Carepas na superfície do tarugo de aço (esquerda) e carepas eliminadas pelo processo (direita).

Tabela 1 - Valores de densidade para algumas espécies de ferro^[2].

Espécie	Densidade (kg/m ³)
Fe	7860
FeO	5700
Fe ₂ O ₃	5240

cânicos adequados ao seu armazenamento e aplicação^[3].

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é o de estudar o beneficiamento e a reciclagem das carepas geradas no processo siderúrgico, caracterizando os materiais de laminação e do lingotamento contínuo. A aplicação industrial da carepa briquetada também está sendo investigada de forma a adequar os parâmetros ambientais, processuais e econômicos às necessidades das empresas^[5].

2. Materiais e métodos

Determinação da densidade

Para a carepa beneficiada, pesou-se 10g da amostra em balança semi-analítica, transferindo-a para um balão volumétrico de 25mL. A seguir, completou-se o volume com água destilada e mediu-se sua massa. A determinação da densidade foi feita através do quociente entre a massa da carepa e o volume resultante da diferença entre a massa da mistura e a massa de 25mL de água ($\rho = 1,0 \text{ g/mL}$). No caso dos briquetes, o procedimento foi feito através da imersão de 5 unidades em um volume preestabelecido de 150mL, utilizando-se uma proveta gradu-

ada. O método de empuxo permitiu a determinação da densidade, através do quociente entre a massa utilizada e o volume deslocado por esta.

Ensaio granulométrico

Quatro ensaios foram realizados com carepas de laminação e do lingotamento contínuo, sendo que duas foram com amostras do pátio de resíduos e outras duas após o seu beneficiamento. As amostras foram previamente quarteadas e secadas em estufa à 105°C, por um período de 1 hora. A seguir, pesaram-se, aproximadamente, 500g de cada amostra, em balança de duas casas decimais, submetendo-as ao jogo de peneiras por 20 minutos, mediante um sistema vibratório para a sua classificação. As especificações das malhas empregadas, nesse ensaio são informadas pela Tabela 2.

Determinação da umidade e óleo

A quantificação dos teores de água e óleo foi realizada através de dois métodos. O primeiro deles, conduzido durante o próprio preparo das amostras para a separação granulométrica, desenvolveu-

se através da simples medida de diferença de massas durante a fase de secagem do material em estufa à 105°C, durante 1 hora. Para a determinação do óleo, ainda nesse método, foi considerada sua permanência na estufa por mais 1 hora, à temperatura de 305°C, medindo-se, novamente, a diferença de massas resultante. O segundo método consistiu somente na determinação do teor de óleo das amostras. Para isso, utilizou-se um sistema extrator tipo “Soxhlet”, onde foi introduzido 50g do material pesado em balança semi-analítica, empregando-se o n-hexano como extrator. Ajustou-se a temperatura da manta elétrica de tal forma que a taxa de refluxos ficou em aproximadamente 17 refluxos/hora, durante 3 horas de operação. Após esse tempo de residência, o material foi levado à estufa à 105°C por mais 1 hora, colocando-o a posteriori em um dessecador para o seu resfriamento. Determinou-se a quantidade de óleo através da diferença de massas obtida nesse ensaio, subtraído do teor de água encontrado no método anterior.

Determinação dos óxidos de ferro

Para a identificação e quantificação dos óxidos de ferro presentes nas amostras de carepa, antes e após o seu beneficiamento, foi utilizada a técnica por espectroscopia Mössbauer. Para a determinação do ferro total, realizou-se um cálculo estequiométrico simples levando-se em consideração, as espécies de ferro quantificadas e a quantidades de sílica contidas nesses materiais.

Análise elementar

A quantificação do manganês foi feita por espectrometria de absorção atômica (AA), empregando-se a chama de óxido nitroso/acetileno, com a digestão prévia das amostras do material beneficiado com ácido clorídrico concentrado. Tal procedimento desenvolveu-se através do ataque de 1,000g do material em um béquer, onde foi colocado sob aquecimento à 300°C, durante 24h, filtrando em papel de filtro quantitativo à posteriori. Para a determinação dos elementos: silício, fósforo, alumínio, titânio, cálcio e magnésio, empregou-se a técnica de plasma por acoplamento indutivo (ICP), mediante um tratamento prévio de 0,500g das amostras sólidas através da

fusão à 1000°C, com uma mistura de reatorato de sódio e bicarbonato de sódio, dissolvendo-se o material à posteriori com ácido clorídrico 1:1.

Beneficiamento do resíduo

O beneficiamento das carepas é representado pelo fluxograma simplificado dado pela Figura 2.

3. Resultados e discussão

De acordo com a Tabela 3, verifica-se que os valores de densidade medidos para as carepas peneiradas estão bem próximos dos seus valores teóricos cor-

Tabela 2 - Especificações das peneiras empregadas no ensaio granulométrico.

Escala Tyler	Abertura (mm)
14	1,180
20	0,850
28	0,600
35	0,425
48	0,300
65	0,210
100	0,150
150	0,106
200	0,075
270	0,053

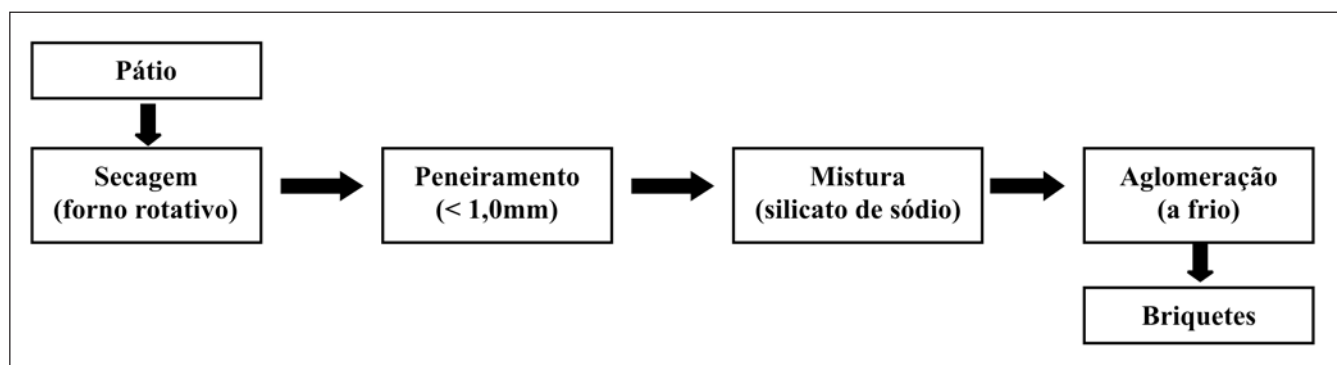


Figura 2 - Fluxograma do beneficiamento da carepa.

respondentes. Essa estimativa teórica foi calculada através da média ponderal entre a composição de óxidos dada pela Tabela 6 e suas respectivas densidades fornecidas pela Tabela 1.

A Figura 3 mostra o formato e o tamanho dos briquetes fabricados. Com dimensões médias de 40x35x15mm, boa resistência à queda superior a 10m, os briquetes apresentaram boas propriedades mecânicas ao seu carregamento, transporte e armazenamento. O ensaio de absorção de água foi realizado durante o próprio ensaio de densidade, onde os briquetes que foram imersos permaneceram em contato com a água por 24h, medindo-se suas massas ao final desse evento. (Tabela 4).

Através dos ensaios granulométricos, é possível constatar as boas distribuições gaussianas das amostras beneficiadas. Para a carepa de laminação, 60% da massa apresentou granulometria superior a 0,150mm, enquanto que, para a carepa oriunda do lingotamento contínuo, esta mesma fração ficou acima dos 0,300mm (Figuras 5 e 6). Para as amostras não-beneficiadas, ou seja, coletadas diretamente no pátio de resíduos, o ensaio foi realizado utilizando-se somente a malha de 1,00mm. Tal procedimento foi adotado com a finalidade de estimar o rendimento em massa do material processado no forno rotativo, visto que foi aproveitada somente a fração menor que essa abertura. Os rendimentos são informados pela Figura 4. Apesar de o sistema de beneficiamento ter aproveitado, nesse caso, materiais abaixo de 1,0mm, sabe-se, tanto através da literatura, como de alguns exemplos industriais, que a fra-

ção empregada, para o processo de briquetagem, pode ser maior, estando abaixo de 6,35mm na maioria dos casos.

Na etapa de briquetagem, utilizouse um misturador horizontal com capacidade de 500kg, onde foi adicionada a carepa beneficiada. Empregando-se o silicato de sódio, como aglomerante, a mistura permaneceu no sistema por 20 minutos. A seguir, através de alimenta-

ção manual sobre uma correia transportadora, o material foi conduzido até a tremonha, onde, sob ação da gravidade, os rolos foram alimentados. Toda a produção foi feita em bateladas de 150 a 500kg. O processo de cura dos briquetes foi feito à temperatura ambiente.

Os ensaios para determinação dos teores de água e óleo mostraram, através da Tabela 5, que o beneficiamento

Tabela 3 - Valores de densidade para as carepas beneficiadas e briquetadas.

Origem da carepa	Densidade teórica (kg/m ³)	Densidade determinada (kg/m ³)	Briquete (kg/m ³)
Lingotamento contínuo	5500	5400	4900
Laminação	5500	5300	4600



Figura 3 - Briquetes de carepa fabricados.

Tabela 4 - Valores de absorção de água para os briquetes.

Origem da carepa	Água (%)
Lingotamento contínuo	2,1
Laminação	3,5

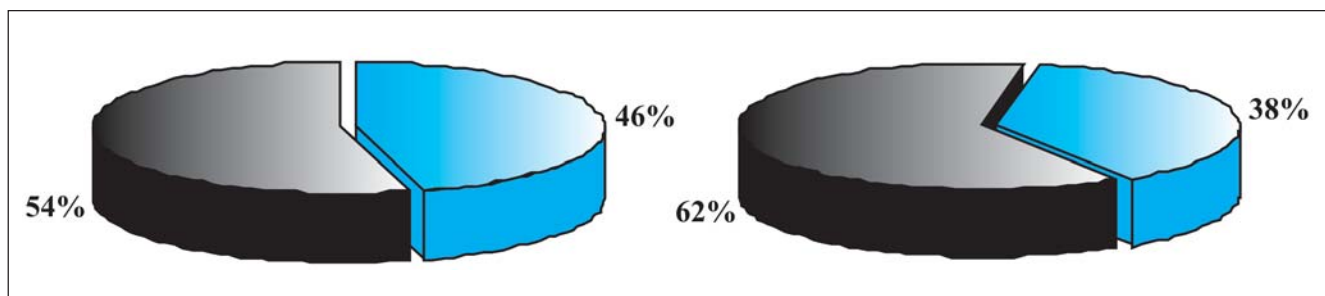


Figura 4 - Fração da amostra do pátio de resíduos abaixo de 1,0mm (preto). Carepa do LC (esquerda), carepa de laminação (direita).

realizado, através do forno rotativo, foi eficaz na remoção dessas substâncias. A carepa do lingotamento contínuo disposta no pátio foi a que apresentou maiores teores de água e óleo. Entretanto foi a carepa de laminação que mostrou maiores teores pós-beneficiamento. A extração de óleo via “Soxhlet” constatou que o método gravimétrico à 305°C não é satisfatório para esse tipo de determinação, visto que os teores se mostraram maiores através da extração. Em ensaios preliminares com temperaturas entre 800 e 1000°C, foram constatados acréscimos nas massas nas amostras de carepa, variando de 3 a 7%, indicando uma oxidação adicional dos óxidos preexistentes. Essa constatação também pode ser útil em processos que requerem altas tem-

peraturas, visto que, possivelmente, ocorrerão transformações das espécies quantificadas na Tabela 6.

A técnica por espectrometria Mössbauer indicou a presença dos óxidos de ferro na forma de wustita (FeO),

hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), indicados pela Tabela 6. Constatou-se, também, que não houve variação significativa nesses teores do material antes e após o seu beneficiamento. Através de cálculos estequiométricos, calculou-se

Tabela 5 - Teores de água e óleo presentes nas carepas.

Origem da carepa	Água (%)	Óleo (%)	Óleo via Soxhlet (%)
Lingotamento contínuo (pátio)	2,96	0,56	2,81
Lingotamento contínuo (beneficiada)	0,03	0,03	0,14
Laminação (pátio)	1,53	0,47	2,2
Laminação (beneficiada)	0,08	0,09	0,54

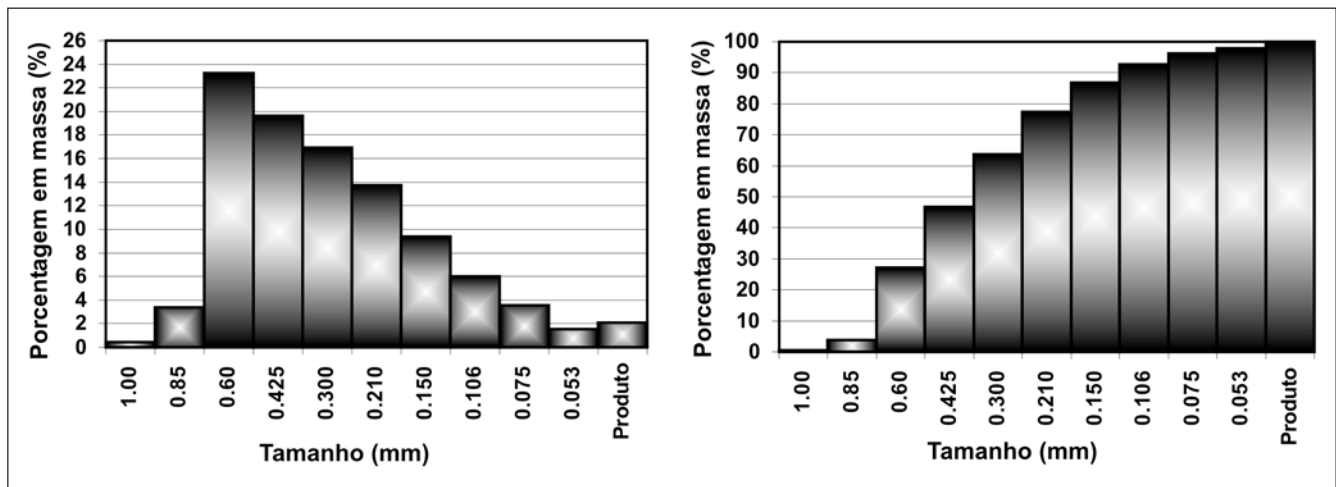


Figura 5 - Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa do lingotamento contínuo beneficiada.

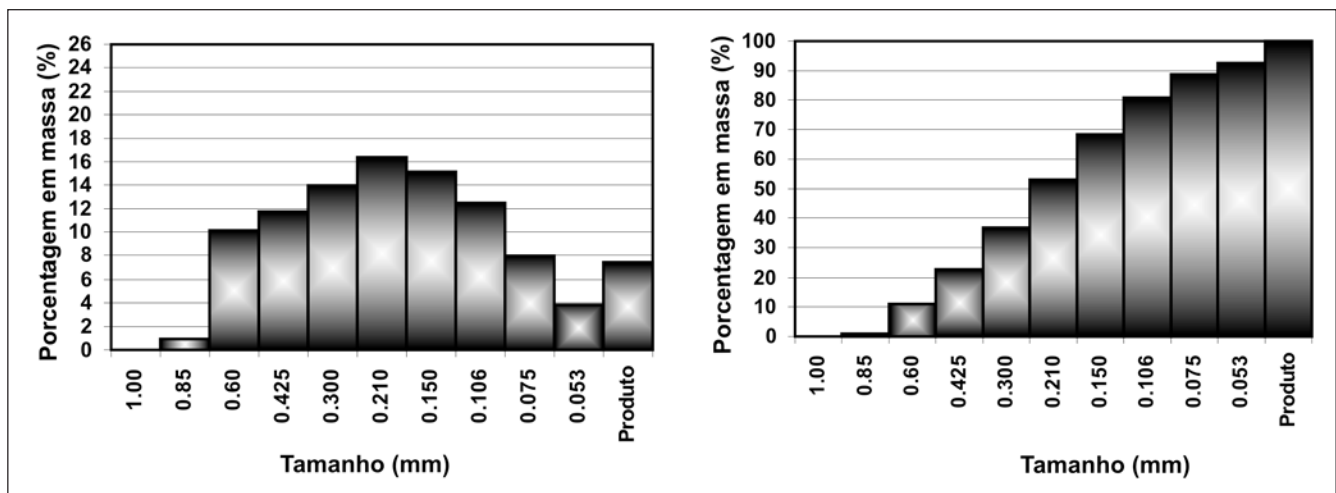


Figura 6 - Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa de laminação beneficiada.

a quantidade de ferro total presente nas amostras, sendo que todos os valores determinados para os óxidos foram recalculados com base na quantidade da sílica, quantificada através de digestão ácida das amostras com a posterior calcinação do filtrado.

Absorção atômica (AA) e plasma por acoplamento indutivo (ICP) foram as técnicas empregadas para a quantificação do manganês, silício e fósforo, sendo que os teores desses elementos, assim como outros já preexistentes, na curva de calibração, são informados na Tabela 7. A análise elementar mostrou que os teores dos elementos não apresentaram diferenças significativas entre as carepas do lingotamento contínuo e da laminação. Entretanto sabe-se que estes teores podem variar de acordo com as campanhas das aciarias, visto que a concentração desses elementos está associada ao tipo de aço que é produzido nas usinas.

4. Conclusões

A carepa do lingotamento contínuo, proveniente do pátio de resíduos, foi a que apresentou maiores teores de umidade e óleo.

O processo de beneficiamento, empregado através do forno rotativo, proporcionou as seguintes reduções: carepa do lingotamento contínuo (99% de água e 95% de óleo), carepa da laminação (95% de água e 75% de óleo).

A carepa de laminação, proveniente do pátio de resíduos, apresentou uma maior fração granulométrica abaixo de 1,000mm, tendo, aproximadamente, 50% de sua massa inferior aos 0,210mm.

Os briquetes de carepa apresentaram boa cura sem tratamento térmico, e menores densidades em comparação ao material beneficiado, sendo que esta diferença se mostrou maior para o produto fabricado a partir da carepa da laminação.

A absorção de água foi maior para os briquetes de carepa de laminação, representando um acréscimo de 3,5% em massa.

Tabela 6 - Óxidos de ferro presentes nas carepas.

Origem da carepa	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	Fe total (%)
Lingotamento contínuo (pátio)	66,1	2,8	30,3	75,3
Lingotamento contínuo (beneficiada)	62,1	3,4	33,8	75,1
Laminação (pátio)	66,3	2,9	30,1	75,3
Laminação (beneficiada)	60,8	4,4	34,0	74,9

Tabela 7 - Análise elementar das carepas beneficiadas.

Origem da carepa	Si (%)	Mn (%)	P (%)	Al (%)	Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)
Lingotamento contínuo	0,28	0,49	0,021	0,06	0,002	0,02	0,01
Laminação	0,43	0,49	0,020	0,15	0,003	0,03	0,01

Não houve variação significativa no teor dos óxidos de ferro tanto entre as carepas do lingotamento contínuo e de laminação, como após o beneficiamento destas, obtendo-se uma composição média de 63,8% de FeO; 3,4% de Fe₂O₃; 32,0% de Fe₃O₄ e 75,1% de Fe_T.

A análise elementar mostrou que não houve variação química significativa tanto entre as carepas provenientes do lingotamento contínuo como da laminação.

De acordo com o anexo-A da NBR 10004:2004, o referido resíduo, por possuir óleo em sua composição, classifica-se como Classe I (resíduo perigoso).

5. Agradecimentos

À Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, pelo apoio institucional e acadêmico.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores Dr. Fernando Krüger (DEMIN), Dr. Geraldo Magela (DEQUI), Dr. Cornélio Carvalho (DEQUI), Dr. Laurent Gil (DEQUI) e Dr. Hermínio

Nalini (DEGEO), pelo apoio durante as caracterizações físico-químicas na UFOP.

À Gerda - Barão de Cocais, pelo apoio industrial no desenvolvimento desse projeto.

6. Referências bibliográficas

- [1] METALURGIA E MATERIAIS. *Revista Metalurgia e Materiais*. Meio Ambiente. Lixo Não, Subproduto. Disponível em: www.revistametalurgia.com.br/apresenta2.php?edicao=549&pag_id=449. Acessado em 07/09/2005.
- [2] ALDRICH. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*. p. 835. 1994-1995;
- [3] DA LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., DE ALMEIDA, S. L. M. *Tratamento de Minérios*. 4ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 613-634.
- [4] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 10004 - Classificação de Resíduos*, 61 páginas Rio de Janeiro, 2004.
- [5] DA CUNHA, A. F. *Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos*. Ouro Preto: REDEMAT/UFOP, 2006. 110 páginas. (Dissertação de Mestrado).

Artigo recebido em 23/09/2005
aprovado em 10/02/2006.