

DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA COMO CONTRIBUIÇÃO PARA AVALIAÇÃO DE SUA EXPANSIBILIDADE

Daniela Fernandes Graffitti ¹

Cláudia Rosane Ribeiro Alves ²

Antônio Cezar Faria Vilela ³

Carlos Alberto Mendes Moraes ⁴

Resumo

A escória de aciaria elétrica é um resíduo gerado no processo de fabricação de aço, que apresenta propriedades físicas adequadas quando aplicada em alguns materiais da área de construção civil. Entretanto, possui algumas limitações causadas pela presença de compostos que sofrem reações expansivas quando exposta ao ambiente (óxidos de cálcio e de magnésio livres, óxidos de ferro e silicatos de cálcio), provocando rupturas e desintegração dos materiais onde é aplicada. A cal livre (CaO) é considerada um dos grandes responsáveis pela expansibilidade de escórias de aciaria. O presente trabalho tem como objetivo determinar o conteúdo de cal livre (CaO) em amostras de escória de aciaria elétrica comparando um método analítico desenvolvido para cimento (Método do Etilenoglicol) com outro para escória (Método de Franke), combinando-os à análise térmica (DTA/TG/DTG).

Os resultados mostraram que para a determinação de cálcio ligado ao CaO livre e Ca(OH)_2 , o mais eficaz foi o método de Franke. A combinação da análise térmica (DTA/TGA/DTG) com a titulométrica mostrou-se fundamental para uma avaliação mais adequada do teor de cal livre em escórias de aciaria elétrica.

Palavras-chave: Escória; Expansão; Cal livre.

FREE LIME DETERMINATION IN ELECTRIC ARC FURNACE SLAG AS A CONTRIBUTION TO EVALUATE ITS EXPANSIBILITY

Abstract

Slag is a waste generated in the steelmaking process, which presents suitable physical properties in civil construction industry. However, there are some limitations due to the formation of compounds from expansive reactions during your environmental exposition, such as free oxides calcium and magnesium, iron oxides and calcium silicates. These reactions provoke cracks and the disintegration of materials where slag is applied. The free lime (CaO) is referred in the literature as one of the major responsible of electric arc furnace slag expansibility. The present work aims to determine the free lime content in slag samples comparing two methods. The first method evaluated was advanced for analysis in cement (Ethylene glycol Method) and the second was adapted for steel slag (Franke Method). The methods were combined with thermal analysis (DTA/TG/DTG). The results showed that the method extracted from the British Standard EN 1744: 1998 was the most adequate to determine free lime in electric arc furnace slag. This study has shown that is fundamental the association of titration and thermal analysis methods for an adequate evaluation of free lime in electric arc furnace slags.

Key words: Slag; Expansion; Free lime.

I INTRODUÇÃO

As escórias de aciaria são geradas durante a fabricação de aço e descartadas como resíduo sólido ao final do processo.

As principais formas de reciclagem externa de escórias siderúrgicas são como base e sub-base de estradas, lastro de ferrovias, agregado em concreto, misturas asfálticas, fertilizante, entre outras.

Embora tenham grande potencial de aplicação na construção civil, apresentam limitações devido à sua expansibilidade

¹ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Minas e Materiais – PPGEM / UFRGS

² Engenheira Metalúrgica - Laboratório de Siderurgia / UFRGS

³ Prof. Dr.Eng. do Departamento de Metalurgia e PPGEM / UFRGS

⁴ Prof. Dr. da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS

quando expostas ao ambiente. Isso ocorre por causa da presença de compostos expansivos em sua composição química, tais como: óxidos de cálcio e de magnésio livres, óxidos de ferro, e silicatos de cálcio, que provocam fissuras e posterior desintegração de pedaços de escória e dos materiais onde é aplicada. Podem ser citadas como exemplo, as rupturas e cavidades provocadas em estradas devido à exposição da escória ao ambiente, quando utilizada como base e sub-base de estradas.

Como nem todos esses compostos expansivos possuem técnicas adequadas para suas quantificações, exceto a cal livre, é comum sua determinação como uma forma de avaliar o potencial expansivo dessas escórias.

O CaO livre sofre hidratação e esta reação provoca uma variação de volume de 95,79%.⁽¹⁾ Além disso, segundo Gupta et al.,⁽²⁾ o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado pode ainda reagir com o dióxido de carbono da atmosfera e a água de chuva precipitando carbonato de cálcio (tufa), que pode levar ao entupimento de drenos de estradas.

A avaliação dos métodos utilizados para a determinação de cal livre torna-se importante para garantir uma informação confiável sobre o potencial expansivo da escória de aciaria.

A maioria das análises de cal livre realizada em escórias é feita de acordo com técnicas para determinação deste composto em cimento; embora exista uma norma contendo tais técnicas adaptadas para análise de cal livre em escórias de aço.⁽³⁾ Em vista disso, há dúvidas com relação aos resultados obtidos por meio dessas análises.

O objetivo deste estudo é determinar o conteúdo de cal livre em escória de aciaria elétrica comparando um método analítico desenvolvido para cimento, Método do Etilenoglicol,⁽⁴⁾ com outro para escória, Método de Franke,⁽³⁾ combinando-os à análise térmica (DTA/TG/DTG), conforme sugerido pela norma europeia EN 4550: Part 2: 1970.⁽⁵⁾

2 METODOLOGIA

Os tópicos a seguir, referentes à metodologia deste estudo, encontram-se mais detalhados na dissertação de mestrado de Graffitti.⁽⁶⁾

2.1 Amostragem

As amostras foram coletadas mensalmente de uma pilha de estocagem formada com várias corridas de produção de aço. As escórias de aciaria elétrica eram da produção de aço ao carbono e provenientes do forno de fusão e do forno-panela, sendo misturadas e processadas posteriormente até atingirem uma granulometria menor do que 25,4mm (<1").

Cerca de 500 kg de escória foram coletados em tonéis com o auxílio de uma retroescavadeira, que posteriormente foram quarteados várias vezes até atingir a quantidade de 1,5 kg de amostra para as análises químicas. As amostras foram moídas a

uma granulometria de 0,074mm e mantidas em dessecador sob vácuo, a fim de evitar a hidratação das mesmas. Para este estudo foram analisadas amostras com um, quatro, seis e oito meses de exposição ao ambiente, identificadas pelos respectivos códigos: EAE 1, EAE 4, EAE 6, EAE 8.

2.2 Caracterização Química e de Fases Cristalinas

Como em qualquer pesquisa sobre um determinado resíduo, o primeiro passo foi realizar uma caracterização química e de fases cristalinas, cujos resultados serviram de suporte para a continuidade do trabalho. As técnicas utilizadas foram a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) e a difratometria de raios-x (DRX). Os equipamentos usados foram, respectivamente: um espectrômetro SPECTRO FLAME MODULA S/E e um difratômetro Siemens D500.

2.3 Determinação de CaO Livre

Neste estudo dois métodos foram selecionados: Método do Etilenoglicol⁽⁴⁾ e o Método de Franke⁽³⁾ com a finalidade de determinar o teor de cal livre presente nas amostras de escória, por meio da titulometria de neutralização. O método do etilenoglicol foi selecionado por ser um dos mais citados pela literatura brasileira e do mundo para este tipo de análise e por já ser descrito em uma norma brasileira. O segundo método, de Franke, foi extraído de uma norma europeia adaptada para análise de cal livre em escória de aço e ferro. Ambos os métodos foram escolhidos para possibilitar a comparação entre um método bastante utilizado (etilenoglicol) para análise de cal livre em escória, mas que foi desenvolvido para análise deste composto em cimento e um método já adaptado para escória (Franke). Estes métodos diferem no tipo de solvente utilizado para a extração da cal livre onde o primeiro utiliza o etilenoglicol e o segundo o etilacetoacetato em álcool isobutílico. Ambos solventes extraem a cal (CaO) e o hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] juntos e, conseqüentemente, determinam o teor de cálcio ligado a estas duas substâncias. Portanto, necessitam da utilização das técnicas de difratometria de raios-x e análise termogravimétrica, para, respectivamente, identificar a presença destes dois compostos e determinar o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pela perda de

massa da sua reação de desidratação), que por diferença determina-se o teor de cal livre na amostra (figura 1).

A análise térmica foi realizada utilizando-se as técnicas termogravimétricas (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). O objetivo foi de auxiliar no método titulométrico para o cálculo do teor de CaO livre. O equipamento usado foi a termobalança NETZSCH STA 409, cujas condições de análise são aquecimento até 1450 °C, resfriamento até 140 °C, taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50mL/min, 100mg de amostra e material referência (alumina) e cadinhos de platina-irídio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Química e de Fases Cristalinas

A Tabela 1 apresenta os conteúdos dos elementos identificados na composição das amostras de escória com um, quatro, seis e oito meses de exposição ao ambiente.

As análises químicas das escórias em estudo mostraram que os elementos majoritários encontrados na composição da escória foram: ferro, cálcio, silício, magnésio, alumínio e manganês, conforme a Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta um resumo das fases encontradas nas escórias via DRX. As células marcadas com x confirmam a presença dessas fases nas amostras em estudo. Os compostos considerados expansivos na literatura e a calcita (carbonato de cálcio), responsável pela formação de tufa, são evidenciados pela cor cinza.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que as seis primeiras fases, a 8ª e a 11ª estão presentes em todas as amostras e, portanto, são as mais representativas. A análise de DRX confirmou a presença das seguintes fases expansivas: FeO, MgO, CaO e Fe₃O₄. A cal só foi detectada na EAE 6, onde a sua presença em apenas uma amostra pode ser atribuída a heterogeneidade da escória e também aos baixos teores com que este composto é encontrado.

3.2 Determinação de CaO Livre

A primeira etapa, antes de se obter o teor de CaO livre nas amostras de escória, foi

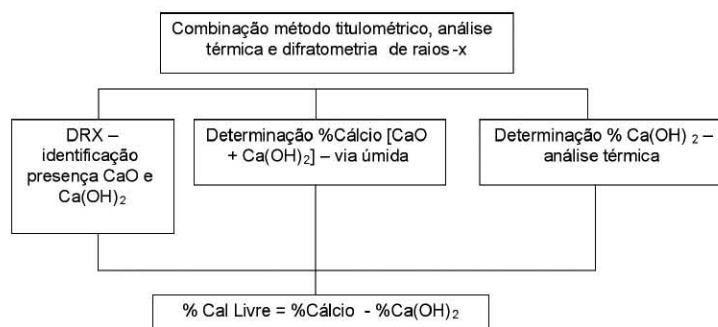


Figura 1. Metodologia para determinação do teor de cal livre nas amostras de escória.

determinar a quantidade de cálcio que estava ligado aos compostos livres: CaO e Ca(OH)₂.

A Tabela 3 apresenta o teor de cálcio médio extraído dos compostos livres CaO e Ca(OH)₂, por meio dos métodos do etilenoglicol e de Franke. Os resultados obtidos pelo método do etilenoglicol foram comparados com os obtidos, utilizando-se a mesma técnica, por um laboratório externo. O objetivo desta comparação foi verificar se o método estava sendo aplicado adequadamente em laboratório onde este estudo foi realizado (LASID/ UFRGS), já que é um método desenvolvido para análise de CaO livre em cimento, e o laboratório externo é reconhecido nessa área.

Os resultados mostraram que as análises realizadas utilizando-se o método do etilenoglicol correspondem às análises do laboratório externo. Isso significa que a NBR 7227/1989⁽⁴⁾ foi aplicada adequadamente no laboratório (LASID/ UFRGS).

Tabela 1. Composição química das amostras de escória via ICP/OES.

Amostra	%Ca	%Si	%Mg	%Al	%Mn	%Fe	%Cr	%Mo	%Zn	%Cu	%Cd	%Ni
EAE 1	18,3	11,1	6,9	2,3	2,8	20,1	0,24	0,005	0,19	0,016	0,006	0,034
EAE 4	18,5	9,5	5,9	2,5	2,9	22,6	0,54	0,003	0,20	0,018	0,006	0,037
EAE 6	18,1	8,4	8,4	2,0	2,7	21,3	0,30	0,003	1,70	0,130	0,001	0,017
EAE 8	16,9	8,5	7,7	2,9	2,9	26,5	0,32	0,013	1,60	0,038	0,002	0,034

Tabela 2. Resumo das fases encontradas nas amostras de escória em estudo via DRX.

Fases	Fórmulas	EAE 01	EAE 04	EAE 06	EAE 08
1. Kirschsteinita	CaFeSiO ₄	X	X	X	X
2. Gehlenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	X	X	X	X
3. Akermanita	CaMgSi ₂ O ₇	X	X	X	X
4. Monticelita	CaMgSiO ₄	X	X	X	X
5. Wüstita	FeO	X	X	X	X
6. Periclásio	MgO	X	X	X	X
7. Calcita	CaCO ₃	X		X	X
8. Merwinita	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	X	X	X	X
9. Melilita	Ca ₂ Al ₆ MgSi ₅ O ₂₈	X			
10. Fayalita	Fe ₂ SiO ₄	X	X	X	
11. Quartzo	SiO ₂	X	X	X	X
12. Cal	CaO			X	
13. Magnetita	Fe ₃ O ₄		X		

Tabela 3. Teores médios de cálcio extraídos das amostras de escória em estudo, a partir dos métodos para determinação de cal livre.

Amostras	% Cálcio		
	Etilenoglicol (LASID)	Etilenoglicol (Laboratório Externo)*	Franke
EAE 1	0,11 ± 0,002	0,14	0,52 ± 0,03
EAE 4	0,10 ± 0,004	0,09	0,41 ± 0,02
EAE 6	0,04 ± 0,003	0,07	0,38 ± 0,02
EAE 8	0,07 ± 0,003	0,10	0,37 ± 0,02

* Não foram informados os desvios padrões das análises realizadas.

Ao comparar os teores de cálcio obtidos por ambas técnicas (etilenoglicol e Franke) observou-se uma discrepância. O método de Franke extraiu, em média, 0,34% a mais de cálcio do que o método do etilenoglicol para as amostras de escória. Embora os teores de cálcio obtidos pelos métodos tenham sido diferentes, é importante salientar que uma mesma tendência foi observada em todas as análises realizadas. Tanto no método do etilenoglicol (aplicados no LASID e no laboratório externo) quanto no de Franke, à medida que o tempo de exposição aumenta, a extração de cálcio tende a diminuir. A partir da EAE 4, a diminuição é pouco significativa e em todos os casos a amostra EAE 6 apresenta menor teor de cálcio do que a EAE 4 e a EAE 8, possivelmente devido à heterogeneidade da escória.

Como o método de Franke mostrou-se mais eficiente na extração de cálcio do que o do etilenoglicol, vários aspectos foram levados em consideração, antes de seguir comparando ambos os métodos:

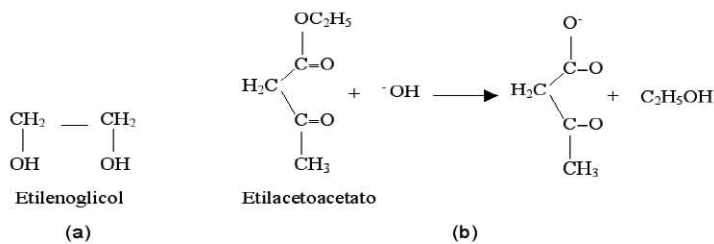


Figura 2. Estruturas moleculares dos solventes utilizados para extração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ livres: (a) etilenoglicol e (b) etilacetato.

Tabela 3. Perdas de massa devido ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorridas nas amostras de escória.

Amostra	Perdas de massa (%)	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
EAE 1	0,22	0,90
EAE 4	0	0
EAE 6	0	0
EAE 8	0	0

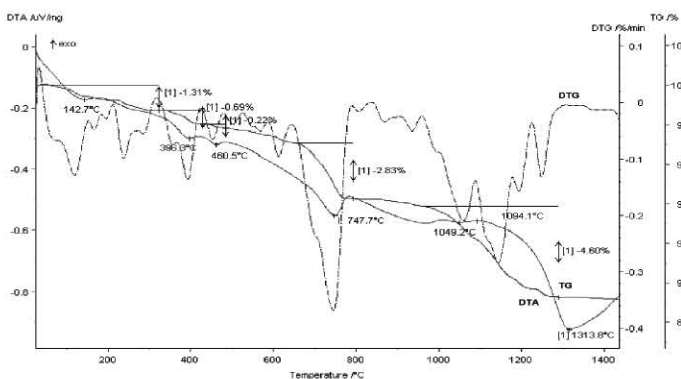


Figura 3. Curvas de DTA/TG/DTG da amostra EAE 1. [1] = Perdas de massa. °C = Picos endotérmicos. Condições: 50mL/min, atmosfera de N_2 , 10°C/min.

Tabela 4. Teores dos compostos de cálcio da escória de aciaria elétrica proveniente das análises térmica e titulométrica.

Amostra	% Cálcio (médio)		% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	% CaO livre
	Etilenoglicol	Franke		
EAE 1	0,11 ± 0,002	0,52 ± 0,03	0,90	ND
EAE 4	0,10 ± 0,004	0,41 ± 0,02	--	0,41 ± 0,02
EAE 6	0,04 ± 0,003	0,38 ± 0,02	--	0,38 ± 0,02
EAE 8	0,07 ± 0,003	0,37 ± 0,02	--	0,37 ± 0,02

* ND = Não determinado

- A norma europeia EN 4550:Part 2:1970 indica o etilenoglicol como o solvente mais eficaz para a extração de cálcio ligado ao CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ livres em escória, e o etilacetato (Franke) como um solvente aceitável.
- Ambos os solventes possuem afinidade com os compostos de cálcio. Segundo Morrison e Boyd,⁽⁷⁾ os álcoois poli-hidroxiados, como o etilenoglicol (Figura 2a), podem dissolver compostos iônicos por meio de grupos OH^- . Isso ocorre pela solvatação de ânions pela formação de pontes de hidrogênio, e de cátions pelos pares de elétrons não compartilhados no oxigênio (é o caso do cátion Ca^+). O etilacetato na presença de álcool fica com o grupo COO^- disponível para uma interação com cátions como o Ca^+ dos compostos em estudo (Figura 2b).
- É possível que o método de Franke seja mais eficaz, porque é uma técnica em que a amostra permanece sob refluxo com os solventes por três horas e em constante agitação, oferecendo mais tempo e uma maior temperatura ($\approx 106^\circ\text{C}$) para o cálcio ser extraído completamente. O tempo de refluxo proporciona um maior contato entre amostra e solventes, ao contrário do método do etilenoglicol, cuja NBR 7227/89 especifica 30 minutos de extração sob aquecimento em banho-maria (70°C) e agitação a cada 5 minutos.
- Uma outra hipótese seria a de que o etilacetato (solvente do método de Franke) estivesse extraindo outros compostos além dos compostos livres em estudo, como por exemplo, hidratos de silicatos de cálcio. Porém, segundo Biffen,⁽⁸⁾ a adição de álcool isobutilico ao etilacetato é justamente uma tentativa de prevenir a dissolução destes hidratos junto com o CaO e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ livres.

3.3 Análise Térmica

A Tabela 3 contém as perdas de massa das amostras de escória ocorridas devido à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o teor deste composto calculado a partir das mesmas. O gráfico da Figura 3 mostra as curvas de DTA/TG/DTG obtidas para a amostra EAE 1, já que foi a única a apresentar perda de massa devido à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($460,5^\circ\text{C}$).

A Tabela 4 apresenta os teores de cálcio livre obtidos a partir da combinação das técnicas titulométricas com a análise térmica.

A análise térmica, conforme a Tabela 3, mostrou que o Ca(OH)_2 livre foi determinado apenas na amostra EAE I da pilha de escória, mostrando uma estabilização das reações de hidratação da cal livre ao longo do tempo de exposição.

O teor de cal livre da amostra EAE I, segundo a Tabela 4, não pôde ser determinado combinando os resultados obtidos pelos métodos titulométricos e pela análise de DTA/TG/DTG, pois não são concordantes com esta última. Os teores de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)_2 livres são inferiores ao teor de Ca(OH)_2 (análise térmica), não permitindo o cálculo de cal livre na amostra de escória. Como nas demais amostras não foi encontrado o Ca(OH)_2 , os teores de cal livre puderam ser determinados.

Em vista dos resultados obtidos e como o método de Franke foi adaptado e normalizado para escórias de aciaria, provavelmente este método é o mais indicado para este tipo de análise. Entretanto, observa-se que quando existe a presença de Ca(OH)_2 na escória, a determinação de cal livre fica comprometida, pois não há uma concordância entre o teor deste composto e o teor de cálcio obtido pelas análises titulométricas. Esta também pode ser a razão

pela qual a maioria dos autores, como exemplo, Gupta et al.,⁽²⁾ considera como resultado de cal livre o teor obtido por meio do método titulométrico usado, sem levar em conta o fato do solvente extrair CaO e Ca(OH)_2 livres juntos.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir do presente estudo tiveram as seguintes conclusões:

- As análises via DRX confirmaram a presença de compostos considerados expansivos.
- Dentre os métodos utilizados para a determinação de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)_2 livres, o mais eficaz foi o método de Franke.
- Os teores de cal livre foram inferiores a 1% em todas as amostras, confirmando o que normalmente é encontrado em escórias de aciaria elétrica.
- A combinação da análise térmica (DTA/TG/ DTG) com a titulométrica mostrou-se fundamental para uma avaliação adequada do teor de cal livre em escórias de aciaria elétrica, embora não tenha permitido a determinação do teor deste composto em uma das amostras.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, GERDAU

REFERÊNCIAS

- 1 MASUERO, A.B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. Porto Alegre, 2001. 264p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 2 GUPTA, J. D.; KNELLER, W. A.; TAMIRISA, R.; SKRZYPCZAK-JANKUN, E. Characterization of base and sub-base iron and steel slag aggregates causing deposition of calcareous tufa in drains. **Transportation Research Board (TRB), Record N° 1434**, p. 8-16, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- 3 EUROPEAN STANDARD. **BS EN 1744-1**: Tests for chemical properties of aggregates – part 1: chemical analysis. Bélgica, 1998.
- 4 **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7227: Cimento Portland: determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989.**
- 5 EUROPEAN STANDARD. **BS EN 4550-2**: Methods of testing cement. Reino Unido, 1970.
- 6 GRAFFITTI, D. F. **Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica**. Porto Alegre, 2002. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGEMM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 7 MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.
- 8 BIFFEN, F. M. Determination of free lime and carbonate in calcium silicate hydrates by thermobalance. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 7, p.1133-1136, July 1956.

Recebido em: 08/04/05

Aceito em: 19/10/05

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 59., 2004, São Paulo. São Paulo : ABM, 2004.