

CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CAREPAS DE DECAPAGEM MECÂNICA DE AÇOS CARBONO PARA APROVEITAMENTO COMO PIGMENTOS EM TINTAS

Anderson de Oliveira Fraga ¹

Tarso de Souza Martins ²

Cesar Radalle Biasi ²

Luís Frederico Pinheiro Dick ³

Resumo

Na produção de aços, cerca de 1% a 2% em peso é gerado como carepa. O grande volume deste resíduo sólido tem induzido estudos para reaproveitamento da carepa, usualmente gerando produtos com baixo valor agregado. Neste estudo, caracterizou-se a carepa proveniente da decapagem mecânica por roletes de fio máquina do aço SAE 1045 por MEV e por difração de Raios-X quantitativa (método de Rietveld), assim como por análise térmica diferencial, com o objetivo de desenvolver o processo de tratamento da carepa para posterior utilização como pigmento em tintas anticorrosivas de alto valor agregado. Razões de aspecto entre 1:50 e 1:100 foram obtidas no processo com transformação integral da carepa em hematita, o que permite a substituição de óxidos micáceos de ferro pelo produto obtido.

Palavras-chave: Carepas; Óxidos micáceos de ferro; Tinta anticorrosiva; DRX-Rietveld.

CHARACTERIZATION AND PROCESSING OF SCALES FROM THE MECHANICAL DESCALING OF CARBON STEELS FOR RECYCLING AS COATING PIGMENTS

Abstract

The large volume of solid wastes generated as scales in Steel Mills accounts to circa 1% to 2% of the total steel production and has led to studies aiming the recycling of scales, usually resulting in products of low added value. In this study, scales from the mechanical descaling of SAE 1045 steel were characterized by SEM and by quantitative X-Ray diffraction (Rietveld method), as well as by differential thermal analysis, aiming to develop its pretreatment for the further use as lamellar pigments in anticorrosive coatings of high added value. Aspect ratios between 1:50 and 1:100 were obtained by the processing of scales, which allows the replacement of other micaceous iron oxides.

Keywords: Scales; Micaceous iron oxides; Anticorrosive coatings; XRD-Rietveld.

I INTRODUÇÃO

As atividades siderúrgicas são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos passíveis de reciclagem, sendo que a reutilização de muitos destes materiais é alvo de intenso estudo atual. Os principais resíduos do processo siderúrgico classificam-se, basicamente, em escórias, pós e lamelas de alto-forno e aciaria, carepas e finos de carvão e minério.

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e aspectos vinculados à gestão ambiental

nos últimos anos, impulsionou o desenvolvimento de novos materiais pelo aproveitamento de resíduos de diversos setores industriais como subproduto de valor agregado, visando assegurar a integração e o equilíbrio entre o desenvolvimento industrial e a proteção ambiental [1]. Com isso, surgiram novas técnicas de produção limpa e reciclagem, também na indústria siderúrgica. O resultado daqueles esforços transformou subprodutos siderúrgicos em matéria prima para outros segmentos da indústria,

¹Tecnólogo Fab. Mec, MSc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: fragaandersonx@gmail.com

²Graduando em Eng. Metalúrgica, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: tarsosouzamartins@hotmail.com; cesar.biasi@ufrgs.br

³Engenheiro Metalúrgico e Mestre em Metalurgia e Materiais, Doutor pela Universidade de Erlangen-Nurnberg, Prof. Dr., Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: lfdick@ufrgs.br

revertendo despesas em receita e movimentando aproximadamente R\$ 400 milhões somente no Brasil, segundo o Instituto Aço Brasil [2].

A geração de resíduos sólidos em processos siderúrgicos pode chegar a 5% em peso da produção de aço, sendo que parte desta geração de resíduos é carepa. A carepa é gerada por oxidação superficial em alta temperatura durante diversos processos siderúrgicos, tais como no lingotamento contínuo, na laminação e no aquecimento de lingotes antes de seu forjamento, significando a perda de 1% a 2% em peso do aço produzido [3]. Outros resíduos siderúrgicos como as escórias, pós e lamas de alto-forno e de aciaria somadas às carepas elevam este valor a 5% [4]. A disposição destes resíduos seguindo-se as normas ambientais pertinentes em aterros regulamentados é cara, visto que pertencem a *Classe I* (resíduos perigosos), segundo a NBR 10004 [5]. Isto também motiva o desenvolvimento de tecnologia para sua reciclagem.

Na trefilação de fios-máquina, a primeira etapa envolve a decapagem mecânica por dobramento sobre roletes com direções ortogonais, com a produção de quantidade apreciável de carepa fina de baixo teor de contaminantes neste ponto do processo. Estudos anteriores demonstraram a viabilidade do uso de carepas de laminação como substituto da areia e da brita na fabricação do concreto para calçamentos [1]. Al-Otaibi [6] investigou diversas propriedades do material cimentício contendo carepa como agregado miúdo, observando uma alta resistência à compressão e à tração na flexão nos ensaios mecânicos deste material. Além disso, relata o autor a redução da contração por secagem das argamassas.

No presente estudo, objetivando desenvolver o processo de pré-tratamento de carepas provenientes da decapagem por roletes para uso como carga lamelar em tintas anticorrosivas, foram caracterizadas carepas de fios-máquina do aço SAE 1045 quanto a sua composição química e morfologia, antes e após o processo de calcinação na temperatura de 1.150°C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido com carepas coletadas no processo de decapagem mecânica por roletes do fio-máquina do aço SAE 1045 com 5,5 mm de diâmetro e composição conforme mostrado na Tabela 1, fornecida pela *Gerdau-Siderúrgica Riograndense*.

Para estudar as transformações de fase dos óxidos do aço SAE 1045 durante sua calcinação, as amostras de carepa foram analisadas por termogravimetria e análise térmica diferencial (TGA/DTA) em equipamento *Mettler-Toledo*, modelo *ATG/SATD 851e*, entre as temperaturas

de 20° à 1.150°C em atmosfera parcial de oxigênio de 0,22 atm. As transformações de fase também foram determinadas por difração de Raios-X (DRX) em difratômetro *Siemens*, modelo *D5000*, com um passo de 0,020° no intervalo angular $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com tempo de contagem por passo de 1 segundo. Visando a obtenção de resultados qualitativos, os espectros de difração foram tratados pelo procedimento de Rietveld, com o uso do programa *Powdercell - versão 2.4* e dos seguintes espectros (cartas) padrão de referência:

Wustita: *American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD)* code 0013893 [7].

Magnetita: *American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD)* code 0000945 [8].

Hematita: *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* Collection Code 86-2368 [9].

Para as análises de TGA/DTA e DRX, as carepas foram moídas previamente durante 15 min em moinho de bolas de metal duro. Empregou-se, em cada carga de 300 g de carepa, 10 esferas com 1 cm e 10 esferas com 2 cm de diâmetro para maior eficiência de moagem, resultando em uma relação massa total de esferas:massa total de carepa de 1,2:1. Posteriormente, o produto da moagem das carepas foi classificado por peneiramento para obter a fração de granulometria menor que 400 mesh.

A morfologia das partículas de carepa foi caracterizada por imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *JEOL*, modelo *JSM 6060*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processamento da carepa envolveu inicialmente sua lavagem, para remoção de óleos e sais solúveis, os quais para a utilização posterior em tintas devem ter um teor de cloretos muito baixa. Melhores resultados foram obtidos, conforme o esquema da Figura 1, por lavagem da carepa como recebida em ultrassom com imersão, por 10 min. em três solventes diferentes, na sequência: Acetona p.a., etanol 98% e água destilada-deionizada. A lavagem em cada um dos solventes foi repetida uma vez, com troca da solução. Uma lavagem final com tempo de imersão de alguns segundos teve como finalidade a posterior secagem mais rápida da carepa em estufa a temperatura de 100°C durante 90 min. Após esta lavagem foi feita extração com água destilada e deionizada (1 g carepa/50 mL H₂O), com ultrassom por 10 min e a condutividade elétrica foi medida. Obteve-se uma condutividade inicial de 10,5 μ S para a extração da carepa como recebida. Após as lavagens duplas em acetona e etanol a condutividade reduziu-se a 10,1 μ S e, após as lavagens em H₂O e secagem esta condutividade caiu para 5,6 μ S. A condutividade final após lavagem com

Tabela 1. Composição química do fio máquina que originou as lâminas micáceas de carepa utilizadas neste trabalho (%peso)

C [%]	Mn [%]	Si [%]	S [%]	P [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Sn [%]
0,45	0,84	0,21	0,007	0,020	0,016	0,001	0,020	0,001	0,002

álcool e secagem reduziu-se ainda mais para um valor de $2,4 \mu\text{S}$, sendo este muito próximo ao valor de referência da água destilada deionizada de $0,3 \mu\text{S}$, considerando-se a carepa após o processo esquemático da Figura 1, aceitavelmente isenta de sais solúveis.

Como visto na imagem de MEV da Figura 2, as partículas de carepa de decapagem mecânica do fio máquina possuem um aspecto de flocos planos. As dimensões destes flocos e os respectivos desvios padrão foram determinados a partir de imagens de MEV, sendo para dimensão maior L encontrado um valor médio de $600,6 \pm 274,3 \mu\text{m}$ e para a espessura média, um valor de $9,6 \pm 1,0 \mu\text{m}$. A razão de aspecto calculada por L/d apresentou um alto valor, de $61,2 \pm 25,7 : 1$ e são, portanto, lamelares as carepas. A espessura uniforme da carepa indica um controle por difusão no processo de crescimento da carepa, o qual é geralmente atribuído à difusão de cátions Fe^{2+} em uma super rede de ânions O^{2-} [10].

A carepa de uma laminação realizada em temperaturas em torno de 1.000°C deveria, segundo Paidassi [11], conter as espessuras relativas das camadas de hematita, magnetita e wustita, em relação à espessura total da camada de óxido formada sobre o aço, respectivamente 1%, 4% e 95%. No entanto, quatro fatores contribuem para uma imprevisibilidade da composição da carepa: 1) A formação da carepa se dá parcialmente após o bobinamento do fio máquina, quando o metal já está em temperaturas muito inferiores a 1.000°C [12]. 2) A wustita é termodinamicamente instável abaixo de 570°C [13], decompondo-se segundo a Equação 1:



3) No processo de decapagem mecânica, a fratura da carepa pode se dar em um plano acima da interface $\text{Fe(C)} | \text{FeO}$, portanto reduzindo a fração de wustita, a qual está mais próxima à interface, na carepa removida. 4) E, finalmente, uma oxidação seletiva dos constituintes normais dos aços, com o Mn e o Si, pode levar a uma maior quantidade de óxidos destes metais na carepa.

A análise da carepa por DRX após a secagem em estufa é mostrada no difratograma da Figura 3. Observa-se a presença de wustita, magnetita e hematita. A Quantificação das fases segundo o método de Rietveld forneceu a composição de 55,6%_{peso} de FeO , 31,2%_{peso} de Fe_3O_4 e 13,2%_{peso} de Fe_2O_3 (30,0%_{mol} de FeO , 54,2%_{mol} de Fe_3O_4 e 15,8%_{mol} de Fe_2O_3). Observa-se que estes valores incluem eventuais concentrações de Mn e Si, uma vez que seus óxidos possuem parâmetros de rede muito próximos aos óxidos de Fe correspondentes, formando no caso da magnetita espinélios mistos [14]. A análise química por absorção atômica da carepa digerida em 6 mól/L HCl forneceu uma composição de 90,52% Fe, 8,76% Mn, 0,68% Al e 0,05% Ca (%_{peso}), os quais estão presentes principalmente na magnetita, devido a tendência de espinélios em formar óxidos mistos. A presença de cerca 9% de Mn na carepa confirma a oxidação seletiva que ocorre na sua formação, apresentando teores cerca de uma ordem de grandeza maiores que originalmente no aço (Tabela 1). Por outro lado, a decapagem mecânica pode também alterar a composição da carepa obtida, pois a ruptura da carepa, caso não se dê na interface metal/óxido pode não extrair completamente a wustita em contato com o Fe metálico. Uma formulação média mais correta para a carepa obtida seria então $(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_3\text{O}_4$, considerando o Mn como integrante da magnetita.

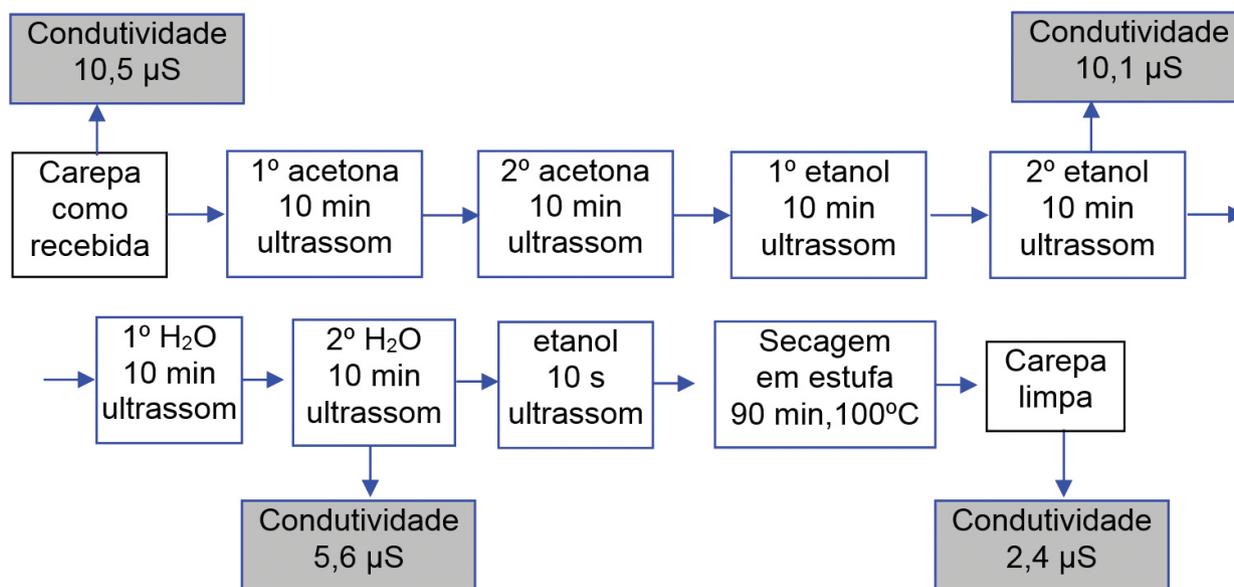


Figura 1. Fluxograma das etapas do processo de limpeza de carepas.

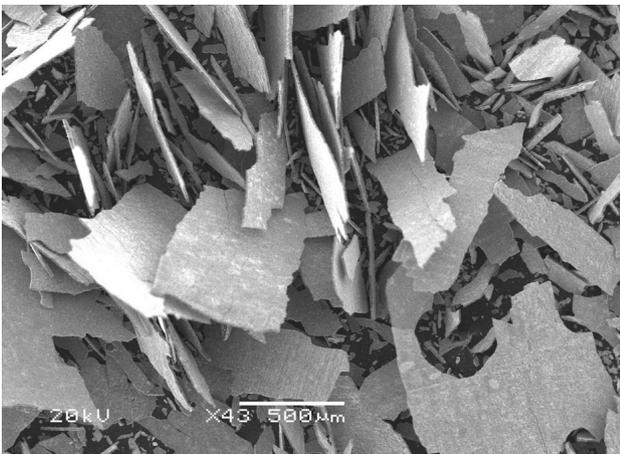


Figura 2. Imagem MEV da carepa proveniente da decapagem mecânica do fio máquina do aço SAE 1045 após o processo de lavagem.

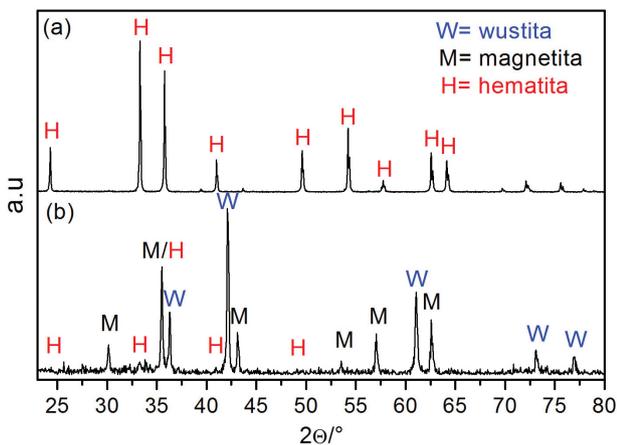


Figura 3. Difratomogramas da carepa do aço SAE 1045, realizados antes (b) e depois (a) da calcinação até temperatura de 1.150°C.

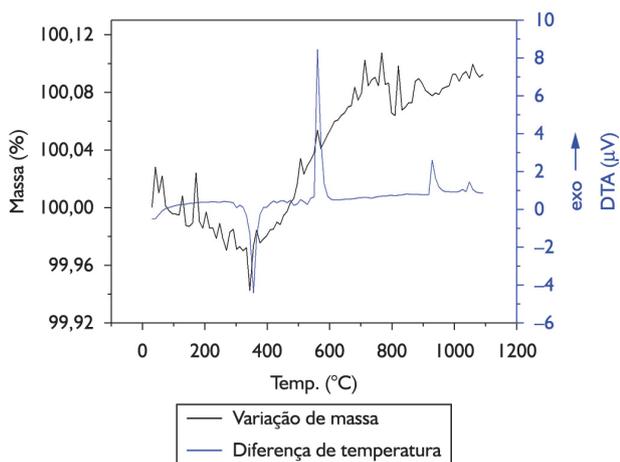


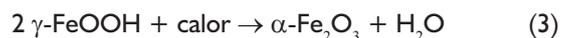
Figura 4. Espectrograma da variação de massa e diferencial térmico (TGA/DTA) da carepa medido após seu processo de limpeza.

Sendo a wustita instável à temperatura ambiente e, portanto, reativa para seu emprego posterior, é necessário realizar sua oxidação plena à hematita. Assim sendo, procedeu-se a oxidação em forno ao ar da carepa a 1.150°C por 120 min. O espectro de difração obtido mostra apenas a presença de Fe_2O_3 , confirmando a oxidação plena de todos os compostos de Fe até Fe III, conforme o difratograma da Figura 3. Observa-se ainda um aumento da cristalinidade, verificado pela diminuição da largura a meia altura dos picos da hematita após a calcinação.

A transformação de fases que ocorre na calcinação da carepa também foi analisada por TGA/DTA, como visto nas curvas da Figura 4 para a carepa após seu processo de limpeza, conforme esquema da Figura 3. Observa-se um processo endotérmico com pequena perda de massa de até 0,03% se iniciando em 311°C e se estendendo até 385°C. Sendo a amostra previamente seca, supõe-se tratar da desidratação de oxi-hidróxidos, não detectados por DRX devido ao seu baixo teor. Estes compostos são provavelmente formados pelo intemperismo e oxidação superficial do Fe^{2+} da wustita pela umidade do ar (hidratação). Isso pode ter ocorrido no intervalo de tempo entre sua formação durante a laminação do aço e o processamento laboratorial, produzindo a lepidocrocita ($\gamma-FeOOH$) ou outro oxi-hidróxido, segundo o mecanismo proposto da Equação 2.



Durante a calcinação, ocorre a desidratação da lepidocrocita $\gamma-FeO(OH)$ até a hematita $\gamma-Fe_2O_3$, conforme a Equação 3 [15]. Este é um processo endotérmico que explicaria a reação observada acima de 311°C. Por outro lado, caso houvesse umidade na amostra, observaríamos um pico endotérmico com perda de massa em aproximadamente 100°C. Logo, o primeiro pico endotérmico é melhor descrito como sendo a desidratação dos hidróxidos de Fe, segundo Cornell e Schwertmann [15].



A análise de DTA da Figura 4 mostra ainda duas reações exotérmicas, ocorrendo a primeira entre 550°C e 605°C e, a segunda, de menor entalpia, entre 920 e 970°C. Ambas as reações apresentam incremento de massa, tratando-se, portanto de oxidações. O incremento de massa causado pelas duas reações exotérmicas referidas foi cerca de 0,12% e, provavelmente, possa ser atribuído à transformação tanto da wustita como da magnetita à uma fase mais inerte, a hematita.

Dawei e Torstein [16] observaram em testes termogravimétricos que a decomposição endotérmica do $Fe_2(SO_4)_3$ e a oxidação do FeII ocorrem simultaneamente em temperaturas em torno de 580°C. Portanto, o aumento de massa relativo à oxidação do FeII para a formação da hematita entre 550°C e 605°C poderia ser mascarado pela decomposição do $Fe_2(SO_4)_3$, eventualmente presente

como impureza na carepa. De acordo com os dados da Figura 4, no entanto, não ocorrem reações exotérmicas acima de 400°C e descarta-se, assim, a possível interferência da decomposição de sulfato de ferro nos resultados termogravimétricos. Logo, o aumento de 0,12% sobre a massa inicial da amostra é atribuído apenas à oxidação do Fe e, em menor escala, do Mn também presente na carepa, às valências superiores destes elementos.

4 CONCLUSÕES

- Desenvolveu-se um processo de preparação de carepa para uso como carga lamelar de hematita em tintas anticorrosivas, apresentando-se a caracterização inicial e após o tratamento dos óxidos.
- A carepa estudada obtida pela decapagem mecânica do Aço AISI 1045 contém 30%_{μol} de FeO, 54%_{μol} de Fe₃O₄ e 16%_{μol} de Fe₂O₃, sendo cerca de 10% em peso da carga metálica de Mn e porcentagens inferiores a 1% de Al e Ca.
- O enriquecimento da carepa em Mn, comparando-se com a composição do aço que lhe deu origem, pode ser resultado, tanto de uma oxidação seletiva, como de uma fratura em plano diferente da interface metal/óxido.
- A análise de TGA/DTA indica ainda um pequeno teor de FeOOH, proveniente do intemperismo

oxidativo da carepa pela umidade do ar, seja em seu armazenamento, seja no tratamento da carepa.

- O processo de limpeza se mostrou eficiente na eliminação de haletos na carepa, essencial para o seu uso como pigmento em tintas anticorrosão. Isto foi verificado pela significativa redução da condutividade da solução aquosa extraída por ultra-som.
- Foi confirmada a morfologia lamelar das partículas de carepa obtidas por decapagem mecânica e tratadas. Portanto, a carepa obtida pelo processo desenvolvido é adequada para uso como carga mineral para “barreira de difusão” em tintas de proteção anticorrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Grupo Gerdau (Siderúrgica Riograndense) pelo fornecimento de amostras de carepa e ao Centro de Microscopia da UFRGS, CME-UFRGS, pelo uso de instalações. Agradecemos, ainda a CAPES pela bolsa de mestrado (co-autor A.O.F.) e à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico da UFRGS, SEDETEC-UFRGS pela bolsa de Iniciação Tecnológica (co-autores C.R.B, T.S.M.) e pelo auxílio no encaminhamento de patente.

REFERÊNCIAS

- 1 Pereira FM, Krause de Verney JC, Lenz DM. Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto. *Revista Escola de Minas*. 2011;64(4):463-469. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672011000500011>
- 2 Instituto Aço Brasil. Relatório de sustentabilidade 2012. Rio de Janeiro; 2012.
- 3 Young DJ. Metal loss due to the scaling of steel: high temperature oxidation and corrosion of metals. Amsterdam: Elsevier; 2008. (Elsevier Corrosion Series).
- 4 Shatokha VI, Gogenko OO, Kripak SM. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011;55(4):435-440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.11.006>
- 5 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT; 2004.
- 6 Al-Otaibi S. Recycling steel mill scale as fine aggregate in cement mortars. *European Journal of Scientific Research*. 2008;24(3):332-338.
- 7 Fjellvag H, Gronvold F, Stolen S, Hauback BC. On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996;124(1):52-57. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0206>
- 8 Wechsler BA, Lindsley DH, Prewitt CT. Crystal structure and cation distribution in Titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄). *American Mineralogist*. 1984;69:754-770.
- 9 Maslen EN, Streltsov VA, Streltsova NR. Synchrotron x-ray study of the electron density in α-Fe₂O₃. *Acta Crystallographica*. 1994;B50:435-441. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768194002284>
- 10 Kofstad P. Initial oxidation. In: Kofstad P. High temperature corrosion. London: Elsevier Applied Science; 1988. p. 132-158.
- 11 Paidassi, J. Contribution à l'étude de l'oxidation Du fer dans l'air l'intervalle 700-1250 °C. *Revue de Metallurgie*. 1957;54(8).
- 12 Hernandez PC Jr, Dick LFP. SVET study of the corrosion of thermal scales formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels. *ECS Transactions*. 2010;25(40):47-54.

- 13 Masse D. O diagrama oxidação-redução. *Metalurgia*. 1966;22:523-532.
- 14 Wendhausen PA, Rodrigues GV, Marchetto O. Análises térmicas. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
- 15 Cornell RM, Schwertmann U. The iron oxides. Weinheim: Wiley-VCH & Co. KGaA; 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602097>
- 16 Yu D, Utigard TA. TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate. *Thermochimica Acta*. 2012;533:56-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.017>

Recebido em: 24 Dez. 2013

Aceito em: 07 Maio 2014