

## Avaliação da escória de níquel como possível matéria prima para pigmento cerâmico

Evaluation of slag nickel like a possible raw material to ceramic pigment

Rodrigo Lemos Lima<sup>1</sup>; João Vicente Zampieron<sup>2</sup>

**Resumo:** O presente trabalho teve como propósito a caracterização da escória de níquel como matéria prima para aplicação como pigmento cerâmico. Partindo-se da coleta de amostras de escória (NBR10007) de fornos industriais (fornos *Flash* e elétrico), realizou-se uma caracterização granulométrica no seu estado grosseiro e, posteriormente, uma moagem utilizando-se panelas vibratórias e, em seguida, ensaio granulométrico via úmido. Foram realizados caracterizações via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de raios-X, a fim de caracterizar sua morfologia e composição química. Tais ensaios mostraram que as partículas são irregulares e que o Si, Fe e O se apresentavam como elementos dominantes. Os corpos de prova, foram submetidos aos pares, a temperaturas próximas a de sinterização, e caracterizados através de difração de raios x, que mostrou que há formação de fases proveniente do processo de fusão. A geometria irregular das partículas, evidenciada pelo MEV, é responsável pela resistência mecânica dos corpos de prova e as fases evidenciadas pela difração de raios-X, pela viabilidade da utilização da escória como pigmento cerâmico.

**Palavras-chave:** Escória de níquel; metalurgia; sustentabilidade; impacto ambiental; fundição.

**Abstract:** This study aimed at characterizing the nickel slag as raw material for application as a ceramic pigment. Beginning with the sampling from industrial furnace (flash and electrical) there was a granulometric characterization in its rudimentary state, and later a milling was carried out using vibration making pots then a granulometric test via wet grain size. In order to characterize its morphology and chemical composition, tests of scanning electron microscopy (SEM) and x-ray spectroscopy were carried out. These characterizations showed that the sample presents the iron, silicon and oxygen as the dominant elements. The x-ray revealed that there is a formation of phases from melting process. These phases are favorable to obtain ceramic pigment. While the morphology obtained via scanning electron microscopy is irregular favoring the mechanic strength of the samples.

**Keywords:** Nickel slag, metallurgy; sustainability, environmental impact, melting process.

### INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a conservação de recursos naturais, energéticos e ambientais é primordial. Na indústria metalúrgica extrativa, a reciclagem é um caminho importante onde, diante do processo de beneficiamento da matéria bruta pode-se obter o elemento metálico desejado. O aproveitamento da escória permite a redução de custos, de energia e da diminuição de depósitos de subprodutos gerados por este processo. A utilização dos rejeitos como matéria prima permite a minimização do impacto ambiental e sua inserção no ciclo produtivo industrial de forma sustentável.

Estudos têm sido realizados para recuperação de metais provenientes de atividades extrativas, a fim de realizar a sua inserção como matéria prima viável. O cobre é um destes metais estudados, cuja rota de extração é a da pirometalurgia. Sua escória tem sofrido grande atenção por pesquisadores que estudam sua composição e viabilidade de comércio (ALTUNDOGAN & TUMEM, 1997).

O processo de ustulação tem sido aplicado para recuperação do cobre e sua inserção como matéria prima, tornando viável comercialmente. Métodos combinados

de hidro e pirometalúrgica têm sido estudados para recuperação de metais como chumbo, cobre e estanho a partir de ligas de bronze. A avaliação econômica preliminar sugere que estes métodos combinados podem ser economicamente viáveis (RABAH, 1998).

Tossavainen e Forssberg (1999) trabalharam com características de lixiviação em rejeitos utilizados em construção de estradas e observaram que quantidades de metais pesados são geralmente muito pequenas, em escórias de fornos, quando comparados aos materiais de rochas, principalmente elementos como zinco, níquel e cobre.

Alguns pesquisadores têm utilizado a técnica de metalurgia do pó para caracterizar materiais e sua possível utilização como elementos de alta resistência, os quais podem ser submetidos a uma variedade de condições, tais como: diferentes pressões, laminação, abrasão, como lubrificantes, etc. (BAGLYUK & POSNYAK, 2001). Partindo deste mesmo ponto e empregando as mesmas técnicas, pretende-se avaliar a escória de níquel, a fim de integrá-la como possível pigmento na indústria cerâmica submetendo para isso amostras a caracterização, de forma a conhecer sua composição,

<sup>1</sup>Discente da Faculdade de Engenharia Ambiental (FESP|UEMG). Email: rodrigo.lima@vmetais.com.br

<sup>2</sup>Docente da Fundação de Ensino Superior de Passos (FESP|UEMG). Email: joao.zampieron@fespmg.edu.br

características morfológicas, microestrutura, através das quais nortearão as suas propriedades e conseqüente aplicação.

Sabe-se que para a produção de uma tonelada de níquel são produzidos de 15 a 20 toneladas de escória. O que justifica a busca de uma alternativa para aplicar este subproduto industrial.

Carvalho *et al.* (2008) realizaram estudos para inclusão dos resíduos na indústria da construção civil, fazendo vista à minimização dos impactos ambientais. Em países como Finlândia, os materiais reciclados e subprodutos são potencialmente inseridos na construção civil. Escórias de alto forno são utilizadas como um dos componentes do concreto, fazendo parte de um programa governamental, que visa critérios de aplicabilidade indústria da construção civil, onde sua utilização obedece a rígidos aspectos ambientais (MROUEH & WAHLSTROM, 2002).

Quando a escória se mostra um problema de engenharia e um problema ambiental, tornam-se necessários estudos de viabilidade para a sua integração como matéria prima em setores como indústria de prospecção, extrativa, como material de construção civil, mecânica, etc. Para o seu emprego é necessária a caracterização de suas propriedades físicas, mecânicas e reológicas, para tentar entender seu comportamento, em relação à formação de fases que serão responsáveis pelas propriedades finais do componente no qual estiver integrado. Sendo assim, o processo de moagem de partículas grosseiras de escória vítrea da indústria ferro-níquel, em moinhos de bolas de alta velocidade tem sido reportado por alguns pesquisadores, os quais estimam um uso potencial para estes sistemas como material ligante, onde para tal a investigação é centrada em estudos de características específicas, tais como distribuição de tamanho de partículas, área de superfície específica, composição química e outros, os quais são responsáveis pelas mudanças de fase que promovem o desenvolvimento de propriedades de ligação, que vão refletir no estado final do produto (VLASOVA *et al.*, 2002).

A redução de formação da escória tem levado alguns estudiosos a investigar processos para a sua obtenção, o que segundo estes pesquisadores, podem ser divididos em cinco passos: (1) carga do forno; (2) fusão; (3) refino; (4) formação da escória e (5) vazamento. Tal estudo permitiu determinar, além dos mecanismos, também os fenômenos envolvidos, mostrando que o tamanho das bolhas de gases desprendidos do interior do metal líquido são um parâmetro chave para redução da escoria em forno a arco elétrico (EAF) (GWÉNAELLE *et al.*, 2005).

O processo de refino do ferro gusa para obtenção de aço gera grande quantidade de escória, onde em cada tonelada de aço produzido, gera em torno de 150 kg de escória. Neste sentido, investigação tem sido conduzida no sentido de viabilizar o produto como matéria prima de uso na pavimentação, agregado miúdo na composi-

ção do concreto, como fertilizantes na agricultura, na obtenção de vidros, revestimentos cerâmicos, britas siderúrgicas, dentre outros. Algumas pesquisas têm sido conduzidas no sentido de obter pigmentos cerâmicos, os quais são gerados por mudanças cristalográficas induzidas por tratamento térmico (DELLA *et al.*, 2005).

Neste sentido, o presente trabalho pretende investigar a escória proveniente do processo de fundição para a obtenção de níquel, como pigmento a ser incorporado na indústria cerâmica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A partir da extração do minério do níquel, via mina subterrânea, este produto é encaminhado para um processo de beneficiamento, onde acontece a concentração dos metais valiosos (Ni, Cu, Co) para o processo de obtenção de níquel. O processo segue as etapas de britagem, moagem e flotação, etapa onde acontece a separação dos metais valiosos, dos metais não valiosos. Os metais não valiosos são depositados na barragem de rejeito, e os valiosos seguem o circuito de espessamento (concentração do sólido), e a última etapa da concentração ocorre na filtragem, onde é retirada a umidade da polpa do concentrado, que é transportado para o processo e fundição.

A partir da obtenção da escória de níquel pelo processo de fundição, foi retirada uma amostra, a qual foi submetida a um peneiramento para classificação granulométrica, utilizando um equipamento modelo Telastem.

Esta amostra foi levada para o laboratório para ser retirada sua umidade em uma mufla (Quimis). Logo após, este material foi moído através de painéis vibratórios até uma granulometria que pudesse ser analisada em um espectrômetro de raios-X (RIX-1000), para levantar a composição química deste material. Logo após este material ser moído, foi levado a uma prensa hidráulica com uma pressão de 2,5 t a por um tempo de 30 segundos para fabricação de 10 corpos de prova, que foram submetidas aos pares à temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C. Estes corpos de prova na forma de pastilhas foram resfriados dentro da própria mufla, a fim de se evitar um choque térmico e realizar um tratamento térmico ao ar. Estas pastilhas foram levadas ao espectrômetro de raios-X, para análise da composição química dos elementos que constituem a escória de níquel. As pastilhas e uma amostra do material moído foram classificados granulometricamente e, em seguida, foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por difração de raios-X, a fim de conhecer sua morfologia e possível formação de fases.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma amostra de escória foi retirada do forno elétrico, seguindo normas da ABNT-10007. Foi utilizada a técnica de metalurgia do pó e realizada uma classificação granulométrica, onde foi possível observar que

a maior porcentagem de material retido se encontra na peneira de malha de #270, que representa partículas da ordem de 59  $\mu\text{m}$ .

Através da porcentagem acumulada observou-se que 48% das partículas estão concentradas até peneira de #400, o que denota uma grande quantidade de partículas abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , que é um indicativo de um bom fator de densificação, levando a obtenção de corpos de prova com boa resistência mecânica a verde.

Foi realizada uma análise através de microscopia eletrônica de varredura, evidenciando uma geometria fortemente irregular, o que juntamente com a granulometria obtida favorece a uma alta resistência mecânica, na obtenção de corpos de prova, conforme comentado acima.

A figura 1 mostra uma micrografia da amostra do pó, onde é possível observar uma forte irregularidade na forma, tendendo a geometria não esférica, o que favorece a sua compactação na fabricação de amostras, sem necessidades de ligantes para conferir resistência mecânica aos corpos de prova.

A partir de amostras de escória de níquel foram produzidos corpos de prova (Fig. 2), os quais foram submetidos a temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000 °C e, para cada uma destas temperaturas foram realizados análises por difração de raio X, para verificar possível formação de fases, responsável por possíveis propriedades ópticas, mecânicas, elétrica, dentre outras.

As figuras a seguir correspondem aos difratogramas referentes às temperaturas dos ensaios. Na temperatura de 600 °C (Fig. 3a), as principais fases são olivine ( $\text{Mg}_2\text{FeO}_4\text{SiO}_4$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Tais fases são representadas pelos picos mais fortes e apresentam uma quantidade de Fe elevado na sua constituição. Tal elemento, dependendo do seu estado de oxidação, pode conferir uma cor específica, isto é, o óxido de ferro III confere ao vidro a coloração verde, enquanto para produto semivitrificado pode conferir cor vermelha, já confirmado em literatura (Van Vlack, 1973). Na temperatura de 700 °C as principais fases são hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com predominância deste último, onde pode-se verificar o desaparecimento da fase olivine (Fig. 3b). Tal comportamento é verificado até na temperatura de 800°C. Na temperatura de 800°C (Fig. 3c), as

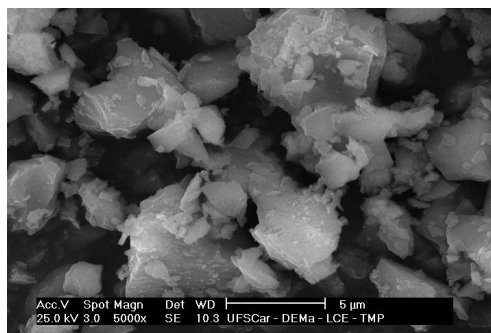


Figura 1: Micrografia da amostra de escória pulverizada de escória de níquel.

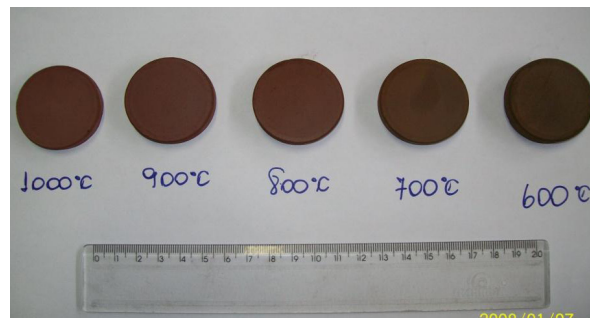


Figura 2: Corpos de prova submetidos a temperatura entre 600 a 1000°C.

fases magnetita e hematita se mantêm com predominância da formação da hematita. Sendo assim, na faixa de temperatura entre 700°C e 800°C, verifica-se a transição do  $\text{Fe}^{+4}$  para  $\text{Fe}^{+3}$ . Tal transição permite verificar que há uma mudança de fase com alternância de cores, confirmado pelos corpos de prova submetidos nesta faixa de temperatura. Na temperatura de 900°C (Fig. 3d), os picos mais elevados são representados pelas fases magnetita e hematita. Pode-se verificar a formação da fase verde Pigeonite -  $\text{Mg}_{1.08}\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_2\text{O}_6$ , enquanto as fases magnetita e hematita apresentam um aumento considerável. No difratograma realizado em amostras submetidas à temperatura de 1000°C (Fig. 3e), evidencia-se que hematita é sempre mais baixa, devido ao processo de redução do forno elétrico. Neste processo, a magnetita do forno *Flash* é reduzida através do carbono existente no coque que é adicionado ao processo, para redução dos óxidos oriundo do forno *Flash*, o que é refletido pela coloração mais clara do corpo de prova.

## CONCLUSÃO

Na temperatura de 600 °C foi evidenciada a fase olivine de composição ( $\text{Mg}_2\text{FeO}_4\text{SiO}_4$ ). Tal fase em temperatura acima de 700 °C desaparece, mostrando então que é possível utilizá-la em pigmento cerâmico até a temperatura de 600°C.

Já a fase de magnetita e hematita de composição ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), está presente em todas as temperaturas trabalhadas. Tal estabilidade permite afirmar que é possível ter um pigmento estável em temperaturas elevadas.

As nuances de cores são decorrentes de pequenas variações das fases majoritárias, ou seja, hematita e magnetita e sua interação com fases como Forsterite ( $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) e Pigeonite ( $\text{Mg}_{1.08}\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_2\text{O}_6$ ).

Nas análises de difração de raios-X pode-se verificar um baixo índice de metais pesados, o que se deve à sua provável lixiviação ocorrido nos depósitos de descartes.

A possibilidade do reaproveitamento da escória de níquel é uma alternativa viável, a fim de reduzir o impacto ambiental, mas é necessário ressaltar que caracterizações e análises devem ser feitas durante a coleta de amostras a fim de monitorar a presença de possíveis metais pesados.

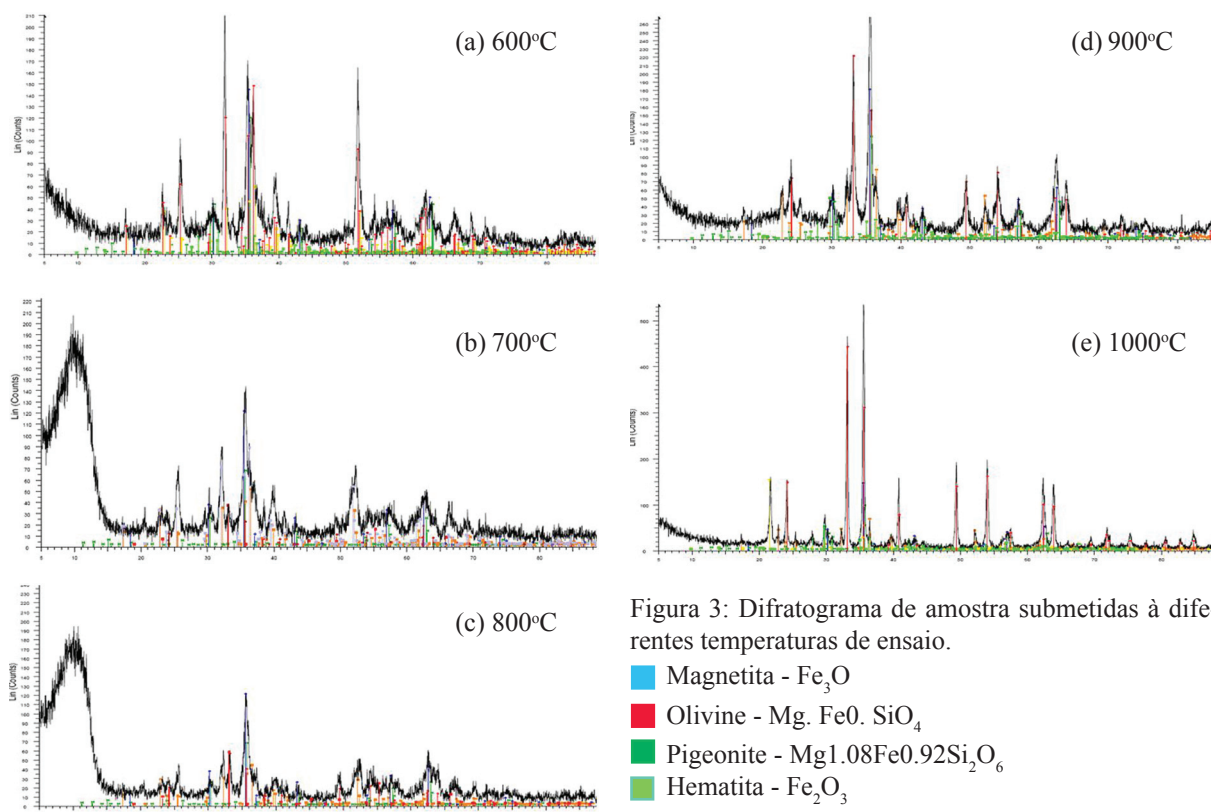


Figura 3: Difratoograma de amostra submetidas à diferentes temperaturas de ensaio.

■ Magnetita -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 ■ Olivine -  $\text{Mg, FeO, SiO}_4$   
 ■ Pigeonite -  $\text{Mg}_{1.08}\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_2\text{O}_6$   
 ■ Hematita -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), NBR (Norma Brasileira Regulamentadora), 10007, Resíduos Sólidos, Classificação.
- ALTUNDOGAN, H. S. & TUMEN, F. Metal recovery copper convert slag by roasting with ferric sulphate. **Hydrometallurgy**, 44, 1997, p. 261-267.
- BAGLYUK, G.A. & POSNYAK, L.A. Power metallurgy wear-resistant materials based on iron materials prepared by sintering and infiltration, **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, Vol. 40, 2001, p.1-2.
- CARVALHO, M. T., FRANCKLIN JUNIOR, I., ZAMPIERON, J. V., Estudo preliminar da interação de escória de níquel em argamassa de cimento Portland, **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 25, 2008, p.3
- DELLA V.P., JUNKES J.A., KUHN I., HIELLA H.G., HORTZA D., Utilização do Subproduto da recuperação metálica de escorias de aços inoxidáveis na síntese de pigmentos cerâmicos; caracterização de matéria-prima, **Cerâmica**, v. 51, 2005, p. 111-116.
- GWÉNAELLE GUÉZENNEC-ANNE; CHRISTOPHE HEBER-JEAN, PATISSON FABRICE, SESSIECQ PHILIPPE, PIERRE BIRAT-JEAN, ABLITZER DENIS. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles, **Powder Technology**, 157, 2005, p.2-11.
- MROUEH, M. & WAHLSTROM, M., By-products and recycled materials in earth construction in Finland – an assessment of applicability, **Resources, Conservation and Recycling**, 35, 2002, p.117-129.
- RABAH, M.A., Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead / tin / bronze alloy from industrial scrap, **Hydrometallurgy**, 47, 1998, 281-295.
- TOSSAVAINEN, M. & FORSSBERG, E., The potential leachability from natural road construction materials, **The Science of the Total Environment**, 239, 1999, 31-47
- VLASOVA, M. V.; TOMILA, T. V.; MATSERA, V. E, KILIMNIK, A. & GOLUBNICHYI, A. Grinding slag from ferro-nickel process: some properties of the disperse system, **Powder Technology**, v. 124, 2002, p.101-105.
- VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo, ed. Edgard Blucher, 1973.