

CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DE SOLDAGEM A ARCO SUBMERSO

R. Annoni¹, P.S. Souza¹, M.B. Mansur¹, A. Miskufová², T. Havlik²

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31.270-901. e-mail:
marcelo.mansur@demet.ufmg.br

² Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Faculty of Metallurgy, Technical University of
Košice, Letná 9, 04200, Košice, Slovakia. e-mail: tomas.havlik@tuke.sk

RESUMO

A caracterização química e mineralógica de escórias geradas em processos de soldagem a arco submerso é realizada neste trabalho. O objetivo é quantificar as espécies presentes, assim como identificar as possíveis fases mineralógicas, com o intuito de estabelecer as melhores estratégias para a lixiviação das fases minerais contendo Al e Ti visando tratar o resíduo mediante o uso de rotas hidrometalúrgicas. Amostras de escórias de soldagem dos tipos neutras e ácidas fornecidas pela ESAB S/A Ind. e Com. foram inicialmente britadas, moídas, peneiradas, secadas e quarteadas; as amostras foram classificadas em duas faixas granulométricas distintas. Com relação à caracterização química, as amostras foram analisadas qualitativa e quantitativamente por fluorescência de Raios X. Amostras também foram digeridas em solução ácida, e o filtrado analisado por ICP-OES e absorção atômica. Após comparação nos resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas, concluiu-se que as amostras neutras analisadas continham 8,5-10,5% de Al e 0,5-1,1% de Ti, enquanto que as ácidas continham 13,7-14,1% de Al e 9,3-9,5% de Ti. Outras espécies como Mn, Si, Fe, Ca e Mg também foram encontradas nas amostras, bem como traços de vários outros elementos. Não foram observadas diferenças relevantes nos resultados para as análises das escórias neutras e ácidas nas diferentes granulometrias investigadas. Com relação à caracterização mineralógica, as seguintes fases cristalinas foram identificadas nas escórias ácidas e neutras: Al_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 e Fe. A presença considerável de espinélios contendo Al em todas as amostras de escórias analisadas indica que a lixiviação destas fases deverá requerer condições bastante agressivas, ou mesmo a necessidade de pré-tratamento das escórias mediante processo de fusão.

PALAVRAS-CHAVE: escórias de soldagem; caracterização; meio ambiente; alumínio; titânio.

1. INTRODUÇÃO

O processo de soldagem a arco submerso é amplamente utilizado em indústrias mecânico-metalúrgicas. Durante a soldagem, um resíduo denominado “escória de soldagem à arco submerso” (ESAS) é gerado, que pode ser qualificado como ácido, neutro ou básico a depender da composição química do fluxo utilizado. Segundo Viana (2007), as ESAS são classificadas como classe II, não-inerte, por apresentar, como resultado do teste de solubilização, teores de Al acima dos limites máximos prescritos pela norma NBR 10.004 (2004). Em 2002 foram geradas 6.000 t de ESAS no Brasil, saltando para 10.500 t em 2008, o que representa um aumento de 75% em 6 anos. Avaliando-se sua composição química típica, verifica-se, nas escórias neutras e ácidas, a presença considerável de alumina (Al_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2). Logo a recuperação destes metais pode representar uma aplicação ambientalmente mais interessante para este resíduo, com possíveis vantagens econômicas.

A reciclagem das ESAS é recente, há poucos trabalhos na literatura a este respeito. Uma alternativa proposta é reutilização da escória na fabricação de novos fluxos, com resultados satisfatórios em escala laboratorial (Datta *et al.*, 2008; Singh & Pandey, 2009). Porém, a composição química dos consumíveis de soldagem deve seguir normas rigorosas, uma vez que esta influencia diretamente a qualidade da solda e suas propriedades. Assim, o uso das ESAS como matéria-prima na fabricação de novos fluxos em escala industrial, sem tratamento prévio, demandaria em modernização, adaptação e maior controle de processo das indústrias fabricantes de consumíveis, além de controle rigoroso sobre a composição das ESAS que necessitariam de constante avaliação. Além disso, as matérias-primas mais caras utilizadas na fabricação de fluxos, que são as ferro-ligas, são consumidas durante a soldagem, e as escórias não possuem mais os constituintes capazes de substituí-las. Contudo, de acordo com a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), as indústrias fabricantes de consumíveis de soldagem como empresas envolvidas na cadeia de comercialização dos produtos, apesar de não serem geradoras de ESAS devem compartilhar a responsabilidade pelo ciclo de vida desses materiais, sendo também responsáveis por garantir um descarte ambientalmente adequado aos resíduos. Um dos pontos fundamentais da PNRS é a chamada logística reversa que é constituída por um conjunto de ações que visam facilitar o retorno dos resíduos aos fabricantes primários para que sejam tratados ou reaproveitados em novos produtos. Outras possibilidades para o tratamento desses resíduos, avaliadas por alguns autores, seria a incorporação das ESAS noutros materiais, sem qualquer tipo de tratamento prévio ou segregação de seus constituintes. Morete *et al.* (2006) avaliaram as propriedades físico-químicas de corpos cerâmicos incorporados com escória de soldagem, enquanto Viana *et al.* (2006, 2008) avaliaram o reaproveitamento das ESAS na construção civil, na fabricação de cimento e de blocos de concreto, tendo sido verificado um aumento na resistência mecânica dos produtos estudados. Viana (2007) também concluiu experimentalmente que as ESAS podem substituir o agregado miúdo (areia) na produção de argamassas de múltiplo uso, aquelas empregadas no assentamento de alvenaria de vedação e de revestimento de paredes e tetos, e ainda como revestimento de pisos e contra-pisos. Apesar das vantagens encontradas, tais aplicações envolvem somente a incorporação deste resíduo em outros produtos com valor agregado relativamente mais baixo, sem recuperar, de fato, seus componentes economicamente mais valiosos.

Por se tratar de resíduos de composição variada, o uso de rotas hidrometalúrgicas, que são mais flexíveis que as pirometalúrgicas, além de serem viáveis em pequena escala, podem representar uma alternativa atrativa para recuperar Al e Ti, suscetíveis de serem empregados noutras aplicações. Além da valoração do resíduo, o volume de material a ser descartado poderia ser reduzido, com vantagens nitidamente econômicas e ambientais (Matjie *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2008). Nas rotas hidrometalúrgicas, a etapa crucial é a lixiviação, que depende diretamente da estrutura química das fases presentes no sólido. Assim, o objetivo deste trabalho consiste em caracterizar as escórias de soldagem à arco submerso, tanto do ponto de vista de sua composição química elementar quanto mineralógica, de modo a subsidiar a escolha por potenciais meios lixiviantes a serem usados no tratamento hidrometalúrgico destes resíduos.

2. METODOLOGIA

2.1. Coleta e preparação das amostras de ESAS

Amostras de escória de soldagem a arco submerso (ESAS) foram coletadas em empresas geradoras deste tipo de resíduo localizadas na região da grande Belo Horizonte, MG, tendo sido oferecidas pela ESAB S/A Ind. e Comércio. Estas foram inicialmente agrupadas em escórias ácidas, neutras e básicas, de acordo com a especificação do fabricante de fluxos de soldagem, sendo as últimas descartadas do estudo por possuírem baixos teores relativos de Ti e Al, segundo Viana *et al.* (2006). Assim, as amostras ácidas e neutras foram britadas (britador de mandíbulas, passagem única), depois moídas (moinho de disco, passagem única), peneiradas a úmido por 30 minutos (abaixo de 0,037mm, entre 0,037 e 0,074mm, entre 0,074 e 0,149mm, e acima de 0,149mm), secadas em estufa a 50°C por dois dias e quarteadas (amostras contendo de 10 a 20g de escória).

2.2. Ensaios de caracterização química e mineralógica das ESAS

Amostras de ESAS ácidas e neutras foram caracterizadas com relação à sua composição química utilizando-se os seguintes métodos: (i) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), tendo sido realizada análise qualitativa (marca Philips, modelo PW 2400) e quantitativa (marca Panalytical, modelo Axios), (ii) Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, marca Varian, modelo AA-20+) e (iii) Espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-OES, marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV). As análises por ICP-OES e AAS foram realizadas para quantificar apenas os teores de alumínio e titânio. Para tal, as amostras sofreram fusão após adição de peróxido de sódio e carbonato de sódio, seguida de dissolução em HCl. Com relação à caracterização mineralógica, utilizou-se o método de Difração de Raios-X (XRD, marca Philips, modelo PW 1710), visando identificar as principais fases cristalinas presentes no material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Coleta e preparação das amostras de ESAS

Na Tabela I encontram-se reunidos os resultados referentes à preparação das amostras. Após o tratamento englobando britagem, moagem e peneiramento das amostras de ESAS neutras e ácidas, verificou-se uma perda em massa de 0,3Kg e 0,6Kg, respectivamente, o que equivale a uma eficiência de 96,7% e 92,9%.

Com relação à distribuição granulométrica, tem-se que a menor quantidade de material ficou retida na fração mais grosseira (acima de 0,149mm): 5,0% para a escória ácida e 12,6% para a neutra. Observou-se, ainda, que uma quantidade significativa de material fino abaixo de 0,037mm foi obtida (29,2% para a escória ácida e 35,6% para a neutra), o que evidencia o caráter quebradiço das amostras consideradas. Estas duas frações, a mais grossa e a mais fina, foram desconsideradas do estudo, que foi realizado utilizando-se somente as duas frações intermediárias, assim denominadas:

- Amostra 01 (ácida ou neutra), mais grossa: entre 0,149 e 0,074mm
- Amostra 02 (ácida ou neutra), mais fina: entre 0,074 e 0,037mm

Tabela I: Resumo dos resultados da etapa de preparação das amostras.

Tipo de escória	Massa (Kg)	Faixa granulométrica	Massa final (Kg) e Percentual (%)
Ácida	Inicial = 8,5 Final = 7,9	Acima de 0,149mm	0,4 (5,0%)
		Entre 0,149 e 0,074mm (amostra ácida 01)	3,1 (39,2%)
		Entre 0,074 e 0,037mm (amostra ácida 02)	2,1 (26,6%)
		Abaixo de 0,037mm	2,3 (29,2%)
Neutra	Inicial = 9,0 Final = 8,7	Acima de 0,149mm	1,1 (12,6%)
		Entre 0,149 e 0,074mm (amostra neutra 01)	2,5 (28,7%)
		Entre 0,074 e 0,037mm (amostra neutra 02)	2,0 (22,9%)
		Abaixo de 0,037mm	3,1 (35,6%)

3.2. Ensaio de caracterização química e mineralógica das ESAS

A composição qualitativa por XRF para as amostras ácidas e básicas é apresentada na Tabela II. Primeiramente tem-se que não houve diferença significativa nas análises das amostras ácidas ou neutras quando se considerou diferentes faixas granulométricas, logo a composição é praticamente idêntica nas duas faixas de tamanho analisadas.

Com relação às amostras ácidas, Al, Mn e O são os elementos encontrados em maior proporção, os elementos com teor médio são Si, Fe e Ti, enquanto outros elementos foram identificados em menor proporção ou traços. Já para as amostras neutras, os elementos majoritários são também Al, Mn e O, acrescidos do Si. Os elementos com teor médio são Fe, Ca e Mg, enquanto outros elementos foram identificados em menor proporção ou traços.

De uma maneira geral, a composição química das ESAS pode variar de forma considerável pois depende da composição do fluxo de soldagem que as originou. Em outras palavras, pode-se esperar variações mesmo entre amostras de uma mesma classe, se ácida, neutra ou básica. Mesmo assim, a composição química qualitativa encontrada para as amostras analisadas neste estudo corrobora a informação encontrada por Viana *et al.* (2006), apesar de alguma variação nos teores qualitativos de Ca e Mg. Há ainda concordância qualitativa nos resultados encontrados nos dois estudos, ou seja, elevado teor de Al nas escórias ácida e neutra, e teor de Ti relativamente maior na escória ácida que na neutra. Pode-se afirmar, ainda, que a presença de oxigênio nas duas amostras de escórias pode indicar que as espécies metálicas encontram-se presentes no material analisado sob a forma de óxidos.

Tabela II: Análise qualitativa das ESAS ácidas e neutras por XRF.

Teor qualitativo	Elementos presentes nas amostras ácidas 01 e 02	Elementos presentes nas amostras neutras 01 e 02
Elevado	Mn, Al, O	Mn, Al, Si, O
Médio	Si, Fe, Ti	Fe, Ca, Mg
Baixo	Ca, Mg, Zr	Ti, Zr
Pequeno (traços)	Ni, K, Cr, Ce, Ba, Na, Nb, S, F, P, Cl	Ni, K, Cr, Ce, S, Ba, Na, Nb, Li, F

Na Tabela III é apresentado o resultado da análise quantitativa das amostras ácidas e neutras obtida por XRF. Novamente, para as escórias ácidas e neutras, não se verificaram diferenças significativas para as duas faixas granulométricas analisadas, corroborando a análise qualitativa discutida anteriormente. Com relação à composição das amostras, verifica-se que a quantidade de Al e Ti nas amostras ácidas é de aproximadamente 14% e 9,5%, respectivamente, enquanto que nas escórias neutras é de aproximadamente 10,5% e somente 0,5%. Outros elementos presentes com teores superiores a 5% nas amostras ácidas são MnO (23%), SiO₂ (11%), Fe₂O₃ (10%), CaO (6%),

enquanto que os demais constituintes representam em torno de 12%; para as amostras neutras, os elementos presentes com teores acima de 5% são SiO₂ (24%), MgO (23%), CaO (14%) e MnO (5%), enquanto que os demais representam cerca de 15%. Comparando-se os resultados das análises XRF mostrados nas Tabelas II e III pode-se dizer que eles são similares para quase todos os elementos, exceto o Mn na amostra neutra que aparece na análise qualitativa como elemento de elevado teor e na análise quantitativa com teor médio ou baixo.

Tabela III: Análise quantitativa das ESAS obtida por XRF.

Elementos	Ácida 01 (%)	Ácida 02 (%)	Neutra 01 (%)	Neutra 02 (%)
Al ₂ O ₃ / Al	25,75 / 13,63	26,00 / 13,76	19,98 / 10,58	19,59 / 10,37
MnO / Mn	23,26 / 18,01	22,58 / 17,48	5,29 / 4,09	5,39 / 4,18
SiO ₂	11,02	11,76	23,63	23,44
TiO ₂ / Ti	10,99 / 9,51	10,98 / 9,49	0,75 / 0,45	0,78 / 0,47
Fe ₂ O ₃ / Fe	9,88 / 3,46	10,14 / 3,55	3,76 / 1,31	4,01 / 1,40
CaO	6,29	6,88	13,48	13,66
Na ₂ O	2,46	2,55	3,78	3,79
ZrO ₂	2,23	2,17	0,65	0,62
MgO	2,04	2,16	22,54	22,68
V ₂ O ₅	1,62	-	-	-
K ₂ O	0,72	0,80	0,57	-
F	1,78	1,55	4,88	4,82
Outros	1,98	2,44	0,70	1,23

A composição química destas mesmas amostras foi avaliada pelos métodos ICP-OES e AAS para Al e Ti. É importante comentar que tais análises corroboraram os resultados anteriores realizados por XRF de que não houve diferença marcante na composição química das amostras ácida e neutra nas diferentes granulometrias. Portanto, na Tabela IV, utilizou-se a média nas duas análises para fazer-se a comparação entre as análises obtidas pelas diferentes técnicas analíticas utilizadas no estudo. Verificou-se discrepância nos resultados encontrados. Nas análises de ICP-OES, houve concordância apenas no resultado de Ti para a amostra ácida, enquanto que nas análises de AAS concordaram apenas os resultados para Al. Assim, como se observou maior concordância entre os valores obtidos por XRF (as concordâncias estão marcadas em cinza na Tabela IV), adotou-se os valores obtidos por esta técnica como referência neste trabalho, que é utilizada na ESAB S/A Ind. e Comércio para quantificar os elementos nas ESAS.

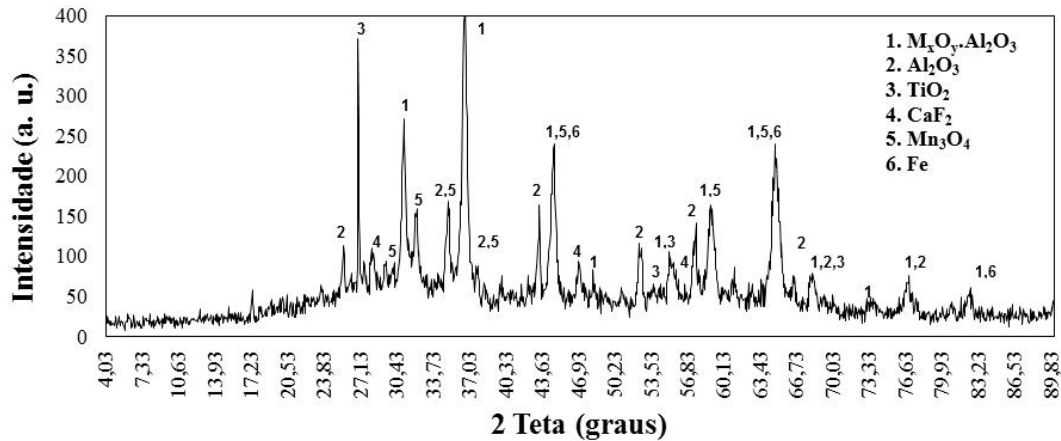
Tabela IV: Composição química comparativa realizada por diferentes métodos analíticos.

Elemento	XRF		ICP- OES		AAS	
	Ácida	Neutra	Ácida	Neutra	Ácida	Neutra
Al	13,70	10,48	24,00	13,87	14,10	8,25
Ti	9,50	0,46	9,35	3,84	15,35	1,10

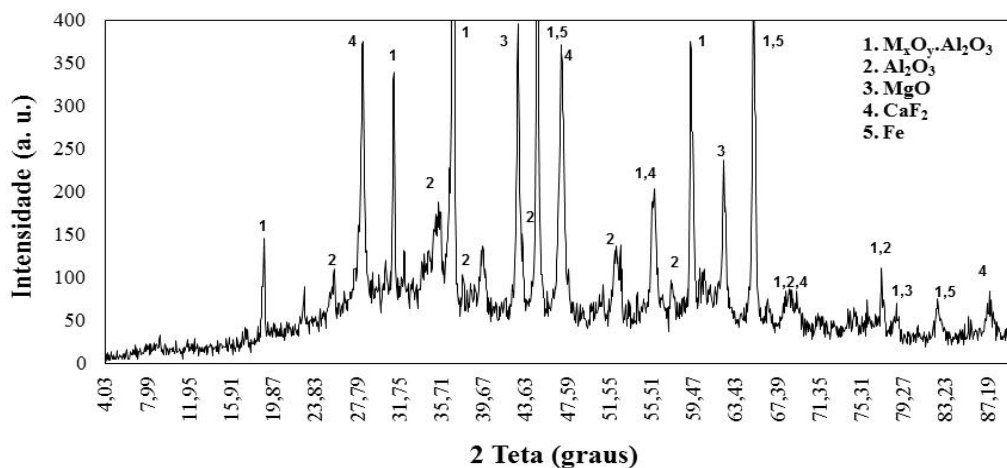
Comparando-se os resultados mostrados na Tabela III com os obtidos por Viana *et al.* (2006), tem-se que as escórias ácidas e neutras analisadas no presente trabalho possuem menores teores de Al. O teor de Ti, porém, encontra-se bastante próximo. Contudo, diferenças significativas também foram evidenciadas nos teores de Mn, Mg, Si, Fe e Ca, elementos identificados na análise qualitativa por XRF como presentes em maior e média quantidade, indicando que a composição das escórias é muito variável. Como já comentado, tal diferença decorre da composição do fluxo de soldagem adotado no processo e, ainda, do tipo de arame utilizado na soldagem. Assim, ESAS de

um mesmo tipo (neutra, ácida ou básica) podem apresentar composições químicas relativamente distintas.

Na Figura 1 estão mostrados os difratogramas obtidos por XRD para as amostras ácida e neutra. Para diferentes granulometrias de amostras ácidas e neutras, novamente os resultados de composição mineralógica foram semelhantes.



(a)



(b)

FIGURA 1: COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA OBTIDA POR XRD PARA AMOSTRA (A) ÁCIDA E (B) NEUTRA.

De acordo com a análise prévia dos difratogramas obtidos para as escórias ácidas, foram identificadas as seguintes fases cristalinas: Al_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 e Fe . A fase $\text{M}_x\text{O}_y\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ é uma estrutura de espinélio verificada nas duas amostras (onde M pode representar Fe, Mg), não sendo possível afirmar quais elementos realmente formam sua estrutura. Inicialmente foi identificada a fase Mn_3O_4 , que também apresenta tal estrutura e que deveria ser confirmada por outro método de análise, como por exemplo, via microscopia eletrônica de varredura ou mesmo espectroscopia Raman. Entretanto não foi possível confirmar a presença desta fase nas demais análises realizadas. Por outro lado, esta fase foi identificada em fluxos aglomerados por Mercado *et al.* (2003) indicando que ela pode ainda estar presente na escória, assim como Al_2O_3 , TiO_2 e CaF_2 , ou seja, estas são fases presentes no fluxo aglomerado que continuam presentes na escória. O silício, que foi identificado nas análises de XRF não foi identificado por XRD, indicando que este elemento possivelmente se encontra em fase vítrea (amorfa).

Para as escórias neutras foram identificadas as seguintes fases cristalinas nas duas amostras: Al_2O_3 , MgO , CaF_2 e Fe . Fases contendo Ti não foram identificadas, corroborando o baixo teor deste metal nas amostras neutras. A fase $\text{M}_x\text{O}_y\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ que indica uma estrutura de espinélio também foi identificada porém,

assim como nas escórias ácidas, não foi possível identificar exatamente quais seriam todos os espinélios presentes. Assim como nas escórias ácidas, o silício, que foi identificado nas análises de XRF mostrado na Tabela III, não foi identificado por XRD, indicando que este elemento possivelmente se encontra em fase vítrea (amorfa).

4. CONCLUSÕES

A caracterização de escórias de soldagem a arco submerso foi realizada neste estudo visando quantificar os elementos químicos presentes e identificar as fases mineralógicas predominantes, visando subsidiar o estabelecimento de estratégias de lixiviação do resíduo para fins de recuperação hidrometalúrgica de Al e Ti. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Com relação à composição química, tem-se que as amostras neutras analisadas continham 8,5-10,5% de Al e 0,5-1,1% de Ti, enquanto que as ácidas continham 13,7-14,1% de Al e 9,3-9,5% de Ti;
- Outras espécies como Mn, Si, Fe, Ca e Mg também foram encontradas nas amostras analisadas, bem como traços de vários outros elementos;
- Não foram observadas diferenças relevantes na composição química e mineralógica das escórias neutras e ácidas nas diferentes granulometrias investigadas;
- ESAS de um mesmo tipo (neutra, ácida ou básica) podem apresentar composições químicas relativamente distintas pois dependem da composição do fluxo utilizado e da aplicação da soldagem;
- Com relação à caracterização mineralógica, as seguintes fases cristalinas foram identificadas nas escórias ácidas e neutras: Al_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 e Fe; e,
- A presença considerável de espinélios contendo Al em todas as amostras de escórias analisadas indica que a lixiviação destas fases deverá requerer condições bastante agressivas e/ou necessidade de pré-tratamento, como, por exemplo, fusão do resíduo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Datta, S., Bandyopadhyay, A., Pal, P.K. Slag recycling in submerged arc welding and its influence on weld quality leading to parametric optimization. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 35, p.935-942, 2008.

Liu, X., Gai, G., Yang, Y., Sui, Z., Li, L., Fu, J. Kinetics of the leaching of TiO_2 from Ti-bearing blast furnace slag. *Journal of China University Mining & Technology*, 18, p.275-278, 2008.

Matjie, R.H., Scurrrell, M.S., Bunt, J. The selective dissolution of alumina, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixivants. *Minerals Engineering*, 18, p.801-810, 2005.

Mercado, A.M.P., Diaz, P.E., Hirata, V.M.L. Chemical and structural characterization of the crystalline phases in agglomerated fluxes for submerged-arc welding. *Journal of Materials Processing Technology*, 141, p.93-100, 2003.

Morete, G.F., Paranhos, R.P.R., Holanda, J.N.F. Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem, *Revista Matéria*, 11:3, p.232-237, 2006.

Singh, K., Pandey, S. Recycling of slag to act as a flux in submerged arc welding. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, p.552-558, 2009.

Viana, C.E., Dias, D.P., Paranhos, R.P.R. Reciclagem de Escórias de Fluxo de Soldagem na Construção Civil. In: XXXII CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, Belo Horizonte, 2006.

Viana, C.E. Escórias de Fluxo de Soldagem como Agregado Miúdo para a produção de Argamassa de múltiplo uso. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 112p., Dissertação, Mestrado em Eng. Civil, 2007.

Viana, C.E., Dias D.P., Holanda, J.N.F., Paranhos, R.P.R. Welding flux slag recycling for fabrication of multiple use mortar and bricks. In: XXXIV CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, São Paulo. p.18-21, 2008.