

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE
ESCÓRIAS DE ACIARIA DO PROCESSO LD COMO
ADIÇÃO EM CIMENTOS**

Adriana Guerra Gumieri

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Porto Alegre
2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE
ESCÓRIAS DE ACIARIA DO PROCESSO LD COMO
ADIÇÃO EM CIMENTOS**

Adriana Guerra Gumieri

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil
da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Porto Alegre
2002

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA e aprovada em sua forma final pelo orientador, co-orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dr.^a pela Universidade de São Paulo
Orientadora

Prof. Antônio Cezar Faria Vilela
Dr. pela Universidade Técnica de Aachen, Alemanha
Co-orientador

Prof. Francisco de Paula Simões Lopes Gastal
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

BANCA EXAMINADORA:

Jéfferson Libório – USP / São Carlos
Dr. pela Universidade de São Paulo / São Carlos

Carlos Alberto Mendes Moraes - UNISINOS
Dr. pela University of Manchester and Institute of Science and Technology
UMIST/ Inglaterra

Ângela Borges Masuero - UFRGS
Dr.^a pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

“Ainda que eu tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que eu tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

I Coríntios 13:2

“Compadece-te dos entes amados que te precederam na romagem da Grande Renovação. Chora, quando não possas evitar o pranto que te derrama da alma; no entanto, converte, quanto possível, as próprias lágrimas em bênçãos de trabalho e preces de esperança, porquanto eles te ouvem o coração na Vida Superior, sequiosos de se reunirem contigo para o reencontro no trabalho do próprio aperfeiçoamento, à procura do amor sem adeus.”

Emmanuel

Ao meu irmão João

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto de um esforço conjunto no qual a colaboração de muitas pessoas foi fundamental para sua realização. Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, me auxiliaram na realização deste trabalho e, em especial:

A Deus, por tudo, e por me sustentar nesta caminhada.

À minha orientadora, Prof^ª. Denise Dal Molin, pela amizade, pelos ensinamentos, pelo incentivo constante e pelo auxílio inestimável.

Ao meu Co-orientador, Prof. Antônio Vilela, pela amizade, pelo apoio incessante, e pela valiosa contribuição a este trabalho.

À Prof^ª. Ângela Masuero, pelo grande auxílio, pelas valiosas sugestões ao longo deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Carlos Alberto Moraes, pela amizade, pela importante contribuição, e pelo apoio durante a realização das análises térmicas e dos testes de granulação das escórias no LASID.

À engenheira química Feliciane Andrade, pelas análises químicas das escórias e pela amizade.

À engenheira química Daniela Graffitti, pela amizade e pelas importantes discussões sobre as análises de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias.

À engenheira metalúrgica Leila Zettermann, pelo auxílio nas análises de microscopia por microsonda eletrônica.

Ao técnico Alexandre Teixeira, do LASID, pela realização dos ensaios de termogravimetria das escórias.

Ao técnico Renato Figueira, do Dept^o. de Geociências da UFRGS, pelos difratogramas de difração de raios-X e pela colaboração nas análises dos mesmos.

Ao engenheiro Sydney Sabedot, do LAPROM, pela realização dos ensaios de granulometria à laser.

Ao Prof. Marcos Vasconcelos e à Cíntia Matsumura, do Dept^o. de Física da UFRGS, pela disponibilidade das sessões de microscopia por microsonda eletrônica.

Ao engenheiro Paulo Henrique (Chumbinho), pelo auxílio nas análises microscópicas por EDS.

À Prof^ª Ruth Hinrichs, do Dept^o de Geociências da UFRGS, pelos ensaios de perda ao fogo das escórias, e pelos ensinamentos das técnicas analíticas.

À banca examinadora deste trabalho, composta pelos professores Jéfferson Libório, Carlos Alberto Moraes e Ângela Masuero, pelas contribuições e sugestões apresentadas.

Aos professores do PPGEC, especialmente aos do NORIE, pelos ensinamentos e convívio.

Aos funcionários do LEME, Eurípedes Fontes, Aírton Freitas, Flávio Lima e Altemar Ramos (Sr. Teixeira), pelo apoio laboratorial e pela amizade.

Ao Éderson Soares, funcionário do LEME, pelo apoio laboratorial, pela grande colaboração durante a etapa de granulação das escórias no LASID, e pela amizade.

Às funcionárias da secretaria do PPGEC, especialmente à Elodia, pela atenção e pela consideração que sempre me foram dadas.

Aos bibliotecários da Escola de Engenharia da UFRGS, Janise Silva e Luiz Bicca, pelo auxílio durante a etapa de revisão bibliográfica desta pesquisa.

A todos os auxiliares de pesquisa do NORIE, especialmente Gustavo, Maurício, Alexandre, Luís, Guilherme, Márcio, Rodrigo, Diego e Juliana, e aos auxiliares de pesquisa do LASID, Geovani e Adriana, que muito colaboraram nesta pesquisa.

Agradeço especialmente ao Daniel Pagnussat, auxiliar de pesquisa do NORIE, pela amizade, dedicação e a grande colaboração na parte experimental deste trabalho, principalmente nos ensaios de expansão das escórias.

Às amigas Aguida Gomes e Adriana Silveira, companheiras de jornada, pelo apoio incomensurável, pelos ensinamentos, paciência, prestatividade e pela atenção que sempre dispensaram a mim.

Aos meus amigos do NORIE, Marlova, Fernanda, Lucília, Rosana, Paulo Sérgio, Ludmila, Alexandre, Diana, Jairo, Giane, Maki, Washington, Mônica, Patrícia, Antônio Eduardo, Taís, Roberto (Bob), Nelson, Alexandre, Hercília, Elvira e Renata, pela convivência e por proporcionarem muitos momentos de alegria, ajudando-me a superar as dificuldades.

À Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, especialmente aos colegas do Dept^o de Materiais e Construção da Escola de Engenharia, pelo incentivo e pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho. Ao Prof. Abdias

Gomes e ao técnico Marco Aurélio, pelo envio das amostras de escórias de resfriamento lento UFRGS.

À secretária Isa Marques, do Dept^o. de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da UFMG, pelo constante auxílio e pela amizade.

À Prof^a. Cássia, do Departamento de Geotecnia e Transportes da Escola de Engenharia da UFMG, pelo imprescindível apoio e atenção.

À empresa AÇOMINAS – Aço Minas Gerais S.A., em especial ao engenheiro Alexandre Ribeiro Valle e ao técnico José Carlos Maciel, pela atenção dispendida e pelo fornecimento das amostras de escória. Ao engenheiro Alexandre Ribeiro Valle, pelo apoio durante a realização deste trabalho, sobretudo, pela viabilização do teste de granulação das escórias nesta empresa, contribuindo decisivamente para a realização desta pesquisa.

À CAPES/PICDT pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas de pós-graduação, Jaime Federici, Vladimir Caramori e Giuliana Furtado, pela amizade e o convívio em Porto Alegre.

Aos meus amigos do Garden Apart Hotel, principalmente ao Jairo Roa Rojas e ao Marshall Ítalo Fontes, cuja convivência e amizade renderam bons momentos de diversão e alegria, sobretudo no meu primeiro ano em Porto Alegre, ajudando-me a amenizar a saudade de casa.

À Dona Ana e família, por me acolherem no Garden Apart Hotel.

À minha família, pelo imprescindível apoio e incentivo.

A todos que me ajudaram a vencer mais esta etapa, o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE EQUAÇÕES	xix
LISTA DE ABREVIATURAS	xx
LISTA DE SÍMBOLOS	xxii
RESUMO	xxiii
ABSTRACT	xxiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	4
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA	5
1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 PRODUÇÃO DE AÇO E GERAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA	7
2.2 O PROCESSO DE ACIARIA LD	9
2.3 AS ESCÓRIAS DE ACIARIA LD	13
2.3.1 Características das escórias de aciaria LD	15
2.4 O FENÔMENO DA EXPANSIBILIDADE DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA	22
2.4.1 Expansão devido ao óxido de cálcio livre e ao óxido de magnésio não-reagido	22
2.4.2 Expansão devido ao polimorfismo do silicato dicálcico	26
2.4.3 Expansão devido à oxidação do ferro metálico	28
2.4.4 Métodos de avaliação da expansibilidade das escórias	29

2.4.5 A expansibilidade das escórias de aciaria em materiais de construção – estado da arte	32
2.5 TRATAMENTO PARA ESTABILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA	46
2.5.1 Tratamento por “envelhecimento” ou “cura” das escórias	46
2.5.2 Tratamento das escórias na fase líquida	51
2.6 UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA	62
2.6.1 Utilização na agricultura	64
2.6.2 Utilização em estradas e pavimentação	65
2.6.3 Utilização em cimentos, concretos e argamassas	71
2.6.3.1 <i>Utilização em cimentos</i>	72
2.6.3.2 <i>Utilização como adição em concretos e argamassas</i>	82
2.6.3.3 <i>Utilização como agregados em concretos, argamassas e blocos</i>	83
2.7 ANÁLISE CRÍTICA DA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	84
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	88
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	90
3.1.1 Escórias de aciaria	90
3.1.2 Agregado graúdo	91
3.1.3 Agregado miúdo	92
3.1.4 Cimento Portland	93
3.1.5 Clínquer de cimento Portland e gesso	94
3.1.6 Água	94
3.2 MÉTODOS UTILIZADOS	94
3.2.1 Coleta das amostras	94
3.2.2 Métodos de caracterização das escórias LD	95
3.2.2.1 <i>Caracterização física</i>	95
3.2.2.2 <i>Caracterização química</i>	95
3.2.2.3 <i>Caracterização ambiental</i>	96
3.2.2.4 <i>Caracterização mineralógica</i>	97
3.2.2.5 <i>Caracterização microestrutural</i>	97
3.2.3 Métodos de análise do comportamento mecânico de concretos com adição de escórias LD	98
3.2.3.1 <i>Dosagem e traços dos concretos adotados</i>	99
3.2.3.2 <i>Propriedades mecânicas dos concretos</i>	100

3.2.4 Métodos de avaliação da atividade pozolânica das escórias	100
3.2.4.1 <i>Preparo das escórias</i>	100
3.2.4.2 <i>Método químico</i>	101
3.2.4.3 <i>Método das argamassas de cimento</i>	102
3.2.5 Métodos de avaliação do fenômeno da expansão	102
3.2.5.1 <i>Método das agulhas “Le Chatelier”</i>	103
3.2.5.2 <i>Método acelerado das barras de argamassas</i>	103
3.2.5.3 <i>Método JIS A 5015</i>	105
3.2.6 Processos de estabilização das escórias LD	106
3.2.6.1 <i>Granulação na usina siderúrgica</i>	106
3.2.6.2 <i>Granulação em laboratório</i>	110
3.2.6.3 <i>Separação magnética das escórias granuladas</i>	111
3.2.6.4 <i>Grau de vitrificação e índice de refração</i>	113
3.2.7 Avaliação do cimento composto com escória de aciaria granulada	114
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS LD	115
4.1.1 Caracterização física	115
4.1.2 Caracterização química	117
4.1.2.1 <i>Composição química, teor de CaO_{livre} e perda ao fogo</i>	117
4.1.2.2 <i>Análises térmicas</i>	119
4.1.3 Caracterização ambiental	124
4.1.4 Caracterização mineralógica	126
4.1.5 Caracterização microestrutural	129
4.1.5.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura – análise por EDS</i>	129
4.1.5.2 <i>Microssonda eletrônica – análise por WDS</i>	131
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES REALIZADOS COM ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO	136
4.2.1 Resistência mecânica dos concretos com adições de escórias LD de resfriamento lento	136
4.2.1.1 <i>Resistência à compressão axial</i>	137
4.2.1.2 <i>Resistência à tração por compressão diametral</i>	139
4.2.2 Atividade pozolânica das escórias LD de resfriamento lento	141
4.2.2.1 <i>Método químico</i>	141

4.2.2.2 Método das argamassas de cimento	142
4.2.3 Conclusões dos ensaios preliminares realizados com escórias LD de resfriamento lento	143
4.3 ANÁLISE DO FENÔMENO DA EXPANSÃO DAS ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO	144
4.3.1 Método das agulhas “Le Chatelier”	144
4.3.2 Método acelerado das barras de argamassas	146
4.3.3 Método JIS A 5015	149
4.3.4 Conclusões das análises da expansão das escórias LD de resfriamento lento	164
4.4 ENSAIOS COM ESCÓRIA DE ACIARIA GRANULADA NA USINA SIDERÚRGICA	167
4.4.1 Caracterização da escória granulada na usina	167
4.4.1.1 Caracterização física	167
4.4.1.2 Caracterização química, teor de CaO_{livre} e perda ao fogo	170
4.4.1.3 Análises térmicas	172
4.4.1.4 Caracterização mineralógica	174
4.4.1.5 Grau de vitrificação e índice de refração	176
4.4.1.6 Caracterização microestrutural	176
4.4.2 Análise da expansão da escória granulada na usina	184
4.4.3 Atividade pozolânica da escória granulada na usina	185
4.4.3.1 Método químico	185
4.4.3.2 Método das argamassas de cimento	186
4.4.4 Avaliação do cimento composto com escória granulada na usina	187
4.5 ENSAIOS COM ESCÓRIA DE ACIARIA GRANULADA NO LABORATÓRIO .	191
4.5.1 Caracterização da escória granulada no laboratório	192
5 CONCLUSÕES	196
5.1 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO	196
5.2 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD GRANULADAS NA USINA SIDERÚRGICA	200
5.3 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD GRANULADAS NO LABORATÓRIO	202

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	204
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	206
ANEXOS	220
ANEXO 1: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA RL1 - ESCÓRIA DE ACIARIA LD RESFRIADA LENTAMENTE E MOÍDA, UTILIZADA NOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA – TEMPO DE MOAGEM IGUAL A 90 MINUTOS	221
ANEXO 2: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA RB1 - ESCÓRIA DE ACIARIA LD GRANULADA E MOÍDA, UTILIZADA NOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA – TEMPO DE MOAGEM IGUAL A 45 MINUTOS	224

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Produção de aço bruto no Brasil por processo de aciaria no ano de 2000	7
TABELA 2 Composição química média das escórias de aciaria LD	17
TABELA 3 Proporção de ocorrência de fases das escórias LD	20
TABELA 4 Constantes físico-químicas das reações de hidratação e carbonatação do CaO e do MgO.....	26
TABELA 5 Constantes físico-químicas das reações de oxidação, hidratação e corrosão do Fe ⁰	29
TABELA 6 Influência do teor de escória LD na expansão (em mm) da pasta	35
TABELA 7 Proporções dos materiais utilizados e resistência à compressão aos 28 e 90 dias para o cimento composto	75
TABELA 8 Proporções dos materiais utilizados e resistência à compressão aos 28, 90 e 365 dias para os concretos	84
TABELA 9 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica do agregado graúdo	92
TABELA 10 Composição granulométrica, módulo de finura e massa específica do agregado miúdo	92
TABELA 11 Frações granulométricas dos agregados utilizados no método das barras de argamassas	93
TABELA 12 Composição química do cimento Portland CPIS-32	93
TABELA 13 Características físicas do cimento Portland CPIS-32	94
TABELA 14 Traços, em massa, empregados nos concretos	99
TABELA 15 Composição granulométrica das escórias utilizadas no ensaio de expansão pelo método JIS A 5015	105
TABELA 16 Composição química do cadinho empregado na granulação da escória	110
TABELA 17 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica das amostras de escória LD resfriadas lentamente	116
TABELA 18 Composição química, CaO _{livre} , basicidade e perda ao fogo das amostras de escórias LD resfriadas lentamente	117
TABELA 19 Resultados das termoanálises das escórias de resfriamento lento ..	122

TABELA 20 Componentes do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias de resfriamento lento	123
TABELA 21 Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização da amostra RL1 realizados no Laboratório de Análise Química PURIQUIMA Ltda	125
TABELA 22 Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização da amostra RL1 realizados nos laboratórios da UFRGS	126
TABELA 23 Análise indicativa por MEV/EDS da escória LD – amostra RL1	130
TABELA 24 Análise por MS/WDS da escória LD – amostra RL1	134
TABELA 25 Traços dos concretos	136
TABELA 26 Resistência média à compressão axial dos concretos	137
TABELA 27 Resistência média à tração por compressão diametral aos 28 dias .	139
TABELA 28 Atividade pozolânica da escória LD – método químico	141
TABELA 29 Pozolanicidade da escória LD – método das argamassas de cimento	143
TABELA 30 Expansibilidade “Le Chatelier” – método a quente	145
TABELA 31 Expansibilidade pelo método acelerado das barras de argamassa ...	147
TABELA 32 Análise de variância dos resultados obtidos no ensaio de expansão pelo método acelerado das barras de argamassas	148
TABELA 33 Expansibilidade da escória LD – método JIS A 5015	153
TABELA 34 Resultados das termoanálises das escórias LD de resfriamento lento após ensaio de expansão	158
TABELA 35 Componentes do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD de resfriamento lento após ensaio de expansão	159
TABELA 36 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica da fração não-metálica da amostra RB1	169
TABELA 37 Composição química, $\text{CaO}_{\text{livre}}$, basicidade e perda ao fogo da amostra RB1	170
TABELA 38 Resultados das termoanálises da amostra RB1 – resfriamento brusco	173
TABELA 39 Análise por MS/WDS da amostra RB1 resfriamento brusco	182
TABELA 40 Expansibilidade “Le Chatelier” – métodos a quente e a frio	184
TABELA 41 Atividade pozolânica da escória granulada na usina - amostra RB1 - método químico	185
TABELA 42 Pozolanicidade da amostra RB1 – método das argamassas de cimento	187

TABELA 43 Resistência à compressão de argamassas com escória granulada ..	188
TABELA 44 Análise de variância dos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão axial de argamassas com clínquer e escória granulada	190
TABELA 45 Composição química, $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e basicidade das amostras RB1 (granulada na usina) e RB2 e RB3 (granuladas no laboratório)	193

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Seqüência operacional do processo de produção do aço em conversor LD: (1) carregamento da sucata sólida; (2) carregamento do gusa líquido; (3) sopro de oxigênio; (4) amostragem; (5) vazamento do aço e (6) vazamento da escória ..	12
FIGURA 2 Escória de aciaria líquida sendo descartada no pátio de resfriamento ..	14
FIGURA 3 Planta de beneficiamento para separação magnética da escória de aciaria	14
FIGURA 4 Escória de aciaria estocada em pilhas no pátio de deposição	14
FIGURA 5 Composição da escória LD no diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$	15
FIGURA 6 Análise microscópica de escória de aciaria LD - (MEV por elétrons secundários – ampliação de 200X)	19
FIGURA 7 Análise microscópica de escória de aciaria LD - (microsonda eletrônica – elétrons retroespalhados)	19
FIGURA 8 Características expansivas de um pavimento rodoviário construído com escória LD – Ouro Branco/MG	22
FIGURA 9 Sistema cristalino: (a) CaO ; (b) Ca(OH)_2	23
FIGURA 10 Análise microscópica de um periclásio em escória de aciaria LD (EPMA/MEV - ampliação de 120 X)	39
FIGURA 11 Ensaios de expansão à 60 e 82 °C para diferentes escórias de aciaria.	48
FIGURA 12 Lastro ferroviário construído com escória LD - AÇOMINAS/ MG	70
FIGURA 13 Passeio construído com escória LD – Ouro Branco/MG	71
FIGURA 14 Piso de depósito de lixo construído com escória LD – Ouro Branco /MG	71
FIGURA 15 Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental	89
FIGURA 16 Moldagem dos corpos-de-prova para ensaio de expansão pelo método JIS A 5015 (a) compactação do corpo-de-prova; (b) fixação do medidor de deformação; (c) croqui do corpos-de-prova após moldagem	105
FIGURA 17 Vista da área destinada à granulação da escória LD na usina siderúrgica mostrando o caminhão pipa e a caçamba empregados na granulação	107
FIGURA 18 Vista da área externa da aciaria da usina siderúrgica mostrando o vazamento da escória líquida do conversor LD para o pote de escória	107

FIGURA 19 Pote de escória LD sobre o carro-guia sendo içado pela ponte rolante	108
FIGURA 20 Testes de vazamento da escória líquida no pátio de resfriamento lento para verificação da quantidade de escória a ser vertida na granulação	108
FIGURA 21 Vazamento da escória líquida na caçamba com água onde notou-se a concentração de vapores durante a granulação	108
FIGURA 22 Vazamento da escória líquida restante do pote na área do pátio destinada ao resfriamento lento da escória	109
FIGURA 23 Vazamento da água da caçamba utilizada na granulação da escória LD	109
FIGURA 24 Retirada da escória granulada da caçamba com pá	109
FIGURA 25 Granulação da escória de aciaria no LASID: (a) retirada do cadinho do forno; (b) vazamento da escória líquida no tonel de água	111
FIGURA 26 Separador magnético das escórias	112
FIGURA 27 Detalhe da forma dos grãos das escórias LD de resfriamento lento ..	115
FIGURA 28 Curvas TG/DTG da amostra RL1	119
FIGURA 29 Curvas TG/DTG da amostra RL2	120
FIGURA 30 Curvas TG/DTG da amostra RL3	120
FIGURA 31 Curvas TG/DTG da amostra RL4	121
FIGURA 32 Difratoograma da amostra RL1	127
FIGURA 33 Difratoograma da amostra RL2	127
FIGURA 34 Difratoograma da amostra RL3	128
FIGURA 35 Difratoograma da amostra RL4	128
FIGURA 36 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 - MEV por elétrons secundários - ampliação de 1600X	130
FIGURA 37 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 - MEV por elétrons secundários - ampliação de 1035X	130
FIGURA 38 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) – MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 65X)	131
FIGURA 39 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) – MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 65X)	132
FIGURA 40 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) – MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 200X)	132

FIGURA 41 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (borda da amostra) – MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)	133
FIGURA 42 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (borda da amostra) – MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)	133
FIGURA 43 Resistência à compressão axial dos concretos	138
FIGURA 44 Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias	140
FIGURA 45 Diagrama de pozolanicidade da amostra RL1 e do cimento CPIS-32	142
FIGURA 46 Abertura das agulhas ‘Le Chatelier’ após o ensaio de expansão a quente – pasta contendo uma mistura de 70% RL1 e 30% cimento (% em massa)	145
FIGURA 47 Expansibilidade das escórias LD - método acelerado das barras	147
FIGURA 48 Expansibilidade da amostra RL1 - método JIS A 5015	150
FIGURA 49 Expansibilidade da amostra RL2 - método JIS A 5015	151
FIGURA 50 Expansibilidade da amostra RL3 - método JIS A 5015	151
FIGURA 51 Expansibilidade da amostra RL4 - método JIS A 5015	152
FIGURA 52 Expansibilidade média das escórias - método JIS A 5015	152
FIGURA 53 Curvas TG/DTG da amostra RL1 após ensaio de expansão	156
FIGURA 54 Curvas TG/DTG da amostra RL2 após ensaio de expansão	156
FIGURA 55 Curvas TG/DTG da amostra RL3 após ensaio de expansão	157
FIGURA 56 Curvas TG/DTG da amostra RL4 após ensaio de expansão	157
FIGURA 57 Comparação entre os difratogramas da amostra RL1 antes (RL1) e após (RL1-JIS) os ensaios de expansão	160
FIGURA 58 Comparação entre os difratogramas da amostra RL2 antes (RL2) e após (RL2-JIS) os ensaios de expansão	161
FIGURA 59 Comparação entre os difratogramas da amostra RL3 antes (RL3) e após (RL3-JIS) os ensaios de expansão	162
FIGURA 60 Comparação entre os difratogramas da amostra RL4 antes (RL4) e após (RL4-JIS) os ensaios de expansão	163
FIGURA 61 Forma dos grãos da fração não-metálica da escória granulada na usina – amostra RB1	167
FIGURA 62 Forma dos grãos da fração metálica da amostra RB1	168
FIGURA 63 Curvas TG/DTG da amostra RB1	173
FIGURA 64 Difratograma das frações metálica e não-metálica da amostra RB1...	174

FIGURA 65 Micrografia de um grão esférico da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco - MEV por elétrons secundários (ampliação de 50X)	177
FIGURA 66 Micrografia da textura do grão esférico da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco - MEV por elétrons secundários (ampliação de 1600X)	177
FIGURA 67 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (borda da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)	178
FIGURA 68 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (borda da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)	179
FIGURA 69 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (borda da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X).....	179
FIGURA 70 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (centro da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)	180
FIGURA 71 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (centro da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)	180
FIGURA 72 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (centro da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)	181
FIGURA 73 Micrografia da amostra RB1 – escória de resfriamento brusco – (centro da amostra) - MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)	181
FIGURA 74 Diagrama de pozolanicidade da amostra RB1 e do cimento CPIS-32	185
FIGURA 75 Resistência à compressão em função da idade dos corpos-de-prova - argamassas com clínquer e escória granulada	189
FIGURA 76 Resistência à compressão em função do teor de escória - argamassas com clínquer e escória granulada	189
FIGURA 77 Aspecto físico da amostra RB2 após a granulação	192
FIGURA 78 Aspecto físico da amostra RB3 após a granulação	192
FIGURA 79 Difractogramas das amostras RB2 e RB3 – granuladas no laboratório	194

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	24
EQUAÇÃO 2	24
EQUAÇÃO 3.....	25
EQUAÇÃO 4	25
EQUAÇÃO 5	25
EQUAÇÃO 6	37
EQUAÇÃO 7	37
EQUAÇÃO 8	57
EQUAÇÃO 9	57
EQUAÇÃO 10	57
EQUAÇÃO 11	73
EQUAÇÃO 12	123
EQUAÇÃO 13	123
EQUAÇÃO 14	123
EQUAÇÃO 15	123
EQUAÇÃO 16	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE – Escória de Aciaria Elétrica
AF – Escória de Alto-Forno
ASTM – *American Society for Test and Methods*
ANOWA – *One-Way Analysis of Variance*
BOF – *Blast Oxygen Furnace*
BR – Brasil
BS - EN – *British Standards - European Standard*
CBR – *California Bearing Ratio* – Índice Suporte Califórnia
CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado a Quente
CPIS-32 – Cimento Portland - Tipo IS – Classe 32
DER – Departamento de Estradas e Rodagem
Dim Máx – Dimensão Máxima Característica
DNER – Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DRX – Difração de Raios X
DTA – Análise Térmica Diferencial
DTG – Termogravimetria Derivada
EAF – *Electric Arc Furnace*
EDS – *Energy Dispersive Spectrometry*
EPMA – *Electron Probe Micro Analysis*
FRX – Fluorescência de Raios-X
IH – Índice de Hidraulicidade
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
JIS – *Japan Industrial Standard*
LD – *Linz-Donawitz*
LIF – *Lithium Fluoride*
LSF – Fator de Saturação da Cal
ME – Método de Ensaio
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MS – Microsonda Eletrônica
NBR – Norma Brasileira Registrada

NBRI – *National Building Research Institute*

OH – *Open Hearth*

PET – *Penta Erythrite*

PF – *Perda ao Fogo*

pH – *potencial de Hidrogênio*

PTM – *Pennsylvania Testing Method*

QDRX – *Difração de Raios-X Quantitativa*

RB1, RB2, RB3 – *amostras 5, 6, 7 – resfriamento brusco*

RL1, RL2, RL3, RL4 – *amostras 1, 2, 3, 4 – resfriamento lento*

SM – *Siemens-Martin*

TAP – *Thalium Biphthalate*

TG – *Termogravimetria*

WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometry*

LISTA DE SÍMBOLOS

C_2S – $2CaO.SiO_2$ – silicato dicálcico

C_3S – $3CaO.SiO_2$ – silicato tricálcico

C_2F – $2CaO.Fe_2O_3$ – ferrita dicálcica

CF – $CaO.Fe_2O_3$ – ferrita cálcica

a, c – parâmetros da célula unitária

Å – Angstrom – $1\text{Å} = 10^{-1}\text{ nm} = 10^{-10}\text{ m} = 10^{-8}\text{ cm}$

$\alpha, \alpha', \beta, \gamma$ – polimorfismo do silicato dicálcico

C_3A – $3CaO.Al_2O_3$ – aluminato tricálcico

C_4AF – $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ – ferro aluminato tetracálcico

– malha de peneira

d – distância interplanar

ΔH_2O – perda de massa correspondente à dehidroxilação do $Mg(OH)_2$ e do $Ca(OH)_2$

ΔCO_2 – perda de massa correspondente à dissociação do $MgCO_3$ e do $CaCO_3$

f_c – resistência à compressão axial dos concretos

f_t – resistência à tração por compressão diametral dos concretos

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA DO PROCESSO LD COMO ADIÇÃO EM CIMENTOS

Adriana Guerra Gumieri

RESUMO

A reciclagem de resíduos apresenta-se como uma alternativa adequada com relação à preservação dos recursos naturais e do meio ambiente. As escórias de aciaria são resíduos siderúrgicos originados na fabricação do aço, e são geradas em grandes quantidades. Estes resíduos são estocados nos pátios siderúrgicos, onde permanecem, na sua maioria, sem qualquer destino. Normalmente, as escórias de aciaria são volumetricamente instáveis, apresentando características expansivas, e por esta razão, a aplicação das mesmas em materiais de construção torna-se restrita. Esta pesquisa tem como objetivo estudar a viabilidade técnica do uso das escórias de aciaria LD como adição em cimentos, propondo um método de estabilização por meio de granulação por resfriamento brusco destas escórias, buscando, desta forma, a eliminação do fenômeno da expansão, e visando a melhoria das características destes resíduos. No processo de estabilização, a escória líquida foi granulada em uma usina siderúrgica. Estudos complementares de granulação foram realizados nos laboratórios da UFRGS, empregando-se escórias refundidas. A granulação por resfriamento brusco favoreceu a redução do $\text{CaO}_{\text{livre}}$, a eliminação do MgO na forma de periclásio, e a eliminação do $\beta\text{C}_2\text{S}$ das escórias, considerados agentes causadores da expansão. No entanto, a elevada basicidade da escória LD dificulta a formação da estrutura vítrea e a separação da fração metálica após o resfriamento brusco. Foram realizados ensaios de expansão das escórias, atividade pozolânica, e resistência mecânica de argamassas com escórias granuladas. O resfriamento brusco proporcionou a eliminação da expansão e o desenvolvimento das propriedades pozolânicas/cimentícias da escória granulada. Como adição em cimentos, do ponto de vista da resistência mecânica, as argamassas compostas com escórias granuladas e clínquer apresentaram níveis de resistência à compressão axial compatíveis com as especificações referentes ao cimento Portland composto, apesar destes resultados serem inferiores aos obtidos para as argamassas de referência.

STUDY OF THE TECHNICAL VIABILITY IN THE USE OF BOF SLAGS AS A MINERAL ADMIXTURE IN CEMENT

Adriana Guerra Gumieri

ABSTRACT

The recycling process of waste appears as an appropriated alternative to dumping and provides many environment benefits. Steel slag is metallurgical waste generated during the steelmaking process and is normally dumped in open areas. Steel slag, however, generally exhibit volumetric instability and show expansion with age, which is considered a limiting factor when used in civil construction. This report evaluates the use of BOF slag as a mineral admixture in cement, and proposes stabilization of the slag through a granulation by quenching method. The objective is to eliminate expansive characteristics and to improve mechanical performance when slag is used as a Portland cement component. In the stabilization process, liquid slag was granulated in a steel plant. Supplemental investigation of the re-melted steel slag was undertaken in the laboratory. The granulation by quenching method reduced traces of free lime in the slag, and improved elimination of periclase and $\beta\text{C}_2\text{S}$, which are considered causes of expansion. The high basicity of BOF slag, however, makes it difficult to convert its crystalline structure into an amorphous and the metallic fraction separation. Expansion tests, pozzolanic activity, and mechanical performance of the granulated slag were evaluated. Quenching provided an elimination of expansion and improved slag's pozzolanic activity. Results of the axial compression test, indicate that the mortars with granulated slags are satisfactory relative to Portland cement composite specifications containing blast-furnace slags. These results, however, are minor when compared to reference mortars.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a questão ambiental vem sendo amplamente discutida em todo o mundo e o interesse pela reciclagem de resíduos industriais tem crescido cada vez mais. Este crescimento é impulsionado pela consciência ambiental da sociedade e pela legislação ambiental, cada vez mais exigente. Desta forma, muitas empresas nos diversos setores estão investindo na capacitação de técnicos e na instalação de novos equipamentos de forma a eliminar a cultura do desperdício e promover métodos adequados para a reciclagem dos resíduos gerados em seus processos produtivos.

Portanto, a reciclagem e o aproveitamento de resíduos apresentam várias vantagens sob o ponto de vista da sustentabilidade, podendo ser considerados como fatores positivos para o meio ambiente, possibilitando, desta forma, a redução de áreas degradadas pela disposição dos mesmos, e a preservação dos recursos naturais.

A Secretaria de Minas e Metalurgia (BRASIL, 1997) ressalta que:

“... o firme comprometimento com a qualidade de produtos e serviços e a preservação do meio ambiente são atualmente demandas da comunidade que exige dos agentes econômicos um esforço crescente. Espera-se que o setor metalúrgico venha a firmar sua imagem, cada vez mais, como a de um setor de referência para o desenvolvimento sustentável, produzindo, sem danos ao meio ambiente, bens, subprodutos e resíduos recicláveis.”

A redução da geração de resíduos sólidos é meta comum para as indústrias siderúrgicas. No entanto, nos diversos processos produtivos nem sempre é possível a redução total dos mesmos. Dentro deste contexto, o estudo da possibilidade do aproveitamento de resíduos siderúrgicos nos diversos segmentos da construção civil é de grande importância, permitindo maior oferta dos materiais de construção e viabilizando a redução de custos.

A construção civil é um setor propício à realização da reciclagem de resíduos, considerando que este setor consome elevado volume de matérias-primas, e conseqüentemente, causa grandes impactos ambientais. Atualmente, no Brasil,

esta reciclagem ocorre principalmente na indústria cimenteira, com o uso das escórias de alto-forno granuladas (JOHN, 1997).

De acordo com o INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (1998), no Brasil, a produção de ferro-gusa gera 5,7 milhões de toneladas de escórias de alto-forno por ano, sendo que 5 milhões de toneladas são utilizadas na fabricação de cimento.

Com relação à produção do aço, são geradas cerca de 3,2 milhões de toneladas de escórias de aciaria por ano no Brasil, sendo que 68% deste total são geradas em conversores a oxigênio, nas aciarias LD (Linz-Donawitz). Aproximadamente, 44% das escórias LD são empregadas em lastros ferroviários, bases e sub-bases rodoviárias e 56% não possuem utilização definida, sendo estocadas nos pátios siderúrgicos (IBS, 1998).

A região Sudeste do Brasil é responsável por aproximadamente 95% da produção brasileira de aço bruto. A grande maioria das siderúrgicas localizam-se próximas a centros urbanos, e com isso, a demanda por áreas de estocagem das escórias geradas na região é crescente, contribuindo para o aumento das áreas degradadas e, conseqüentemente, do impacto ambiental. Desta forma, a viabilização da utilização das escórias de aciaria na construção civil é vantajosa não só sob o ponto de vista econômico, mas também pela preservação do meio ambiente, possibilitando a redução do volume de extração de matérias-primas não-renováveis, a redução da emissão de poluentes e a redução do consumo energético.

Yamamoto et al.¹ apud JOHN (2000) relatam que a produção de uma tonelada de clínquer pelo processo de via seca libera entre 820 e 870 kg de CO₂ para a atmosfera, dependendo do tipo de combustível usado e da eficiência do processo. Deste total, 66% é originado da decarbonatação do calcário. Os mesmos autores também citam que, no ano de 1996, a substituição de clínquer por escórias e cinzas volantes possibilitou a redução no consumo de combustível de 28% na indústria cimenteira do Brasil.

Segundo JOHN (1995), a redução do consumo de energia pode ocorrer porque os resíduos geralmente incorporam grande conteúdo energético. No caso das pozolanas e escórias, o nível de energia permite a produção de cimentos sem a

¹ YAMAMOTO, J.K. et al. Environmental impact reduction on the production of blended Portland Cement in Brazil. **Environmental Geosciences** v.4, n.4, p.192-206, 1997.

necessidade da calcinação da matéria-prima, permitindo a redução do consumo energético de até 80%. De acordo com este autor, os produtores de matérias-primas podem introduzir alterações de processo de produção, de forma a viabilizar ou melhorar o comportamento dos materiais em determinado tipo de aplicação, como é o caso das escórias de alto-forno granuladas.

No entanto, é de grande importância que os novos materiais empregados apresentem características compatíveis aos materiais já consagrados. Assim, a utilização adequada de um resíduo está condicionada ao conhecimento de suas características, envolvendo aspectos físicos, químicos e ambientais, bem como a avaliação do desempenho dos mesmos quando empregados.

A restrita aplicação dos resíduos, na maioria das vezes, está relacionada a diversos fatores tais como o desconhecimento das características destes materiais, a variabilidade inerente que os mesmos apresentam, bem como a inexistência de normas e especificações técnicas apropriadas a cada tipo de resíduo, dificultando, assim, a avaliação de parâmetros necessários ao estudo da viabilidade técnica do uso destes materiais nos diversos segmentos da construção civil.

Neste contexto, outro fator importante a ser considerado, está relacionado à própria conceituação de alguns materiais. No caso da maioria das escórias, apesar de testes não classificarem estes materiais como resíduos perigosos, sua classificação como *“resíduo sólido”* pode restringir o mercado e suas aplicações, devido à conotação pejorativa deste termo. Algumas escórias poderiam ser regulamentadas como *“subprodutos”* ou *“produtos”*, como já ocorre em alguns países. É o caso das escórias de alto-forno, onde estudos e desenvolvimento de tecnologias adequadas possibilitaram o ingresso deste material no mercado, como matéria-prima ao cimento.

Geralmente as pesquisas que avaliam o desenvolvimento de materiais alternativos, originados de resíduos, são mais complexas que as que envolvem matérias-primas tradicionais. Estas pesquisas englobam a necessidade de conhecimentos multidisciplinares em diversas áreas que devem estar interligadas.

1.1 JUSTIFICATIVA

A utilização de escórias de aciaria em materiais de construção civil é ainda bastante restrita. O emprego destes resíduos como agregados para obras rodoviárias e ferroviárias ocorre, atualmente, de forma não-sistêmica, geralmente partindo de iniciativas isoladas de alguns órgãos e setores da construção civil.

Poucos estudos abordam o emprego das escórias de aciaria como materiais aglomerantes, o que não ocorre com as escórias de alto-forno e as cinzas volantes, já consagradas no mercado cimenteiro.

As principais limitações do uso das escórias de aciaria na construção civil estão relacionadas à instabilidade volumétrica que estes materiais apresentam e à ausência de propriedades hidráulicas. Pode-se também considerar como fator limitante o desconhecimento de suas características, propriedades e desempenho quando empregadas nas diversas formas.

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa que se enquadra dentro dos objetivos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS, através do NORIE (Núcleo Orientado para a Inovação das Edificações) da Escola de Engenharia, e com o apoio do LASID (Laboratório de Siderurgia) do Centro de Tecnologia, em pesquisar e viabilizar o uso de novos materiais empregados na construção civil.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a utilização de escórias de aciaria LD como adição em cimentos, partindo-se da hipótese de que estes resíduos, após estabilizados, são tecnicamente viáveis.

Os objetivos específicos são:

- caracterizar as escórias de aciaria LD, com vistas a definir possíveis aplicações no setor da construção civil;
- caracterizar e quantificar a expansão das escórias LD por meio de ensaios de expansibilidade, analisando os diversos fatores responsáveis por este fenômeno, de forma a intervir neste processo;

- propor e avaliar um método de estabilização das escórias LD por meio de granulação por resfriamento brusco, eliminando-se desta forma, o fenômeno da expansão e visando a melhoria das propriedades hidráulicas deste resíduo.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este trabalho foi estruturado em seis capítulos, descritos da seguinte forma:

O primeiro capítulo apresenta uma introdução ao tema estudado, enfocando a viabilidade do aproveitamento de resíduos na construção civil, sob os aspectos ambientais e econômicos. Também são apresentados os objetivos da pesquisa, a justificativa do tema proposto e a estrutura da pesquisa.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica abordando as escórias de aciaria LD, o processo de geração, o volume gerado e as principais características destas escórias. São abordados os constituintes das escórias que contribuem para o fenômeno da expansibilidade, os métodos de avaliação da expansão, e os tipos de tratamento que vêm sendo realizados com vistas à estabilização destes resíduos. Também é apresentado um levantamento das diversas formas de aplicação das escórias de aciaria e uma análise crítica da revisão bibliográfica consultada.

Os capítulos 3, 4 e 5 apresentam a parte experimental desta pesquisa, abrangendo os materiais utilizados, a metodologia adotada, os resultados obtidos e as conclusões desta pesquisa.

Os materiais utilizados e a metodologia adotada são abordados no capítulo 3. Neste capítulo são apresentados os métodos de caracterização física, química, ambiental, mineralógica e microestrutural das escórias. São enfocados os métodos empregados nesta pesquisa para avaliação da expansibilidade das escórias e os métodos de estabilização por granulação através de resfriamento brusco. Apresentam-se os métodos de ensaios empregados no estudo da atividade pozolânica das escórias e para avaliação das propriedades mecânicas de argamassas confeccionadas com escórias granuladas, utilizadas como substituição

de clínquer. Também são apresentados os métodos utilizados no estudo preliminar das propriedades mecânicas de concretos confeccionados com adição de escórias de aciaria resfriadas lentamente.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados durante a fase experimental desta pesquisa, com base na revisão bibliográfica e na metodologia adotada. A caracterização das escórias estudadas e os resultados dos ensaios de expansão são abordados de forma detalhada neste capítulo. Os resultados obtidos nos processos de granulação das escórias também são detalhados e avaliados com relação à expansibilidade, à atividade pozolânica, e às propriedades hidráulicas das mesmas quando empregadas como substituição de clínquer.

O quinto capítulo apresenta as conclusões obtidas nesta pesquisa e no sexto capítulo são relacionadas algumas sugestões para futuros estudos com relação ao tema proposto neste trabalho.

1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Esta pesquisa apresenta algumas limitações, conforme a seguir:

Devido ao teste de granulação na usina siderúrgica ser realizado em escala real, envolvendo equipamentos de grande porte, não foi possível controlar a quantidade de escória a ser granulada e a vazão da água de resfriamento da mesma, ocorrendo assim, grande concentração de vapores durante resfriamento brusco. Desta forma, por questões de segurança, apenas uma amostra foi granulada na usina.

Por limitações técnicas de laboratório e devido ao prazo de desenvolvimento desta pesquisa, não foi possível realizar estudos de granulação com temperaturas acima de 1450°C para as escórias refundidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE AÇO E GERAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA

HILTUNEN (2000) relata que a produção mundial de aço nos últimos anos atingiu aproximadamente 800 milhões de toneladas por ano, sendo que 60% deste total foram obtidos pelo processo LD.

De acordo com os dados do INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (2001), a produção de aço bruto no Brasil, durante o ano de 2000, foi de 27,9 milhões de toneladas, correspondendo a um percentual de 3,3% da produção mundial (ocupando a oitava posição relativa no mundo), e 49,7% da produção da América Latina (ocupando a primeira posição da América Latina).

Com relação à produção interna de aço bruto no Brasil, somente a região Sudeste contribuiu com 94,2% da produção brasileira no ano de 2000. Para o mesmo ano, o estado de Minas Gerais contribuiu com 38,7% da produção brasileira, totalizando 10,8 milhões de toneladas e ocupando a primeira posição relativa ao país. A Tabela 1 apresenta a produção brasileira de aço bruto por processo de aciaria no ano de 2000 (IBS, 2001).

TABELA 1 Produção de aço bruto no Brasil por processo de aciaria no ano de 2000

Processo de Aciaria	Aço Produzido (x10 ³ t)	Participação (%)
Oxigênio (LD/BOF)	21.677	77,8
Elétrico (EAF)	5.745	20,6
Siemens-Martin (SM/OH)	443	1,6
Total	27.865	100,0

Fonte: IBS (2001).

O volume de aço bruto produzido no Brasil durante o ano de 2000 teve um aumento de 8% com relação ao ano de 1998 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 2001).

O volume de escórias geradas no setor siderúrgico é variável e depende do tipo de processo empregado nas usinas, bem como das matérias-primas utilizadas.

Em muitos países, a quantidade de escórias é estimada pela quantidade de gusa e aço produzidos. Os índices de geração de escórias de aciaria apresentam maior variação também devido ao tipo de aço produzido.

De acordo com HILTUNEN (2000), mundialmente, a produção de aço gera mais de 300 milhões de toneladas de sub-produtos e resíduos, onde as escórias correspondem a mais de 80% deste volume. VIKLUND-WHITE e YE (1999) citam que somente as escórias de aciaria geradas no processo LD representam, aproximadamente, 90 milhões de toneladas anualmente.

Conforme dados do IBS (1998), a geração de escórias de aciaria no Brasil em 1997 correspondeu a 3,2 milhões de toneladas, sendo que 68% deste total foram gerados através do processo LD. Aproximadamente, 44% das escórias LD são empregadas em lastros ferroviários, bases e sub-bases rodoviárias e 56% não possuem utilização definida, sendo estocadas nos pátios siderúrgicos.

No Brasil, para cada tonelada de aço produzido em usinas integradas, cerca de 400 a 500 kg de escórias são geradas. Aproximadamente, 300 a 350 kg são provenientes de escórias de alto-forno e 100 a 150 kg correspondem às escórias de aciaria LD (CRUZ et al., 1999).

Os dados obtidos por MOTZ e GEISELER (2001) apontam um total de 12 milhões de toneladas de escórias de aciaria LD e elétrica geradas na Europa anualmente. LOPES et al. (1989) relatam que para o ano de 1986 a produção de escórias LD na Comunidade Européia atingiu um total de 10 milhões de toneladas. Deste total, a Alemanha participou com 34%, a Itália com 16%, o Reino Unido com 13%, entre os outros países. GEISELER (1998) e VIKLUND-WHITE e YE (1999) também citam o volume total de 10 milhões de toneladas para o ano de 1996, indicando uma estabilização do volume de escórias LD gerado durante uma década na Comunidade Européia.

Somente no Japão são geradas em torno de 11 milhões de toneladas de escórias LD anualmente, sendo que a taxa de reciclagem deste material chegou a atingir 90% do total gerado no ano de 1992 (IBS, 1995).

Já no Canadá, MURPHY et al. (1997) descrevem que aproximadamente, 1 milhão de toneladas de escórias de aciaria são geradas dos processos LD e elétrico anualmente. Os mesmos autores indicam uma geração de escórias na faixa

de 100 a 200 kg por tonelada de aço produzido no processo LD e 50 kg por tonelada de aço produzido no processo elétrico.

Segundo ASSIS et al. (1997), a geração de escórias de aciaria varia entre 70 e 170 kg/t de aço produzido. MOORE e MARSHALL (1991) citam que a geração de escórias pelo processo LD é da ordem de 160 kg/t na Grã-Bretanha. No entanto, na Alemanha, GEISELER et al. (1999) citam que para o mesmo processo, o volume de escórias gerado é aproximadamente 100 kg/t de aço produzido.

GROMOV (1984) cita que o volume de escórias de aciaria produzido na antiga União Soviética, para o ano de 1980, foi da ordem de 23 milhões de toneladas, sendo que somente 29% deste total eram reutilizados. A taxa de geração situava-se entre 60 e 250 kg de escória por tonelada de aço produzido, possuindo assim, maior faixa de variação que as demais. No entanto, este autor não menciona o tipo de processo de produção usado neste país.

HILTUNEN (2000) descreve que, atualmente, as escórias de alto-forno, consideradas subprodutos, já são 100% reutilizadas em alguns países, mas o volume de aproveitamento das escórias de aciaria do processo LD atinge entre 75 e 85%. Este autor também observa um crescimento no volume de granulação das escórias de alto-forno e a redução do uso de escórias de aciaria LD em obras rodoviárias. Para as escórias de aciaria, obtidas de diversos processos, HILTUNEN (2000) observa redução do uso como fertilizantes e do reaproveitamento nas próprias siderúrgicas. No entanto, o autor indica um crescimento do uso na construção civil.

Portanto, a viabilização do aproveitamento das escórias siderúrgicas como materiais de construção na área de engenharia civil é uma solução técnica, econômica e também ambientalmente adequada, onde o lucro social pode ser evidenciado através da disponibilidade de materiais alternativos.

2.2 O PROCESSO DE ACIARIA LD

Basicamente os dois processos mais utilizados, atualmente, para a produção de aço no Brasil e no mundo se dão através do gusa líquido em

conversores a oxigênio (aciaria LD/BOF) e através da fusão, em fornos elétricos a arco, de uma carga sólida à base de sucata (aciaria elétrica EAF).

O processo de conversor a oxigênio foi idealizado, em 1856, por Henry Bessemer. Porém, as dificuldades na obtenção de oxigênio puro em quantidades industriais não permitiam, naquela época, sua prática. Em 1938, Durrer e Schwarz iniciaram as primeiras experiências de sopro de oxigênio em conversores na superfície de metais fundidos. Na década de 40, na Suíça, Durrer e Hellbrugge utilizaram o sopro do oxigênio através de lanças refrigeradas. Um conversor piloto foi então instalado em 1947 e as primeiras corridas com sucesso se deram em 1948 (MUNDIN, 1985).

Após esta data, trabalhos experimentais foram implantados em pequena escala de produção (até 15 t), quando em novembro de 1952 entra em operação uma usina com capacidade para 250 mil toneladas/ano, com conversores de 35 toneladas, instalada em Linz, na Áustria, marcando o nascimento do processo LD. Logo após foi instalada a usina de Donawitz, entrando em operação em 1953. Após esta data diversas usinas foram implantadas em países das Américas, Ásia e Europa.

De acordo com MUNDIN (1985), o processo LD - Linz-Durrer, hoje conhecido como Linz-Donawitz, foi introduzido no Brasil e implantado no estado de Minas Gerais através da Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira, cuja aciaria LD da usina de Monlevade entrou em funcionamento em 1957. Em 1963 entraram em operação a usina da Companhia Siderúrgica Mannesmann, em Belo Horizonte, e a usina Intendente Câmara, da USIMINAS, localizada em Ipatinga.

Atualmente, a maior parte da produção de aço no Brasil e no mundo é realizada através do processo LD. De acordo com MOORE e MARSHALL (1991), neste processo não é necessário inserir uma fonte de calor externa, pois a energia necessária é obtida através da oxidação do carbono e silício, entre outros elementos.

O processo LD apresenta vantagens, tais como, a rapidez na transformação do gusa em aço, proporcionando uma taxa de produção que pode atingir 600 toneladas por hora. O intervalo de tempo entre um vazamento e outro

pode ser menor que 30 minutos. Este processo também oferece economia de combustível, bem como a possibilidade de elaboração de diversos tipos de aços.

MOORE e MARSHALL (1991) citam que as temperaturas de reação nos conversores LD são bastante elevadas, onde o metal líquido na temperatura de aproximadamente 1400°C é convertido a aço em 1650°C. O teor de carbono é reduzido de 4,6% para 0,05%.

CAMPOS (1985), MUNDIN (1985) e MOORE e MARSHALL (1991) relatam que o oxigênio é introduzido por uma lança a altas velocidades, provocando uma movimentação enérgica do banho e propiciando as reações de refino do gusa líquido. Ocorre, então, a oxidação parcial do carbono, manganês, silício, entre outros elementos residuais. ARAÚJO (1967) cita que parte do óxido de ferro, juntamente com a cal e outros fundentes, formam uma escória ativa e espumante.

Inicialmente, o conversor é inclinado e carregado com a sucata sólida e levado à posição vertical para o assentamento da carga. Em seguida, é novamente inclinado para o carregamento do gusa líquido. Depois do carregamento, o conversor é colocado na posição vertical e a lança é introduzida até a distância desejada, injetando-se o oxigênio a alta velocidade. Completada a fusão, faz-se o carregamento com a cal, através de um silo.

Após o sopro de oxigênio, que tem duração média de 20 minutos, o conversor é basculado para a posição horizontal para a coleta de amostras para análise. Ao término do processo, a escória permanece sobrenadante ao aço, devido às diferenças de densidade entre estes dois materiais. O aço é vazado em uma panela, através do bico do conversor, e após esta operação, a escória é vazada em um pote e conduzida ao pátio de deposição, local onde será resfriada lentamente. A Figura 1 ilustra a seqüência operacional do processo de produção do aço em conversor LD.

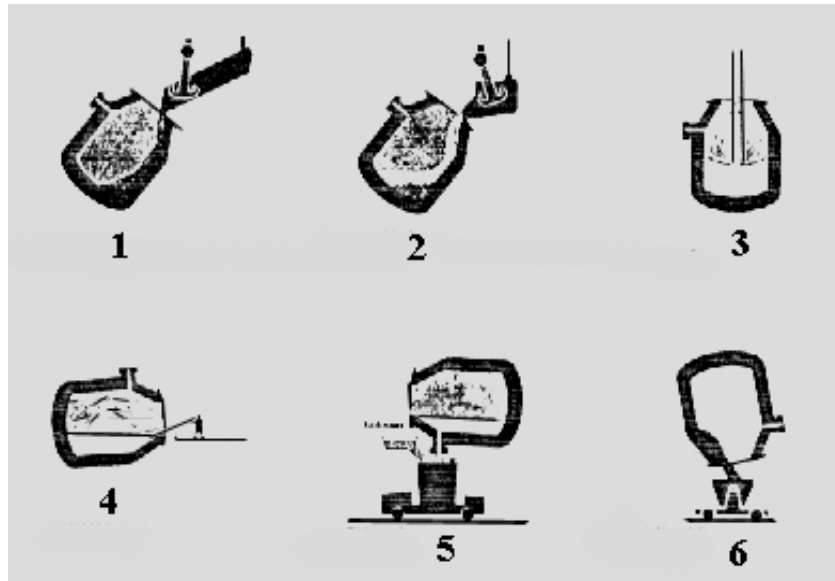


FIGURA 1 Seqüência operacional do processo de produção do aço em conversor LD: (1) carregamento da sucata sólida; (2) carregamento do gusa líquido; (3) sopro de oxigênio; (4) amostragem; (5) vazamento do aço e (6) vazamento da escória.

Fonte: MOORE e MARSHALL (1991).

Segundo MUNDIN (1985), as principais matérias-primas utilizadas na fabricação do aço pelo processo LD são o gusa líquido, gusa sólido, sucata de aço e de ferro fundido, minério de ferro, cal ou calcário, fundentes e oxigênio. MOORE e MARSHALL (1991) descrevem que o gusa líquido constitui maior parte da carga metálica, correspondendo a mais de 80% desta carga, e é responsável pelo fornecimento de calor do processo. Já a sucata, que possui alto teor de ferro, é utilizada como material refrigerante na carga do conversor LD, controlando a temperatura do metal no final do sopro.

O minério de ferro tem a função de acelerar a dissolução da cal, quando adicionado no início do sopro e/ou agente refrigerante, quando adicionado no fim do sopro.

A cal é adicionada ao processo de fabricação do aço com a finalidade de retardar e neutralizar os óxidos ácidos formados nas reações de oxidação que poderiam atacar o revestimento do forno pela escória. MUNDIN (1985) também descreve que a cal é usada para adequação do índice de basicidade (CaO/SiO_2), necessário para uma boa dessulfuração e desfosforação do gusa líquido. Para este

autor, é desejável que a dissolução da cal seja rápida, de forma a manter a trajetória de composição da escória em regiões de alta basicidade.

A cal dolomítica também é utilizada como substituição de parte da cal calcítica (ou cálcica), visando a redução do desgaste dos refratários, porém, conforme cita MUNDIN (1985), possui ação benéfica sobre a dissolução da cal. Usualmente, utiliza-se de uma adição desta cal para obtenção de um teor de MgO na escória de fim de sopro na faixa de 6 a 10%.

2.3 AS ESCÓRIAS DE ACIARIA LD

A escória de aciaria, após vazada em potes, é descartada em um pátio de resfriamento, ainda na forma líquida (Figura 2), onde ocorre o resfriamento lento ao ar ou sob *sprays* de água, solidificando-se em forma cristalina. Após esta etapa, o material resfriado é transportado para uma planta de beneficiamento (Figura 3), onde é submetido a uma separação magnética.

A fração metálica é fragmentada e separada por eletroímãs, peneirada e reciclada no próprio processo de produção do aço, como sucata. PIRET (1978) cita que o percentual da fração metálica recuperada nas usinas siderúrgicas da Europa atingem 15%, valores próximos aos obtidos no Brasil.

O material não-metálico, geralmente denominado agregado graduado de aciaria (IBS, 1997), é separado granulometricamente e estocado em pilhas no pátio de deposição (Figura 4), onde permanece geralmente, por um determinado tempo, denominado “cura”, antes de ser transportado para o destino final. Este período é necessário para possibilitar a hidratação dos óxidos expansivos presentes nas escórias. Normalmente, este agregado é utilizado em lastros ferroviários e pavimentação.



FIGURA 2 Escória de aciaria líquida sendo descartada no pátio de resfriamento



FIGURA 3 Planta de beneficiamento para separação magnética da escória de aciaria



FIGURA 4 Escória de aciaria estocada em pilhas no pátio de deposição

2.3.1 Características das escórias de aciaria LD

Segundo CAMPOS (1985), as escórias de aciaria têm um “papel fundamental nas reações de refino, influenciando tanto a cinética das reações quanto a composição final do aço”. Um dos principais objetivos no refino LD é a formação rápida de uma escória reativa e rica em CaO, de maneira a evitar o ataque excessivo do revestimento refratário e acelerar as reações de desfosforação e dessulfuração.

A evolução de sua composição deve seguir um caminho adequado a fim de possibilitar a correta formação da emulsão. A evolução da composição da escória ao longo do sopro será influenciada pela variação das velocidades de oxidação do Fe, Si e Mn e da dissolução da cal (MUNDIN, 1985).

A formação da escória durante a produção do aço no processo LD está representada no diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$, compreendida entre área de saturação do $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), do $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), e do CaO, conforme ilustrado na Figura 5.

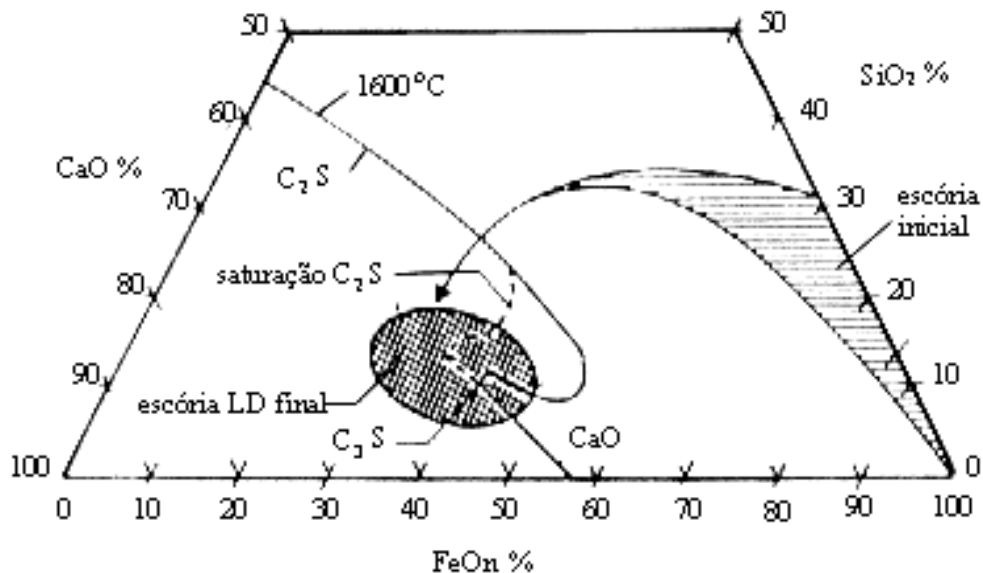


FIGURA 5 Composição da escória LD no diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$

Obs.: LD = Linz-Donawitz; $\text{C}_2\text{S} = 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – silicato dicálcico; $\text{C}_3\text{S} = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – silicato tricálcico.

Fonte: GEISELER et al. (1999).

GEISELER (1995) e GEISELER et al. (1999) citam que a formação inicial da escória se dá juntamente com o início do sopro, ocorrendo a oxidação do Si, Fe e Mn. A escória inicial constitui-se, portanto, de silicato de ferro-mangânês. Esta escória dissolve a cal adicionada. Ao mesmo tempo, as reações de descarburagem reduzem a quantidade de FeO na escória. Como resultado, a composição se desloca em direção da região ternária do sistema $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2\text{-(MnO}_n\text{,MgO)}$, conforme indicado na Figura 5. Segundo CRUZ et al. (1999), o monóxido de carbono escapa sob a forma de gás, enquanto que FeO, MnO e SiO_2 combinam com a cal para formar a escória.

Uma quantidade de Si na forma insolúvel forma uma camada de silicatos de cálcio sobre a superfície da cal, inibindo futuras reações. Diversos fundentes tais como fluorita (CaF_2), boratos e aluminatos são usados no conversor, com o objetivo de evitar a formação desta camada, reduzindo a viscosidade da escória. No entanto, a redução da viscosidade provoca maior desgaste ao refratário do conversor (CRUZ et al., 1999).

Ao final do processo de refino, quando o silício é removido em quase sua totalidade, o fósforo é preferencialmente oxidado para a escória. Devido à cinética, cálcio e magnésio não são completamente dissolvidos durante o sopro e precipitam-se atingindo a saturação. Desta forma, consideráveis quantidades de óxidos de cálcio e magnésio livres podem estar contidos na escória.

As escórias LD têm altos teores de óxidos de ferro e também podem apresentar partículas de ferro metálico, incorporadas durante o sopro ou nos potes de escórias (CRUZ et al., 1999).

Conforme as descrições de CAMPOS (1985), os óxidos constituintes das escórias têm origens distintas: os óxidos de SiO_2 , MnO, FeO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , entre outros, provêm principalmente da oxidação de elementos do banho. O CaO provem da cal ou dolomita e o MgO pode se originar da cal, dolomita ou dos refratários.

GEISELER (1995) e GOLDRING e JUCKES (1997) citam que geralmente as escórias LD apresentam baixos teores de P_2O_5 . ALEXANDRE e RAGUIN (1984) e GOLDRING e JUCKES (1997) mencionam que estes teores são menores que 10%, o que dificulta o emprego destes resíduos como fertilizantes para agricultura.

Também possuem maior proporção CaO/SiO_2 que as escórias de alto-forno (PERA, 1997).

Na produção do aço são geradas escórias de diferentes características, conforme a tecnologia empregada para o refino do aço. EMERY (1978) e GEISELER (1995) citam que pode existir variação na composição destas escórias, mesmo sendo estas produzidas em uma mesma usina, dependendo das condições metalúrgicas e do tipo de aço produzido. A Tabela 2 apresenta a composição química média das escórias de aciaria LD geradas em alguns países e regiões do mundo e também apresenta, a título de informação, a composição média de escórias de aciaria elétrica (AE) e de escórias de alto-forno (AF).

TABELA 2 Composição química média das escórias de aciaria LD

Países e Regiões	Componentes (%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Fe _{total}	P ₂ O ₅	CaO _{livre}
Brasil ⁽¹⁾	36-45	7-16	1-4	1-9	3-7	8-30	-	-	-
Europa ⁽²⁾	42-50	12-15	<3	5-8	<5	-	15-20	<2	<10
Suécia ⁽³⁾	30-55	10-20	1-5	1-10	2-8	-	15-30	1-2	-
Inglaterra ⁽⁴⁾	46	14	1	-	-	19	-	2	6
França ⁽⁵⁾	40-45	10-15	1-2	2-8	5-7	20-25	20-25	2-3	2-10
Europa ⁽⁶⁾	40-50	10-16	-	3-6	2-8	-	15-25	1	-
Europa ⁽⁷⁾	45,7	11,7	1,3	4,4	5,5	-	22,0	2,1	0-10
Mundo ⁽⁸⁾	45	13	1,5	3,5	5	-	19	1	7
Mundo ⁽⁹⁾	50	14	-	2	3,5	7	16	1,5	5
AE ⁽⁹⁾	30	15	-	5	5	10	25	<1	<1
AF ⁽⁹⁾	41	36	8,5	9,5	0,4	-	0,3	0,1*	-

Fonte: (1) IBS (1998); (2) MOTZ e GEISELER (2001); (3) VIKLUND-WHITE e YE (1999); (4) THOMAS (1978); (5) ALEXANDRE e RAGUIN (1984); (6) PIRET (1978); (7) LOPES et al. (1989); (8) GOLDRING e JUCKES (1997); (9) GEISELER (1995); * = Teor de P_{total}.

Pelos dados da Tabela 2, pode-se observar que as escórias LD geralmente possuem teores mais elevados de CaO_{livre} em relação às escórias de aciaria elétrica. Estes resultados também foram observados por THOMAS (1978) e GOLDRING e JUCKES (1997). THOMAS (1978) relaciona este fato com a rapidez com que o refino é realizado no processo LD, proporcionando, desta forma, maiores teores de CaO não-reagidos. O Departamento Nacional de Estradas e Rodagem (BRASIL, 1988) menciona que o teor de CaO_{livre} presente nas escórias de aciaria LD brasileiras podem atingir o teor de 8%.

De acordo com os dados da Tabela 2, citados por GEISELER (1995), verifica-se que as escórias LD apresentam índice de basicidade (CaO/SiO_2) na ordem de 3,6. Este valor é superior a 2,0 e 1,1, obtidos para as escórias de aciaria elétrica e escórias de alto-forno, respectivamente.

Os principais compostos encontrados nas escórias LD, descritos por GUTT (1972); SORRENTINO e GEORGE (1977); EMERY (1978); RIBOUD et al. (1978); THOMAS (1978); CHAVEPEYR et al. (1979), CONJEAUD et al. (1981); SASAKI et al. (1981); GOHY et al. (1983); DUDA (1989); LOPES et al. (1989); GEISELER (1995); MURPHY et al. (1995); GOLDRING e JUCKES (1997); VIKLUND-WHITE e YE (1999); MOTZ e GEISELER (2001), estão relacionados a seguir:

- silicato dicálcico (C_2S)- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, predominante na forma de larnita $\beta\text{C}_2\text{S}$;
- silicato tricálcico (C_3S) - $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, em menores proporções que o C_2S ;
- soluções sólidas de composição variável à base de $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mn},\text{Ca})\text{O}$ - magnésiocálcio wustita ou magnésio wustita;
- aluminoferrita dicálcica - $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_5$;
- ferrita dicálcica - (C_2F) - $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- ferrita cálcica - (CF) - $\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$, em menores proporções que o C_2F ;
- óxido de cálcio livre - CaO ;
- óxido de ferro (wustita) - FeO ;
- óxido de magnésio (periclásio) - MgO .

COOMARASAMY e WALZAK (1995) caracterizaram escórias LD produzidas em Ontario, Canadá. A textura destes resíduos, obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), está ilustrada na Figura 6. Estes autores constataram que as superfícies das escórias eram constituídas basicamente pelos elementos Ca e O, com níveis variáveis de Si, Fe, Al, Mg e Mn, constatados por análise de EDX. Pela Figura 6 pode-se notar que a escória apresenta uma textura rugosa, bastante semelhante aos agregados derivados de rochas usadas em materiais de construção. Esta textura rugosa também foi observada nas análises de GUTT e NIXON (1972).

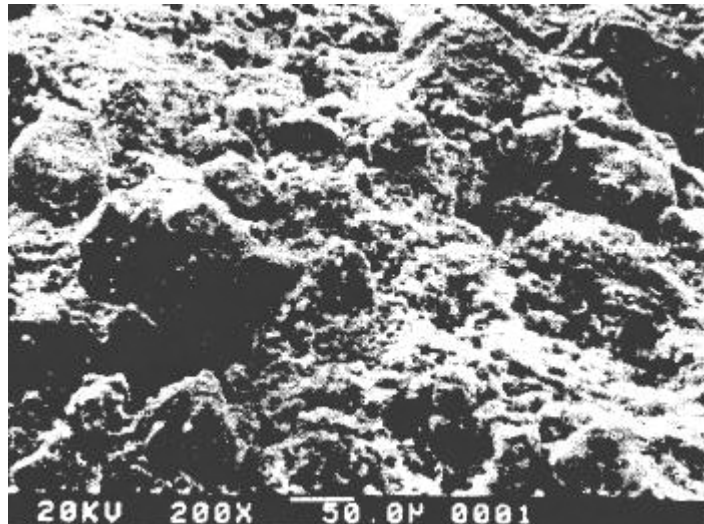


FIGURA 6 Análise microscópica de escória de aciaria LD - (MEV por elétrons secundários – ampliação de 200X).

Fonte: COOMARASAMY E WALZAK (1995).

A Figura 7 ilustra as principais fases encontradas por CHAVEPEYR et al. (1979) através de microsonda eletrônica, em amostras de escória LD geradas em siderúrgicas francesas. Na Figura 7, a fase C_2S corresponde às regiões de coloração escura, a fase FeO (wustita - w) está representada pelas regiões claras e a fase C_2F está representada pelas regiões de coloração cinza. Partículas de ferro (Fe) também foram identificadas em alguns pontos da amostra.

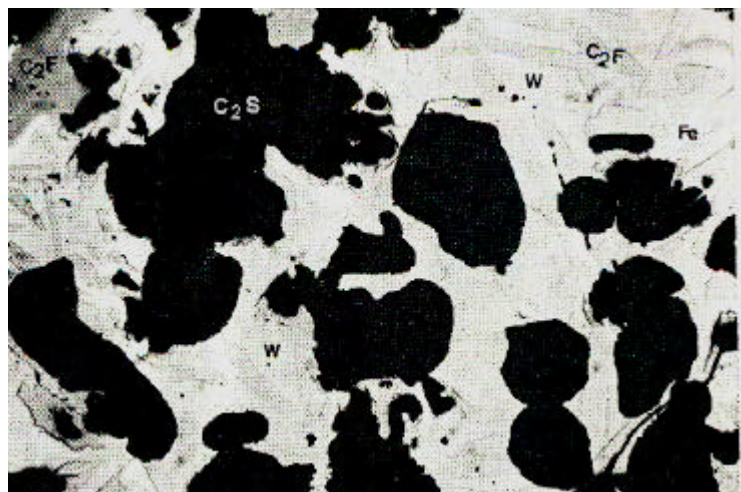


FIGURA 7 Análise microscópica de escória de aciaria LD - (microsonda eletrônica - elétrons retroespalhados).

Obs.: $C_2F = 2CaO.Fe_2O_3$ – ferrita dicálcica; $C_2S = 2CaO.SiO_2$ – silicato dicálcico; W = FeO - wustita; Fe = ferro.

Fonte: CHAVEPEYR et al. (1979).

Resultados similares foram obtidos também por SASAKI et al. (1981), COOMARASAMY e WALZAK (1995), GOLDRING e JUCKES (1997), em estudos de caracterização de escórias LD através de microsonda eletrônica. GOLDRING e JUCKES (1997) quantificaram a proporção de ocorrência das principais fases encontradas, conforme a Tabela 3.

TABELA 3 Proporção de ocorrência de fases das escórias LD

Fase	Fórmula	Proporção (%)
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0 – 20
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	30 – 60
Outros silicatos	-	0 – 10
Magnésiocálcio-wustita	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$	15 – 30
Aluminoferrita dicálcica	$\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_5$	10 – 25
Magnetita	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3\text{O}_4$	0 – 5
Óxido de cálcio	$(\text{Ca}, \text{Fe})\text{O}$	0 – 15
Periclásio	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$	0 – 5
Fluorita	CaF_2	0 – 1

Fonte: GOLDRING e JUCKES (1997).

Muitas fases encontradas nas escórias de aciaria apresentam soluções sólidas (substituições atômicas), ocorridas basicamente devido ao fato de que diferentes átomos, porém de raios atômicos parecidos, podem ocupar posições similares em uma mesma estrutura cristalina, mesmo quando a valência destes átomos são diferentes (CULLITY, 1959; LENZI, 1995).

A caracterização dos resíduos envolve geralmente aspectos químicos, físicos e também de risco ambiental. Sob este último aspecto, a norma brasileira NBR 10004 (1987) - Resíduos sólidos - classifica os resíduos sólidos não-reativos quanto aos seus riscos potenciais. Estes resíduos são divididos em três classes: I – perigosos; II - não-inertes e III – inertes.

Para classificar os resíduos, utilizam-se os ensaios de lixiviação e de solubilização. A norma NBR 10005 (1987) - Lixiviação de resíduos - fixa as condições exigíveis para a lixiviação de resíduos. Já o ensaio de solubilização é realizado de acordo com a NBR 10006 (1987) - Solubilização de resíduos, e destina-se a diferenciar os resíduos inertes dos não-inertes, através da identificação dos constituintes solubilizados em concentrações superiores ao padrão da água.

Estudos realizados pelo IBS (1997) constataram que as escórias brasileiras de aciaria LD se enquadram na classe II – resíduos não-inertes.

MOTZ e GEISELER (1998) enfatizam que a compatibilidade ambiental de um resíduo sólido não deve ser determinada pelo teor do elemento ambientalmente relevante, contido no material sólido, mas sim pelo potencial de lixiviação que este apresenta. MOTZ e GEISELER (1998) e STEEL SLAG TECHNICAL COMMITTEE (1996) citam que nas escórias de aciaria a lixiviação de elementos nocivos é insignificante, em termos de impacto ambiental.

Com relação à granulometria das escórias, CHAVEPEYR et al. (1979) destacam que as frações mais finas (menores que 8 mm) apresentam teores mais elevados de cálcio e menores quantidades de ferro, quando comparadas às frações mais grossas, ou seja, consideradas entre 8 e 40 mm neste estudo.

Geralmente, as escórias de aciaria LD apresentam coloração cinza, sob aspecto visual. Com relação às propriedades físicas, HAGA et al. (1981), HOLLIDAY (1997), KHAN e AL-ABDUL WAHHAB (1998) e MOTZ e GEISELER (2001) citam que estas escórias possuem maior massa específica em relação aos agregados de rochas naturais. Esta elevada massa específica está relacionada ao alto teor de ferro contido nas escórias.

Os estudos de LÓPEZ et al. (1989), HOLLIDAY (1997), MOTZ e GEISELER (2001) indicam que as escórias de aciaria possuem elevadas resistências mecânica, à abrasão e ao choque, como consequência da grande dureza, e também possuem boas propriedades anti-derrapantes, tornando-as adequadas ao uso em rodovias.

No entanto, diversos autores como CRAWFORD e BURN (1969), EMERY (1978), ANDO (1978), PIRET (1978), THOMAS (1978), HAGA et al (1981), NOMURA e ENOKIDO (1981), MONTGOMERY e WANG (1991), COOMARASAMY e WALZAK (1995) , PERA (1996), GOLDRING e JUCKES (1997), MOTZ e GEISELER (2001), entre outros, abordam sobre as características expansivas destas escórias, provocadas principalmente pela hidratação dos óxidos de cálcio livre e magnésio reativo em presença de umidade. Estes óxidos, contidos nestes resíduos, apresentam aumento de volume, dificultando, desta forma, o uso destas escórias como materiais de construção.

2.4 O FENÔMENO DA EXPANSIBILIDADE DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA

O fenômeno da expansibilidade das escórias de aciaria é provocado pela hidratação do óxido de cálcio livre e do óxido de magnésio não-reagido. Em presença de umidade, estes óxidos hidratam, aumentando de volume. A expansão também pode estar associada ao polimorfismo do silicato dicálcico (C_2S) e à oxidação e corrosão do ferro metálico (Fe^0). A Figura 8 ilustra a ruptura de um pavimento rodoviário, construído com escória de aciaria LD, no estado de Minas Gerais. A ruptura e as fissuras apresentam formas típicas de caráter expansivo.



FIGURA 8 Características expansivas de um pavimento rodoviário construído com escória LD – Ouro Branco/MG

2.4.1 Expansão devido ao óxido de cálcio livre e ao óxido de magnésio não-reagido

Um grande número de pesquisadores tem investigado o efeito dos óxidos de cálcio livre (CaO_{livre}) e de magnésio não-reagido nas reações expansivas das escórias de aciaria. Estes estudos abrangem principalmente as escórias LD, em função dos elevados teores de CaO_{livre} que geralmente apresentam.

BOYNTON (1966) e LEA (1970) descrevem que o CaO tem sistema cristalino cúbico, conforme a Figura 9a, onde cada íon de Ca está circundado por

seis átomos de oxigênio formando um octaedro regular. O parâmetro da célula unitária é igual 4,797Å.

O hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, segundo DEER et al. (1966), LEA (1970) e TAYLOR (1997), apresenta sistema cristalino hexagonal (citado por alguns autores como trigonal), representado pela Figura 9b. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tem uma estrutura estratificada com duas folhas de OH (largos círculos brancos) paralelas ao plano basal e com uma lâmina de íons de Ca (pequenos pontos pretos) entre elas, estando cada Ca entre seis OH. Os parâmetros da célula unitária são $a = 3,58\text{Å}$ e $c = 4,909\text{Å}$. O hidróxido de cálcio é geralmente descrito pelo nome mineral portlandita.

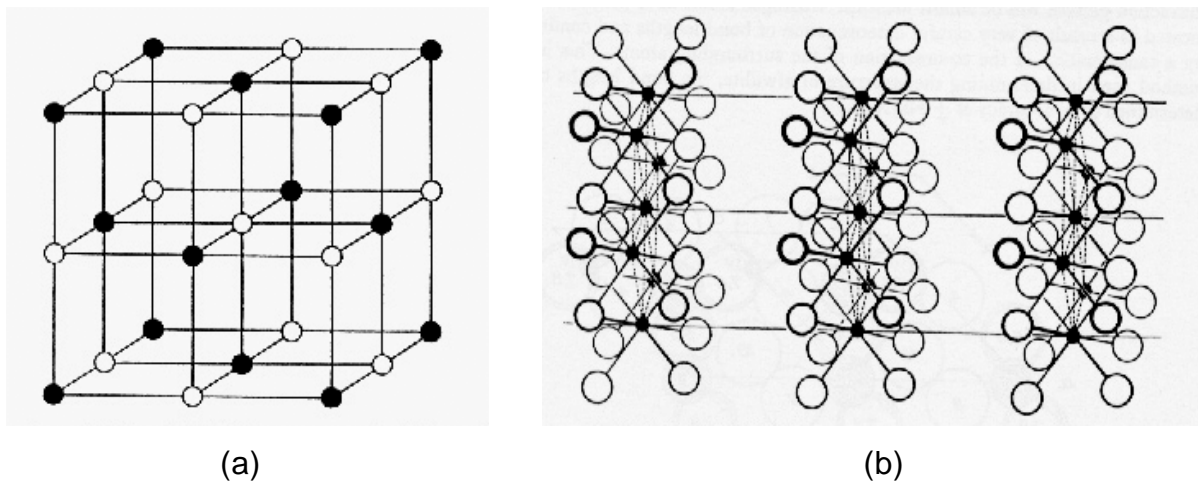


FIGURA 9 Sistema cristalino: (a) CaO ; (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fonte: LEA (1970).

Os sistemas cristalinos do MgO (periclásio) e do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hidróxido de magnésio ou brucita) são similares aos do CaO e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. De acordo com BOYNTON (1966) e LEA (1970), os parâmetros da célula unitária são $a = 4,203\text{Å}$ para o MgO , e para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ correspondem a $a = 3,11\text{Å}$ e $c = 4,74\text{Å}$.

No entanto, o raio iônico do CaO é maior do que o do MgO . BOYNTON (1966) cita que o raio iônico do CaO é de $2,39\text{Å}$ ($\text{Ca}^{2+} = 0,99\text{Å}$, $\text{O}^{2-} = 1,40\text{Å}$) e do MgO é de $2,05\text{Å}$ ($\text{Mg}^{2+} = 0,65\text{Å}$, $\text{O}^{2-} = 1,40\text{Å}$). O tamanho do íon Mg^{2+} é tal que no sistema do MgO os íons de oxigênio estão em contato íntimo com o íon Mg^{2+} num arranjo compacto nos interstícios.

Já no sistema do CaO , devido ao maior tamanho do íon Ca^{2+} , os íons de oxigênio são forçados a se separar, de modo que os íons Ca^{2+} não ficam arranjados

de forma compactada. A estrutura do CaO é, portanto, inerentemente menos estável que a do MgO. Isto pode ser associado com a relativa taxa de hidratação destes dois óxidos quando submetidos a altas temperaturas, como por exemplo, em altos-fornos à 1400 °C. Desta forma, o MgO cristalino formado a altas temperaturas é menos reativo com a água do que o CaO cristalino, exposto às mesmas condições de temperatura (LEA, 1970; METHA e MONTEIRO, 1994).

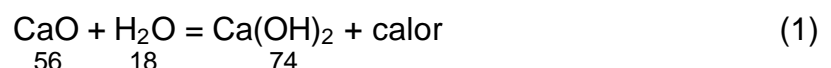
RAMACHANDRAN (1969) cita que Campbell² obteve MgO da calcinação de MgCO₃ (magnesita) sob diferentes temperaturas. Os resultados encontrados por este último autor indicaram a completa hidratação do MgO em três dias, quando o MgCO₃ era calcinado a 800°C. Para calcinação entre 1000 e 1100°C a completa hidratação ocorreu em três meses e na temperatura de 1200°C foram necessários três anos. A hidratação não se completou durante o período de seis anos para o MgO preparado a 1300°C.

Os estudos de cinética de hidratação do MgO, obtido a partir da calcinação do MgCO₃ de alta pureza, apresentados por ROCHA (1997), indicaram através de análise de solubilidade do Mg(OH)₂ que a saturação é mais elevada para menores temperaturas. SANTOS (1999) também descreve que quanto maior é a temperatura de calcinação, menos reativo é o MgO. Estes resultados corroboram com os apresentados por Campbell.

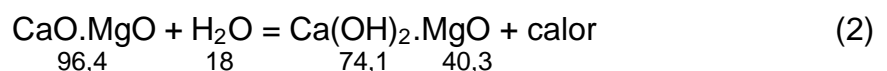
Em estudos com cal, BOYNTON (1966) verificou que a reação de hidratação é acompanhada de uma forte reação exotérmica. As equações químicas das reações de hidratação para cal calcítica e dolomítica são apresentadas nas equações (1), (2) e (3). Os números abaixo das equações referem-se às massas moleculares das espécies isoladas:

Reações de hidratação:

Cal calcítica:

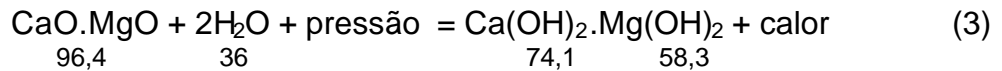


Cal dolomítica (normalmente hidratada):



² CHAMPBELL, E. D. Ind. & Eng. Chem., 1, 665, 1909; 10, 595, 1918.

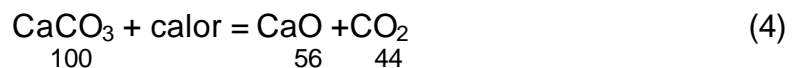
Cal dolomítica (altamente hidratada):



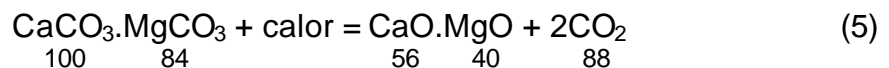
Estas equações, segundo BOYNTON (1966), demonstram que a cal calcítica hidrata-se muito mais rapidamente que a cal dolomítica. Esta última usualmente requer pressão para a completa hidratação. O mesmo autor cita que alguns tipos de dolomitas hidratam somente sob condições de pressão, temperatura e tempo. Este fato está relacionado à decomposição térmica, através da calcinação do calcário, no qual a cal e o dióxido de carbono são formados, conforme as equações (4) e (5).

Reações de calcinação:

Calcário calcítico:



Calcário dolomítico:



A temperatura de decomposição do CaCO_3 (calcita) é de 898°C , ao passo que do MgCO_3 (magnesita) é na faixa de 402 a 480°C , quando medidas em atmosfera de 100% de CO_2 e sob pressão de 1 atm (760mm de Hg). Como resultado das diferenças de temperatura de decomposição do CaCO_3 e do MgCO_3 , o MgO é super-calcinado antes da formação do CaO , devido às maiores temperaturas a que é submetido. A temperatura de decomposição da dolomita difere, dependendo das proporções destes componentes. Para as mesmas condições, a temperatura de decomposição do Ca(OH)_2 é da faixa de 510 a 547°C e para o Mg(OH)_2 é próximo a 345°C (BOYNTON, 1966).

Em análises térmicas (DTA) de cimento Portland, submetido a ambiente de N_2 , RAMACHANDRAN (1969) cita que o efeito endotérmico que ocorre próximo a 385°C caracteriza a decomposição do Mg(OH)_2 e entre as temperaturas de 630 a 645°C , a decomposição do MgCO_3 . O Ca(OH)_2 apresenta pico endotérmico até 500°C , já o CaCO_3 apresenta pico endotérmico próximo a 750°C . De acordo com

este autor, as temperaturas dos picos podem ser reduzidas pela presença de outros constituintes, presentes no cimento.

TAYLOR (1997) cita que em análises termogravimétricas (TG), o Ca(OH)_2 começa a se decompor na temperatura de aproximadamente 370°C e que 98% da decomposição se completa próximo a 580°C .

Devido às propriedades higroscópicas do CaO , o encadeamento das reações ocorre simultaneamente com a rápida hidratação. Como a água penetra na superfície dos poros, o calor de hidratação é desenvolvido, exercendo forças internas de expansão e causando fraturas e desintegração. A Tabela 4 apresenta as constantes físico-químicas das reações que ocorrem durante a hidratação e carbonatação, conforme RAMACHANDRAN (1969).

TABELA 4 Constantes físico-químicas das reações de hidratação e carbonatação do CaO e do MgO

Composição Química	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/ml)	Volume Molar (ml/mol)	Transformação Química	Mudança Vol.Molar (%)
CaO	56,08	3,37	16,642	$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	90,03
Ca(OH)_2	74,10	2,343	31,623	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	16,75
CaCO_3	100,09	2,711	36,92	$\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$	121,87
MgO	40,32	3,58	11,264	$\text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$	117,22
Mg(OH)_2	58,34	2,385	24,462	-	-

Fonte: RAMACHANDRAN (1969).

De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que a transformação química $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ apresenta um aumento de volume de 90% e as transformações $\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$ e $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ chegam a atingir 121 e 117%, respectivamente, o que representa uma proporção acima do dobro em relação aos volumes das formas iniciais CaO e MgO .

2.4.2 Expansão devido ao polimorfismo do silicato dicálcico

O silicato dicálcico ou ortossilicato de cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, abreviadamente, C_2S) está presente em cimentos e escórias. O C_2S existe sob quatro fases polimorfas, descritas conforme RAMACHANDRAN (1969) e LEA (1970). Seu ponto

de fusão ocorre na temperatura de 2130°C. A seqüência das transformações durante o resfriamento é $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ e durante o aquecimento é $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$.

- $\alpha\text{C}_2\text{S}$ - sistema cristalino hexagonal, estável acima de 1420–1447°C, sob condições de resfriamento sofre mudança reversível para a forma α' . Apresenta densidade de 3,04 e pode ser estabilizado à temperatura ambiente pela adição de 34% de fosfato tricálcico ($3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$), porém quando estabilizado não apresenta propriedades cimentícias;

- $\alpha' \text{C}_2\text{S}$ - sistema cristalino ortorrômbico, estável entre 800-1447°C, sob condições de resfriamento sofre mudança reversível para a forma β na temperatura entre 650-680°C. Pode ser estabilizado à temperatura ambiente pela adição de 15% de $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$, porém apresenta moderadas propriedades cimentícias. Possui densidade de 3,40, e é geralmente descrito pelo nome mineral bredigita;

- $\beta\text{C}_2\text{S}$ - sistema cristalino monoclinico, é considerado como metaestável sendo que ele não pode ser obtido do aquecimento da forma γ . É formado pela inversão da forma α' na temperatura entre 650-680°C. O mineral puro inverte para a forma γ na temperatura de aproximadamente 520°C. Possui densidade de 3,28 e é geralmente descrito pelo nome mineral larnita. RAMACHANDRAN (1969) cita que as propriedades hidráulicas da forma β dependem do estabilizador usado, indicando que o melhor é o P_2O_5 ;

- $\gamma\text{C}_2\text{S}$ - sistema cristalino ortorrômbico, estável abaixo de 725-830°C. Acima desta faixa de temperatura pode inverter para a forma α' . Possui densidade de 2,97 e não apresenta propriedades hidráulicas.

RAMACHANDRAN (1969) descreve que em análises térmicas de C_2S por DTA as curvas de aquecimento apresentam picos endotérmicos entre 780-830°C, indicando a transição da forma $\gamma \rightarrow \alpha'$. O pico endotérmico a 1447°C indica a conversão da forma $\alpha' \rightarrow \alpha$. Nas curvas de resfriamento a conversão $\alpha \rightarrow \alpha'$ exibe pico exotérmico a 1425°C e outro pico a 670°C correspondendo a transição $\alpha' \rightarrow \beta$. O pico a 525°C corresponde a inversão $\beta \rightarrow \gamma$.

As estruturas de todas as formas são constituídas de íons Ca^{2+} e SiO_4^{4-} . De acordo com TAYLOR (1997), os arranjos destes íons são muito similares nas formas α , α' , e β , mas na forma γ são diferentes. As estruturas das formas α' , e β , são derivadas do $\alpha\text{C}_2\text{S}$ pela diminuição progressiva da simetria, resultando nas

mudanças de orientação do tetraedro SiO_4^{4-} e em pequenas movimentações dos íons de Ca^{2+} .

LEA (1970) cita que a inversão da forma $\beta \rightarrow \gamma$ durante o resfriamento é acompanhada pela redução da densidade de 3,28 para 2,97, causando um aumento de volume de aproximadamente 10%. Segundo LEA (1970), nesta transformação podem ocorrer o surgimento de fissuras e desintegração da massa sólida que contém o $\beta\text{C}_2\text{S}$, tornando-a um pó branco e fino. A presença de pequenas quantidades de óxidos, tais como 0,1% de B_2O_3 ou 1% de Cr_2O_3 ou $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ na fase de fusão é efetiva na inibição da inversão da forma $\beta \rightarrow \gamma$.

A estabilidade do C_2S é afetada pela taxa de resfriamento e pela presença de outras substâncias em estado de soluções sólidas. Se resfriado rapidamente pode tornar-se estável indefinidamente sem sofrer desintegração e possuir propriedades hidráulicas. TAYLOR (1997) menciona que em clínquer de cimento Portland o $\beta\text{C}_2\text{S}$ contém suficientes quantidades de íons estabilizantes que previnem a transformação da forma $\beta \rightarrow \gamma$.

2.4.3 Expansão devido à oxidação do ferro metálico

A expansão das escórias de aciaria pode também estar relacionada com a oxidação e a corrosão do ferro metálico (Fe^0) presente em sua composição. CRUZ et al. (1999) mencionam que pequenas partículas metálicas, incorporadas durante o sopro de oxigênio ou durante o vazamento, permanecem presentes nas escórias de aciaria LD, após a separação magnética. Estas partículas dão origem a um alto teor de ferro, comumente encontrado nas escórias na forma de wustita, a qual também pode sofrer oxidação, transformando-se em compostos de maior volume.

TAYLOR (1997) descreve que um ganho de massa pode ocorrer em amostras de clínquer, quando aquecidas na temperatura entre 300-400°C, sob condições ao ar, o que não ocorre em atmosfera de N_2 , em análises termogravimétricas. Este fato estaria relacionado, segundo este autor, à presença de uma excessiva quantidade de ferro metálico incorporado ao clínquer. As constantes físico-químicas das principais reações de oxidação, hidratação e corrosão do Fe^0 estão apresentadas na Tabela 5, conforme PERRY e CHILTON (1980).

TABELA 5 Constantes físico-químicas das reações de oxidação, hidratação e corrosão do Fe⁰

Composição Química	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/ml)	Volume Molar (ml/mol)	Transformação Química	Mudança Vol.Molar (%)
Fe ⁰	55,85	7,86	7,11	-	-
FeO	71,85	5,70	12,61	Fe ⁰ → FeO	77,36
Fe ₃ O ₄	231,55	5,20	44,53	Fe ⁰ → Fe ₃ O ₄	526,30
Fe ₂ O ₃	159,70	5,12	31,19	Fe ⁰ → Fe ₂ O ₃	338,68
Fe(OH) ₂	89,87	3,40	26,43	Fe ⁰ → Fe(OH) ₂	271,73
Fe(OH) ₃	106,87	3,65	29,28	Fe ⁰ → Fe(OH) ₃	311,81

Fonte: PERRY e CHILTON (1980).

Pela Tabela 5 observa-se que a transformação química do ferro metálico para a wustita (FeO) apresenta um aumento de volume molar de 77%. O aumento de volume referente à transformação do ferro metálico para a magnetita (Fe₃O₄) chega a atingir 526%, o que representa uma proporção cinco vezes maior em relação ao Fe⁰. No entanto, este aumento de volume é superior aos aumentos referentes às transformações do Fe⁰ para o estado mais oxidado, ou seja, hematita (Fe₂O₃), e para as formas hidratadas que podem sofrer corrosão (Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃).

Desta forma, a análise dos agentes causadores da expansão das escórias de aciaria possibilita o maior entendimento do fenômeno, permitindo assim, a avaliação de seus efeitos. Portanto, o uso adequado das escórias de aciaria está pautado fundamentalmente no estudo e entendimento das características expansivas inerentes que estes materiais apresentam, bem como no tratamento e na estabilização destes materiais.

2.4.4 Métodos de avaliação da expansibilidade das escórias

Os principais métodos empregados na quantificação da expansibilidade das escórias de aciaria estão citados a seguir:

- norma japonesa JIS A 5015 - Escória siderúrgica para construção de estradas - Método de ensaio de dilatação em água (JAPAN INSTITUTE STANDARD, 1992);

- método de ensaio desenvolvido pelo Departamento de Transportes da Pensilvânia - PTM-130, e adaptado pelo DER/MG - Avaliação do potencial de expansão do agregado siderúrgico de escória de aciaria (DEPARTAMENTO DE TRANSPORTES DA PENSILVANIA, 1982);
- método acelerado da norma europeia BS EN 1744-1 descreve o ensaio de aceleração da hidratação dos óxidos expansivos por vapor (EUROPEAN STANDARD, 1998).

Existem outros métodos utilizados para avaliar a expansibilidade em cimentos e agregados que podem ser adotados para as escórias de aciaria:

- norma americana ASTM D 4792 (1995) - referente à avaliação da expansão de agregados;
- norma americana ASTM C 151 (1993) - referente à expansão de cimentos em autoclave;
- norma brasileira NBR 11582 (1991) - expansibilidade “Le Chatelier”, referente à expansibilidade do cimento;
- método acelerado NBRI (Sul-Africano) e normatizado como ASTM C 1260 (1994), referente à reação álcalis-agregados.

Além destes métodos, JUCKES (1991); SSTC (1996), GEYER (2001), MASUERO (2001) e MANCIO (2001) citam outros métodos de ensaios empregados para avaliar a expansão das escórias, descritos a seguir:

- método belga, semelhante ao método PTM-130, porém conduzido à temperatura de 80°C;
- método de avaliação da desagregação de barras de argamassas por ciclagem (molhagem e secagem);
- método JEGEL - análise petrográfica de agregados de escória após ensaiadas em autoclave;
- métodos de blocos Marshall – avalia a expansão de blocos de mistura asfáltica confeccionados com escórias.

Os métodos de medida de expansão das escórias são detalhados e analisados por MASUERO (2001). Estes métodos proporcionam a aceleração da

hidratação dos óxidos expansivos pelo aumento da temperatura e umidade, e em alguns casos da pressão. Nestes ensaios as escórias são avaliadas na forma compactada, ou envolvida por uma matriz cimentícia ou asfáltica, dependendo do tipo de aplicação a que o material se destina.

Com relação à avaliação e quantificação dos agentes expansivos das escórias, tem-se um consenso na literatura que a técnica de extração através de etilenoglicol é a mais empregada e reconhecida como a mais eficaz para avaliação e quantificação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$. A norma brasileira NBR 7227 (1989) determina o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ em cimentos através de etilenoglicol. A norma europeia EN 1744-1(1998) determina o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ em escórias pelos métodos de complexometria, conductometria e por acidimetria, sendo estes dois últimos alternativos.

No entanto, estes métodos não dissociam o Ca(OH)_2 do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ total, considerando a soma destas duas formas. A quantificação do Ca(OH)_2 pode ser feita por difração de raios-X quantitativa (QDRX), análise térmica diferencial (DTA) ou por termogravimetria (TG/DTG) (BIFFEN, 1956; EL-JAZAIRI e ILLSTON, 1977; MIDGLEY, 1979; FORDHAM e SMALLEY, 1985; BHATTY, 1991).

A análise por DRX pode ser possível se o Ca(OH)_2 estiver somente na forma cristalina (MIDGLEY, 1979). A análise por TG é mais precisa que a DTA devido à influência do tamanho dos grãos da amostra na DTA, em função da diferença de temperatura existente entre a amostra e o termopar na DTA e à dificuldade de quantificação da área sob a curva da DTA (BIFFEN, 1956; JUCKES, 1991; TAYLOR, 1997; DWECK et al., 2000). Desta forma, o método mais recomendado por diversos autores para quantificação do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 é através de análises termogravimétricas TG e DTG (BIFFEN, 1956; WANG, 1990; BLAND e SHARP, 1990; JUCKES, 1991; KNELLER, et al. 1994; TAYLOR, 1997; DWECK et al., 2000).

Métodos para determinação do $\text{MgO}_{\text{livre}}$ não são reportados na literatura. ARJUNAN e KUMAR (1994) propõem um método de determinação de $\text{MgO}_{\text{livre}}$ em clínquer por nitrato de amônio, porém não se encontra na literatura corrente referência deste método. MOTZ e GEISELER (2001) citam que não existe um método confiável para a determinação do $\text{MgO}_{\text{livre}}$.

Para escórias novas que não sofreram intemperismo e que apresentem baixos teores de MgO , o método de determinação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pelo etilenoglicol pode

ser usado como critério para avaliação da instabilidade volumétrica (MOTZ e GEISELER, 2001).

A norma europeia EN 1744-1 (1998) faz referência à determinação da desintegração de escórias de alto-forno resfriadas ao ar, decorrente da mudança de forma do C_2S (por luz ultra violeta) e da hidrólise de sulfeto de ferro (pela exposição em ambiente úmido).

2.4.5 A expansibilidade das escórias de aciaria em materiais de construção - estado da arte

Os principais agentes causadores da instabilidade volumétrica das escórias de aciaria e os efeitos patológicos, ocorridos como consequência do emprego destes materiais em obras de engenharia, têm sido objeto de estudos e diversas pesquisas durante décadas.

Já na década de sessenta, CRAWFORD e BURN (1969) registraram, no Canadá, a ocorrência da ruptura da fundação de um edifício, atribuída à expansão de um aterro construído com escórias de aciaria, localizado sob o edifício. Neste caso, empregou-se escórias de alto-forno e escórias de aciaria de fornos Siemens-Martin, sem a devida separação da fração metálica. A obra foi construída no ano de 1962 e no início de 1963 a ocorrência de fissuras foram detectadas na fundação. Em 1967, segundo estes autores, a expansão vertical da camada de aterro chegou a atingir 9%.

Estas escórias foram analisadas em laboratório por CRAWFORD e BURN (1969) através de ensaios de autoclave, conforme a norma americana ASTM C-151/64. As escórias estudadas possuíam dimensão máxima de 4,8 mm. Os corpos-de-prova de argamassas foram confeccionados com traço 1:3 (cimento:escória) e relação água / materiais sólidos igual a 0,5, e então, submetidos a vapor na temperatura de 215°C e pressão de 2,1 MPa, durante 3 horas. As argamassas contendo escória de alto-forno não sofreram alteração e as que continham escórias de aciaria apresentaram expansão linear de 10%.

As mesmas escórias foram ensaiadas sob condições de moderada e baixa temperaturas. As amostras foram compactadas em cilindros de (5X10) cm e

submetidas às temperaturas de 100 e 15 °C, sob ambientes de 100 e 90% de umidade relativa, respectivamente. Os resultados apontaram uma expansão acima de 4%, tendendo à estabilização após 40 dias de ensaio para o primeiro caso, e uma expansão próxima a 1%, sem a tendência de estabilização após 140 dias de ensaio para o segundo caso. A expansão da escória de alto-forno foi desprezível.

CRAWFORD e BURN (1969) e GUTT (1971), MOTZ e GEISELER (2001), entre outros autores, mencionam que as condições aplicadas em ensaios de autoclave são muito mais severas que as condições de “serviço”, podendo formar novos compostos. As severas condições de ensaio forçam o MgO a hidratar-se e a expandir, sendo que em condições ambientes esta hidratação poderia não ocorrer, permanecendo o MgO inerte. No entanto, ensaios com moderadas e baixas temperaturas requerem um longo tempo para completa mudança de volume das escórias. CRAWFORD e BURN (1969) já faziam referência, naquela época, à influência da composição química e da idade das amostras na expansão das escórias.

Estudos de hidratação de escórias em autoclave também foram realizados posteriormente, no início da década de oitenta, por OKAMOTO et al. (1981) no Japão e por WACHSMUTH et al. (1981) na Alemanha, considerando as características expansivas destas escórias, visando a valorização e a utilização destes materiais.

OKAMOTO et al. (1981) observaram que o grau de hidratação cresce com a diminuição do tamanho dos grãos das escórias LD. Neste estudo, o tamanho dos grãos das amostras ensaiadas eram menores que 0,5 mm. Estes autores analisaram a hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio em autoclave sob as condições de 3MPa de pressão de vapor, aplicada por 103 horas. Para uma amostra de escória contendo 42,6% de CaO, 9% de CaO_{livre} e 9,8% de MgO, os autores obtiveram, através de análises termogravimétricas, 15,4% de Ca(OH)₂ e 0,4% de Mg(OH)₂, significando que 35% do CaO e 3% do MgO foram hidratados após o ensaio. OKAMOTO et al. (1981) constataram, através de microscopia eletrônica, a formação de uma camada de 50µm de espessura média de Ca(OH)₂ na superfície das escórias hidratadas, e pequenas camadas contendo Mg(OH)₂, envolvendo a fase MgO.

WACHSMUTH et al. (1981) verificaram a influência do teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e da porosidade na expansibilidade das escórias LD. As amostras de escórias possuíam grãos de dimensões entre 1 a 3,15 mm. Após ensaiadas, a desagregação das mesmas foi obtida através da porcentagem, em massa, dos grãos menores que 1mm, em função do teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e da porosidade das amostras.

De acordo com as investigações de WACHSMUTH et al. (1981), as amostras que apresentaram elevadas desagregações possuíam também altos teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, considerados por estes autores acima de 6%, e maiores porosidades (acima de 4%). Estes resultados podem estar relacionados com a maior facilidade de hidratação de altos teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, através dos poros das escórias, provocando, desta forma, maior expansibilidade e conseqüentemente, maior fissuração e desagregação das mesmas.

WACHSMUTH et al. (1981) considera que a porosidade das escórias LD é composta por fissuras (oriundas das tensões térmicas ou da britagem das escórias), por canais ou bolhas (originados dos gases liberados durante a solidificação das escórias), e por fendas (devido à retração na solidificação).

Através de análises por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica e termogravimetria (TG), CHAVEPEYR et al. (1979) constataram a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em escórias LD hidratadas por 24 horas a uma temperatura de 110°C.

DAUBE (1982) realizou ensaios de expansibilidade em pastas de cimento compostas por clínquer e escória LD, empregando o método das agulhas “Le Chatelier”. Neste estudo, o autor utilizou uma escória contendo 5,4% de MgO , 38,8% de $\text{CaO}_{\text{total}}$ e 6,2% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, e um clínquer contendo 0,9% de MgO , 66,8% de $\text{CaO}_{\text{total}}$ e 1,0% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Os resultados da expansão, em mm, obtidos pelos métodos a frio e a quente, para as diversas proporções de mistura (clínquer+escória), estão apresentados na Tabela 6. Como esperado, os valores de expansão cresceram com o aumento do teor de escória, devido aos maiores teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e de MgO presentes na escória em relação ao clínquer. É interessante observar que este autor obteve maiores expansões para o método a frio, no entanto, ele não descreve o tempo de aquecimento das amostras ensaiadas pelo método a quente.

TABELA 6 Influência do teor de escória LD na expansão (em mm) da pasta

Tempo (dias)	Método Ensaio	Teor de escória (% em massa)					
		0	7,5	14	20	40	60
1	Frio	2,5	4,0	4,0	5,0	6,0	7,5
7	Frio	4,0	5,0	6,0	7,0	9,0	11,0
28	Frio	4,5	5,5	6,5	7,5	9,5	14,0
90	Frio	6,0	6,0	7,0	8,0	10,0	14,0
-	Quente	0,5	0,0	0,5	0,5	1,5	5,0

Fonte: DAUBE (1982).

LEA (1970), METHA e MONTEIRO (1994) e TAYLOR (1997) citam que no clínquer a maior parte do Mg^{2+} não está presente sob a forma de periclásio (MgO cristalino), mas em soluções sólidas nas principais fases, especialmente nas alitas (forma impura do C_3S) e nas ferritas (C_2F). LEA (1970) e NEVILLE (1982) evidenciam ser o periclásio, o responsável por parte da expansão de cimentos, não tendo qualquer contribuição o MgO na fase dissolvida. Devido aos baixos teores de MgO reativo presentes na maioria dos cimentos, para estes autores o ensaio de “Le Chatelier” revela somente a expansão referente à cal livre. LEA (1970) menciona que nas temperaturas de queima do cimento Portland, o MgO é supercalcinado e os cristais de periclásio apenas reagem com a água após o período de anos, em temperaturas ambientes, conforme exposto no item 2.4.1 deste capítulo. Este fato também pode estar relacionado às escórias de aciaria.

De acordo com LEA (1970), um CaO calcinado sob baixas temperaturas possui estrutura porosa e portanto a alta superfície específica em contato com a água produz uma rápida hidratação. Quando a calcinação é realizada sob altas temperaturas, o CaO formado é denso, proporcionando menor superfície em proporção à sua massa, dificultando a ação da água na hidratação. Desta forma, o CaO cristalizado, sendo denso e de baixa porosidade, é naturalmente menos reativo, sendo também responsável por expansões a longo prazo, ocorridas após o endurecimento dos concretos ou argamassas.

Os estudos realizados por MACIEL-CAMACHO et al. (1997a) e por MACIEL-CAMACHO et al. (1997b) confirmam a influência da temperatura de calcinação do CaO na taxa de hidratação. No entanto, a presença de altos teores de CaO supercalcinado nos cimentos pode não ser prejudicial, desde que finamente

moídos. No cimento Portland, TAYLOR (1997) cita que teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ entre 3 e 5% geralmente não provocam reações expansivas em obras de concreto.

O tamanho dos cristais de CaO e MgO também pode influenciar a hidratação. Existem algumas evidências de que cristais de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ acima de $20\mu\text{m}$ não hidratam completamente por métodos de imersão à $100\text{ }^\circ\text{C}$ (LEA, 1970). Para LEA (1970), os cimentos raramente apresentam expansão nos testes Le Chatelier devido à alta finura que apresentam e também à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ durante a moagem, sendo que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é inofensivo na expansão. Desta forma, em testes à quente, a expansão começa a ser danosa quando o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ excede a 2%. Assim, cimentos com teores de $\text{CaO}_{\text{livre total}}$ (óxido + hidróxido) próximos a 5% podem ser inócuos, desde que o percentual de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ não hidratado não exceda a 2% e o restante corresponda ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Keil³, citado por LEA (1970), observou que cimentos contendo 1% de periclásio de cristais entre $30\text{-}60\mu\text{m}$ ocasionavam expansões proporcionais às obtidas em cimentos contendo 4% de periclásio de cristais abaixo de $5\mu\text{m}$.

THOMAS (1978) considera que a hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é o principal agente expansivo das escórias de aciaria LD e descreve a existência de três tipos diferentes de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ presentes nestes materiais:

a) $\text{CaO}_{\text{livre}}$ residual, não-reagido ou parcialmente reagido: pode ser originado da adição de cal além do nível de saturação, da incompleta dissolução da cal, ou quando esta é adicionada tardiamente no processo de refino. Este tipo representa geralmente 90% do volume total do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ existente nas escórias;

b) $\text{CaO}_{\text{livre}}$ que pode precipitar durante as primeiras etapas do resfriamento;

c) $\text{CaO}_{\text{livre}}$ proveniente da decomposição do C_3S em $\beta\text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$. Este tipo representa geralmente 5% do volume total da $\text{CaO}_{\text{livre}}$ existente nas escórias.

O $\text{CaO}_{\text{livre}}$ residual pode apresentar-se nas escórias LD sob a forma de “esponja”, infiltrada entre os óxidos de ferro, ou sob a forma granular, na interface das diversas fases presentes nas escórias. O tamanho dos grãos das partículas sob a forma de “esponja” é da ordem de $6\text{ a }50\mu\text{m}$ e sob a forma granular é da ordem de $3\text{ a }10\mu\text{m}$. Já o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ precipitado pode se apresentar em torno de grãos de FeO ou C_2F , ou junto aos cristais de C_2S ou C_3S . O tamanho dos cristais precipitados é

³ KEIL, F. Revue Matér. Constr. Trav. Publ. **503/504**, 262 (1957).

menor que 4µm (WACHSMUTH et al., 1981; GEISELER e SCHLOSSER, 1989; MONTGOMERY e WANG,1991; GOLDRING e JUCKES,1997).

MONTGOMERY e WANG (1991), em seus estudos com relação à expansibilidade, também descrevem que existem dois tipos de CaO_{livre} nas escórias de aciaria LD: sob a forma pura, denominada simplesmente de CaO, e sob a forma de solução sólida, ou seja, contendo pequenos teores de FeO, sendo que este teor pode atingir até 10% na solução. Para estes autores a segunda forma é a principal responsável pelas reações expansivas nas escórias.

GEISELER e SCHLOSSER (1989) e MONTGOMERY e WANG (1991) citam que geralmente o MgO presente nas escórias de aciaria LD encontra-se sob forma de soluções sólidas, compostas de FeO e MnO, e denominadas magnésio-wustita, enquanto que o MgO sob a forma de periclásio é mais rara. No entanto, o periclásio é a forma em que o MgO apresenta-se propício à expansão nas escórias.

A estabilidade do óxido de magnésio foi proposta por Luo⁴, citado por MONTGOMERY e WANG (1991), através das equações (6) e (7), descritas a seguir:

$$\text{MgO estável} \rightarrow \text{MgO} / (\text{FeO} + \text{MnO}) < 1 \quad (6)$$

$$\text{MgO instável} \rightarrow \text{MgO} / (\text{FeO} + \text{MnO}) > 1 \quad (7)$$

Para a maioria das escórias esta relação é menor que 1, apresentando o MgO sob forma estável. Estas equações são baseadas na premissa de que o MgO pode formar soluções sólidas com FeO e MnO. Shousun⁵, citado por MASUERO (2001), coloca que a variação das dimensões da célula da estrutura molecular está vinculada à composição química da solução sólida. Quando os cátions Fe e/ou Mn entram na solução sólida, junto aos cristais de periclásio, ocorre um aumento entre as camadas da célula, alargando-a. No entanto, se o cátion Mg (menor raio) entra na solução sólida com FeO ou MnO, ocorre uma redução da célula.

Portanto, quanto menor o valor da equação 6, maior será a dimensão da célula e o espaçamento entre as camadas, devido à solução sólida ser composta de

⁴ LUO, S. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., 1980, Paris. **Proceedings...1980. III**, 25.

⁵ SHOUSUN, L. Effect of MgO in steel slag on soundness of cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7, 1980, **Proceedings...** 1980. VII, p. 25-30.

Fe e Mn, na qual o MgO estará combinado. Se a relação da equação 7 for maior ou igual a 1, o MgO estará livre, podendo gerar instabilidade volumétrica.

Para minimizar os efeitos do CaO e do MgO instáveis nas escórias, a cal ou a dolomita utilizadas no processo de aciaria devem ser adicionadas nas primeiras etapas do processo LD (VIKLUND-WHITE e YE, 1999), e também devem possuir os menores tamanhos de grãos possíveis, possibilitando, desta forma, sua dissolução e completa reação no processo (GEISELER e SCHLOSSER, 1989; MONTGOMERY e WANG, 1991). A dissolução do refratário leva a um aumento do teor de MgO na escória. A taxa de dissolução do MgO depende da composição química da escória, da porosidade do refratário e da temperatura de operação. BYDGÉN et al. (1994) citam que quanto menor a basicidade da escória, maior é a taxa de dissolução do MgO.

GOLDRING e JUCKES (1997) e HILTUNEN (2000) citam que o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ diminui nas escórias envelhecidas ou submetidas a testes acelerados de expansão, mas substanciais quantidades podem permanecer nas escórias. Quando testadas na forma de agregados, e utilizadas na forma britada ou moída, as escórias podem também apresentar reações expansivas, devido à exposição dos óxidos expansivos situados no interior das mesmas, e expostos após britagem.

Em seus estudos de caracterização de escórias, SASAKI et al. (1981) e GOLDRING e JUCKES (1997) identificaram, em análise por microsonda eletrônica, que os cristais das fases minerais ricas em MgO, presentes nas escórias de aciaria LD, apresentam grandes concentrações de Mg na região central, envolvida por elevados teores de Fe e Mn nas regiões periféricas. Para GOLDRING e JUCKES (1997), a camada de FeO e MnO que envolve o MgO dificulta a hidratação desse óxido, sendo necessário maior período de tempo para evidenciar o aumento de volume devido ao MgO.

A Figura 10 ilustra a forma típica do periclásio (ponto P) encontrado por GOLDRING e JUCKES (1997). O ponto R representa a fase magnésio-cálcio-wustita $(\text{Fe, Mn, Mg, Ca})\text{O}$ e o ponto D, a fase C_2S . O MgO ocorre geralmente na forma granular (arredondada), com tamanhos de 10-100 μm nas escórias de aciaria. Para estes autores, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou seja, brucita, raramente é identificado em escórias naturalmente envelhecidas.

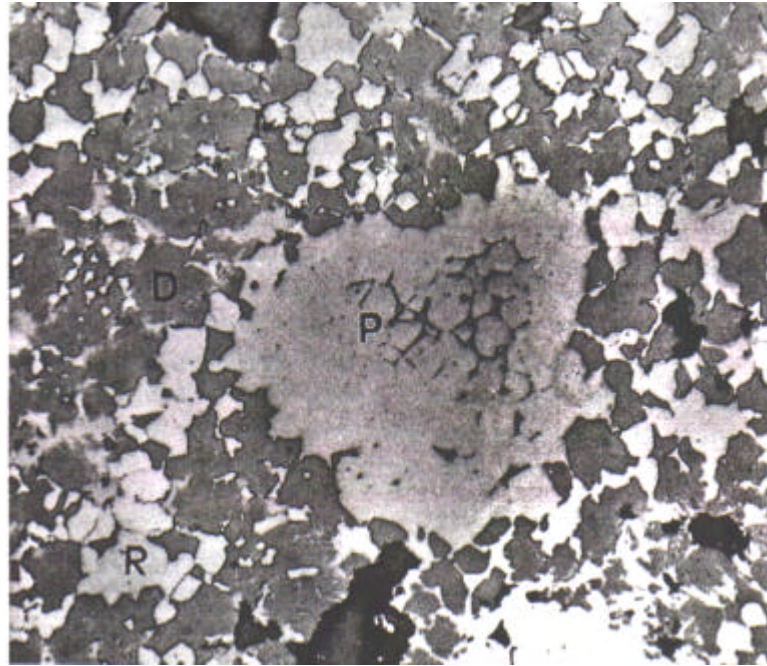


FIGURA 10 Análise microscópica de um periclásio em escória de aciaria LD (EPMA/MEV - ampliação de 120X).

Obs.: P = periclásio; R = magnésio-cálcio-wustita; D = silicato dicálcico.
 Fonte: GOLDRING E JUCKES (1997).

GOLDRING e JUCKES (1997) também fazem referência a pequenas inclusões de ferro metálico na forma esférica de 0,5 a 3 mm de diâmetro. Este ferro oxida parcialmente e também pode corroer. O Fe^0 ocorre como filmes finos na matrix, como o resultado da decomposição da fase $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$ durante o resfriamento. CRUZ et al. (1999) verificaram que ambas as frações metálicas e não-metálicas de escórias LD de siderúrgicas brasileiras continham inclusões de ferro metálico, envolvidas por fases não-metálicas. Entretanto, o tamanho e a quantidade de partículas de ferro na fração metálica eram maiores que na fração não-metálica. LIMA (1999) observou o aparecimento de manchas de coloração laranja em escórias de aciaria elétrica, devido à provável formação de hidróxido de ferro.

Para escórias de aciaria LD utilizadas como agregados, COOMARASAMY e WALZAK (1995) encontraram, pela análise química, valores de 11,2%, 41,5% e 4,7% para o MgO , $\text{CaO}_{\text{total}}$ e $\text{CaO}_{\text{livre}}$, respectivamente. Estas escórias apresentaram expansão vertical de 5% no período de dez dias, quando ensaiadas de acordo com a norma ASTM D-4792, no qual as amostras foram compactadas pelo método de Proctor e imersas em água aquecida a uma temperatura de 70°C . As escórias analisadas por COOMARASAMY e WALZAK (1995) apresentaram as fases wustita,

silicatos de cálcio, periclásio e óxido de cálcio, ferritas cálcicas e hausmannita, identificadas por microsonda e DRX.

Reações expansivas foram detectadas por FARRAND e EMERY (1995), HAJEK e BRADBURY (1996) e SSTC (1996) em rodovias construídas com escórias de aciaria em Ontário, no Canadá. As escórias foram empregadas com 100% de substituição dos agregados naturais, usados em CBUQ (concreto betuminoso usinado a quente) de pavimentos rodoviários. Após cinco anos da execução das obras, fissuras com distribuição randômica de caráter expansivo foram detectadas ao longo das rodovias. As escórias apresentaram expansão de até 7% após 7 dias de ensaio, de acordo com a norma ASTM D-4792 (1995).

Escórias LD de siderúrgicas brasileiras foram analisadas por MACHADO (2000) pelos métodos ASTM D 4792 (1995) - CBR - índice suporte Califórnia convencional, DNER-ME 228 (1889) - mini Proctor, ASTM C1260 (1994) - adaptação do método de reação álcalis-agregados, e NBR 11582 (1991) - agulhas Le Chatelier. Todos os ensaios foram conduzidos a uma temperatura de 80°C. Neste trabalho as escórias foram britadas e moídas até atingirem o módulo de finura de 2,92, semelhante aos módulos encontrados para areias convencionais, apresentando teores de 4,7%, 37,5% e 9,3% para os óxidos $\text{CaO}_{\text{livre}}$, CaO e MgO, respectivamente. MACHADO (2000) também avaliou escórias com menor granulometria, sem passar por processo de britagem e moagem, cujo módulo de finura é igual a 1,69. Estas amostras apresentaram teores de 6,5%, 41,4% e 9,6% para os óxidos $\text{CaO}_{\text{livre}}$, CaO e MgO, respectivamente. Estes resultados são similares aos obtidos por CHAVEPEYR et al. (1979) com relação aos maiores teores de cálcio para amostras de menor granulometria. Os resultados obtidos por MACHADO (2000) pelo método ASTM D 4792 (1995) indicam expansões de 4,7% para a amostra moída e 5% para a não-moída, após 319 horas de ensaio. Os resultados obtidos pelo método DNER-ME 228 (1989) indicaram expansões de 6,3% e 6,4% para a amostra moída e não-moída, respectivamente, após 337 horas de ensaio, não apresentando portanto diferença significativa entre as amostras. Já no método ASTM C1260 (1994) os resultados foram 3,4% e 7,5%, após 60 horas de ensaio, ocorrendo maior expansão para a amostra não-moída, de menor módulo de finura e maior teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Com relação aos ensaios realizados conforme a NBR 11582 (1991), os resultados obtidos por MACHADO (2000) mostraram aberturas das

agulhas de 7mm, após 70 horas, chegando a atingir até 60mm após 320 horas, demasiado tempo para o ensaio. Porém, este ensaio foi conduzido utilizando-se a escória na forma de agregados em argamassas confeccionadas conforme a norma ASTM C1260 (1994), o que não condiz com o objetivo do ensaio de Le Chatelier, onde a expansão deve ser verificada para cimentos e não argamassas.

MACHADO (2000) considera o método ASTM C1260 (1994) como o melhor método para avaliação da expansibilidade das escórias. No entanto, este autor compara diversos métodos sem levar em consideração as distintas finalidades inerentes a cada método. Em sua avaliação este autor também compara os resultados obtidos por métodos citados anteriormente aos resultados obtidos por outros autores, através de outros métodos, não levando em consideração a peculiaridade de cada método, o tipo de aplicação de cada material, as diferentes características físicas e químicas das escórias analisadas, bem como as idades e condições de armazenamento das mesmas.

Geralmente as escórias de aciaria LD apresentam maiores teores de óxidos hidratáveis que as escórias de aciaria elétrica, o que pode ocasionar maior expansão devido principalmente ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$ (SSTC, 1996). Recentemente, alguns estudos foram desenvolvidos com escórias de aciaria elétrica.

Na Espanha, LIMA (1999) verificou a expansão de escórias de aciaria elétrica com granulometria de até 5mm. As amostras foram ensaiadas como agregados miúdos em argamassas e como adição ao cimento, em pastas, pelo método de autoclave. As argamassas foram moldadas na proporção de 1:3 (cimento:escória), em massa, e as pastas foram moldadas com substituição de 50% do cimento, em massa. Verificou-se que os corpos-de-prova estavam danificados para ambas as amostras após os ensaios em autoclave. Em ensaios de agulhas de Le Chatelier pelo método a quente as amostras não expandiram. As amostras desse estudo possuíam teores de CaO e MgO iguais a 27% e 6,5%, respectivamente, porém, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ não foi quantificado.

No Brasil estudos recentes com escórias provenientes de aciarias elétricas foram realizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul por GEYER (2001), MASUERO (2001) e MANCIO (2001).

Os estudos desenvolvidos por GEYER (2001) foram realizados com escórias de aciaria elétrica de refino redutor (forno-panela). As escórias foram

analisadas pelos métodos Le Chatelier - NBR 11582 (1991) e autoclave - ASTM C-151 (1993). Nos ensaios Le Chatelier a autora usou um teor de 35% de escória em substituição ao cimento (em massa). Os resultados indicaram expansões abaixo de 5mm, tanto para os métodos a quente quanto a frio, valor máximo permitido para os cimentos brasileiros, quando ensaiados de acordo com a NBR 11582 (1991). Neste ensaio foram testadas amostras com 0, 28, 360 e 720 dias de idade.

No ensaio em autoclave, os resultados foram satisfatórios, ou seja, abaixo de 0,8%, para os teores de 5 e 10% (em massa) de adição de escória com idades de 0, 28, 91, 182, 360, 720 e 870 dias. Porém, para os teores de 25 e 40% de adição estes resultados foram superiores ao valor limite para todas as idades, chegando a atingir 10%. GEYER (2001) aponta o MgO como o principal agente causador das reações expansivas neste estudo, onde o percentual de 18% deste óxido nas amostras é considerado alto em relação à média de 8 a 12%, encontrada na literatura para este tipo de escória. O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ encontrado nas amostras foi de 0,8%, bastante inferior aos obtidos em escórias LD.

MANCIO (2001) analisou escórias de aciaria elétrica oxidante (forno elétrico) e da mistura de escórias redutora (forno-panela) e oxidante (forno elétrico), pelos métodos ASTM D 4792 (1995) e ASTM C 1260 (1994) - adaptação do método de reação álcalis-agregados. Porém, este autor não especifica a proporção das misturas analisadas. As amostras analisadas foram coletadas de pilhas ao ar livre, formadas com escórias geradas na usina durante o período de um mês. Os ensaios pelo método ASTM D 4792 (1995) foram conduzidos a uma temperatura de 70°C. No entanto, conforme MANCIO (2001), este método não especifica a granulometria das escórias ensaiadas.

Os resultados dos ensaios pelo método ASTM D 4792 (1995), obtidos por MANCIO (2001), mostraram que as misturas com módulo de finura igual a 6,1 e dimensão máxima característica de 25mm apresentaram expansão próxima a 0,5% aos 7 dias de ensaio, chegando próximo a 1% aos 14 dias de ensaio, e não apresentando tendência à estabilização. A norma ASTM D 2940 (1992) especifica o valor máximo de 0,5% para a expansão aos 7 dias de ensaio, para uso das escórias em bases e sub-bases ou pistas de aeroportos.

As escórias de refino oxidante (forno elétrico) não apresentaram expansão após o ensaio, conforme esperado por MANCIO (2001), que cita que estas escórias

possuem menores teores de CaO em relação às escórias redutoras. As amostras analisadas por MANCIO (2001) possuíam teor máximo de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ igual a 0,2%, bastante inferior aos obtidos nas escórias LD.

As misturas com módulo de finura igual a 8,4 e dimensão máxima característica de 64 mm foram britadas até atingirem a mesma granulometria da primeira mistura, e estas amostras não apresentaram expansão após 14 dias de ensaio. MANCIO (2001) atribui este resultado à friabilidade da escória redutora que ao ser britada se reduz a pequenos grãos, infiltrando-se na escória de granulometria fina.

MANCIO (2001) também observou que amostras de escória contendo distribuição granulométrica contínua, ou seja, granulometria de diversos tamanhos, apresentam maiores expansões que amostras com granulometria descontínua, quando compactadas com maior energia de compactação. Este fato pode estar relacionado ao preenchimento dos vazios existentes entre os maiores grãos pelos grãos de menor tamanho.

Neste estudo MANCIO (2001) observou que amostras de maior granulometria apresentavam maiores teores de ferro e menores teores de cálcio, resultados semelhantes aos obtidos por MACHADO (2000) para escórias LD. MANCIO (2001) também constatou que amostras de maior granulometria apresentavam maiores porosidades, o que não condiz com as características das escórias LD.

Os ensaios pelo método acelerado das barras, adaptado do método ASTM C 1260 (1994), atingiram expansões superiores a 0,10% para todas as amostras analisadas por MANCIO (2001). As análises microscópicas realizadas por MANCIO (2001) evidenciaram que as fissuras das barras de argamassa eram ocasionadas pelos CaO e MgO presentes nos agregados de escórias, distribuídos de forma heterogênea nas escórias. A ação da oxidação do ferro só foi detectada em grãos deteriorados de escórias fragmentadas com a ação do intemperismo.

MASUERO (2001) analisou escórias de aciaria elétrica recém geradas, ou seja, sem cura, pelos métodos NBR 11582 (1991), ASTM C 151 (1993) e ASTM C 1260 (1994) - adaptação do método de reação álcalis-agregados. MASUERO (2001) também analisou a instabilidade de escórias de aciaria elétrica pelo método proposto na norma JIS A 5015 (1992), na forma de agregados para uso em estradas. Os

ensaios foram conduzidos utilizando as escórias como substituição de 50% (em volume) de cimento. Neste estudo as escórias continham 0,97% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e 7% de MgO . Os resultados dos ensaios da NBR 11582 (1991) apresentaram abertura das agulhas Le Chatelier inferiores a 5mm para os métodos a frio e a quente, valor máximo permitido para os cimentos brasileiros. Já o ensaio de autoclave indicou uma expansão de 2%, superior ao valor limite de 0,8%, exigido pela norma ASTM C 151 (1993). Os resultados dos ensaios de barras, pela norma ASTM C 1260 (1994), apontaram uma expansão de 1%, bastante superior ao limite de 0,11%, considerado como inócuo nas análises de reação álcalis-agregados. No entanto, estes ensaios foram conduzidos com a escória na forma de cimento e não como agregados. Os resultados obtidos no ensaio JIS A 5015 (1992) mostraram uma expansão de 1,4% aos 10 dias de ensaio, sendo este valor inferior ao limite máximo de 2%, especificado por esta norma.

CRAWFORD e BURN (1969), EMERY (1978), OKAMOTO et al. (1981), AKINMUSURU (1991) e PERA (1996), GOLDING e JUCKES (1997), MONSHI e ASGARANI (1999), VIKLUND-WHITE e YE (1999), entre outros, mencionam que nas escórias de aciaria, o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ hidrata-se rapidamente, sendo responsável pela maior parte da expansão, ocorrida a curto prazo. Para CRAWFORD e BURN (1969) e EMERY (1978), esta mudança de volume poderá ocorrer em poucas semanas. Com relação ao MgO , o processo de hidratação ocorre lentamente, causando variações volumétricas que podem ocorrer por muitos anos, mesmo quando as escórias são estocadas por longos períodos de tempo.

EMERY (1978) cita que as escórias LD podem atingir expansão de até 10%, atribuída à hidratação do CaO e do MgO . PIRET (1978) descreve em seus estudos que o teor máximo permissível de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ presente nas escórias LD deve ser de 4 a 5%, quando estas são empregadas em obras rodoviárias.

LOPEZ et al. (1989), GEISELER e SCHLOSSER (1989) e GEISELER (1995) relatam que testes em estradas experimentais, construídas com escórias LD que continham até 7% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, não apresentaram expansão. Desta forma, as escórias com até 7% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ poderiam, segundo estes autores, ser usadas em construção de estradas e obras hidráulicas. MURPHY (1995) descreve que na Europa o valor máximo permitido para a expansão é de 5% quando a escória é usada como agregado para rodovias.

MONTGOMERY e WANG (1991) e MOTZ e GEISELER (2001) sugerem que o valor limite para o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ nas escórias de aciaria varie de acordo com o emprego das mesmas, considerando-se a condição de uso destes resíduos.

Com relação ao periclásio, GOLDRING e JUCKES (1997) fazem referência que a maioria das escórias descritas na literatura possuem teores de MgO inferiores a 5%, e que o MgO , em muitos casos, está na forma de solução sólida. O teor de MgO na forma de periclásio deve ser no máximo 1%. No caso dos cimentos, MONSHI e ASGARANI (1999) citam que o MgO não deve exceder a 5%.

Atualmente, na Alemanha adota-se o critério de separação de pilhas de escórias de aciaria nas usinas siderúrgicas, considerando-se o teor limite de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ igual a 4%. Este critério é aplicável apenas quando não for utilizada a cal dolomítica no processo de aciaria, e se a escória gerada possuir baixo teor de MgO , ou seja, entre 4 e 8% para aciaria elétrica e menor que 3% para aciaria LD. A experiência alemã tem mostrado que escórias com teor de até 7% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ podem ser usadas em locais onde estejam na forma de camadas não-confinadas, tais como áreas de estacionamento, estradas vicinais ou não-pavimentadas. No caso de camadas asfálticas o valor limite é de 4% (MASS, 1984; RAL, 1993; MOTZ e GEISELER, 2001).

GUTT (1972), SEKI et al. (1986), COOMARASAMY e WALZAK (1995), GOLDRING e JUCKES (1997) e LUXÁN et al. (2000) descrevem a importância do polimorfismo do C_2S presente nas escórias, com relação ao fenômeno da expansão. Eles relatam que a inversão da forma β para a forma γ , durante o resfriamento ou mesmo à temperatura ambiente, é relevante para a utilização das escórias, devido ao aumento do volume ocorrido nesta transformação, conforme descrito no item 2.4.2 deste capítulo. Este fenômeno pode ser evidenciado pelo aparecimento de manchas brancas nas escórias, e dependendo da intensidade, forma-se um pó branco ocorrendo a desintegração das mesmas.

GUTT (1972) e MOTZ e GEISELER (1998) descrevem que as impurezas presentes nas soluções sólidas tendem a estabilizar o $\beta\text{C}_2\text{S}$ poliforme. No entanto, é difícil prever se a forma $\beta\text{C}_2\text{S}$ presente nas escórias torna-se realmente estável ou apenas apresenta-se sob pequena quantidade, sendo esta, insuficiente para provocar efeitos deletérios e desintegração.

Os estudos de EMERY (1978), THOMAS (1978), NOMURA e ENOKIDO (1981), DAIDO STEEL (1993), COOMARASAMY e WALZAK (1995), VIKLUND-WHITE e YE (1999), MOTZ e GEISELER (2001), entre outros autores, citam a influência do envelhecimento e tratamento das escórias nas reações expansivas das escórias.

2.5 TRATAMENTO PARA ESTABILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA

As escórias de aciaria podem passar por um tratamento que propicie a estabilização dos óxidos expansivos através de um período de envelhecimento ou cura, estando as escórias na forma sólida, ou através de tratamento de escórias líquidas, alterando-se o processo de resfriamento das mesmas ou adicionando-se agentes redutores ou estabilizantes, visando a estabilização e a melhoria das propriedades das mesmas.

2.5.1 Tratamento por “envelhecimento” ou “cura” das escórias

Geralmente, após o resfriamento lento das escórias de aciaria, estes materiais são transportados para uma planta de beneficiamento, onde ocorre a britagem e a separação magnética. As frações metálicas (sucatas) são reaproveitadas nas siderúrgicas e as escórias (frações não-metálicas) são separadas granulometricamente. Estes materiais são estocados separadamente em pilhas expostas ao ar livre, e após esta etapa, é desejável que passem por um processo de “envelhecimento” ou “cura”, através do intemperismo, por um período de tempo que permita a hidratação e estabilização dos óxidos expansivos (DAIDO STEEL, 1993; IBS, 1995).

No Brasil, o DNER - Departamento Nacional de Estradas e Rodagem determina que o tempo de exposição ao ar livre destes resíduos deve ser de no mínimo 6 meses. Após este período, os lotes devem ser amostrados e as escórias devem ser analisadas com relação às características expansivas, levando-se em consideração os respectivos campos de aplicação destes materiais. Caso algum lote

não satisfaça o critério de expansibilidade para a aplicação prevista, este não deverá ser re-amostrado e re-ensaiado até que tenha decorrido um período adicional de 2 meses. De acordo com o DNER, estes lotes de estocagem devem ter uma forma tronco-cônica, com a menor altura e maior área possíveis, visando a melhor condição para a hidratação e menor segregação do material (BRASIL,1988).

Conforme a literatura consultada o período de cura pode variar de 3 a 9 meses, sendo 6 meses o período mais citado pela maioria dos autores (ALEXANDRE e RAGUIN, 1984; BRASIL,1988; JIS A 5015, 1992; DAIDO STEEL, 1993; KNELLER, 1994; IBS, 1995; FARRAND e EMERY, 1995). Entretanto, o período de cura deve ser tal que permita a hidratação dos óxidos expansivos, garantindo a estabilização das escórias de acordo com seu destino e aplicação. Este período está relacionado aos teores de óxidos não-reagidos, às características físicas e químicas de cada tipo de escória, bem como às características geométricas das pilhas de estocagem e das condições ambientes de cada local.

No Japão as escórias de aciaria devem ser curadas ao ar livre pelo período mínimo de 6 meses e a expansão obtida segundo a norma JIS A 5015 (1992) não deve exceder a 2%, quando a escória é utilizada como agregado em pavimentos.

GUTT e NIXON (1972) e KOBE STEEL (1977) detectaram a desintegração de escórias que continham $\text{CaO}_{\text{livre}}$, expostas ao ambiente natural durante 6 meses. Este último autor correlaciona a desintegração de escórias LD com o tamanho dos grãos e o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Os resultados indicaram maior desintegração para amostras com maior tamanho de grãos e maiores teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Para teores inferiores a 5% quase não se detectou desintegração.

THOMAS (1978) também enfatiza a importância do envelhecimento das escórias de aciaria. Em amostras de escórias LD o teor de 7,1% de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ não hidratado reduziu-se para 4,1% após cura ao ar durante 9 meses, sendo a diferença transformada em Ca(OH)_2 . Segundo este autor, a hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é mais rápida nos primeiros meses de cura.

Nos estudos de expansibilidade, EMERY (1978) analisou escórias LD não-curadas e misturas de escórias LD com escórias de aciaria Siemens-Martin (SM). Também realizou uma comparação entre misturas de amostras curadas por 6 meses em laboratório e por 1 ano ao ar livre, conforme ilustrado na Figura 11.

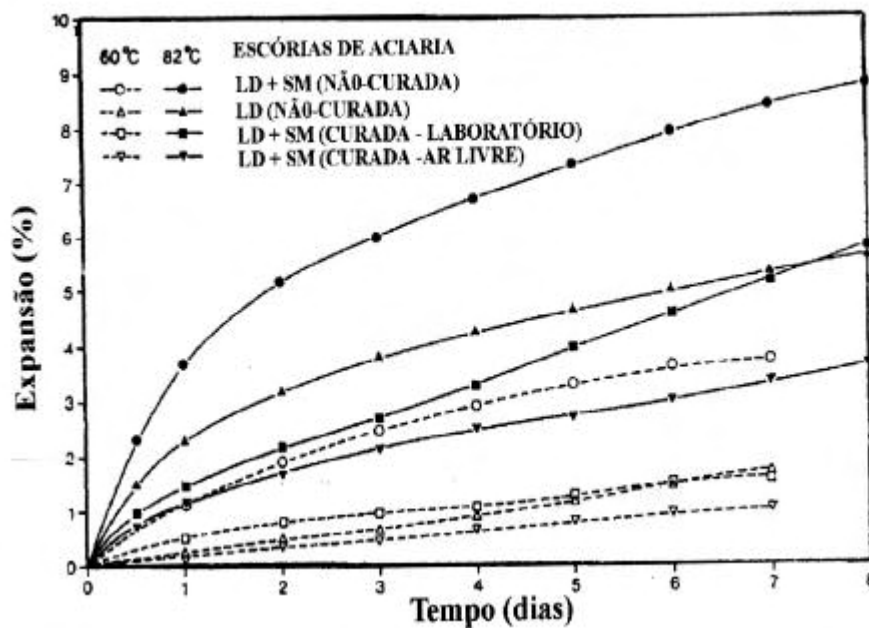


FIGURA 11 Ensaios de expansão a 60 e 82°C para diferentes escórias de aciaria.
Obs.: LD = Linz Donawitz; SM = Siemens-Martin.
Fonte: EMERY (1978).

No estudo de EMERY (1978), as amostras possuíam dimensão máxima de 19mm e foram compactadas pelo método de Proctor. Os ensaios foram conduzidos com os corpos-de-prova imersos em água aquecida à temperatura de 60 e 82 °C. Conforme a Figura 11 os resultados obtidos indicaram maiores expansões para as amostras aquecidas a 82°C, quando comparadas às amostras aquecidas a 60 °C. Observa-se também que a mistura LD-SM apresentou maior expansão, chegando a atingir 8% aos 7 dias, enquanto que a amostra LD atingiu 5% para o mesmo período de tempo. No entanto, deve-se levar em consideração as diferentes composições químicas das escórias analisadas. Com relação ao envelhecimento as amostras não-curadas apresentaram maiores expansões com relação às curadas, para ambas as temperaturas, e as amostras curadas em laboratório expandiram mais que as curadas ao ar livre.

Em estudos posteriores HAGA et al. (1981) verificaram a influência do envelhecimento de escórias de aciaria LD, analisando amostras com dimensão de 25mm, compactadas e submersas em água à temperatura de 20 °C, e portanto, mais baixa que as temperaturas adotadas nos estudos de EMERY (1978). Os resultados indicaram expansões de aproximadamente 1%, 0,5% e abaixo de 0,1% para

amostras com idade de 1, 3 e 6 meses, respectivamente, após 20 semanas de ensaio.

Segundo BIFFEN (1956), a formação de CaCO_3 pode também causar expansões, com subseqüentes fissuras, conforme exposto no item 2.4.1 deste capítulo. COOMARASAMY e WALZAK (1995) fazem referência à mudança morfológica das escórias de aciaria LD quando submetidas ao intemperismo. Neste estudo, as amostras de escórias foram expostas a 30°C em condições úmidas, pelo período de 10 dias. Os autores observaram que as superfícies das mesmas tornavam-se recobertas por uma camada CaCO_3 facilmente removível das superfícies das escórias e facilmente desintegradas.

NOMURA e ENOKIDO (1981) analisaram escórias LD aplicadas em bases e sub-bases de estradas japonesas, após 1, 3 e 5 anos de execução das obras. As análises foram feitas através de DRX e de análise térmica (DTA e TG). As condições de ensaio usadas foram de taxa de aquecimento igual a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura máxima de 1200°C e atmosfera de N_2 . Os resultados apontaram picos endotérmicos entre 450 e 475°C e também entre 710 a 760°C , relacionados com a decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do CaCO_3 , respectivamente, para as obras amostradas.

Posterioros estudos realizados por GUPTA et al. (1994), GUPTA et al. (1995) e KNELLER et al. (1994) abordaram sobre a colmatação, ou seja, o entupimento de obras de drenagem e de pavimentos rodoviários devido à formação de tufa, em decorrência da precipitação de CaCO_3 , originado do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ presente nas escórias de aciaria utilizadas nestas obras.

As análises de GUPTA et al. (1994) mostraram que o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ cresce com a altura e profundidade das pilhas de estocagem das escórias. Estes autores concluem que, mesmo para escórias envelhecidas ao intemperismo por períodos acima de 6 meses, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode não ser reduzido completamente. Parte do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode estar encapsulado pelos silicatos insolúveis ou nos poros internos das escórias, ficando assim, protegidos do contato com CO_2 ou água.

O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e o potencial de formação de CaCO_3 em escórias envelhecidas pelo intemperismo foram analisados por KNELLER et al. (1994). As técnicas de TG/DTG foram empregadas para quantificação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do CaCO_3 e o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ extraído por etilenoglicol. As condições de ensaio usadas foram

de taxa de aquecimento igual a 20°C/min, temperatura máxima de 1400°C e atmosfera de N₂. As escórias LD apresentaram picos endotérmicos entre 430 e 450°C relacionados com a dehidroxilação do Ca(OH)₂ e também entre 686 a 710°C referente à dissociação do CaCO₃. Segundo KNELLER et al. (1994), se uma escória apresenta teor de CaO_{livre} menor que 1% ela deve ser volumetricamente estável e a formação de CaCO₃ não deve ocorrer.

FARRAND e EMERY (1995) e SSTC (1996) mostraram que o simples fato de separar as escórias de aciaria de eventuais materiais contaminantes, tais como pedaços de refratários ou de cal, nos pátios de estocagem das siderúrgicas, reduz consideravelmente a expansão das escórias.

No Japão e na Alemanha, algumas siderúrgicas utilizam o tratamento a vapor para acelerar as reações de hidratação das escórias de aciaria. O vapor pode reduzir rapidamente a expansão em uma escória nova e também estabilizar a expansão residual em escórias envelhecidas. O tempo de estabilização pode ser reduzido de meses para apenas alguns dias (IBS, 1995; VIKLUND-WHITE e YE, 1999; GEISELER, 1999; MOTZ e GEISELER, 2001).

YUJI (1986) analisou os efeitos de escórias de aciaria LD tratadas sob diferentes pressões de vapor e tempos aplicados, a fim de facilitar a rápida e completa hidratação do CaO_{livre}. Para baixas taxas de pressão e tempo, YUJI (1986) verificou a presença de partículas irregulares e de forma arredondada de Ca(OH)₂. Com o aumento destas taxas, ocorre o aumento do tamanho do cristal de Ca(OH)₂, adquirindo gradativamente a forma hexagonal regular. A condição ótima para o tratamento a vapor das escórias analisadas por YUJI (1986) compreendia em utilizar uma pressão de 1 a 3 atm de vapor saturado, por um período de 1 a 3 horas.

DAIDO STEEL (1993) sugere que, devido à baixa expansibilidade das escórias de aciaria oxidante (forno elétrico), estes materiais podem passar somente pelo processo de envelhecimento ao ar livre durante o período de 6 meses, sofrendo jateamento de água periodicamente. Já para as escórias de refino redutor (forno-panela), há uma necessidade de um período de anos para estabilização ao ar livre, sendo a cura a vapor essencial.

INOUE e SUITO (1995) e MOTZ e GEISELER (2001) também fazem referência à molhagem periódica das pilhas de escórias e ao método de vapor como forma de acelerar a hidratação dos óxidos CaO e MgO. No método a vapor a taxa de

crescimento da expansão devida às reações expansivas cresce para as primeiras horas de hidratação e após certo tempo tende a se estabilizar. Para escórias LD com teores de MgO abaixo de 5%, apenas 24 horas de vapor são suficientes para estabilizar a expansão, ao passo que, para escórias LD com teores de MgO acima de 5% e para escórias de aciaria elétrica, são necessárias 168 horas para que se atinja a estabilização. No entanto, para MOTZ e GEISELER (2001), o tipo de tratamento empregado depende das especificações referentes à instabilidade volumétrica das escórias, as quais são diferentes, dependendo do tipo de aplicação das escórias.

2.5.2 Tratamento das escórias na fase líquida

As características das escórias siderúrgicas variam conforme o processo de resfriamento a que são submetidas. Basicamente existem três processos de resfriamento das escórias: resfriamento lento ao ar, resfriamento por pelletização e resfriamento brusco com água ou granulada (BRASIL, 1988; IBS, 1995).

No processo de resfriamento lento ao ar a escória líquida é vertida no pátio de resfriamento, no qual naturalmente se solidifica na forma cristalina. Quando sua temperatura atinge aproximadamente 600°C pode-se acelerar o resfriamento final mediante jatos de baixa vazão de água. Após solidificada, a escória é fragmentada e levada para a planta de beneficiamento, onde ocorre a britagem e a separação magnética.

As escórias de aciaria resfriadas ao ar geralmente apresentam coloração cinza escura, têm maior densidade, resistência mecânica e maior coeficiente de atrito em relação às escórias de alto-forno. Normalmente apresentam boa resistência ao desgaste e ao polimento, tornando-as adequadas ao uso como agregados em rodovias. As escórias de aciaria geralmente sofrem resfriamento lento ao ar.

No processo de pelletização a escória é resfriada rapidamente pela aplicação de uma quantidade controlada de água ou vapor. A escória líquida cai sobre um cilindro dentado giratório, refrigerado por jatos de água. Geralmente a escória possui forma esférica, apresentando estrutura alveolar no seu interior, devido à incorporação de gases durante o resfriamento, tornando sua densidade menor em

relação à escória resfriada lentamente ao ar. A escória resfriada por este processo é conhecida como escória expandida.

Já no processo de resfriamento brusco, a escória líquida é resfriada bruscamente, sendo fragmentada por jatos de água com alta vazão e pressão sob a escória ainda líquida. O choque entre a escória e a água provoca o resfriamento brusco. Nestas condições, a escória normalmente se solidifica na forma vítrea, apresentando estrutura amorfa. As escórias resfriadas por este processo são conhecidas como escórias granuladas. Geralmente possuem baixa densidade e boas propriedades hidráulicas quando hidratadas. As escórias de alto-forno são resfriadas por este processo. Alguns processos de resfriamento e de granulação das escórias de alto-forno são descritos por NURSE [196-], SMOLCZYK (1980), ABE et al. (1981), KOJIMA et al. (1981), MACAULEY (1980), MACAULEY e DUCKETT (1982), ALEXANDRE e RAGUIN (1984), PICKERING et al. (1985) e JOHN e AGOPYAN (2000).

TAKASHIMA et al. (1981) apresentaram no Japão um processo de resfriamento instantâneo de escórias LD. Neste processo as escórias líquidas são vertidas em caixas, ao invés de pátios, onde recebem em seguida um resfriamento primário através de jatos de água. Estas caixas são, então, inclinadas e as escórias, na temperatura de aproximadamente 500°C, são descarregadas em um britador. Após britagem, sofrem um resfriamento secundário com jatos de água. Depois desta etapa, as escórias são descarregadas em valas imersas de água, onde passam por um terceiro resfriamento até atingirem 65°C. Por fim, são transferidas ao pátio de separação magnética.

TAKASHIMA et al. (1981) citam que este processo apresenta vantagens em relação ao processo convencional de resfriamento lento, tais como, a rapidez com que pode ser realizado, menor área de estocagem das escórias na fase de resfriamento, redução da geração de pós poluentes, maior facilidade de britagem e recuperação da fração metálica devido à fragmentação das escórias no resfriamento primário, maior segurança devido ao controle da vazão dos jatos de resfriamento e devido à baixa espessura da camada de escória resfriada na caixa, evitando assim, a concentração de vapores e o risco de explosão. No entanto, estes autores não descrevem as características das escórias granuladas por este processo.

MONTGOMERY e WANG (1991b) adotaram um processo de resfriamento similar ao exposto por TAKASHIMA et al. (1981). As escórias granuladas por MONTGOMERY e WANG (1991b) apresentaram teor máximo de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ de 4% e o MgO estava combinado com FeO e MnO, formando solução sólida (RO) e não na forma de periclásio.

Em relação aos aspectos macrográficos, LENZI (1995) observou que o aumento da velocidade de resfriamento durante a solidificação aumenta sensivelmente o grau de porosidade das escórias de aciaria.

A estrutura atômica das escórias vítreas pode ser baseada na teoria da estrutura atômica dos vidros, elaborada por ZACHARIASEN (1932). Nesta estrutura os átomos estão organizados em redes tridimensionais randômicas, sem a ocorrência de periodicidade ou simetria, onde todas as distâncias interatômicas não são iguais. No entanto, as forças interatômicas são similares às da estrutura cristalina. A estrutura vítrea pode ser alterada pela presença de cátions formadores de cadeia. O aumento na quantidade destes cátions diminui o ponto de fusão no vidro.

Na estrutura vítrea cada átomo necessita de um nível diferente de energia para ser deslocado. Com o crescimento da temperatura, segundo ZACHARIASEN (1932), há um aumento do número de átomos deslocados e a migração destes átomos ocorre de modo contínuo. Por outro lado, na estrutura cristalina, os átomos são estruturalmente equivalentes e a energia térmica atinge um valor definido, onde todos os átomos equivalentes são simultaneamente deslocados, ocorrendo, desta forma, uma ruptura abrupta da rede cristalina.

A organização atômica é determinante para o estudo das reações hidráulicas das escórias. Na forma cristalina, geralmente, a escória não apresenta propriedades aglomerantes. Porém, se a velocidade de resfriamento das escórias for elevada o suficiente para inibir que os íons se organizem de forma cristalina, a estrutura vítrea é formada. No estado líquido a mobilidade dos íons é reduzida, impedindo a formação da estrutura cristalina. A estrutura vítrea possui maior nível de energia e retém o calor de cristalização, conforme descrito por ZACHARIASEN (1932), o que evidencia maior capacidade aglomerante.

A estrutura vítrea nas escórias pode ser obtida por meio da granulação. Entretanto, durante o tratamento térmico, as escórias podem perder sua estrutura

vítrea e recristalizarem (DRISSEN, 1995; JOHN, 1995), fenômeno este que também pode ocorrer com os vidros (ZACHARIASEN, 1932).

SMOLCZYK (1980), JOHN (1995) e MILLS (1995a) descrevem que a estrutura das escórias siderúrgicas são constituídas por silício e outros componentes. A estrutura e o comportamento das escórias são baseados na estrutura dos silicatos, que é constituída de 1 cátion de silício rodeado por 4 ânions de oxigênio, formando SiO_4^{4-} , arranjados em forma tetraédrica. Estes SiO_4^{4-} tetraédricos são ligados em cadeias ou anéis por pontes de oxigênio. Cátions tais como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , e Fe^{2+} são denominados de modificadores de cadeia e tendem a quebrar estas pontes de oxigênio, ocorrendo a separação das cadeias e a formação de O^- e O^{2-} .

Nas escórias, segundo SMOLCZYK (1980), o íon Ca^{2+} é o modificador de cadeia mais comum e o Si é considerado formador de cadeia. O grau de polimerização do silicato influi nas propriedades das escórias, tais como, a viscosidade e a condutividade térmica (MILLS, 1995a).

Nas escórias que contêm óxidos de ferro, os íons Fe^{2+} tendem a agir como modificadores de cadeia, ao passo que os íons Fe^{3+} podem agir como modificadores ou formadores de cadeia. Desta forma, há uma tendência da formação de cadeia crescer com o crescimento da relação ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$). Conforme MILLS (1995a) esta relação tende a ser baixa no processo de aciaria, podendo-se portanto, assumir que os íons Fe^{3+} agem, neste caso, como formadores de cadeia.

KRAMER (1960) cita que o estado vítreo das escórias granuladas é regido pelas temperatura, viscosidade e condições de resfriamento das escórias fundidas. KRAMER (1960) menciona que o crescimento da basicidade geralmente resulta no aumento das propriedades hidráulicas e na viscosidade das escórias. Este autor também observa a influência da composição química das escórias na granulação.

Vários índices de basicidade são usados nos cálculos das reações de refino do aço. O índice de basicidade mais simplificado ($\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$) têm sido usado consideravelmente. Conforme MILLS (1995b), este índice não leva em conta os percentuais de MgO , Al_2O_3 , FeO , entre outros óxidos. MILLS (1995b) cita uma relação de diversos índices que também podem ser empregados nos processos siderúrgicos.

KRAMER (1960) e SMOLCZYK (1980) relatam que os óxidos Al_2O_3 e MgO podem abaixar o ponto de fusão e diminuir a viscosidade das escórias básicas, ou seja, $CaO/SiO_2 > 1$, podendo promover a reatividade das mesmas, porém, teores elevados de Al_2O_3 podem aumentar a viscosidade. A redução da temperatura de granulação pode influenciar, principalmente, na resistência inicial de cimentos fabricados com estas escórias, devido à redução das propriedades hidráulicas. Estes parâmetros foram avaliados para escórias de alto-forno.

As escórias de maior basicidade são menos vítreas que as escórias de menor basicidade, como as escórias de alto-forno, ou as escórias ácidas. GEISELER (1999) relata que as escórias LD ou elétricas são mais difíceis de solidificarem-se na forma vítrea, por causa da alta basicidade que apresentam, geralmente superior a 2.

Desta forma, as escórias de elevada basicidade devem sofrer resfriamentos mais rápidos para garantir a estrutura vítrea. O índice de refração de escórias de alto-forno vítreas varia entre 1,635 a 1,67, mas escórias ricas em CaO usualmente têm índice acima de 1,65 (LEA, 1970). O grau de vitrificação para as escórias de alto-forno geralmente é superior a 95% (HOGAN, 1983). Os estudos indicam que as escórias granuladas têm boas propriedades cimentícias quando hidratadas na presença de um ativador (LEA, 1970; CINCOTTO et al., 1992; TAYLOR, 1997).

Ao final do processo de refino do aço, a escória LD constitui-se de uma fase líquida homogênea e de materiais sólidos em suspensão, provenientes da cal não dissolvida no refino ou de detritos do revestimento refratário do conversor. CHAVEPEYR et al. (1979) citam que durante o resfriamento, a parte líquida, que representa mais de 90% da escória, cristaliza-se, em razão da elevada basicidade da escória. A dimensão destes cristais depende principalmente da velocidade de resfriamento a que a escória é submetida. Segundo RIBOUD e DENIER (1978), os cristais crescem na proporção que a velocidade de resfriamento diminui.

A composição química influencia a fluidez da escória, a qual é governada pelo seu ponto de fusão. A temperatura na qual a viscosidade inicia pode variar consideravelmente, devido à variação da temperatura de cristalização, mostrando uma correlação com a fluidez da escória (ONO et al., 1981; MUDERSBACH et al.

1999). A composição química também exerce influência sobre a vitrificação das escórias (MOSTAFA et al., 2001).

Os estudos de ANDO (1978) e CHAVEPEYR et al. (1979) já mencionavam a possibilidade de estabilização da expansão das escórias LD através do processo de granulação, considerando um aumento na velocidade de resfriamento das mesmas. CHAVEPEYR et al. (1979) citam que as escórias granuladas apresentam teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ menores que as resfriadas lentamente.

A influência da velocidade de resfriamento no clínquer de cimento Portland foi analisada por LEA (1970) e TAYLOR (1997). Para maior velocidade de resfriamento os teores de CaO e MgO livres no clínquer diminuem. LEA (1970) relata que no clínquer resfriado rapidamente o tamanho dos cristais de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e de periclásio é menor. TAYLOR (1997) cita que quando o clínquer é resfriado rapidamente grande parte do MgO permanece retido nas fases ferritas e aluminatos, e apenas uma pequena quantidade de periclásio se separa em pequenos cristais.

Segundo LEA (1970), os cristais de menor tamanho também estão melhor distribuídos no clínquer, facilitando sua hidratação. O resfriamento rápido é importante sobretudo, para clínquers com elevados teores de MgO e CaO. Este processo pode também ocorrer para as escórias de aciaria.

PEREIRA et al. (1999) abordam sobre a decomposição do C_3S em C_2S + $\text{CaO}_{\text{livre}}$ durante o resfriamento de clínquer aquecido a 1550°C . Os resultados mostraram teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ de 13%, 5% e 1% para as taxa de resfriamento no forno de 0,3, 2 e $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, respectivamente, evidenciando maior decomposição do C_3S para menores taxas de resfriamento. Amostras resfriadas rapidamente com jatos de ar comprimido não apresentaram decomposição do C_3S . PEREIRA et al. (1999) citam que um clínquer resfriado com a velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ pode apresentar 20% de decomposição do C_3S , sendo impróprio para a indústria cimenteira.

Resfriamentos mais rápidos proporcionam ao cimento um aumento de resistência aos 28 dias, enquanto resfriamentos muito lentos reduzem a resistência em todas as idades. Este fato está relacionado com a transformação do $\beta\text{C}_2\text{S}$ para a forma $\gamma\text{C}_2\text{S}$, na qual esta última forma não apresenta propriedades hidráulicas (LEA,1970).

Estudos em escórias de alto-forno mostraram que a inversão da forma $\beta \rightarrow \gamma$ ocorre preferencialmente em escórias de elevada basicidade. O teor de 43% de CaO é considerado, de acordo com LEA (1970), como valor limite proposto para a estabilidade do C_2S nestas escórias. Entretanto, este parâmetro deve ser avaliado considerando-se o equilíbrio de fases do diagrama CaO- Al_2O_3 - SiO_2 , durante o resfriamento. A norma britânica BS 1047/52 – “*Air cooled blastfurnace slag coarse aggregate for concrete*” estabelece condições de equilíbrio entre os óxidos CaO e MgO, em relação aos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , na composição das escórias de alto-forno, conforme descrito nas equações (8) e (9):

$$CaO + 0,8 MgO \leq 1,28 SiO_2 + 0,4 Al_2O_3 + 1,75S \quad (8)$$

$$CaO \leq 0,9 SiO_2 + 0,6Al_2O_3 + 1,75S \quad (9)$$

Conforme LEA (1970), uma escória com composição química de acordo com as equações (8) e (9) não estarão necessariamente livres de desintegração. Estas equações são baseadas no fator de saturação do CaO (LSF), que representa o teor máximo de CaO aceitável no clínquer de cimento Portland para evitar a precipitação do CaO_{livre} , conforme a equação (10):

$$LSF = CaO / (2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3) \quad (10)$$

Escórias geradas na fabricação de aço inox também apresentam desintegração devido à transformação do C_2S da forma $\beta \rightarrow \gamma$. No Japão, SEKI et al. (1986) constataram a pulverização de escórias com basicidade de 1,4 e a completa desintegração para escórias com basicidade acima de 1,55. Na inversão da forma $\alpha' \rightarrow \beta$ quase não ocorre mudança de volume em função da densidade destas duas formas serem semelhantes. SEKI et al. (1986), MOTZ e GEISELER (1998), GESEILER (1999) e VIKLUND-WHITE e YE (1999) sugerem a estabilização do C_2S com estabilizadores à base de P_2O_5 .

MURPHY et al. (1995) consideram que a estrutura mineral final presente na escória de aciaria pode ser controlada pela mudança da composição da escória quando fundida ou variando sua taxa de resfriamento. O C_2S é o silicato mais

comumente encontrado na escória líquida. Entretanto, ele sofrerá uma série de mudanças de fases complexas com o resfriamento da escória.

Para MURPHY et al. (1995) e GOLDRING e JUCKES (1997), o C_3S (alita) também pode aparecer, especialmente em escórias de alta basicidade, durante os primeiros estágios de resfriamento, mas irá se decompor à temperatura próxima a 1200°C , transformado-se em $C_2S + CaO_{\text{livre}}$. Já o C_2S sofrerá uma transformação da fase $\beta \rightarrow \gamma$ a uma temperatura de 550°C aproximadamente. Entretanto, para MURPHY et al. (1995), estas transformações de fases podem ser inibidas devido à presença de íons impuros e ao resfriamento rápido das escórias.

Também os óxidos de ferro são influenciados pelo tipo de resfriamento que as escórias recebem. As formas predominantes destes óxidos nas escórias de aciaria são a wustita e hematita. De acordo com Monaco e Wu⁶ apud MURPHY et al. (1995), os óxidos CaO , MgO , e MnO são solúveis na wustita, formando soluções sólidas estáveis à temperatura ambiente, porém a wustita na sua forma pura pode se encontrar instável. Em escórias de aciaria resfriadas lentamente predomina a wustita na forma de solução sólida. Já a hematita na escória fundida combinará com o CaO e o Al_2O_3 produzindo vários tipos de minerais ferríticos. Segundo estes autores, as fases ferritas ocorrem em menor proporção que a fase wustita.

MURPHY et al. (1995) analisaram o efeito do resfriamento de uma escória de aciaria gerada em uma siderúrgica integrada. Os resultados obtidos por DRX apontaram um difratograma na forma cristalina, com picos intensos para o resfriamento lento, e a presença de pequenos picos cristalinos de baixa intensidade para amostra granulada. Entretanto, a amostra granulada não apresentou halo amorfo característico de materiais vítreos. A amostra ensaiada possuía índice de basicidade de 1,98 e foi aquecida a uma temperatura de 1500°C . Amostras de escórias sintéticas granuladas sob as mesmas condições apresentaram melhores resultados em relação à escória siderúrgica.

Escórias de aciaria elétrica do refino oxidante (forno elétrico) resfriadas sob diversas condições foram analisadas por MORINO e IWATSUKI (1999). As amostras submetidas ao resfriamento rápido ao ar e granuladas com água apresentaram

⁶ MONACO, A.; WU, W-K. The effect of cooling on the mineralogical characterization of steel slag. **Resource Conservation and Environmental Technologies**, 107-116.

reduzidos teores de óxidos expansivos, em relação às amostras resfriadas lentamente.

VIKLUND-WHITE e YE (1999) citam que as escórias de aciaria elétrica apresentam maior quantidade de impurezas que as escórias de conversor. Isto se deve ao grande volume de sucatas usadas nas aciarias elétricas, que pode conter impurezas incorporadas, tais como, Cr, Ni, Cu, Sn e Mn, tornando mais difícil sua reciclagem no processo siderúrgico.

Para VIKLUND-WHITE e YE (1999), a redução dos óxidos expansivos presentes nas escórias LD pode ser feita no próprio processo de aciaria, adicionando-se a cal ou dolomita nas primeiras etapas do refino do aço. INOUE e SUITO (1995) citam que nas escórias LD, o CaO cristalizado depende da taxa de resfriamento e da composição da escória. O $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode ser estabilizado nas ferritas cálcicas e silicatos de cálcio pelo sopro de oxigênio e adição de sílica. KOBE STEEL (1977) e CRUZ et al. (1999) citam a redução do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pela adição de carbono às escórias.

Segundo CRUZ et al. (1999), os processos pirometalúrgicos de tratamento das escórias podem ser conduzidos utilizando uma fonte de energia externa para refusão das escórias ou conduzidos com as escórias no estado líquido, utilizando a própria energia térmica interna do processo, suprida pelas reações químicas (processo autógeno). CRUZ et al. (1999) consideram que a energia dispendida nos fornos elétricos aumenta o custo da refusão de escórias sólidas. Desta forma, o método autógeno, utilizando a escória ainda no estado líquido, é uma alternativa mais econômica.

Nas escórias LD o ganho de energia pode ser suprimido pelas reações exotérmicas da oxidação do FeO para Fe_2O_3 , através de injeção de gás oxigênio na escória ou, alternativamente, promovido pelas reações exotérmicas de alguns aditivos adicionados ao processo, tais como carbono, silício ou alumínio, possibilitando assim, a redução de óxidos instáveis, tais como FeO , MnO e P_2O_5 (CRUZ et al., 1999).

CRUZ et al. (1999) trataram escórias LD com carbono, silício e alumínio, visando a redução dos óxidos instáveis para níveis compatíveis ao melhor reaproveitamento da fração metálica nas siderúrgicas e também visando o uso da fração não-metálica na produção de clínquer. Através de balanço de massa, a

redução de P_2O_5 foi de 1,5% para 0%, a redução de FeO foi de 28,8% para 3% e a redução de MnO foi de 6,1% para 1%. Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 foram aumentados, tornando a composição da escória similar à composição do clínquer e das escórias de alto-forno. Entretanto, estes autores não descrevem a metodologia adotada neste estudo.

GEISELER (1999), GEISELER et al. (1999) e MOTZ e GEISELER (2001) descrevem o tratamento da escória líquida utilizando injeção de oxigênio e adicionando-se areia à escória durante o refino. Um calor adicional é gerado, dissolvendo a areia na escória líquida, reduzindo, desta forma, a basicidade da escória. Segundo GEISELER et al. (1999), o SiO_2 da areia adicionada tem a possibilidade de formar silicatos com o CaO_{livre} dissolvido. Adicionalmente, o O_2 reage com os óxidos de ferro da escória, formando Fe_2O_3 , que por sua vez pode se unir ao CaO_{livre} , formando ferritas cálcicas.

Porém, quando a areia é adicionada à escória líquida no conversor, após o aço ser vertido, a redução da basicidade da escória aumenta o ataque aos refratários do conversor. Os testes com adição de areia na etapa em que a escória é vertida não apresentaram bons resultados devido à perda de calor e à baixa dissolução da areia. A solução encontrada foi a injeção pneumática da areia no pote de escória, usando o oxigênio como meio de transporte. Ao final do tratamento, as escórias são vertidas e sofrem resfriamento lento (GEISELER et al., 1999).

GEISELER et al. (1999) citam que testes com adição de oxigênio e areia já foram desenvolvidos com sucesso em siderúrgicas alemãs. As escórias tratadas por este processo apresentaram basicidade abaixo de 3 e teores de CaO_{livre} próximo a 1%. Os testes a vapor apontaram expansão quase nula para as escórias tratadas, em comparação às escórias não tratadas, onde a expansão chegou a 5% no período de 72 horas de ensaio. Entretanto, GEISELER et al. (1999) observaram que escórias com basicidade acima de 5,5, apresentavam também elevada viscosidade, o que dificultava a homogeneização com a areia. Quando no processo de refino do aço ocorre baixa dissolução da cal, a escória gerada pode apresentar maior quantidade de fração sólida de CaO não-dissolvido, dificultando, assim, a homogeneização e o tratamento das escórias.

A refusão de escórias LD foi analisada por DZIARMAGOWSKI et al (1992) com o objetivo de proporcionar a recuperação da fração metálica da escória e a

possibilidade do aproveitamento da fração não-metálica como clínquer para cimento e fertilizantes. Os testes foram conduzidos em laboratório utilizando-se escórias moídas. Na refusão das escórias foram utilizados cadinhos de grafite (98,5%C) e adição de 2 a 5% de carbono, como agente redutor.

Os índices de redução das escórias obtidos foram de 16 e 24% para adição dos teores de carbono de 2 e 5%, respectivamente. Os resultados obtidos para a fração não-metálica mostraram que o aumento do teor de carbono empregado proporcionou o aumento dos teores de CaO e SiO₂, enquanto que os teores de MnO, P₂O₅ e FeO, Fe₂O₃ foram reduzidos. As análises mineralógicas da fração não-metálica mostraram uma estrutura cristalina com pequenas quantidades de fases vítreas. Também foram observadas inclusões de ferro metálico nas amostras. Entretanto, após a refusão as escórias foram resfriadas ao ar. Para o uso como clínquer, os autores sugerem um ajuste na composição química da fração não-metálica, elevando o teor de CaO, proporcionando, desta forma, um aumento das propriedades hidráulicas.

O mecanismo de redução das escórias depende da temperatura de fusão, da composição e da viscosidade das escórias, e também dos óxidos metálicos (presentes principalmente nas escórias de aciaria elétrica). Quando o carbono é usado como agente redutor, as reações de carbono com oxigênio, óxidos metálicos e CO₂ no banho geram bolhas de CO, tornando a escória espumosa e facilitando a transferência de massa entre a escória e a fase metálica. A transferência de massa é mais reduzida para escórias com alta viscosidade e elevada basicidade. As reações químicas e a injeção de carbono/oxigênio nos fornos de aciaria elétrica criam uma turbulência no banho, diminuindo a tensão interfacial e elevando a relação metal/escória (LEE e LEE,1995). Estudos com a utilização de carbono na redução de FeO em escórias também foram relatados por PARAMGURU et al. (1996a) e por PARAMGURU et al. (1996b).

Escórias de aciaria elétrica foram tratadas em laboratório através de resfriamento brusco por MASUERO (2001). Neste estudo as escórias sólidas foram britadas e refundidas em um forno mufla à temperatura de 1450 °C pelo período de 50 minutos. Após esta etapa, as escórias foram vertidas em um tanque de água, ocorrendo assim, o resfriamento brusco. A fração metálica obtida na granulação foi de 30%, resultado este bastante elevado, sendo que grande parte da fração metálica

das escórias já havia sido retirada por eletroímãs antes da granulação. As escórias granuladas por MASUERO (2001) apresentaram estrutura amorfa, verificada por DRX. O grau de vitrificação obtido foi de 98% e o índice de refração foi de 1,63, valor similar aos encontrados nas escórias de alto-forno. O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ obtido foi de 0,05%, bastante inferior ao teor de 0,97% das escórias resfriadas lentamente. No entanto, as análises químicas das escórias granuladas apresentaram teores de SiO_2 e de Al_2O_3 acima dos esperados, provavelmente devido à incorporação destes óxidos nas escórias, presentes nos cadinhos de carbetto de silício utilizados. Os resultados dos testes de expansão apresentados por MASUERO (2001), utilizando-se as escórias granuladas como substituição de 50% (em volume) de cimento, para o método NBR 11582 (1991) (agulhas Le Chatelier) foram inferiores a 5mm para os métodos a frio e a quente. Já o ensaio de autoclave, realizado conforme a norma ASTM C 151 (1993), indicou uma expansão de 0,0016%, bastante inferior ao valor limite de 0,8%. Os resultados dos ensaios de barras realizados pela norma ASTM C 1260 (1994) (adaptação do método de reação álcalis-agregados) apontaram uma expansão quase nula. As escórias granuladas apresentaram considerável redução da expansão quando comparadas às escórias de resfriamento lento.

2.6 UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA

O uso das escórias de aciaria está condicionado às características físicas, mecânicas, químicas, ambientais e mineralógicas que estes materiais apresentam. A utilização destas escórias apresenta como fator limitante o fenômeno da expansibilidade. Contudo, o reaproveitamento destes resíduos deve estar fundamentado em pesquisas e regulamentações que possam monitorar este fenômeno, adequando a aplicação dos mesmos de acordo com suas características e propriedades.

Diversas pesquisas foram desenvolvidas nas décadas de 70, 80 e 90 com o objetivo de avaliar o emprego das escórias de aciaria em estradas e pavimentação. Grande parte das escórias de aciaria são utilizadas na forma de agregados, empregados em estabilização de solos, lastros de ferrovias, contenções executadas com gabiões e enrocamentos, construção de bases, sub-bases e

revestimento asfáltico de rodoviárias, bem como materiais para aterros e obras hidráulicas. Diversos autores, entre eles, GUTT (1972), KOBE STEEL (1977), EMERY (1978), PIRET (1978), BONNOT e DUSSART (1978), ANDO (1978), NOMURA e ENOKIDO (1981), HAGA et al. (1981), AKINMUSURU (1991), ALI et al. (1992), HOLLIDAY (1997) e STOCK et al. (1997), analisaram o emprego das escórias de aciaria nestes tipos de obras.

Alguns países como a Inglaterra, Alemanha, França, Japão, Rússia e Estados Unidos já possuem normalização a respeito do uso de escórias siderúrgicas (BRASIL, 1988). Países como o Japão, Canadá, Austrália e alguns países da Europa já apresentam consideráveis índices de aproveitamento das escórias de aciaria em obras de engenharia, principalmente na área de pavimentação (SSTC, 1996; MOTZ e GEISELER, 2001). No Brasil os índices são ainda baixos, considerando-se que mais da metade do volume total de escórias de aciaria geradas são estocadas nos pátios siderúrgicos, não tendo aplicação definida (IBS, 1998).

HILTUNEN (2000) cita que nos últimos anos, o reaproveitamento de escórias de aciaria nas próprias siderúrgicas tem diminuído, assim como uso em pavimentação e como fertilizantes também tem sido reduzido. Por outro lado, o número de trabalhos e pesquisas enfocando o uso de escórias de aciaria na construção civil tem aumentado cada vez mais. Estes estudos visam principalmente o uso das escórias em concretos, seja na forma de agregados, adições, clínquer ou como matéria-prima na fabricação de cimentos. Alguns trabalhos, tais como os apresentados por AKINMUSURU (1991), MONTGOMERY e WANG (1991), MURPHY et al. (1995), MORINO e IWATSUKI (1999), entre outros autores, avaliaram o uso das escórias de aciaria nesta área.

No Brasil, estudos têm sido desenvolvidos pelas universidades, em parceria com algumas siderúrgicas nacionais, visando o uso de escórias de aciaria no setor da construção civil e em pavimentação. Os resultados são retratados nos trabalhos de LOUZADA (1991), GEYER (2001), MACHADO (2000), MASUERO (2001), MANCIO (2001), entre outros.

O tratamento empregado na estabilização e na melhoria das propriedades das escórias deve ser adotado em função do tipo de aplicação, viabilizando, assim, sua utilização de forma mais apropriada. Os itens 2.6.1 a 2.6.3 deste capítulo abordam sobre alguns trabalhos realizados com o emprego de escórias de aciaria,

tratadas ou não, de acordo com os principais campos de aplicação a que estes materiais se destinam.

2.6.1 Utilização na agricultura

As escórias de aciaria básicas e ricas em P_2O_5 , típicas de conversor Thomas, possuem boas propriedades para o uso em fertilizantes à base de fosfatos. No entanto, devido ao declínio mundial deste processo, e conseqüentemente, ao crescimento do uso de minério de ferro e ferro-gusa contendo menores teores de P_2O_5 , e também à evolução e melhoria dos processos de refino dos aços, as escórias de conversor Thomas deixaram de ser produzidas (GUTT, 1972; PIRET, 1978; ALEXANDRE e RAGUIN, 1984; MASS, 1984; LOPEZ et al., 1989; GEISELER, 1999).

Na França, ALEXANDRE e RAGUIN (1984) citam a comercialização de escórias de aciaria para uso como fertilizantes e corretivo de solos para agricultura. Estes autores recomendam o teor mínimo de 12% para P_2O_5 quando as escórias básicas são usadas para estas finalidades. No geral, as escórias LD apresentam teores de P_2O_5 inferiores a 12%.

HIRANO (1984) menciona que escórias de aciaria ricas em CaO e MgO são usadas no Japão como corretivos de solos ácidos. O ferro, o fósforo e uma variedade de minerais contidos nas escórias têm efeitos favoráveis na agricultura.

Durante o ano de 1981, na extinta União Soviética, 0,4 milhões de toneladas de fertilizantes foram comercializados com escórias de aciaria (GROMOV, 1984).

Já na Finlândia, cerca de 4% da produção de escórias LD foram utilizadas na fabricação de fertilizantes durante o ano de 1998 (HILTUNEN, 2000).

Na Espanha existia uma ampla experiência com o uso de escórias Thomas em agricultura e também estudos com relação ao emprego de escórias LD nesta área. As escórias LD modificam o pH do solo e aumentam os nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. A adição desta escória moída também melhora a densidade e a porosidade dos solos, favorecendo o transporte hídrico no solo. O cálcio das escórias neutraliza os ácidos orgânicos e desenvolve as raízes. O

magnésio proporciona a migração do fósforo e aumenta a clorofila. O manganês favorece a redução de nitratos e é essencial na fotossíntese. O ferro participa na formação da clorofila. Todos estes elementos ativam algumas enzimas (LOPEZ et al., 1989).

O uso de escórias de aciaria na produção de fertilizantes durante a década de 60 na Alemanha foi de mais de 3 milhões de toneladas anualmente. Com a extinção do processo Thomas, atualmente algumas escórias LD e escórias de alto-forno são utilizadas na produção de fertilizantes à base de cálcio ou neutralizador de solo ácido (GEISELER, 1999).

PIRET (1978) menciona que na Alemanha, no ano de 1974, foram usadas 300 mil toneladas de escórias LD empregadas como corretivo de solos para agricultura.

Fertilizantes podem ser produzidos com misturas de escórias LD moídas e fosfatos quimicamente tratados e solúveis no solo. Segundo GEISELER e KUEHN (1999), pela hidrólise na água os íons H^+ dos solos ácidos reagem com a água, enquanto os íons divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) mais comuns nos fertilizantes produzidos com escória tornam parte da permuta humus-argila dos solos. YAN et al. (2000) destacam que a hidratação das principais fases presentes nas escórias de aciaria é importante para o processo de neutralização dos solos ácidos.

NAKAMURA et al. (1998) obtiveram resultados favoráveis com o uso de escórias de aciaria como nutrientes em culturas de algas marinhas.

2.6.2 Utilização em estradas e pavimentação

A maior aplicação das escórias de aciaria tem sido na forma de agregados em estradas e pavimentação. Entre as vantagens que estes materiais apresentam com relação aos agregados convencionais, tornando-os adequados ao uso em rodovias, pode-se citar: o menor custo, uma vez que não requerem custos para desmontes; maior resistência ao derrapamento, ao desgaste e à abrasão; maior coeficiente de atrito; maior densidade, reduzindo desta forma a espessura das camadas de pavimentos; forma cúbica dos grãos; textura rugosa, conferindo melhor adesividade às misturas asfálticas (GUTT, 1972; GUTT e NIXON, 1972; THOMAS,

1978; PIRET, 1978; HAGA et al., 1981; ALEXANDRE e RAGUIN, 1984; BRASIL, 1988, LOPEZ et al., 1989; STOCK et al., 1997; HOLLIDAY, 1997).

As escórias com baixos teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ podem ser usadas como agregados em obras viárias e as com maiores teores devem ser empregadas em estabilização e melhoria de solos (KOBE STEEL, 1977).

Na Bélgica, PIRET (1978) analisou misturas de escórias LD com escórias de alto-forno e cinzas volantes, aplicadas em camadas de pavimentos. As proporções empregadas foram 75% de escórias LD e 25% de escórias de alto-forno ou cinzas, em massa, adicionadas aos aglomerantes cal ou cimento. As misturas de escórias LD e cinzas apresentaram CBR superiores a 100%, quando adicionadas à cal ou cimento. As misturas de escórias LD com escórias de alto-forno apresentaram CBR de 90%.

No Canadá as escórias de aciaria foram usadas em Ontario, como agregados em misturas asfálticas. As escórias apresentaram excelentes qualidades quando avaliadas em diversos testes, o que incentivou o uso em pavimentos (EMERY, 1978). No entanto, em 1991, o Ministério dos Transportes de Ontario proibiu o uso destes resíduos em obras de pavimentação devido às fissuras de caráter expansivo evidenciadas em diversos trechos das obras executadas na região, e passou a exigir das empresas siderúrgicas e do setor construtivo especificações e estudos que monitorassem o problema (FARRAND e EMERY, 1995; COOMARASAMY e WALZAK, 1995; SSTC, 1996).

Escórias de aciaria elétrica foram analisadas também no Canadá por ALI et al. (1992). Os estudos mostraram que misturas asfálticas contendo escórias apresentavam melhores resultados em relação aos agregados convencionais, principalmente para os testes de resistência à formação de sulcos, provocados pela ação de rodas de veículos. Os testes de resistência à tração, deformação, fadiga e desintegração por umidade também apresentaram resultados favoráveis ao uso destas escórias em misturas asfálticas.

O Instituto Alemão para Garantia de Qualidade e Marcação especifica as qualidades necessárias às escórias de aciaria quando aplicadas em estradas, rodovias e construções hidráulicas. Os teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e os percentuais de expansão volumétrica são especificados de acordo com o tipo de obra (RAL, 1993). MAAS (1984) descreve que as especificações técnicas para o uso das escórias LD

em obras hidráulicas foram elaboradas neste país em 1976, enquanto que para obras rodoviárias, em 1980.

KRASS (1978) menciona diversas obras, realizadas na Alemanha em 1976, em que 400 mil toneladas de escórias de aciaria LD foram empregadas em reforço de cursos de água em canais, bermas (taludes), enrocamentos (contenções), construção de estradas vicinais e áreas de estacionamento. MASS (1984) cita a execução de diversos pavimentos experimentais construídos com as escórias LD na Alemanha, durante as décadas de 70 e 80. Os resultados dos testes foram favoráveis, levando-se em consideração a instabilidade volumétrica das escórias.

De acordo com BONNOT e DUSSART (1978), experiências realizadas na década de 70 na França, visando o emprego das escórias em concretos betuminosos e camadas superficiais asfálticas mostraram bons resultados, o que incentivou o estudo do tratamento por envelhecimento das escórias. A regularização e classificação das escórias LD na França ocorreu na década de 70, através do *“Institut de Recherches de la Sidérurgie Française – IRSID”*. BONNOT e DUSSART (1978) e ALEXANDRE e RAGUIN (1984) relatam que o envelhecimento destas escórias deve ser no mínimo de 6 a 8 meses, garantindo, desta forma, a estabilidade dimensional destes resíduos quando utilizados nas estradas francesas.

No Japão, HIRANO (1984) e IBS (1995) citam que as pesquisas nesta área tiveram início a partir de 1979, quando foi instituído o *“Slag Utilization Planning Committee”* dentro da *“Japan Iron e Steel Federation”* e a *“Nippon Slag Association”*, com o objetivo de estudar tecnicamente o uso destes resíduos em estradas japonesas. Estes autores também mencionam o uso de escórias LD com escórias de alto-forno, empregadas em aterros, portos e pavimentos. De acordo com a norma japonesa JIS A 5015, as escórias de dimensão máxima característica até 20mm devem passar por uma cura normal através de água fria ou exposta ao intemperismo, por um período superior a 3 meses, e acima desta granulometria, a cura deve ser superior a 6 meses, quando as escórias são empregadas em rodovias.

NOMURA e ENOKIDO (1981) mostraram que as propriedades físicas de sub-bases construídas com escórias de aciarias japonesas eram similares às construídas com escórias de alto-forno e agregados convencionais.

HAGA et al. (1981) analisaram o uso de escórias de aciaria em reforço de sub-leitos, bases, sub-base e em misturas asfálticas (CBUQ - concreto betuminoso

usinado a quente) empregadas em rodovias japonesas. Os estudos foram conduzidos com misturas de escórias de aciaria e escórias de alto-forno granuladas. Os autores sugerem que em sub-bases, as escórias de aciaria podem ser empregadas como ativadores hidráulicos das escórias de alto-forno, por serem mais alcalinas que estas últimas. As escórias LD usadas em bases e misturas asfálticas apresentaram menor deformação nos testes de tráfego, e menor abrasão e desgaste superficial, em relação aos agregados convencionais. Na aplicação da mistura da escória de aciaria moída e de escória de alto-forno em reforço de sub-leito, os testes indicaram resultados comparáveis aos obtidos com estabilização com cal ou cimento. Estes autores recomendam o uso de escórias já curadas, evitando, assim, a expansão das mesmas.

Durante o ano de 1982, um montante de 4,8 milhões de toneladas de escórias de aciaria foram comercializadas nos Estados Unidos, sendo constatado um uso de 68,7% destes materiais em construção de bases rodoviárias e aterros. O restante foi aplicado como agregados para concreto asfáltico, lastro ferroviário, estabilização de solos e materiais ante-derrapantes (ANDERSON, 1984).

Pavimentos experimentais foram construídos na Austrália, na década de 80, visando o emprego de escórias em bases rodoviárias. HEATON (1989) analisou misturas de escórias LD e escórias de alto-forno resfriadas ao ar e granuladas. Também avaliou a mistura destas escórias com cinzas volantes. Segundo HEATON (1989), as cinzas volantes foram usadas com o objetivo de estabilizar a expansão da escória LD, através da reação do Ca(OH)_2 da escória com a cinza volante. As escórias LD, por sua vez, poderiam atuar como ativadores das escórias de alto-forno. Após dois anos, todas as misturas analisadas não apresentaram sinal de expansão e os resultados dos testes de desempenho dos pavimentos foram satisfatórios.

AKINMUSURU (1991) descreve que as escórias de aciaria moídas aplicadas na estabilização de solos para pavimentos promovem o aumento da capacidade de suporte e a densidade dos solos, reduzindo, assim, a permeabilidade dos mesmos. Este autor obteve um teor ótimo de 10% de adição de escória curada por um período de 3 meses.

De acordo com KHAN e AL-ABDUL WAHHAB (1998), as escórias de aciaria usadas em camadas asfálticas podem melhorar a qualidade e o desempenho

de rodovias construídas na Arábia Saudita, onde o clima é muito árido e severo, os agregados calcáreos convencionais são de menor qualidade e o tráfego pesado de veículos é intenso. Nos testes realizados por estes autores, os melhores resultados foram obtidos para misturas de escórias e agregados calcáreos, quando comparados aos resultados obtidos para camadas executadas somente com escória ou calcáreo. Os autores mencionam que o uso somente de escórias como agregados nas camadas asfálticas apresentam segregação e dificuldade de mistura devido à alta densidade das escórias.

Conforme HILTUNEN (2000), na Finlândia, cerca de 40% da produção de escórias LD foram utilizadas na construção de estradas durante o ano de 1998.

No que diz respeito ao panorama brasileiro, ainda não se têm normas específicas para utilização destas escórias. As primeiras experiências datam da década de setenta, com a utilização de escórias de alto-forno e de aciaria em algumas obras federais, estaduais e municipais. O DNER - Departamento Nacional de Estradas e Rodagem descreve a caracterização destes resíduos bem como as potencialidades de uso em rodovias. No entanto, conforme este órgão, as escórias de aciaria devem sofrer um tratamento adequado no sentido de controlar suas características expansivas, passando, também, por uma cura por período mínimo de 6 a 8 meses (BRASIL, 1988).

Contudo, é interessante ressaltar que o tempo de envelhecimento está relacionado com as propriedades das escórias, como granulometria, composição química, teores máximos para os óxidos expansivos, e ao emprego específico destas escórias. Também deve-se considerar as condições ambientes dos locais onde estes resíduos são aplicados. Entre algumas obras experimentais realizadas no estado de Minas Gerais, utilizando-se escórias de aciaria, pode-se citar :

- Acesso São Domingos do Prata à BR262/MG: em 1978 foram construídos 9 km de base com escórias originadas do processo de forno Siemens-Martin. Nesta obra as escórias foram empregadas na forma bruta, ou seja, contendo a fração metálica e não houve a preocupação com a cura do resíduo. O trecho construído apresentou excessiva expansão após algum tempo (BRASIL, 1988);

- Trecho Coronel Fabriciano à Ipatinga - BR 381/MG: em 1980 foram executados 13 km de base e sub-base com escória envelhecida. As escórias foram originadas do processo de forno Siemens-Martin. O trecho apresentou bom comportamento com relação à expansibilidade, porém o autor não cita o tempo de cura utilizado para estes resíduos (BRASIL, 1988);
- Usina Presidente Arthur Bernardes, AÇOMINAS: Lastro ferroviário (Figura 12) e base do piso do pátio de estacionamento de caminhões na entrada da usina, onde utilizou-se agregado graduado de aciaria LD. Nestas obras, não foram detectadas visivelmente a ocorrência de expansão. A data de realização das obras é desconhecida;
- Cidade de Ouro Branco/MG: utilizou-se agregado graduado de aciaria LD na construção de trechos do sistema viário da cidade. Estes resíduos foram empregados em bases, passeios (Figura 13) e também em pisos (Figura 14). Foram detectadas visivelmente a ocorrência de expansão em ruas do sistema viário, conforme indicado na Figura 8 deste capítulo. A data de realização das obras é desconhecida.



FIGURA 12 Lastro ferroviário construído com escória LD - AÇOMINAS/MG



FIGURA 13 Passeio construído com escória LD – Ouro Branco/MG



FIGURA 14 Piso de depósito de lixo construído com escória LD – Ouro Branco/MG

2.6.3 Utilização em cimentos, concretos e argamassas

As escórias de aciaria podem ser empregadas no setor da construção civil sob diferentes formas. Alguns estudos relatam as propriedades e o desempenho das escórias quando empregadas como matéria-prima para clínquer e cimentos Portland, como adição aos concretos e também como agregados usados em concretos, argamassas e blocos.

2.6.3.1 Utilização em cimentos

Uma opção para o emprego das escórias de aciaria é o uso como matéria-prima para o cimento Portland. As escórias de aciaria apresentam potencial para serem empregadas como materiais cimentantes, diminuindo, desta forma, o consumo de energia na obtenção do clínquer utilizado na fabricação dos cimentos.

Os minerais primários existentes no cimento Portland são silicato tricálcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), silicato dicálcio $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - (C_2S), aluminato tricálcio $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - (C_3A), e ferro aluminato tetracálcico $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - (C_4AF). MEHTA e MONTEIRO (1994) descrevem que a composição química dos compostos presentes no cimento não é exatamente a que é expressa pelas fórmulas apresentadas acima. Isto ocorre porque em altas temperaturas, durante o processo de formação do clínquer, os elementos presentes no sistema possuem a capacidade de entrar em soluções sólidas com cada um dos principais compostos do clínquer. De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), pequenas quantidades de impurezas em soluções sólidas podem não alterar a natureza cristalográfica e a reatividade de um composto com a água, porém grandes quantidades sim.

O C_3S e o $\beta\text{C}_2\text{S}$ são os silicatos mais comuns no clínquer. Estes compostos contêm pequenas quantidades de íons de Mg, Al, Fe, K, Na e S. As formas impuras do C_3S e $\beta\text{C}_2\text{S}$ são conhecidas como alita e belita, respectivamente. A estrutura da belita no cimento é irregular e menos reativa do que da alita (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Segundo PEREIRA et al. (1999), o C_2S encontrado no clínquer pode ter duas procedências: o C_2S formado pela clinquerização dos óxidos de cálcio e silício (denominado C_2S primário) e o C_2S proveniente da decomposição do C_3S (denominado C_2S secundário).

Pesquisas nas décadas de 70 e 80, realizadas por GUTT e NIXON (1972) e DAUBE (1982), indicaram que o cimento com adição de escórias LD resfriadas lentamente ao ar apresentavam resistência à compressão inferior à dos cimentos Portland. Como exemplo, DAUBE (1982) cita que a substituição de 15% de cimento por escória reduziu a resistência à compressão em 18%, para argamassas com idade de 7 dias. Para estes autores a menor resistência está relacionada aos

menores teores de C_3S nas escórias e também ao fato dos silicatos presentes nas escórias apresentarem-se não-hidráulicos.

CONJEAUD et al. (1981) relatam que as escórias LD, em geral, apresentam pequena atividade hidráulica, devido à lenta hidratação do βC_2S e também pelo fato do C_2F ser considerado inerte nestes resíduos. CONJEAUD et al. (1981) sugerem a incorporação de 6% a 15% de Al_2O_3 nas escórias LD, contribuindo para a transformação do C_2F em C_4AF e proporcionando, desta forma, maior hidraulicidade às mesmas. Os autores consideram que a atividade hidráulica das escórias cresce com o aumento da relação Al_2O_3/Fe_2O_3 . Os autores citam que as escórias tratadas com alumínio podem apresentar maior reatividade nas primeiras idades em relação às escórias de alto-forno.

O índice de hidraulicidade (IH) pode ser calculado com base na composição química, no grau de vitrificação e na resistência mecânica dos cimentos com escórias (DAIMON, 1980; CINCOTTO, 1992). Vários índices foram sugeridos nos estudos com escórias de alto-forno. A norma NBR 5735 (1987) – Cimento Portland de alto-forno, especifica a seguinte relação, de acordo com a equação (11), onde IH deve ser maior que 1:

$$IH = (CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 \quad (11)$$

De acordo com LEA (1970), a hidraulicidade das escórias cresce com a relação CaO/SiO_2 até um valor limite desta relação, pois o aumento do CaO também pode aumentar o CaO não-dissolvido, elevando a viscosidade e dificultando a granulação e a formação da estrutura vítrea na escória. Para uma basicidade fixa, a resistência pode crescer com o aumento do teor de Al_2O_3 e a deficiência do CaO pode ser compensada por este aumento. A compensação do CaO pelo MgO também pode ser feita, porém, dependendo da basicidade e do teor de Al_2O_3 na escória. Variações no teor de MgO acima de 8 a 10% podem ter pouca influência no desenvolvimento da resistência, mas teores mais elevados podem provocar efeito contrário.

SHI e QIAN (2000) descrevem que a forma mais tradicional de utilizar as escórias metalúrgicas como materiais cimentícios é substituindo parte do cimento por escórias, processo no qual geralmente resulta em menores resistências nas

primeiras idades e em maiores tempos de pega. A presença do ativador acelera a hidratação das escórias, e pode também promover maior durabilidade aos cimentos e concretos.

SORRENTINO e GEORGE (1977), CONJEAUD et al. (1981), DUDA (1987) e DUDA (1989) sugerem o emprego de um ativador à base de hidróxido de sódio (NaOH) para acelerar as reações de hidratação das escórias LD. SORRENTINO e GEORGE (1977) citam que as escórias LD apresentam resultados inferiores aos obtidos para as escórias de alto-forno resfriadas ao ar, quando ativadas desta forma. Segundo CONJEAUD et al. (1981) as escórias de aciaria podem ser ativadas também por gesso e cimento. Os resultados apresentados por DUDA (1987) e por DUDA (1989) mostraram que o ativador NaOH promove maior reatividade hidráulica nas escórias, principalmente para as primeiras idades.

A resistência mecânica e a resistência ao ataque por sulfatos foram analisadas por DUDA (1987), em argamassas e pastas. Os resultados indicaram que misturas compostas por clínquer e escórias LD apresentaram menor resistência mecânica quando comparados aos resultados obtidos para o clínquer. Porém, a resistência ao ataque por sulfatos foi similar. Ao adicionar escória de alto-forno à mistura, a resistência mecânica aumentou, porém, em níveis ainda inferiores aos obtidos para o clínquer. A adição de escória de alto-forno proporcionou um excelente desempenho quanto à resistência ao ataque por sulfatos, superando o desempenho obtido para o clínquer (DUDA, 1987).

Na Austrália, MONTGOMERY e WANG (1991) citam o uso combinado da escória LD com a escória de alto-forno e clínquer, na fabricação de cimento composto. MONTGOMERY e WANG (1991) descrevem que o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ nas escórias LD pode ser absorvido pelas escórias de alto-forno, reduzindo, desta forma, a instabilidade das mesmas. O excesso de CaO da escória LD pode intervir nas propriedades hidráulicas da escória de alto-forno, agindo como um ativador.

Para o cimento composto, MONTGOMERY e WANG (1991) mencionam que a proporção de escória LD deve ser entre 10 e 55% em relação à massa total dos materiais (escória de alto-forno, clínquer e gesso) constituintes do cimento. A resistência do cimento composto é similar à do cimento comum, quando a quantidade de escória LD utilizada for no máximo 35% e a quantidade de clínquer for superior a 55% da massa total dos materiais empregados. Estes autores também

observaram que a resistência deste cimento decresce aproximadamente 5% para cada 10% de redução na quantidade de clínquer, quando este último é utilizado em proporções abaixo de 55%.

MONTGOMERY e WANG (1991) realizaram estudos experimentais em corpos-de-prova de pastas de 25mm de diâmetro, utilizando escórias LD. Neste estudo os autores trabalharam com escórias de aciaria sem cura (misturas 1 e 3) e também expostas ao ar livre durante o período de 1 ano (misturas 2 e 4). As diferentes proporções dos materiais empregados e as resistências à compressão obtidas aos 28 e 90 dias estão descritos na Tabela 7.

TABELA 7 Proporções dos materiais utilizados e resistência à compressão aos 28 e 90 dias para o cimento composto

Mistura	Água (% dos materiais sólidos)	Proporção dos Materiais (% em massa)				Resistência à compressão (MPa)	
		Escória de Aciaria	Escória de alto- forno	Clínquer	Gesso	28 dias	90 dias
1	21,0	45	45	0	10	22,5	31,2
2	21,4	45	45	0	10	31,0	36,4
3	22,0	40,5	40,5	10	9	34,5	35,7
4	22,0	40,5	40,5	10	9	26,5	38,7

Fonte: MONTGOMERY E WANG (1991).

MONTGOMERY e WANG (1991) observaram que os corpos-de-prova sem o uso do clínquer (misturas 1 e 2) só puderam ser desformados com a idade de 3 dias. Pela Tabela 7 observa-se que os melhores resultados foram obtidos para as misturas 3 e 4, nas idades de 28 e 90 dias, respectivamente. No entanto, os autores citam que os resultados obtidos para todas as misturas foram inferiores aos de referência.

Escórias LD usadas como matéria-prima de clínquer foram testadas por MONSHI e ASGARANI (1999), no Irã. O clínquer foi composto pela mistura de escória LD, escória de alto-forno granulada e calcáreo, em diferentes proporções. A clínquerização foi realizada em uma planta piloto, usando um forno rotativo à 1350 °C por 1 hora. Após esta etapa, o clínquer foi resfriado, moído e misturado a 3% de gesso. As amostras com maiores fatores de saturação da cal desenvolveram maiores teores de C₃S e melhores propriedades mecânicas.

LIMA (1999) avaliou a resistência à compressão para pastas (20x50mm) com substituições de 100%, 50% e 0%, em volume, do cimento por escórias de aciaria elétrica de resfriamento lento. Aos 7 dias, as pastas contendo 100% e 50% de escória apresentaram resistência correspondente a 5% e 46% da resistência da pasta de referência, respectivamente. Aos 28 dias, os resultados foram de 7% e 53%; e aos 90 dias, os resultados foram de 15% e 89% da resistência da pasta de referência, respectivamente. Estes resultados mostraram diminuição da resistência com o aumento do teor de substituição do cimento.

Os resultados obtidos por LIMA (1999) para argamassas com substituição de 50%, em volume, do cimento por escórias de aciaria elétrica também indicaram baixa resistência à compressão, sendo este resultado de 0,5 MPa aos 28 dias de idade.

ANDO (1978), HOGAN (1983) e DONGXUE et al. (1997) observaram que as propriedades hidráulicas crescem com o aumento da finura das escórias. Segundo LEA (1970), o crescimento das propriedades cimentícias de um cimento através do aumento da finura ocorre pelo aumento da superfície específica deste, cobrindo melhor os grãos dos agregados inertes e aumentando o contato entre os grãos, e também pelo aumento da taxa de hidratação do cimento com a água.

Na China, DONGXUE et al. (1997) e SHI e QIAN (2000) citam que cimentos já são fabricados comercialmente com escórias de aciaria LD de resfriamento lento. SHI e QIAN (2000) citam que aproximadamente 40% do volume total de escórias LD na China são usados na produção de cimento.

Segundo DONGXUE et al. (1997), estes cimentos são fabricados com a mistura de escórias LD, escórias de alto-forno granuladas, clínquer, gesso e adições. No entanto, a finura referente à peneira #325 não é adequada a este cimento, resultando em uma pega lenta e em menores resistências mecânicas.

DONGXUE et al. (1997) investigaram a melhoria deste cimento aumentando a finura para a correspondente à peneira #525. Os cimentos testados possuíam um teor máximo de 2,5% retido na peneira 0,08mm e continham 30% de escórias LD, 30% de escórias de alto-forno granuladas, 33% clínquer, 4% de gesso e 3% de adições, em massa. Os autores observaram que os cimentos com a finura corrigida apresentavam resistência à compressão aos 28 dias similares aos cimentos de referência, ou seja, sem escórias. Os cimentos com escórias também

apresentaram bons resultados quando avaliados em testes de resistência aos sulfatos, carbonatação e reação álcalis-agregados.

Outros estudos com escórias LD em cimentos foram desenvolvidos na China por XUEQUAN et al. (1999). Neste estudo os autores usaram proporções fixas de 30% para as escórias, e de 20% de cinzas volantes, em massa. O teor de clínquer variou de 44 a 47%, gesso entre 3 e 6%. Todas as misturas mostraram resistências superiores ao valor mínimo normalizado para cimentos com finura correspondente à peneira #425, porém, o tempo de pega foi relativamente longo.

Este fato levou os autores a adicionarem 2%, em massa, de cimento aluminoso ao cimento composto, melhorando a pega e aumentando a resistência. O cimento estudado apresentou menor retração por secagem, menores resistências aos sulfatos e à carbonatação, menor expansão por reação álcalis-agregado, quando comparado ao cimento de referência, composto por 93% de clínquer e 3% de gesso (XUEQUAN et al., 1999).

As cinzas volantes são resíduos industriais, consideradas como adições minerais aos cimentos ou concretos, atuando como materiais pozolânicos. A NBR 12653 (1992) determina que os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoalumionosos que, e por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando finamente moídos e na presença de água, reagem com o Ca(OH)_2 à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades aglomerantes (LEA, 1970; NBR 12653, 1992; MEHTA e MALHOTRA, 1996; TAYLOR, 1997, TURRIZIANI, 196-).

Segundo LEA (1970), a atividade pozolânica das cinzas depende do estado vítreo, da finura e da composição, embora não exista ainda uma correlação fechada entre estes parâmetros e a contribuição para o desenvolvimento da resistência. LEA (1970) também cita que algumas escórias de alto-forno são às vezes descritas como pozolanas, mas estes materiais devem ser descritos como um “cimento hidráulico latente”. LEA (1970) acrescenta que as especificações para classificação dos materiais pozolânicos, baseadas na composição química, variam de acordo com o país e com tipo de pozolana empregado. Conforme LEA (1970), as limitações sobre a composição química destes materiais não têm muito valor prático, podendo não ser necessariamente restritivas.

MEHTA e MALHOTRA (1996) sugerem o desenvolvimento de normas que considerem as características físicas e mineralógicas, além da composição química das pozolanas, de forma mais abrangente. Para estes autores, as normas vigentes, baseadas em requisitos mínimos estabelecidos ou em função da origem do material, não retratam satisfatoriamente o desempenho destes materiais quando adicionados ao concreto. MEHTA e MALHOTRA (1996) acrescentam ainda que as exigências mínimas para a atividade pozolânica, medida através de ensaios de resistência à compressão de argamassas de cal ou cimento são iguais, não levando em consideração a diferença entre os materiais, sendo que alguns materiais são altamente reativos em comparação com outros.

MEHTA e MALHOTRA (1996) citam que é complexa a relação entre o estado vítreo e a atividade pozolânica ou a formação de produtos cimentícios em virtude das reações com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sendo que em determinados materiais, como por exemplo algumas cinzas volantes, dependendo da composição do carvão mineral e das condições de queima das cinzas, os componentes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 podem estar na forma cristalina. De acordo com TURRIZIANI [196-] a reatividade dos materiais vítreos depende da natureza dos gases liberados durante a solidificação. MEHTA e MALHOTRA (1996) mencionam que o grau de vitrificação de escórias de alto-forno deve ser no mínimo 67% quando empregadas em cimentos.

Os estudos realizados por MOURA (2000) mostraram que escórias de cobre atendiam às especificações da norma NBR 12653 (1992) – Materiais pozolânicos - enquadrando-se na classe E desta norma. O índice de atividade pozolânica obtido de acordo com os ensaios de resistência à compressão de argamassa de cimento, realizado conforme a norma NBR 5752 (1992), foi igual a 87%, valor superior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992). Ensaios baseados no método químico, conforme prescrito na norma NBR 5753 (1991), confirmaram a atividade pozolânica desta escória. No entanto, as escórias de cobre avaliadas por MOURA (2000) apresentaram picos cristalinos de faialita – Fe_2SiO_4 , faialita magnesiana – $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_2$ e magnetita – Fe_3O_4 , quando analisadas por DRX.

Por outro lado, os estudos realizados por MASUERO (2001) mostraram que escórias de aciaria elétrica granuladas não atendiam às especificações da norma NBR 12653 (1992), quanto à composição química. Os resultados baseados

no método químico, proposto pela NBR 5753 (1992), também indicaram que esta escória é não-pozolânica. No entanto, o índice de atividade pozolânica obtido através de argamassa de cimento, de acordo com a NBR 5752 (1992), foi igual a 119%, valor bastante superior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992). As escórias de aciaria granuladas, avaliadas por MASUERO (2001), apresentaram comportamento vítreo quando analisadas por DRX.

De acordo com GUTT (1971), as escórias de alto-forno não são materiais pozolânicos e suas reações de hidratação são específicas com a formação de compostos hidratados distintos. As pozolanas contêm SiO_2 e Al_2O_3 ativos na qual reagem com a cal sob diferente processo e necessitam de grande quantidade de cal para a reação. GUTT (1971) enfatiza que no caso das escórias de alto-forno, ocorre a necessidade da ativação das mesmas, com o objetivo de acelerar a pega e as resistências iniciais. Esta ativação pode ser feita com diversos ativadores, e usualmente a cal é empregada. Neste caso, a quantidade de cal necessária na ativação das escórias é bem mais baixa do que a necessárias nas reações pozolânicas.

Os efeitos da composição química e da taxa de resfriamento sobre as propriedades cimentícias das escórias de aciaria utilizadas em cimentos Portland foram analisados em laboratório por MURPHY et al. (1995) e por MURPHY et al. (1997). Estes autores relatam que muitas escórias de aciaria possuem composição química similar à composição química do cimento e são produzidas também em condições de altas temperaturas. No entanto, a composição das escórias é ajustada somente para otimizar o refino do aço, apresentando, desta forma, maior variabilidade e portanto, restringindo seu uso na fabricação de cimentos.

MURPHY et al. (1997) verificaram que algumas escórias de aciaria possuíam limitadas propriedades cimentícias devido à falta de C_3S e à presença de wustita como fase predominante, o que não ocorre nos cimentos Portland. Segundo estes autores, os óxidos CaO , MgO e MnO em conjunto com o FeO , propiciam a formação de soluções sólidas de wustita, predominantes nas escórias de resfriamento lento. Estas soluções não possuem propriedades cimentícias e não combinam com os óxidos necessários à formação de minerais hidráulicos

A taxa de resfriamento deve ser feita conferindo à escória um estado vítreo, tal como ocorre nas escórias de alto-forno granuladas. Segundo MURPHY et al.

(1997), as escórias devem apresentar nos difratogramas de difração de raios-X um halo característico de estrutura amorfa na região dos silicatos, situada entre 28 e 36 graus para 2θ . Os estudos de MURPHY et al. (1997) mostraram que as escórias de aciaria resfriadas bruscamente apresentavam estrutura amorfa.

O efeito da adição de escória de aciaria granulada ao cimento Portland foi analisado por MURPHY et al. (1997) através da resistência à compressão de argamassas. Para a idade de 35 dias, os autores verificaram um aumento da resistência à compressão de 40% para argamassas com adição de 10%, em massa, de escórias de aciaria granuladas, em relação às argamassas de referência. Para o teor de adição de 20% de escória, o aumento de resistência à compressão foi de 18%, e para o teor de adição de 40% de escória, a resistência à compressão apresentou redução de 36%, em relação à argamassa de referência.

Conforme LEA (1970), o grau de vitrificação é um fator importante na hidraulicidade das escórias de alto-forno, embora em algumas escórias de elevado teor de hematita, a fração cristalina referente ao α' C₂S ou ao β C₂S podem não ser inertes, contribuindo para a resistência. LUMLEY et al. (1996) e TAYLOR (1997) também citam que a reatividade das escórias são relatadas pela hidraulicidade e pela finura das mesmas, mas estudos com relação ao estado vítreo ainda devem ser aprofundados. A estrutura e a morfologia das escórias também devem ser consideradas no estudo.

SMOLCZYK (1980) cita que se os grãos da escória de alto-forno moída encontram-se totalmente na forma cristalizada a resistência será menor. Por outro lado, se cristais de menor tamanho estiverem homoganeamente distribuídos na escória vítrea, eles acabarão influenciando na resistência. Desta forma, segundo SMOLCZYK (1980), partículas cristalinas de alta finura promoverão uma melhoria na resistência da escória. DEMOULIAN et al. (1980), citado por TAYLOR (1997), encontrou maiores resistências aos 28 dias para escórias de alto-forno contendo 5% de fases cristalinas, e também verificou que escórias com 35% de fase cristalina apresentaram pequena redução da resistência.

A atividade hidráulica de escórias de alto-forno resfriadas ao ar e granuladas em água foi analisada por MOSTAFA et al. (2001). A atividade hidráulica foi avaliada por método químico acelerado, onde as escórias foram misturadas com cal, e as reações cinéticas de hidratação avaliadas pela quantidade de água

quimicamente combinada e o teor de Ca(OH)_2 livre, medidos em diferentes tempos. Os resultados mostraram que ambas as amostras eram reativas e como esperado, a amostra granulada mostrou-se mais reativa que a amostra resfriada ao ar. Os autores sugerem o uso das escórias de alto-forno resfriadas ao ar em materiais que não necessitem de alta resistência, como blocos de alvenaria, ou misturadas às escórias granuladas para uso na produção de cimento.

MASUERO (2001) avaliou o desempenho de escórias de aciaria elétrica refundidas e granuladas por resfriamento brusco em água. As escórias foram usadas em argamassas como substituição de cimento. Os teores de substituição do cimento foram de 0, 10, 30 e 50% (em volume) e os traços das argamassas moldadas foram 1:1,5, 1:3 e 1:4,5 (aglomerantes:areia). Adotou-se um índice de consistência igual a (260 ± 10) mm para as argamassas. MASUERO (2001) verificou estatisticamente que houve influência significativa das idades e dos traços na resistência à compressão das argamassas. Entretanto, o mesmo não ocorreu em relação aos teores de substituição do cimento, pois independente do teor adotado, os níveis de resistência foram os mesmos. Portanto, estes resultados mostraram que as argamassas com escória de aciaria granulada apresentaram resistências similares às obtidas para as argamassas de referência.

MASUERO (2001) também comparou a resistência à compressão das argamassas de escórias de aciaria e escórias de alto-forno. Os resultados indicaram maiores resistências para as argamassas com escória de aciaria granulada, sendo verificado um acréscimo de resistência aos 28 dias de até 26%. A autora também observou a diferença de finura entre as duas escórias analisadas, sendo que a escória de aciaria possuía finura de $4,81\mu\text{m}$ e a escória de alto-forno possuía finura de $31,17\mu\text{m}$, para um mesmo tempo de moagem pré-estabelecido.

Sob o aspecto da durabilidade, MASUERO (2001) constatou que a resistência ao ataque por sulfatos foi maior para as argamassas com escória de aciaria granulada em relação às argamassas de referência. A resistência à tração na flexão de corpos-de-prova submetidos à solução de 5% de NaSO_4 cresceu com o aumento do teor de escória incorporada. Este efeito foi mais evidente para argamassas com traço 1:3,0 e 1:4,5, verificando-se neste último, um acréscimo de 36% no índice de resistência química.

2.6.3.2 Utilização como adição em concretos e argamassas

MASUERO et al. (1998) analisaram os resultados da utilização de escórias de aciaria elétrica de resfriamento lento como adições para concretos. Neste estudo foi estabelecido como parâmetro de dosagem a obtenção de um abatimento pelo tronco de cone de no mínimo 60mm e um teor de argamassa de 49%. Foram empregadas relações água/aglomerantes de 0,4, 0,5 e 0,6. O teor de adição de escória adotado foi de 10% em relação à massa do cimento utilizado. Verificou-se perda da resistência à compressão axial de 13% e 11% para corpos-de-prova com idades de 14 e 28 dias, respectivamente, em relação aos concretos de referência. Os autores registraram um aumento da trabalhabilidade nos concretos com adições de escórias, permitindo, desta forma, a redução da relação água/aglomerantes, e com isto, compensar a diminuição da resistência, além de promover uma menor permeabilidade aos mesmos.

Em estudos mais recentes, MASUERO et al. (2000) avaliaram concretos com adição de 20% de escórias de aciaria elétrica, em relação à massa do cimento utilizado. Neste estudo a consistência dos concretos foi mantida fixa em 60mm, corrigindo-se, desta forma, a relação água/aglomerantes para 0,42, 0,49 e 0,60. O teor de argamassa empregado foi de 49%. Os resultados obtidos para todos os concretos com adição de escórias foram superiores aos concretos de referência. O ganho de resistência à compressão atingiu 30% para os concretos com escórias, após a correção da consistência dos concretos.

GEYER et al. (2001) analisaram o uso das escórias de aciaria elétrica de resfriamento lento empregadas em concretos e verificaram um ganho de resistência à compressão na ordem de 14, 18 e 24% aos 3, 7 e 28 dias, respectivamente, para corpos-de-prova com adição de 5% da massa de cimento Portland, em relação a concretos sem escórias. Já para os teores de 35% e 70% de substituição, ocorreu a queda da resistência mecânica para todas as idades analisadas.

2.6.3.3 *Utilização como agregados em concretos, argamassas e blocos*

O desempenho de escórias de aciaria usadas como agregado graúdo em concretos foi analisado por MONTGOMERY e WANG (1991b). Os teores de substituição dos agregados calcáreos pelas escórias foram de 0, 20, 40, 60, 80 e 100% em relação ao volume de agregados graúdos. Os concretos tinham traço de 1:2:3,5 (cimento : areia : agregado graúdo) e a relação água/cimento usada foi de 0,5. Os resultados mostraram que as resistências à compressão, tração, flexão e o módulo de elasticidade cresceram com o aumento do teor de escória empregado.

Os concretos com 100% de escórias exibiram um crescimento de 45% e 120% para as resistências à compressão e à tração, respectivamente. MONTGOMERY e WANG (1991b) também citam um aumento da aderência da argamassa com a superfície das escórias devido à textura rugosa das escórias. Neste estudo as escórias foram resfriadas instantaneamente ao ar e logo após resfriadas com água.

Resultados positivos de desempenho mecânico para concretos com o uso de escórias de aciaria como agregados miúdo e graúdo também foram obtidos por AKINMUSURU (1991).

LOUZADA (1991) empregou diversas misturas de escórias de aciaria LD e escórias de alto-forno em blocos de concreto. As escórias foram usadas como agregados. Os blocos analisados neste trabalho apresentaram resistência à compressão inferiores à recomendação da norma estabelecida para blocos vazados de concreto simples para alvenaria sem função estrutural (NBR 7173/82). No entanto, o autor cita que melhorando-se o processo da cura, os blocos apresentaram considerável melhoria de resistência, viabilizando, assim, o uso das escórias em blocos de concreto.

LIMA (1999) avaliou a resistência à compressão e à flexão de argamassas confeccionadas com escórias de aciaria elétrica (resfriamento lento) como agregado miúdo. Foram moldadas argamassas com traço 1:4,16 (cimento:escória), comparadas com argamassas de referência com traço de 1:3 (cimento:areia), em massa. As argamassas de escórias apresentaram resistências à compressão correspondente a 144% e 152% da resistência das argamassas de referência, aos 7

e 28 dias, respectivamente. Os resultados para a resistência à flexão foram de 139% e 133% para as respectivas idades.

Concretos confeccionados com escórias de aciaria elétrica como agregados miúdos e graúdos também foram avaliados por LIMA (1999). A relação água/cimento empregada nos concretos foi de 0,50 para todos os concretos. As proporções dos materiais utilizados nos traços e a resistência à compressão dos concretos aos 7, 28, 90 e 365 dias estão descritos na Tabela 8.

TABELA 8 Proporções dos materiais utilizados e resistência à compressão aos 28, 90 e 365 dias para os concretos

Concreto	Teor de Argamassa (%)	Proporções c:a:p (em massa)	Resistência à compressão (MPa)			
			7 dias	28 dias	90 dias	365 dias
EAF	59	1:2,54:2,46	42,5	48,7	57,5	69,3
RAF	51	1:1,53:2,44	39,0	43,1	53,0	61,5
EAG	51	1:1,91:2,79	46,3	51,8	61,4	72,7
RAG	59	1:1,70:1,85	41,2	45,4	55,0	69,8

Obs.: (c:a:p) = (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo) ; EAF = concreto com substituição do agregado miúdo por escória; RAF = concreto de referência para o agregado miúdo; EAG = concreto com substituição do agregado graúdo por escória; RAG = concreto de referência para o agregado graúdo.

Fonte: LIMA (1999).

Conforme a Tabela 8, os resultados obtidos por LIMA (1999) indicaram maiores resistências para ambos os concretos com escórias (empregadas como agregados miúdos e graúdos) em relação aos concretos de referência.

No Japão, MORINO e IWATSUKI (1999) avaliaram o emprego de escória de aciaria elétrica resfriadas sob diferentes formas, como agregados miúdos e graúdos em concretos. A resistência à compressão dos concretos com escórias foi superior aos concretos com agregados convencionais, atingindo um aumento de até 20% aos 91 dias de idade. Entretanto, o tipo de resfriamento das escórias não influenciou nos resultados.

2.7 ANÁLISE CRÍTICA DA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

De acordo com os trabalhos consultados, percebe-se a nível mundial, que nos últimos anos houve um aumento no número de pesquisas enfocando as

questões ambientais e um grande interesse na reciclagem e no aproveitamento de resíduos industriais em diversos setores da engenharia civil, tais como escórias de alto-forno, escórias de aciaria, cinzas volantes, entre outros resíduos. Atualmente, o aproveitamento destes resíduos tem sido considerado de grande importância não só sob o aspecto ambiental mas também pela redução nos custos.

O uso restrito de um resíduo, na maioria das vezes, está relacionado ao desconhecimento de suas características e propriedades, bem como a inexistência de normas específicas que atendam a cada tipo de resíduo. Em muitos casos estes materiais são avaliados com base em especificações próprias aos materiais tradicionais.

A proporção da quantidade de escórias de aciaria geradas em relação à produção de aço varia de acordo com o país e também de acordo com o tipo de processo de aciaria empregado. A maioria dos países tem levantamentos concretos com relação à produção de aços e ferro-gusa, porém os volumes de escórias gerados são, em muitos casos, estimados ou levantados esporadicamente pelas siderúrgicas ou órgãos do setor, o que dificulta o conhecimento de seu verdadeiro montante e o impacto ambiental causado por estes materiais.

Especificamente com relação às escórias de aciaria, embora alguns trabalhos não especifiquem o tipo de processo de aciaria em que as escórias são geradas, nota-se um maior número de pesquisas desenvolvidas com escórias do processo LD, até mesmo por este processo ser o mais empregado no mundo em relação aos demais, gerando, portanto, grandes volumes de escórias.

Com relação ao risco ambiental, estudos recentes mostram que as escórias de aciaria LD são classificadas como resíduos não-inertes e a lixiviação de elementos nocivos ao meio ambiente é insignificante. Portanto estas escórias não são perigosas ao meio ambiente, fato este que incentiva seu uso na engenharia civil.

Diversas pesquisas foram desenvolvidas nas décadas de 70, 80 e 90 abordando sobre a caracterização das escórias de aciaria e evidenciando o bom desempenho das mesmas quando empregadas como agregados para estradas e pavimentação. Entretanto, estes estudos também enfocam o problema da instabilidade volumétrica, provocada principalmente pela hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio livres, presentes nas escórias.

Grande parte dos trabalhos referem-se ao estudo do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias, principalmente no caso das escórias LD, que possuem maiores teores deste óxido em relação às escórias geradas em outros processos. No entanto, poucos trabalhos dissociam ou mencionam a parcela do hidróxido de cálcio contida no teor total do $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Alguns autores adotam o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ como parâmetro para uso e aplicação em obras rodoviárias e de pavimentação.

É de consenso entre os diversos autores que a hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é responsável pela expansão das escórias a curto prazo, podendo ocorrer em poucos dias, e que a hidratação do MgO (periclásio) é responsável pela expansão a longo prazo, podendo ocorrer após anos. Poucos trabalhos fazem referência à oxidação do ferro metálico e também da forma de estabilização do C_2S poliforme presentes nas escórias de aciaria.

Existem alguns métodos para avaliação da expansão das escórias de aciaria quando empregadas na construção de estradas, no entanto outros métodos podem ser adaptados de acordo com as necessidades e dependendo do uso específico a que o material se destina. A maioria dos métodos proporciona a aceleração das reações de hidratação dos óxidos expansivos. No entanto, não existe um valor comum para os teores mínimos permissíveis para estes óxidos e seus efeitos, traduzidos sob a forma de expansão das escórias. Os teores destes óxidos e os índices de expansão máximos permissíveis devem ser relacionados ao tipo de ensaio no qual são avaliados bem como o tipo de aplicação das escórias.

Alguns países da Europa, e países como Japão, Estados Unidos, entre outros países, possuem especificações para uso de escórias na engenharia civil. Estes países possuem consideráveis índices de aproveitamento destes materiais, principalmente em pavimentação. No Brasil estes índices são muito baixos, considerando-se que mais da metade das escórias de aciaria não tem aplicação definida.

Alguns trabalhos citam o tratamento por envelhecimento das escórias, através da cura ao intemperismo ou através de métodos acelerados, como por exemplo, o método a vapor, com o objetivo de proporcionar a hidratação dos óxidos expansivos presentes nas escórias. O tempo necessário à cura deve estar relacionado às características físicas, tais como granulometria, porosidade das escórias, bem como à composição química das mesmas, e também depende das

condições ambientais a que estas são expostas, a altura das pilhas de estocagem e ao tipo de uso a que se destinam.

Nos últimos anos, houve um crescimento evidente nas pesquisas que enfocam o uso das escórias de aciaria no setor da construção civil, envolvendo a aplicação destas escórias em cimentos, concretos ou argamassas. Estes estudos, na maioria dos casos, são baseados em estudos realizados com escórias de alto-forno, já consagradas no mercado cimenteiro e também em estudos referentes aos cimentos.

Com relação ao tratamento das escórias de aciaria ainda na fase líquida, existem poucos estudos, sendo que a maior parte está pautada na mudança do processo de resfriamento das mesmas, conferindo às escórias uma estrutura vítrea, tal como ocorre nas escórias de alto-forno granuladas. Entretanto, a mudança das propriedades das escórias de aciaria através de granulação depende de suas características intrínsecas que lhe são peculiares, tais como basicidade, composição química, viscosidade e temperatura de fusão, entre outros fatores.

Estes estudos, de maneira geral, foram realizados em laboratórios, não havendo ainda dados consistentes com relação ao uso destes materiais em obras de construção civil. Portanto, muitas questões quanto às propriedades e quanto ao desempenho das escórias de aciaria ainda não foram solucionadas, exigindo-se, desta forma, maior abrangência de dados referentes a estes materiais.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta pesquisa foi desenvolvido de forma a avaliar a viabilidade técnica do uso das escórias LD como adição em cimentos. A Figura 15 apresenta o fluxograma das atividades e dos ensaios adotados durante esta pesquisa.

Na primeira etapa desta pesquisa foram realizados ensaios de caracterização e expansão das escórias de resfriamento lento, com o objetivo de auxiliar no estudo das propriedades destas escórias, com vistas ao entendimento do fenômeno da expansão e possíveis aplicações das mesmas na construção civil. Foram feitos estudos preliminares do comportamento mecânico de concretos com adição de escórias e da atividade pozolânica destes resíduos. Os estudos realizados na primeira etapa desta pesquisa deram suporte aos estudos de melhoria das características das escórias, enfocando, assim, o processo da estabilização por resfriamento brusco das mesmas, bem como sua aplicação como adições em cimentos. Os ensaios referentes à primeira etapa foram realizados na UFRGS. As amostras foram obtidas em uma siderúrgica brasileira, localizada no estado de Minas Gerais.

A segunda etapa da pesquisa está composta pelo método de estabilização das escórias LD, pelo processo de granulação por resfriamento brusco, e pela avaliação da melhoria das características e propriedades destas escórias após a granulação. As atividades de granulação foram desenvolvidas em uma usina siderúrgica brasileira, localizada no estado de Minas Gerais. Os ensaios de separação magnética, caracterização, expansão, pozolanicidade e os ensaios de verificação do uso das escórias granuladas como substituição de clínquer na fabricação de cimento foram realizados na UFRGS. Também foi desenvolvido um estudo complementar de granulação das escórias, sob a forma de refusão, no LASID – Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da UFRGS, de forma a validar o processo de granulação adotado na usina.

Os materiais empregados e a metodologia adotada nesta pesquisa estão descritos nos seguintes itens deste capítulo. Todos os ensaios que não referenciam o local de execução foram realizados nos laboratórios NORIE (Núcleo Orientado

para a Inovação das Edificações) e LEME (Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais) da UFRGS.

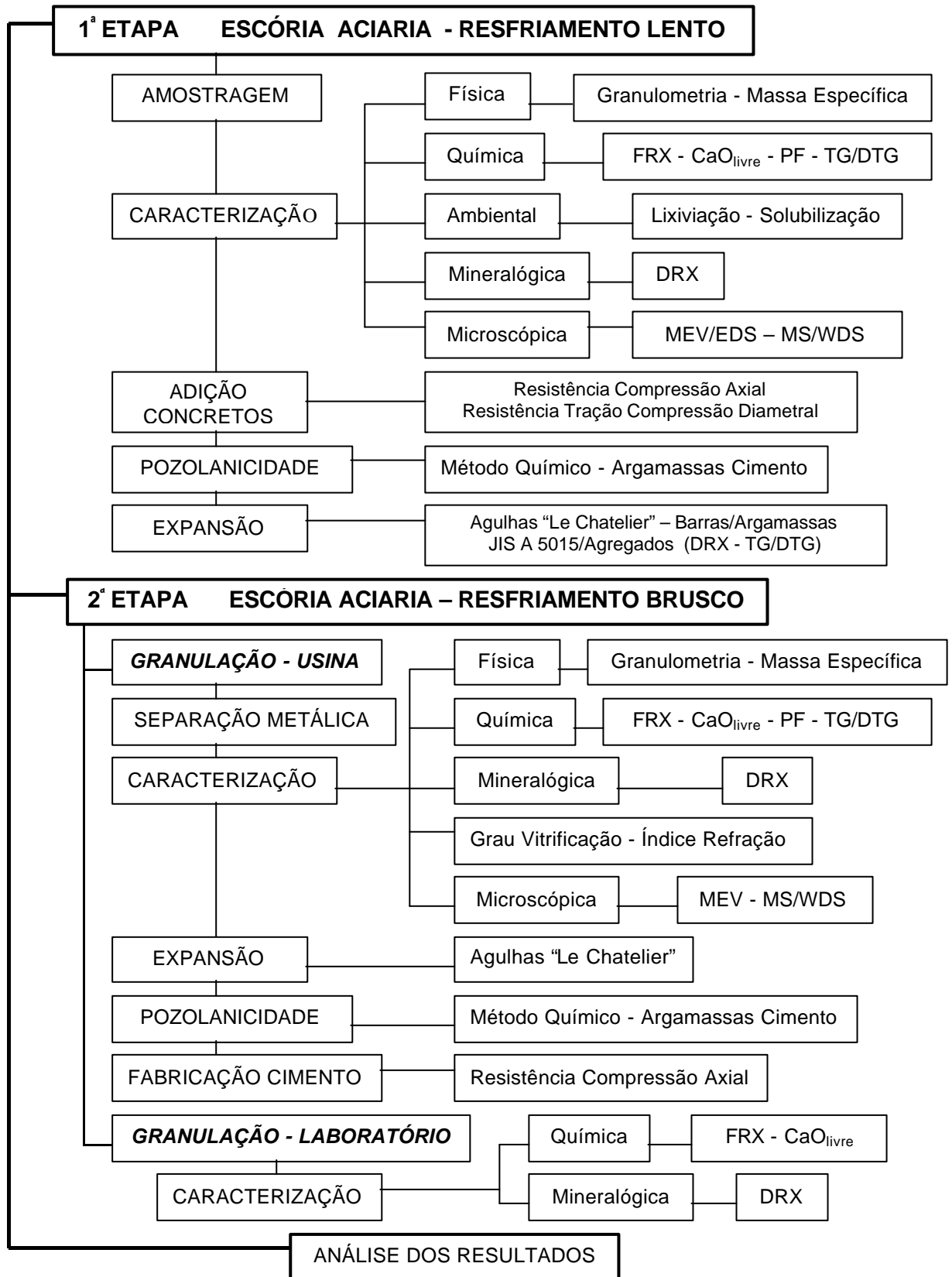


FIGURA 15 Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais empregados nesta pesquisa estão descritos conforme os itens 3.1.1 a 3.1.6 deste Capítulo.

3.1.1 Escórias de aciaria

Na primeira etapa desta pesquisa, os estudos de caracterização, avaliação das propriedades mecânicas dos concretos, atividade pozolânica e expansão, foram conduzidos utilizando uma amostra de escória LD de resfriamento lento, denominada RL1 (resfriamento lento - amostra 1). Com o objetivo de avaliar o fenômeno da expansibilidade das escórias LD, seus agentes causadores e os diversos fatores que podem influenciar este fenômeno, também foram analisadas 3 amostras de diferentes características, idades e condições de armazenamento. Todas as amostras de escória foram coletadas em uma única usina siderúrgica, e estão descritas a seguir:

- a) amostra 1 – denominada RL1 → possui dimensão máxima característica de 50 mm e foi coletada na usina em março de 1998, sem prévio período de cura, ou seja, sem passar por processo de envelhecimento;
- b) amostra 2 – denominada RL2 → possui dimensão máxima característica de 32 mm e foi coletada na usina em abril de 1999, sem prévio período de cura, ou seja, sem passar por processo de envelhecimento;
- c) amostra 3 – denominada RL3 → possui dimensão máxima característica de 12,5 mm e foi coletada na usina em abril de 1999, sem prévio período de cura, ou seja, sem passar por processo de envelhecimento;
- d) amostra 4 – denominada RL4 → possui dimensão máxima característica de 32 mm e foi coletada na usina em abril de 1999, já

estocada no pátio da siderúrgica durante período de 6 anos, ou seja, envelhecida ao ar livre durante este período.

As amostras de escórias granuladas, obtidas no processo de granulação por resfriamento brusco, realizado na segunda etapa desta pesquisa, estão descritas a seguir:

- e) amostra 5 – denominada RB1 → granulada na usina siderúrgica em junho de 2000;
- f) amostra 6 – denominada RB2 → amostra RL1 refundida a uma temperatura de 1450°C pelo período de 30 minutos e granulada no LASID/UFRGS em abril de 2001;
- g) amostra 7 – denominada RB3 → amostra RL1 refundida a uma temperatura de 1450°C pelo período de 90 minutos e granulada no LASID/UFRGS em abril de 2001.

3.1.2 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado nos concretos foi de origem basáltica, proveniente da região de Porto Alegre, e classificado como brita 1, de acordo com a NBR 7211 (1983) – Agregado para concreto. A composição granulométrica e a dimensão máxima característica foram determinadas de acordo com a NBR 7217 (1987) - Agregados – determinação da composição granulométrica; e a massa específica foi obtida conforme a NBR 9937 (1987) – Agregados – determinação da absorção e massa específica do agregado graúdo. Os resultados estão descritos na Tabela 9.

TABELA 9 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica do agregado graúdo

Peneiras (mm)	% Retida Acumulada
25	0
19	8
12,5	57
9,5	82
6,3	96
4,8	99
< 4,8	100
Dimensão Máxima Característica (mm)	25
Massa Específica (g/cm ³)	3,060

3.1.3 Agregado miúdo

Para os ensaios das propriedades mecânicas dos concretos empregou-se um agregado miúdo de areia quartzosa, procedente do rio Jacuí/RS. A composição granulométrica e o módulo de finura foram determinados de acordo com a NBR 7217 (1987) - Agregados – determinação da composição granulométrica; e a massa específica foi obtida conforme a NBR 9776 (1987) – Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman. Os resultados estão descritos na Tabela 10.

TABELA 10 Composição granulométrica, módulo de finura e massa específica do agregado miúdo

Peneiras (mm)	% Retida Acumulada
4,8	0
2,4	5
1,2	17
0,6	41
0,3	83
0,15	99
< 0,15	100
Módulo de Finura	2,4
Massa Específica (g/cm ³)	2,624

Na confecção das barras de argamassas, utilizadas nos ensaios de expansão realizados pelo método acelerado das barras de argamassas, empregou-se uma areia quartzosa composta com as frações granulométricas apresentadas na Tabela 11, conforme as especificações da NBR 9773 (1987) – Agregado –

reatividade potencial de álcalis em combinações cimento – agregado. A massa específica deste agregado é $2,630 \text{ g/cm}^3$ e foi determinada segundo a NBR 9776 (1987).

TABELA 11 Frações granulométricas dos agregados utilizados no método das barras de argamassas

Material Retido entre as Peneiras (mm)	Porcentagem em Massa (%)
4,8 – 2,4	10
2,4 – 1,2	25
1,2 – 0,6	25
0,6 – 0,3	25
0,3 – 0,15	15
Módulo de Finura	2,90

Nas argamassas dos ensaios de pozolanicidade das escórias e de substituição de clínquer por escória de aciaria foi utilizada areia normal de acordo com a NBR 7214 (1990) – Areia normal para ensaio de cimento. Essa areia é comercializada pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas/SP.

3.1.4 Cimento Portland

Para a verificação das propriedades mecânicas dos concretos, da atividade pozolânica das escórias (métodos químico e de argamassas de cimento), e da avaliação da expansão das escórias (métodos das agulhas “Le Chatelier” e das barras de argamassas) utilizou-se o cimento Portland CPIS-32, de acordo com a NBR 5732 (1991). Optou-se por empregar o CPIS-32 por este tipo de cimento apresentar baixo teor de adições (máximo 5%), geralmente compostas por filer calcário, e por não possuir finura excessiva, como no caso dos cimentos de alta resistência inicial - CPV. A composição química desse cimento está apresentada na Tabela 12 e as características físicas estão apresentadas na Tabela 13, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante.

TABELA 12 Composição química do cimento Portland CPIS-32

Componentes (%)									
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	PF	EA	RI	CaO _{livre}
4,46	18,77	2,76	60,71	4,66	2,77	3,28	0,62	0,71	1,92

Obs.: PF = perda ao fogo; EA = equivalente alcalino; RI = resíduo insolúvel.

TABELA 13 Características físicas do cimento Portland CPIS-32

Características Físicas								
IP (min)	FP (min)	EQ (mm)	CN (%)	Finura #200 (%)	Resistência à Compressão (MPa)			
					1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
185	250	0,88	27,9	1,53	13,6	28,0	33,5	42,9

Obs.: IP = início de pega; FP = fim de pega; EQ = expansão a quente; CN = consistência normal.

3.1.5 Clínquer de cimento Portland e gesso

Nos ensaios de resistência à compressão axial de argamassas para a verificação do uso das escórias granuladas na fabricação de cimento foram empregados clínquer de cimento Portland e gesso, já misturados previamente pelo fabricante, em proporções usualmente empregadas na fabricação de cimentos.

A superfície específica é de 4,357 m²/g, foi determinada por absorção de nitrogênio no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS.

3.1.6 Água

A água empregada foi proveniente de abastecimento local.

3.2 MÉTODOS UTILIZADOS

A metodologia das atividades e dos ensaios adotados no programa experimental está detalhada a seguir:

3.2.1 Coleta das amostras

As amostras de escória LD de resfriamento lento foram coletadas de acordo com a NBR 10007 (1987), em pilhas de estocagem, localizadas no pátio da usina siderúrgica, e acondicionadas em tonéis. Após esta etapa, as amostras foram

encaminhadas à UFRGS. Estas amostras sofreram processo de separação da fração metálica, realizada pela própria siderúrgica, antes da amostragem.

Previamente à realização dos diversos ensaios, as amostras foram quarteadas e reduzidas nos laboratórios da UFRGS, conforme o método proposto pela norma NBR 9941(1987) - Redução de amostras de campo de agregados para ensaios de laboratório.

3.2.2 Métodos de caracterização das escórias LD

A caracterização das escórias LD neste trabalho envolveu aspectos físicos, químicos, mineralógicos, microscópicos e também de risco ambiental. Os métodos utilizados em cada etapa estão descritos a seguir:

3.2.2.1 Caracterização física

A composição granulométrica e a dimensão máxima característica das escórias foram obtidas pelo método NBR 7217 (1987) - Determinação da composição granulométrica dos agregados.

Os ensaios de massa específica das escórias na forma de agregados foram realizados conforme o método NBR 9776 (1986) - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do Frasco de Chapman. A massa específica das escórias moídas foi obtida pelo método NBR 6474 (1984) - Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica.

3.2.2.2 Caracterização química

A composição química das amostras de escória foi determinada pelo método de fluorescência de raios-X (FRX), realizada na Aços Finos Piratini. Foi utilizado um equipamento marca PHILIPS, modelo Simultâneo 2600, de 3 giros na superfície da amostra, em um tempo de integração de 30 segundos.

Os teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ presentes nas escórias foram obtidos pelo método proposto na norma NBR 7227 (1989) – Cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol. Optou-se por adotar este método de ensaio por ser de consenso na literatura que a técnica de extração por etilenoglicol é a mais utilizada e reconhecida como eficaz, de acordo com o citado no Capítulo 2 desta tese. Estes ensaios foram realizados nos laboratórios da CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Porto Alegre.

Os teores correspondentes ao Ca(OH)_2 das escórias foram obtidos por técnica termoanalítica pelas curvas de termogravimetria / termogravimetria derivada (TG/DTG). Este método foi escolhido por ser considerado o mais recomendado por diversos autores, conforme exposto no capítulo 2 desta tese. Os testes foram conduzidos por termogravimetria dinâmica, ou seja, as amostras foram aquecidas em ambiente cuja temperatura varia a uma taxa pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear. As amostras foram ensaiadas no LASID. Utilizou-se uma termobalança NETZSCH, modelo STA 409C e cadinhos de platina para as amostras. As condições de ensaio empregadas foram a taxa de aquecimento de 10°C por minuto, atmosfera dinâmica de N_2 e temperatura máxima de 1450°C .

Os ensaios de perda ao fogo das escórias foram conduzidos de acordo com a NBR 5743 (1977) – Análise química de cimento Portland – determinação da perda ao fogo. As amostras foram calcinadas à temperatura de $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$, conforme o “método A” desta norma. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Geoquímica do CEPGq - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS.

3.2.2.3 *Caracterização ambiental*

As análises de solubilização e lixiviação das escórias foram realizadas conforme as normas NBR 10005 (1987) - Lixiviação de resíduos, e NBR 10006 (1987) - Solubilização de resíduos, de acordo com as prescrições da norma NBR 10004 (1987) - Resíduos sólidos. Os ensaios foram feitos no LACOR (Laboratório de Corrosão) da Escola de Engenharia e no Centro de Ecologia (Laboratório de Análises Físicas e Químicas), ambos pertencentes à UFRGS. Também apresentam-

se os resultados obtidos no Laboratório de Análises Químicas PURIQUÍMICA Ltda., em São Paulo, fornecidos pela usina siderúrgica.

3.2.2.4 *Caracterização mineralógica*

As fases mineralógicas das escórias foram obtidas por difração de raios-X (DRX), realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do CEPGq - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS. Utilizou-se um difratômetro D5000, marca SIEMENS, tipo KRISTALOFLEX (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura com passo de 0,026 e tempo de coleta de 1,5 segundo por passo). Para a análise das fases, os valores de “*d*” (distância interplanar) foram considerados com aproximação de $\pm 0,01\text{\AA}$, conforme recomendado por CULLITY (1956).

3.2.2.5 *Caracterização microestrutural*

Neste trabalho utilizou-se das seguintes técnicas de análise microscópica:

a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, através de um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800, e no LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física da Escola de Engenharia da UFRGS, com um microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS, modelo XL20, e com um espectrômetro por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) acoplado.

As amostras analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica foram metalizadas com filme de ouro e as amostras analisadas no LAMEF foram preparadas em seção polida, embutidas em resina Araldite – cola CY248 e endurecedor HY951 – na proporção de 6:1 (cola: endurecedor), com polimento abrasivo com água, à base de lixas e pasta de diamante e recobertas com filme de carbono. Este estudo foi realizado para as amostras RL1 (resfriamento lento) e RB1 (resfriamento brusco).

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retro-espalhados, utilizando-se microsonda eletrônica (EPMA - Electron Probe Micro Analysis), com quatro espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WDS - Wavelength Dispersive Spectrometry) acoplados. Particularmente, havia o interesse de observar-se, com essa técnica, a distribuição dos óxidos que compunham as principais fases mineralógicas presentes nas escórias, incluindo os óxidos instáveis responsáveis pelo fenômeno da expansão. Este estudo foi realizado com a amostra RL1 - escória resfriada lentamente, e para a amostra RB1 - escória granulada na usina. As análises foram realizadas no CEPGq/UFRGS. Neste estudo utilizou-se uma microsonda eletrônica modelo CAMECA SX50. A análise dos óxidos foi realizada empregando-se dois espectrômetros TAP (Thalium Biphthalate), um espectrômetro PET (Penta Erythrite) e um espectrômetro LIF (Lithium Fluoride) (GOMES, 1984; MURR, 1991). O tempo de aceleração adotado foi de 15 kV, a corrente do feixe de 10 nA, diâmetro do feixe de 1 μm e tempo de análise para cada elemento igual a 20 segundos. As amostras foram preparadas em seção polida, embutidas em resina Araldite – cola CY248 e endurecedor HY951 – na proporção de 6:1 (cola: endurecedor), com polimento abrasivo com água, à base de lixas e pasta de diamante e recobertas com filme de carbono.

A análise por microsonda eletrônica visa a identificação das linhas do espectro característico de raios-X – e, por extensão, a natureza dos elementos eminentes (análise qualitativa) – originadas a partir de uma amostra bombardeada por um feixe eletrônico e a comparação da intensidade de radiação com aquela emanada de uma substância de composição química conhecida tomada como padrão (análise quantitativa) (GOMES, 1984; UCHIKAWA, 1992).

3.2.3 Métodos de análise do comportamento mecânico de concretos com adição de escórias LD

O comportamento mecânico dos concretos com adição de escórias LD de resfriamento lento foi avaliado através de ensaios de resistência à compressão axial e resistência à tração por compressão diametral. Este estudo foi realizado para a amostra RL1.

3.2.3.1 Dosagem e traços dos concretos adotados

O método de dosagem adotado para os concretos foi o do IPT/USP, de acordo com HELENE e TERZIAN (1992). Estabeleceu-se como parâmetros de dosagem a obtenção de um abatimento mínimo de 70 mm, e determinou-se experimentalmente um teor de argamassa ideal de 49%, fixado para todos os traços de concreto. Os traços utilizados para os concretos com escórias e para os concretos de referência estão descritos na Tabela 14. Estes traços foram determinados considerando as relações água/aglomerantes (0,40; 0,50 e 0,60), levando-se em conta uma faixa usual.

TABELA 14 Traços, em massa, empregados nos concretos

Traço (massa)	Relação Água/Aglomerantes
1:1,34:2,44	0,40
1:1,90:3,03	0,50
1:2,47:3,61	0,60

O teor de adição de escória pulverizada (amostra RL1) adotado foi de 10%, em relação à massa do cimento. A escória foi moída em moinho de bolas de alumina, em jarros com capacidade de 1000ml. A carga adotada foi de 800 g de bolas para 800 g de escória. O tempo de moagem empregado foi de 60 minutos e após a moagem a escória foi peneirada na peneira # 0,075mm. Empregou-se um moinho marca SERVITECH, modelo ST242.

As características dos agregados graúdos, miúdos e do cimento CPIS-32 empregados nos concretos foram descritos nos itens 3.1.2 a 3.1.4 deste capítulo.

Os abatimentos do tronco-de-cone dos concretos foram medidos segundo a NBR7223 (1992) - Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Os concretos foram moldados em corpos-de-prova cilíndricos de 10X20 cm e mantidos em ambiente de laboratório por 24 horas. Após este período, os mesmos foram desformados e mantidos em câmara úmida, com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, até a data de ensaio.

3.2.3.2 Propriedades mecânicas dos concretos

A resistência à compressão axial dos concretos endurecidos foi avaliada de acordo com a NBR 5739 (1994) - Ensaio de compressão de corpos-de-prova de concreto cilíndricos. Para cada traço e tipo de concreto analisados foram ensaiados 3 corpos-de-prova por idade, rompidos nas idades de 7, 28 e 91 dias.

A resistência a tração por compressão diametral foi avaliada de acordo com a NBR 7222 (1994) - Argamassas e concretos - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Para cada traço e tipo de concreto foram ensaiados 3 corpos-de-prova, rompidos aos 28 dias de idade.

3.2.4 Métodos de avaliação da atividade pozolânica das escórias

Mesmo considerando a abordagem sobre materiais pozolânicos e a atividade pozolânica das escórias, descritas no capítulo 2 desta tese, optou-se por verificar o comportamento das escórias LD sob este aspecto, considerando o indicativo da melhoria de suas características e do desempenho das mesmas após a granulação. Foram realizados ensaios de pozolanicidade com a amostra de resfriamento lento - RL1 e com a amostra granulada na usina - RB1. Estes ensaios foram executados pelo método químico e pelo método físico, empregando argamassas de cimento, conforme a seguir:

3.2.4.1 Preparo das escórias

Para a realização dos ensaios de pozolanicidade, as amostras de escórias foram homogeneizadas e moídas em moinhos de bolas de alumina, em jarros com capacidade de 1000ml. A carga adotada na moagem foi de 800 g de bolas para 800 g de escória. Após a moagem, as amostras foram peneiradas na peneira # 0,075mm e o material passante nesta peneira foi analisado granulometricamente. A granulometria das amostras foi determinada no LAPROM - Laboratório de

Processamento de Minerais, do Centro de Tecnologia da UFRGS, com um granulômetro a laser modelo CILAS 1064.

O tempo inicial de moagem da amostra RL1 foi de 60 minutos, porém, observou-se que este tempo era insuficiente para obter uma finura adequada da escória na forma pulverulenta. Decidiu-se, então, moer esta amostra por mais 30 minutos, obtendo, desta forma, um diâmetro médio de 9 μm , adotado nos ensaios de pozolanicidade.

O diâmetro médio adotado para a amostra RB1 foi de 10 μm , obtido com um tempo de moagem de 45 minutos. Este diâmetro foi adotado para esta amostra levando em conta que ele era bastante próximo ao da amostra RL1. O menor tempo de moagem da amostra RB1 (granulada) indica a maior friabilidade desta amostra em relação à amostra RL1 (resfriamento lento), promovendo, assim, maior economia.

Os diâmetros médios das amostras foram adotados, considerando que, nessas condições, a granulometria de ambas as amostras atendiam às exigências da NBR 12653 (1992) com relação ao percentual máximo de 34% referente ao material retido na peneira # 45 μm .

3.2.4.2 Método químico

A avaliação da atividade pozolânica das escórias pelo método químico foi baseada na NBR 5753 (1991) – Cimentos - método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. Neste método a atividade pozolânica é avaliada comparando a quantidade de Ca(OH)_2 presente na fase líquida em contato com o cimento hidratado, com a quantidade de Ca(OH)_2 que poderia saturar um meio de mesma alcalinidade. O cimento empregado nestes ensaios foi o CPIS-32, especificado no item 3.1.4 deste capítulo. O teor de substituição do cimento foi de 35%, em volume. Estes ensaios foram realizados nos laboratórios da CIENTEC.

3.2.4.3 Método das argamassas de cimento

A avaliação da atividade pozolânica das escórias pelo método físico foi baseada na NBR 5752 (1992) – Materiais pozolânicos - determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade pozolânica com cimento. Neste método, o índice de atividade pozolânica é obtido pela relação, em porcentagem, da resistência à compressão aos 28 dias de argamassas moldadas com a mistura de cimento e material pozolânico e de argamassas moldadas somente com cimento. Por esta pesquisa focar o uso de escórias em cimentos, este método foi escolhido em relação ao método das argamassas com cal.

O cimento empregado neste ensaio foi o CPIS-32, especificado no item 3.1.4 deste Capítulo, e o agregado miúdo adotado foi a areia normal do IPT (NBR 7214, 1990). Para as argamassas moldadas com a mistura de cimento e escória, o teor de substituição do cimento foi de 35%, em volume, conforme recomendado pela NBR 5752 (1992).

As quantidades de água necessárias para produzir argamassas com índice de consistência de (225 ± 5) mm, de acordo com o estabelecido pela NBR 5752 (1992), foram determinados conforme a NBR 7215 (1996) – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão.

Os corpos-de-prova foram condicionados em recipientes hermeticamente fechados e permaneceram em cura a uma temperatura de $(38 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ até a data de ruptura.

3.2.5 Métodos de avaliação do fenômeno da expansão

Com o objetivo de analisar o fenômeno da expansibilidade das escórias LD, os agentes causadores e os diversos fatores que podem influenciar este fenômeno, foram analisadas amostras de diferentes características, idades e condições de armazenamento. Foram ensaiadas as amostras de resfriamento lento – RL1, RL2, RL3 e RL4. Com vistas a avaliar a melhoria das características expansivas da escória de aciaria após o processo de granulação, também foi

ensaiada a amostra RB1 – granulada na usina. Para a análise da expansibilidade das escórias foram utilizados três métodos de ensaios, conforme a seguir:

3.2.5.1 Método das agulhas “Le Chatelier”

As escórias de aciaria sob a forma pulverulenta foram avaliadas segundo o método proposto na NBR 11582 (1991) – Cimento Portland - Determinação da expansibilidade de Le Chatelier. Este método é empregado para avaliação da expansão em cimentos e nesta pesquisa foi adaptado para as escórias.

As pastas foram compostas por 70%, em massa, de escória moída e passante na peneira nº 200 (75µm), e 30% de cimento CPIS-32, descrito no item 3.1.4 deste Capítulo. Esta proporção foi escolhida utilizando um teor mínimo de cimento possível que garantisse a moldagem dos corpos-de-prova. A relação água/aglomerante das pastas foi determinada de acordo com a NBR 11580 (1991) – Cimento Portland - determinação da água de pasta de consistência normal. Para efeito de comparação também foram realizados ensaios de expansibilidade, a quente e a frio, para pastas contendo 100% de cimento. Foram moldados 3 agulhas para o ensaio a quente e 3 agulhas para o ensaio a frio, para cada amostra ensaiada.

A amostra RL1 possuía a idade de 9 meses quando ensaiada por este método e as amostras RL2 e RL3 possuíam a idade de 3 meses. A amostra RL4 possuía a idade de 6 anos e 3 meses, considerando os 6 anos em que esta amostra ficou estocada no pátio da usina siderúrgica. As escórias de resfriamento lento estavam armazenadas em tonéis no pátio da UFRGS. A amostra RB1 era recém gerada quando ensaiada.

3.2.5.2 Método acelerado das barras de argamassas

A expansibilidade das escórias na forma pulverulenta também foi avaliada baseando-se no método acelerado “*National Building Research Institute*”, da África do Sul, e normalizado como ASTM C 1260 (1994) – “*Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates - mortar-bar method*”. Este método é proposto

para investigar a relação álcali-agregado, através da variação de comprimento de barras de argamassas, e neste estudo, foi adaptado para a verificação da expansão das escórias de aciaria.

As argamassas foram preparadas segundo a NBR 9773 (1987) – Agregado - reatividade potencial de álcalis em combinações cimento - agregado. O traço adotado nas barras de argamassas foi igual a 1:2,25 (aglomerantes:agregados), em massa. O índice de consistência das argamassas foi fixado no intervalo de 105 a 120%, ou seja, 256 a 275 mm. As argamassas foram compostas por 50%, em massa, de escória moída, passante na peneira nº 200 (75 μ m), e 50% de cimento CPIS-32. Estes teores foram adotados de forma a possibilitar a moldagem das argamassas. O agregado miúdo empregado foi areia lavada, preparada nas frações granulométricas de acordo com a Tabela 11.

Para cada amostra ensaiada foram moldados 4 corpos-de-prova de dimensões (25 x 25 x 285) mm, de acordo com a NBR 9773 (1987). Os corpos-de-prova permaneceram em câmara úmida por 24 horas e após este período, procedeu-se a desforma dos mesmos. Nesta pesquisa optou-se por não imergir os corpos-de-prova em solução de hidróxido de sódio (NaOH), citado na ASTM C 1260 (1994), para evitar a influência deste reagente nas escórias. Os corpos-de-prova foram imersos em água dentro de um recipiente hermeticamente fechado, mantido em estufa a uma temperatura de $(80 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, pelo período de duas semanas. As medidas de deformação axial foram tomadas diariamente. Para efeito de comparação também foram avaliadas argamassas contendo somente cimento e agregados.

Optou-se por realizar estes ensaios para as amostras RL2 e RL3, por possuírem menor idade em relação às demais amostras de resfriamento lento, ou seja, menor efeito de envelhecimento. Devido aos baixos valores de expansão obtidos por este método para as amostras RL2 e RL3, conforme serão apresentados no capítulo 4 desta tese, optou-se por não realizar este ensaio para a amostra RB1 - granulada na usina.

3.2.5.3 Método JIS A 5015

Para análise da expansibilidade das escórias na forma de agregados adotou-se o método de ensaio proposto pela norma japonesa JIS A 5015 (1992) – Escória siderúrgica para construção de estradas – método de ensaio de dilatação em água para escória siderúrgica. Este método estabelece os procedimentos para o ensaio de expansão de escórias utilizadas em construção de estradas.

A Tabela 15 apresenta a composição granulométrica adotada para as amostras de escórias, de acordo com a norma JIS A 5015. Os corpos-de-prova foram compactados na umidade ótima de 9% em cilindros CBR (diâmetro = 15 cm). A compactação foi feita em 3 camadas de 107 golpes cada, utilizando-se um soquete de 4,5 kg e uma altura de queda de 45 cm. Foram moldados 3 corpos-de-prova para cada amostra ensaiada. A Figura 16 ilustra a moldagem dos corpos-de-prova ensaiados pelo método JIS A 5015.

TABELA 15 Composição granulométrica das escórias utilizadas no ensaio de expansão pelo método JIS A 5015

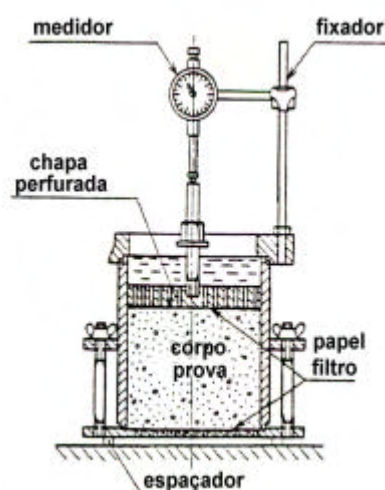
Peneiras (mm)	25,0	12,5	4,75	2,36	0,425	0,075	<0,075
% Retida	2,5	27,5	22,7	12,3	15,0	14,0	6,0



(a)



(b)



(c)

FIGURA 16 Moldagem dos corpos-de-prova para ensaio de expansão pelo método JIS A 5015: (a) compactação do corpo-de-prova; (b) fixação do medidor de deformação; (c) croqui do corpo-de-prova após moldagem.

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram imersos em um tanque com água, e diariamente, esta água era aquecida a $(80 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, pelo período de 30 dias. O tempo de elevação da temperatura e de resfriamento da água foi de 1 hora. As medidas de deformação axial foram tomadas diariamente.

A amostra RL1 possuía a idade de 1 ano quando ensaiada por este método e as amostras RL2 e RL3 possuíam a idade de 3 e 4 meses, respectivamente. A amostra RL4 possuía a idade de 6,5 anos, considerando os 6 anos em que esta amostra ficou estocada no pátio da usina siderúrgica. Não foi possível avaliar a expansão da amostra RB1 (granulada na usina) através deste método, pois esta amostra apresenta alta friabilidade, desagregando-se ao ser compactada.

3.2.6 Processos de estabilização das escórias LD

O processo de granulação por resfriamento brusco das escórias de aciaria LD teve como objetivo a estabilização da expansibilidade destas escórias e a melhoria de suas características, visando sua utilização como adição em cimentos.

3.2.6.1 Granulação na usina siderúrgica

Primeiramente foi colocada uma caçamba com capacidade de 5m^3 em uma área no pátio de resfriamento das escórias, destinada às atividades de granulação, localizada na área externa da aciaria da usina siderúrgica (Figura 17). Procedeu-se, então, o enchimento da caçamba com água, por meio de um caminhão pipa. A escória líquida foi vazada do conversor LD para o pote de escória (Figura 18) e logo em seguida, este pote foi conduzido por um carro-guia ao pátio de resfriamento e içado por uma ponte rolante (Figura 19). Após esta manobra, realizou-se rapidamente um teste de vazamento da escória líquida no pátio de resfriamento verificando, desta forma, a quantidade de escória a ser vertida na granulação (Figura 20). Em seguida, o pote de escória foi deslocado para próximo à caçamba e procedeu-se o vazamento da escória líquida na mesma, onde notou-se a concentração de vapores durante a granulação (Figura 21). Depois do resfriamento brusco em água, o pote foi deslocado novamente para a área do pátio de

resfriamento lento e o restante da escória líquida foi vazada neste local (Figura 22). A caçamba foi, então, retirada da área destinada às atividades de granulação, empregando-se um caminhão guincho, e em seguida executou-se o vazamento da água contida na caçamba, empregada na granulação (Figura 23). Procedeu-se, então, a retirada da escória granulada da caçamba, utilizando uma pá (Figura 24). Após esta operação, a amostra foi seca ao ar pelo período de 24 horas, ensacada e encaminhada para o NORIE, na UFRGS. Neste laboratório a amostra passou por um processo de secagem, em estufa, a uma temperatura de 50°C por 24 horas. Foi produzida uma amostra de aproximadamente 65 kg. Esta amostra foi denominada neste estudo como amostra 5 – RB1 (resfriamento brusco). As Figuras 17 a 24 ilustram a seqüência operacional do processo de granulação da escória líquida na usina siderúrgica.



FIGURA 17 Vista da área destinada à granulação da escória LD na usina siderúrgica mostrando o caminhão pipa e a caçamba empregados na granulação



FIGURA 18 Vista da área externa da aciaria da usina siderúrgica mostrando o vazamento da escória líquida do conversor LD para o pote de escória



FIGURA 19 Pote de escória LD sobre o carro-guia sendo içado pela ponte rolante



FIGURA 20 Teste de vazamento da escória líquida no pátio de resfriamento lento para verificação da quantidade de escória a ser vertida na granulação



FIGURA 21 Vazamento da escória líquida na caçamba com água onde notou-se a concentração de vapores durante a granulação



FIGURA 22 Vazamento da escória líquida restante do pote na área do pátio destinada ao resfriamento lento da escória



FIGURA 23 Vazamento da água da caçamba utilizada na granulação da escória LD



FIGURA 24 Retirada da escória granulada da caçamba com pá

3.2.6.2 Granulação em laboratório

O estudo complementar de granulação da escória de aciaria, sob a forma de refusão, foi realizado no LASID, de forma a comprovar a validação do processo de granulação realizado na usina siderúrgica e a recuperação da fração metálica da escória granulada. Nestes ensaios adotou-se a mesma metodologia empregada por MASUERO (2001), para escórias de aciara elétrica, tendo em vista que esta autora obteve uma escória com estrutura amorfa, e um índice de recuperação da fração metálica de 30%.

Este estudo foi conduzido com a amostra RL1 (resfriamento lento – amostra 1), que foi previamente moída para facilitar sua refusão. Foi utilizado um forno mufla, marca SANCHIS, de revestimento sílico-aluminoso. Empregou-se um cadinho de dimensões 15X30 cm, disponível comercialmente, cuja composição química, fornecida pelo fabricante, está especificada na Tabela 16.

TABELA 16 Composição química do cadinho empregado na granulação da escória

Composição	C	SiC + SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	B ₂ O ₃	AF
(%)	26,0 ± 2,0	48,0 ± 3,0	1,5 ± 0,5	17,0 ± 1,0	3,5 ± 1,0	4,0 ± 1,0

Obs.: AF = álcalis ferrosos.

Colocou-se 500g de escória moída dentro do cadinho e o mesmo foi coberto com uma tampa de grafita, com o objetivo de proteger o forno. O conjunto foi levado ao forno e aquecido até atingir a temperatura de 1450°C e a amostra foi mantida nesta temperatura por 30 minutos. Depois deste período, o cadinho foi retirado do forno e a escória foi vertida em um tonel de 200 litros contendo água. A amostra foi retirada do tonel e em seguida procedeu-se a secagem da mesma em estufa, a uma temperatura de 50°C por 24 horas. Esta amostra, após granulação no laboratório, foi denominada neste estudo por RB2 – resfriamento brusco – amostra 6. A Figura 25 ilustra o processo de granulação da escória no LASID.

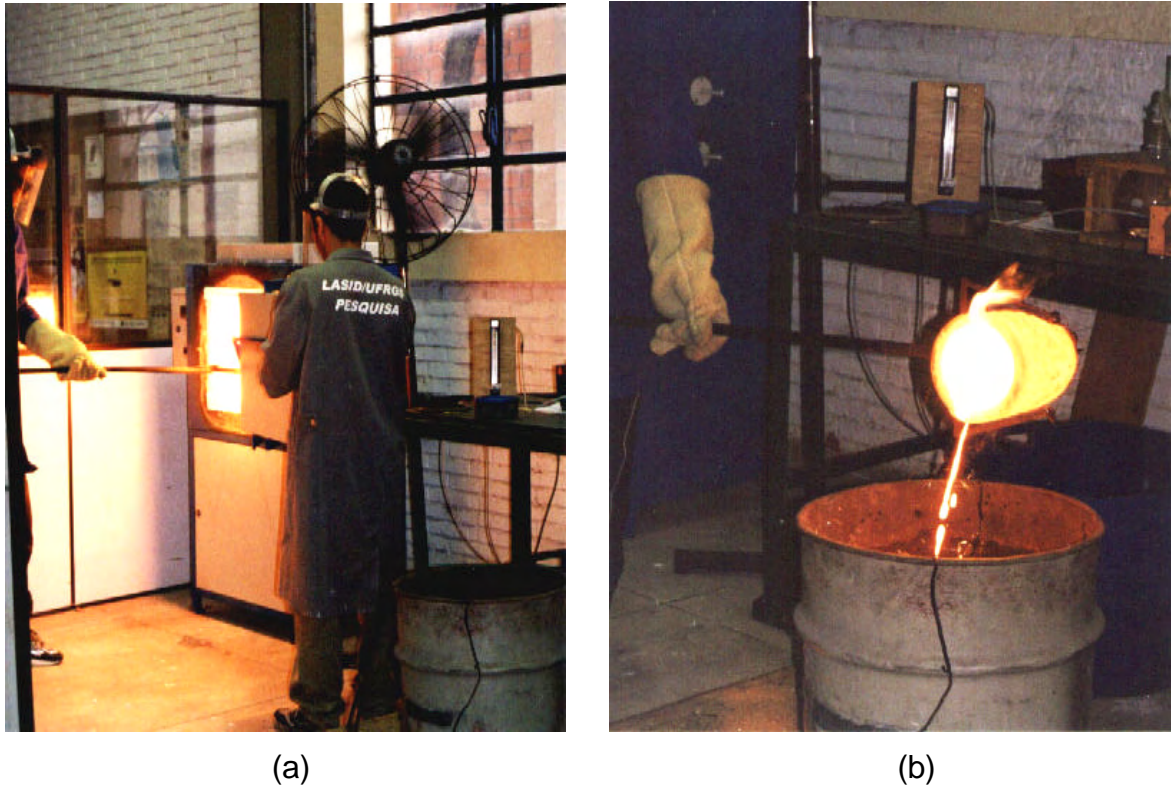


FIGURA 25 Granulação da escória de aciaria no LASID: (a) retirada do cadinho do forno; (b) vazamento da escória líquida no tonel de água

Para fins de verificar a influência do tempo de aquecimento da escória no forno, realizou-se também uma nova granulação da amostra RL1, considerando as mesmas condições de ensaio, porém elevando o tempo de aquecimento da amostra para 90 minutos. Esta amostra foi denominada como RB3 – resfriamento brusco – amostra 7. Não foi possível verificar a influência do aumento da temperatura na granulação da escória devido a este ensaio ter sido realizado na temperatura de 1450°C, considerada temperatura limite de segurança do forno.

3.2.6.3 Separação magnética das escórias granuladas

Após a secagem da amostra RB1, granulada na usina siderúrgica, esta escória passou por um processo de separação metálica, utilizando-se, para isto, um ímã manual. A fração metálica correspondente a esta amostra foi de 18%, em massa. No entanto, verificou-se que uma pequena parcela da fração metálica apresentava-se sob a forma aglomerada e grande parte desta fração se encontrava coberta por partículas não-metálicas da escória. Verificou-se ainda, que a fração

não-metálica da amostra também continha uma grande quantidade de partículas metálicas incrustadas em seus grãos, dificultando, desta forma, sua separação. Por esta razão, decidiu-se realizar um ensaio de separação magnética da escória, visando verificar o teor de fração metálica recuperado por esta técnica. Esta análise foi feita no LAPROM, utilizando-se um equipamento de separação magnética, conforme ilustrado na Figura 26.

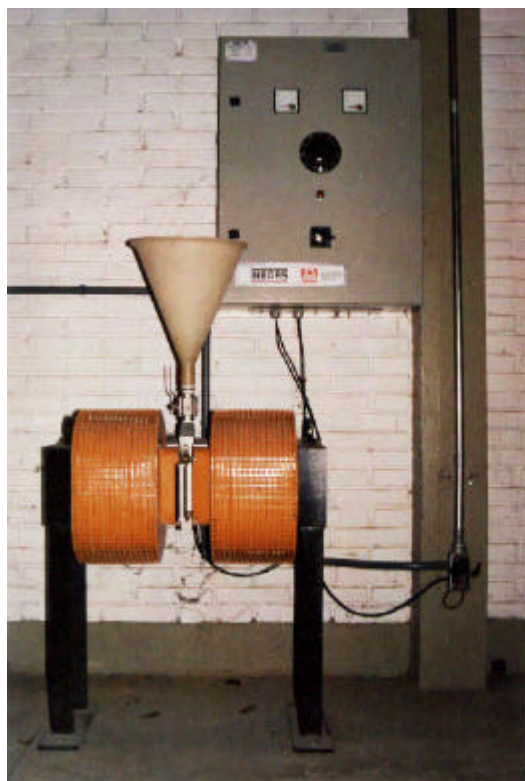


FIGURA 26 Separador magnético das escórias

O separador magnético da Figura 26 é constituído, basicamente, de um campo magnético ajustável, aplicado na amostra sob via úmida. O campo magnético aplicado foi de 940 Gauss a uma corrente de 1 Ampère. Este campo foi escolhido tomando-se como base valores práticos, aplicados nas usinas siderúrgicas, e também levando em consideração o campo mínimo aplicável pelo separador magnético do laboratório, sendo que, neste ensaio, a amostra teve de ser reduzida a uma granulometria passante na peneira de # 1,2 mm, granulometria inferior ao tamanho das escórias nas siderúrgicas.

A amostra moída era conduzida ao campo magnético através de um funil, pelo fluxo de água. A fração metálica era retida na malha metálica do campo

magnético e a fração não-metálica, junto com a água, era condicionada em recipientes colocados abaixo do equipamento. Após a separação, estas frações eram filtradas, secas em estufa à temperatura de 105 a 110 °C, pelo período de 24 horas, resfriadas à temperatura ambiente e, então, pesadas.

Verificou-se que a amostra, após ensaiada, apresentou uma fração metálica correspondente a 48%, em massa, e a fração não-metálica foi de 52%. No entanto, observou-se que mesmo com a redução da granulometria da escória, grande parte da fração metálica permanecia ainda presente na fração não-metálica e vice-versa, indicando uma característica intrínseca da escória, considerando que no processo LD ocorre uma interação muito forte entre a escória e o aço.

Percebeu-se que para as amostras RB2 e RB3, granuladas no laboratório, a temperatura de 1450°C, adotada na granulação, não foi suficiente para a completa refusão das mesmas. Desta forma, a separação metálica destas escórias não pode ser realizada, em função das características intrínsecas destas amostras, das limitações do forno, e do tempo disponível para elaboração da tese.

3.2.6.4 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação foi determinado segundo o método “*Mac Master*”, com microscopia óptica de luz transmitida. A luminescência à luz polarizada indica a presença da fase cristalina. Quanto mais escura a luminescência, menor será o grau de vitrificação e sua potencialidade hidráulica (CINCOTTO et al., 1992).

O índice de refração foi determinado sob microscópio polarizador de luz transmitida. Este índice é uma propriedade intrínseca, estando relacionado à composição química do material analisado, e representa a relação entre a velocidade da luz no vácuo e no material analisado (KIRSCH, 1972).

Estes ensaios foram realizados nos laboratórios da ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland, em São Paulo, para a amostra RB1, granulada na usina.

3.2.7 Avaliação do cimento composto com escória de aciaria granulada

As escórias estabilizadas pelo processo de granulação apresentaram-se bastante friáveis, eliminando, assim, sua aplicação como agregados. Nesta pesquisa, os estudos de viabilidade do uso das escórias de aciaria granuladas foram conduzidos visando a utilização destes materiais na fabricação de cimentos, evidenciando, desta forma, o conhecimento das potencialidades das escórias.

A utilização da escória de aciaria granulada como substituição de clínquer na fabricação de cimento foi avaliada pelo desempenho mecânico de argamassas, conforme a NBR 7215 (1996) – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão.

Nas argamassas foram empregados clínquer de cimento Portland, conforme exposto no item 3.1.5 deste capítulo, areia normal do IPT (NBR 7214, 1990), e escória de aciaria granulada - amostra RB1. A superfície específica da escória é de 4,460 m²/g, obtida por absorção de nitrogênio, e foi determinada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS. O diâmetro médio da escória adotado foi de 10 μm.

Os teores de substituição de clínquer por escória de aciaria granulada foram de 0, 6, 20 e 34%, em massa. Os teores de 6% e de 34% foram adotados considerando os limites mínimo e máximo, respectivamente, conforme as prescrições da NBR 11578 (1991) – Cimento Portland composto, estabelecidas para as escórias de alto-forno utilizadas na fabricação do cimento CII-E. O teor de substituição de 20% foi considerado como sendo um teor médio entre estes dois limites.

O traço das argamassas foi de 1:3 (clínquer + escória: areia), em massa, e a relação água/aglomerantes foi de 0,48, conforme prescrito na NBR 7215 (1996). Foram moldados 4 corpos-de-prova cilíndricos de 5 x 10 cm para cada teor de substituição e para cada idade analisada. Após a moldagem os corpos-de-prova foram mantidos em câmara úmida, com umidade relativa superior a 95% e temperatura de (23 ± 2)°C, durante o período de 24 horas e após decorrido este tempo, os mesmos foram desformados e imersos em um tanque com água até a data de ruptura. Os corpos-de-prova foram rompidos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados durante a fase experimental desta pesquisa, de acordo com a metodologia detalhada no Capítulo 3 desta tese. As análises e discussões foram realizadas com base na revisão bibliográfica consultada e na metodologia adotada, conforme os Capítulos 2 e 3, respectivamente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS LD

A caracterização das amostras de escória LD, resfriadas lentamente, está detalhada nos itens a seguir:

4.1.1 Caracterização física

A Figura 27 ilustra a forma dos grãos das escórias LD resfriadas lentamente. Pela Figura 27, observa-se que estas escórias possuem uma forma próxima à cúbica, apresentando grãos com arestas vivas, muito semelhante aos agregados convencionais empregados na construção civil.



FIGURA 27 Detalhe da forma dos grãos das escórias LD de resfriamento lento

A composição granulométrica, a dimensão máxima característica e a massa específica das amostras de escória LD resfriadas lentamente (amostras RL1 a RL4) estão apresentadas na Tabela 17.

TABELA 17 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica das amostras de escória LD resfriadas lentamente

Peneiras (mm)	% Retida Acumulada			
	Amostra 1 (RL1)	Amostra 2 (RL2)	Amostra 3 (RL3)	Amostra 4 (RL4)
76	0	-	-	-
50	3	-	-	-
38	22	0	-	0
32	35	1	-	4
25	43	19	-	20
19	55	45	0	37
12,5	77	81	1	64
9,5	86	92	9	78
6,3	95	96	23	86
4,8	98	97	33	89
2,4	99	98	50	93
1,2	100	98	61	95
0,6	100	98	73	97
0,3	100	98	82	98
0,15	100	99	95	99
< 0,15	100	100	100	100
Dim Máx (mm)	50	32	12,5	32
Método	Massa Específica (g/cm ³)			
Chapman NBR 9776 (1986)	3,56	3,77	3,46	3,48
Le Chatelier NBR 6474 (1984)	3,57	3,79	3,40	3,49

Baseando-se nos resultados da Tabela 17, verifica-se que as amostras de escória de aciaria LD, resfriadas lentamente, podem ser consideradas como agregados graúdos fino. A amostra RL3 possui granulometria inferior às demais.

Nota-se, pela Tabela 17, que os valores da massa específica obtidos pelos métodos de Chapman e de Le Chatelier são muito próximos. Porém, houve uma diferença na massa específica quando comparados os resultados entre as amostras. Para todas as amostras de resfriamento lento, a massa específica é superior aos valores geralmente obtidos para agregados e cimentos convencionais. Esta elevada massa específica das escórias está relacionada ao alto teor de ferro contido nestes

resíduos, estando estes resultados de acordo com os citados por HAGA et al. (1981), HOLLIDAY (1997), MOTZ e GEISELER (2001), entre outros autores.

4.1.2 Caracterização química

4.1.2.1 Composição química, teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e perda ao fogo

A composição química, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, a basicidade e a perda ao fogo das amostras de escórias LD, resfriadas lentamente, estão apresentados na Tabela 18 a seguir:

TABELA 18 Composição química, $\text{CaO}_{\text{livre}}$, basicidade e perda ao fogo das amostras de escórias LD resfriadas lentamente

Composição Química (%)	Amostras			
	Amostra 1 (RL1)	Amostra 2 (RL2)	Amostra 3 (RL3)	Amostra 4 (RL4)
CaO	40,90	43,30	49,30	44,20
FeO	27,70	27,60	23,00	23,20
SiO ₂	9,20	10,10	11,60	13,40
MgO	6,70	4,90	4,40	5,10
MnO	6,50	5,80	4,50	5,20
Al ₂ O ₃	4,30	2,40	2,80	4,30
CaF ₂	1,70	2,70	1,80	1,60
P ₂ O ₅	1,50	1,90	1,30	1,60
TiO ₂	0,85	0,44	0,40	0,60
Cr ₂ O ₃	0,35	0,43	0,36	0,26
S	0,08	0,08	0,29	0,08
K ₂ O	0,05	0,05	0,06	0,09
Na ₂ O	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Total	99,79	99,71	99,82	99,64
$\text{CaO}_{\text{livre}}$	5,80	4,30	7,50	1,70
Basicidade	4,45	4,29	4,25	3,30
Perda ao Fogo (%)	1,80	-0,80	6,30	6,40

Pode-se observar, pela Tabela 18, que estas escórias são constituídas basicamente de CaO, FeO e SiO₂. A composição química e o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das amostras da Tabela 18 se enquadram, no geral, com os valores médios para as

escórias LD, apresentados por diversos autores, conforme a Tabela 2 do Capítulo 2 desta tese. O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ para as amostras da Tabela 18 foi superior ao obtido por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica. O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ da amostra 4 (RL4) foi bastante inferior aos obtidos para as demais amostras. Este resultado está de acordo com as observações de GOLDRING e JUNCKES (1997), considerando-se o envelhecimento, ao ar livre, desta amostra na usina siderúrgica pelo período de 6 anos.

É interessante citar que a amostra 3 (RL3), que possui a menor granulometria, apresentou em sua composição química maior teor de CaO e menor teor de FeO, em relação às demais amostras. Estes resultados assemelham-se aos obtidos por CHAVEPEYR et al. (1979) e MACHADO (2000).

De acordo com as relações de estabilidade do MgO, propostas por LUO, e citadas por MONTGOMERY e WANG (1991), descritas pelas equações (6) e (7) do Capítulo 2 desta tese, verifica-se que as amostras da Tabela 18 apresentam a relação $\text{MgO} / (\text{FeO} + \text{MnO}) < 1$, fato este que considera o MgO destas amostras estável, possivelmente formando soluções sólidas com FeO e MnO.

De acordo com a norma britânica BS 1047 (1952), para as equações de equilíbrio entre os óxidos CaO e MgO, em relação aos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , as amostras da Tabela 18 não apresentam composição química que atendam às equações (8) e (9) do Capítulo 2. De acordo com LEA (1970), levando-se em consideração esta hipótese, possivelmente estas escórias podem sofrer desintegração causada pela inversão do C_2S da forma $\alpha \rightarrow \beta$.

Os teores de P_2O_5 são bastante baixos e inferiores a 10%, fato este que dificulta o emprego destas escórias como fertilizantes para agricultura, conforme citado por ALEXANDRE e RAGUIN (1984), GEISELER (1995) e GOLDRING e JUNCKES (1997).

Considerando-se o índice de basicidade igual a relação CaO/SiO_2 , as escórias da Tabela 18 são básicas, apresentando índice de basicidade entre 3,30 e 4,45, estando estes resultados dentro do esperado, tomando por base o valor médio de 3,6, citado por GEISELER (1995). A basicidade das escórias analisadas nesta pesquisa é bastante superior aos valores de 2,0 e 1,1, obtidos por GEISELER (1995), para as escórias de aciaria elétrica e escórias de alto-forno, respectivamente.

Os resultados de perda ao fogo foram inferiores a 6,5%, valor máximo estabelecido pela NBR 11578 (1991), para cimento Portland composto. O ganho de massa apresentado pela amostra 2 (RL2) pode estar relacionado à oxidação do elevado teor de FeO contido nesta amostra, conforme também observado por TAYLOR (1997).

4.1.2.2 Análises térmicas

As Figuras 28 a 31 apresentam as termoanálises obtidas pelas curvas de termogravimetria (TG) e de termogravimetria derivada (DTG) para as amostras RL1 a RL4, respectivamente.

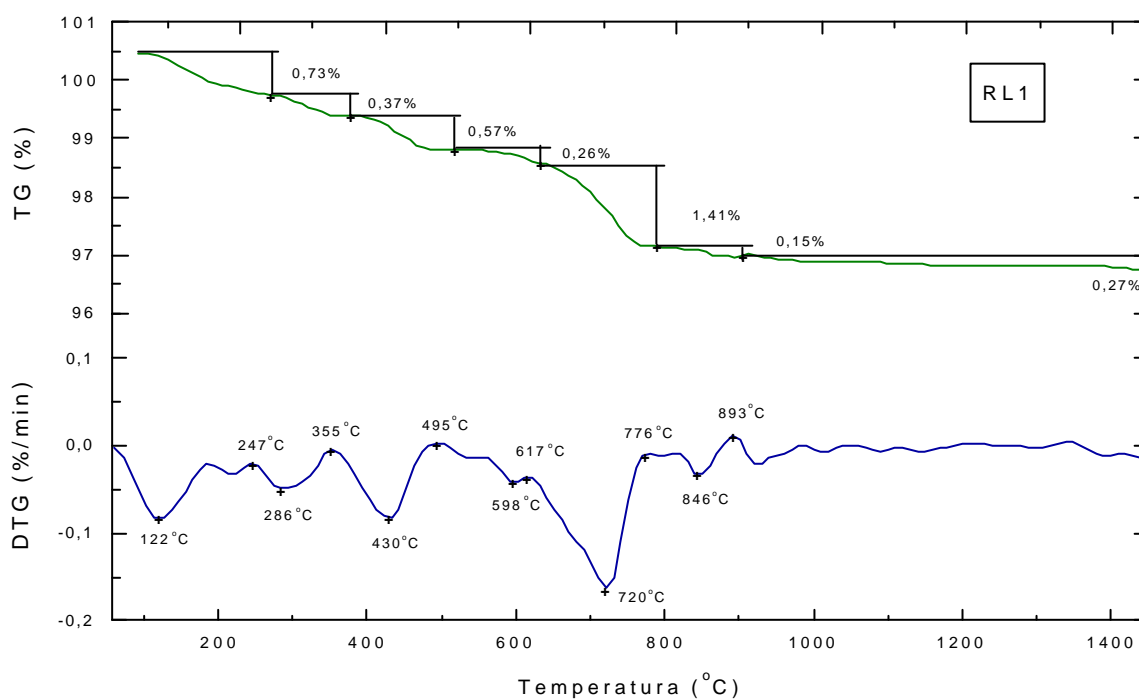


FIGURA 28 Curvas TG/DTG da amostra RL1

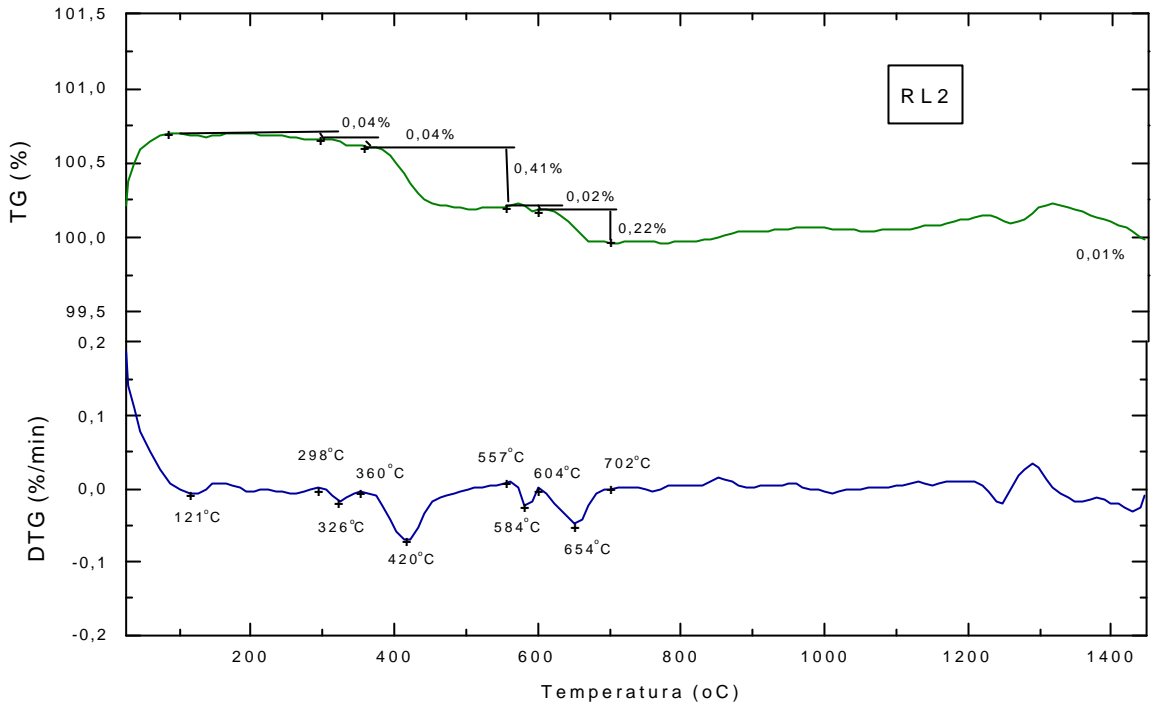


FIGURA 29 Curvas TG/DTG da amostra RL2

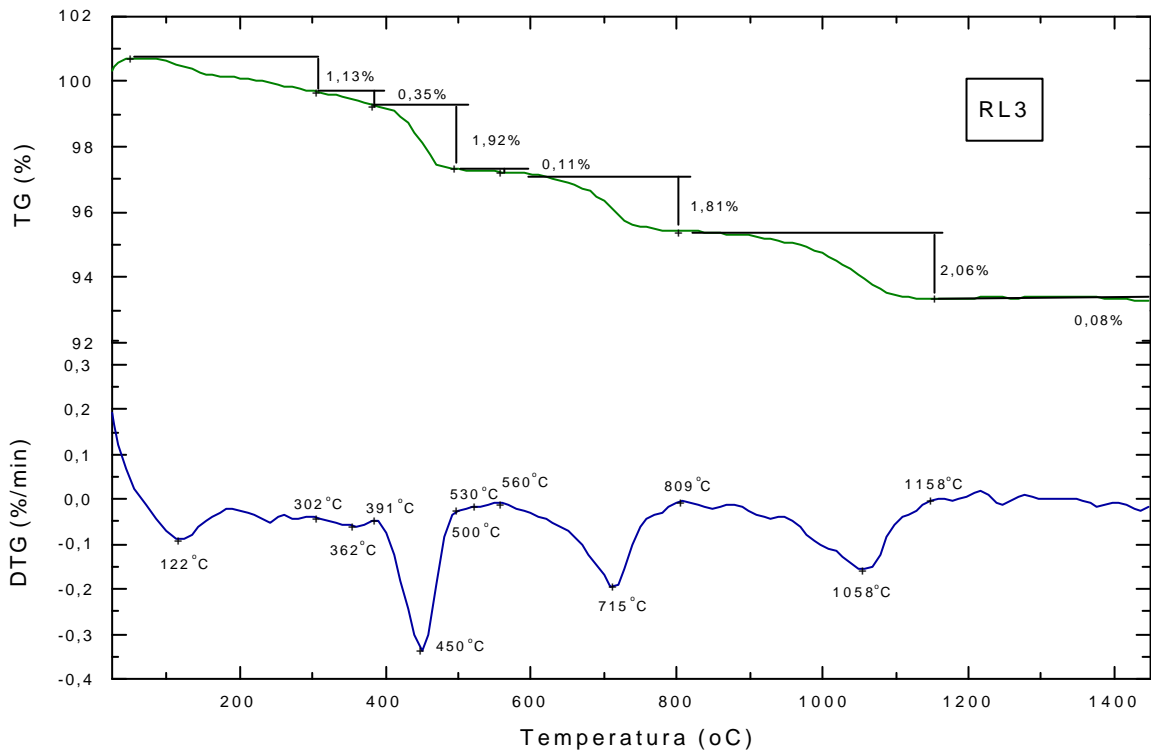


FIGURA 30 Curvas TG/DTG da amostra RL3

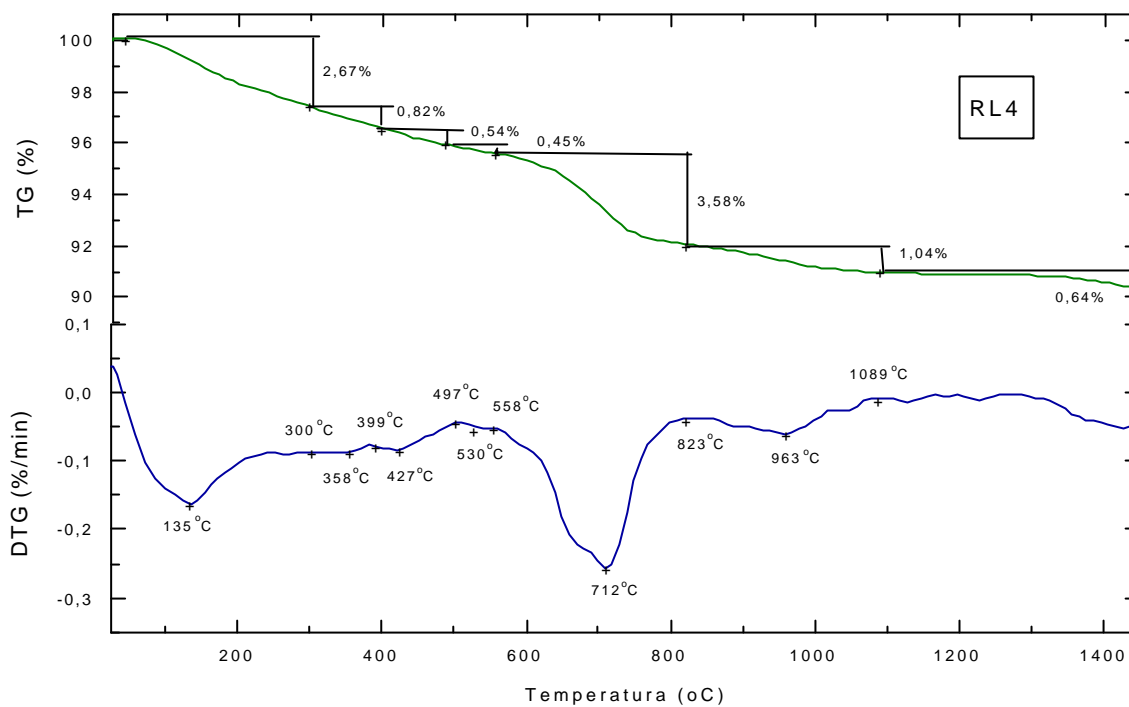


FIGURA 31 Curvas TG/DTG da amostra RL4

Pelas Figuras 28 a 31, pode-se notar que as curvas DTG apresentaram picos endotérmicos, característicos da decomposição de fases presentes nas escórias. A Tabela 19 resume os resultados das termoanálises apresentadas nas Figuras 28 a 31, para as escórias de resfriamento lento. As perdas de massa das amostras foram obtidas pelas curvas de TG e o intervalo de temperatura de ocorrência da perda de massa foram obtidos pelas curvas de DTG.

TABELA 19 Resultados das termoanálises das escórias de resfriamento lento

Amostra 1 (RL1)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 247	122	0,73	-
Mg(OH) ₂	247 – 355	286	0,37	0,82
Ca(OH) ₂	355 – 495	430	0,57	1,77
MgCO ₃	495 – 617	598	0,26	0,24
CaCO ₃	617 – 776	720	1,41	1,80
Outras Perdas	776 – 1450	-	0,42	-
Total			3,76	-
Amostra 2 (RL2)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 298	121	0,04	-
Mg(OH) ₂	298 – 360	326	0,04	0,09
Ca(OH) ₂	360 – 557	420	0,41	1,28
MgCO ₃	557 – 604	584	0,02	0,02
CaCO ₃	604 – 702	654	0,22	0,28
Outras Perdas	702 – 1450	-	0,01	-
Total			0,74	-
Amostra 3 (RL3)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 302	122	1,13	-
Mg(OH) ₂	302 – 391	362	0,35	0,78
Ca(OH) ₂	391 – 500	450	1,92	5,97
MgCO ₃	500 – 560	530	0,11	0,10
CaCO ₃	560 – 809	715	1,81	2,30
Outras Perdas	809 - 1450	-	2,14	-
Total			7,46	-
Amostra 4 (RL4)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 300	135	2,67	-
Mg(OH) ₂	300 – 399	358	0,82	1,82
Ca(OH) ₂	399 – 497	427	0,54	1,68
MgCO ₃	497 – 558	530	0,45	0,41
CaCO ₃	558 – 823	712	3,58	4,56
Outras Perdas	823 – 1450	-	1,68	-
Total			9,74	-

Obs.: PC = Percentual de CaO ou MgO correspondente a cada fase.

Os percentuais de CaO ou de MgO, correspondentes a cada fase, foram calculados estequiometricamente, conforme as equações (12), (13), (14) e (15), expostas a seguir:

$$\text{MgO} / 40 = \Delta\text{H}_2\text{O} / 18 \quad (12)$$

$$\text{CaO} / 56 = \Delta\text{H}_2\text{O} / 18 \quad (13)$$

$$\text{MgO} / 40 = \Delta\text{CO}_2 / 44 \quad (14)$$

$$\text{CaO} / 56 = \Delta\text{CO}_2 / 44 \quad (15)$$

Onde os números 40, 56, 18 e 44 correspondem aos pesos moleculares dos componentes MgO, CaO, H₂O e CO₂, respectivamente. Os valores de $\Delta\text{H}_2\text{O}$ e de ΔCO_2 referem-se às perdas de massa da Tabela 19, obtidas pelas curvas de TG, correspondentes à dehidroxilação do Mg(OH)₂ e do Ca(OH)₂, e à dissociação dos carbonatos MgCO₃ e CaCO₃. Como exemplo demonstrativo, a equação (13) foi calculada para a amostra 1 (RL1), conforme a equação (16) a seguir:

$$\text{CaO} / 56 = 0,57 / 18 \rightarrow \text{CaO} = 1,77\% \quad (16)$$

Desta forma, para a amostra RL1, o CaO correspondente ao Ca(OH)₂ é igual a 1,77%. No geral, as análises de perda ao fogo estão coerentes com as análises térmicas, conforme mostram as Tabelas 18 e 19, onde a maior perda de massa ocorreu para a amostra RL4 e a menor para a amostra RL2. Os resultados das análises térmicas das escórias LD são similares aos resultados obtidos por RAMACHANDRAN (1969), NOMURA e ENOKIDO (1981), e KNELLER et al. (1994).

A Tabela 20 apresenta os valores dos componentes do CaO_{livre}, correspondentes aos CaO_{livre} total, obtido no ensaio de etilenoglicol, do CaO_{livre} devido à dehidroxilação do Ca(OH)₂, obtido nas análises térmicas, e a parcela restante, devido ao CaO_{livre} remanescente, ou seja, CaO_{livre} não-hidratado, foi calculado pela diferença entre as duas parcelas anteriores.

TABELA 20 Componentes do CaO_{livre} das escórias de resfriamento lento

Componentes do CaO _{livre}	Amostras			
	Amostra 1 (RL1)	Amostra 2 (RL2)	Amostra 3 (RL3)	Amostra 4 (RL4)
CaO _{livre} total obtido no ensaio de etilenoglicol	5,80%	4,30%	7,50%	1,70%
CaO _{livre} devido à dehidroxilação do Ca(OH) ₂	1,77%	1,28%	5,97%	1,68%
CaO _{livre} remanescente (não-hidratado)	4,03%	3,02%	1,53%	0,02%

De acordo com os dados da Tabela 19, pode-se observar que as amostras RL1, RL2 e RL3 apresentaram maior perda de massa referente ao Ca(OH)_2 em relação ao Mg(OH)_2 , indicando maior hidratação do CaO em relação ao MgO. Já a amostra RL4, apresentou resultado contrário às demais amostras, provavelmente devido ao baixo teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ que esta amostra apresenta em relação às outras e também pelo longo período de cura que esta amostra sofreu na usina siderúrgica. Todas as amostras apresentaram maior perda de massa referente ao Mg(OH)_2 em relação ao MgCO_3 , evidenciando a dificuldade de carbonatação do MgO.

Pode-se observar pela Tabela 19 que as perdas de massa para as amostras RL2 e RL3 foram superiores para o Ca(OH)_2 em relação ao CaCO_3 , e para a amostra RL4 estes resultados são invertidos, indicando maior carbonatação desta amostra devido à exposição ao ar livre na usina.

Os dados da Tabela 20 indicam que as amostras RL1, RL2 e RL3 apresentam consideráveis teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, podendo os mesmos hidratar posteriormente. Os percentuais de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ na forma de Ca(OH)_2 para as amostras RL1, RL2 e RL3 foram de 30, 30, e 80%, respectivamente. É interessante observar que a amostra RL3, que possui a menor granulometria, também apresenta um índice de hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ superior aos obtidos para as amostras RL1 e RL2. Estes resultados assemelham-se aos obtidos por OKAMOTO et al. (1981). Para a amostra RL4, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente é quase nulo, sendo o índice de hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ de 99%, indicando a completa hidratação deste óxido durante o período de cura a que esta amostra foi submetida, estando estes resultados compatíveis com as citações de THOMAS (1978).

É importante ressaltar que os resultados finais, apresentados na Tabela 20, devem ser considerados como indicativos para o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, levando-se em consideração a diferença entre os métodos de etilenoglicol e termogravimetria, bem como a variabilidade das amostras ensaiadas.

4.1.3 Caracterização ambiental

As análises de lixiviação e de solubilização para a amostra 1 (RL1), realizadas no Laboratório de Análises Químicas PURIQUIMA Ltda, em São Paulo,

estão listadas na Tabela 21. Os resultados das análises realizadas no LACOR - Laboratório de Corrosão e no Laboratório de Análises Físicas e Químicas do Centro de Ecologia da UFRGS, estão descritos na Tabela 22.

TABELA 21 Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização da amostra RL1 realizados no Laboratório de Análise Química PURIQUIMA Ltda

Parâmetros	Lixiviação (mg/l)		Solubilização (mg/l)	
	Resultado	VMP	Resultado	VMP
Óleos e Graxas - OG	---	---	---	---
Alumínio - Al	---	---	0,4	0,2
Arsênio - As	≤ 0,5	5,0	≤ 0,05	0,05
Bário - Ba	≤ 2,0	100,0	≤ 0,1	1,0
Berílio - Be	---	---	---	---
Cádmio - Cd	≤ 0,02	0,5	≤ 0,005	0,005
Chumbo - Pb	≤ 0,05	5,0	≤ 0,05	0,05
Cobre - Cu	---	---	≤ 0,02	1,0
Cromo Total - Cr	0,56	5,0	≤ 0,02	0,05
Cromo Hexav. - Cr	---	---	---	---
Manganês - Mn	---	---	≤ 0,02	0,1
Merúrio - Hg	≤ 0,001	0,1	≤ 0,001	0,001
Prata - Ag	≤ 0,01	5,0	≤ 0,01	0,05
Selênio - Se	≤ 0,5	1,0	≤ 0,01	0,01
Sódio - Na	---	---	52,0	200,0
Zinco - Zn	---	---	≤ 0,02	5,0
Ferro - Fe	---	---	≤ 0,1	0,3
Cianetos - CN	---	---	≤ 0,001	0,1
Cloretos - Cl	---	---	≤ 1	250,0
Dureza - CaCO ₃	---	---	1000,0	500,0
Fenóis - C ₆ H ₅ OH	---	---	0,098	0,001
Fluoretos - F	17,7	150,0	2,6	1,5
Vanádio - V	---	---	---	---
Nitratos - NO ₃	---	---	1,2	10,0
Sulfatos - SO ₄	---	---	≤ 5	400,0
Sulfactantes - LAS	---	---	---	0,2

Obs.: VMP = valor máximo permitido pela NBR 10004 (1987).

TABELA 22 Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização da amostra RL1 realizados nos laboratórios da UFRGS

Parâmetros	Lixiviação (mg/l)		Solubilização (mg/l)	
	Resultado	VMP	Resultado	VMP
Alumínio - Al ⁽¹⁾	0,0478	---	0,0713	0,2
Cromo Total - Cr ⁽¹⁾	0,0095	5,0	0,0069	0,05
Cromo Hexav. - Cr ⁽¹⁾	≤ 0,005	---	≤ 0,005	---
Fenóis - C ₆ H ₅ OH ⁽²⁾	---	---	Nd	0,001
Dureza - CaCO ₃ ⁽²⁾	---	---	11,7	500,0
Fluoretos - F ⁽²⁾	15,7	150,0	1,45	1,5

Obs.: VMP = valor máximo permitido pela NBR 10004 (1987); Nd = não detectado; (1) = ensaio realizado no LACOR – Laboratório de Corrosão da UFRGS; (2) = ensaio realizado no Laboratório de Análises Físicas e Químicas do Centro de Ecologia da UFRGS.

De acordo com a Tabela 21, os resultados dos ensaios de solubilização, realizados no Laboratório de Análises Químicas PURIQUIMA Ltda, apresentaram os parâmetros alumínio, dureza, fenóis e fluoretos um pouco acima dos valores máximos estabelecidos pela norma NBR 10004 (1987). Estes parâmetros foram reavaliados nos laboratórios da UFRGS (Tabela 22), sendo os resultados satisfatórios. A amostra RL1 é classificada, segundo a NBR 10004 (1987), como resíduos Classe II – não inerte, sendo seu potencial de lixiviação e de solubilização muito baixo, em relação ao impacto ambiental. MASUERO (2001) também detectou que os parâmetros alumínio, fenóis e fluoretos estavam acima dos limites máximos preconizados por esta norma, para escórias de aciaria elétrica.

4.1.4 Caracterização mineralógica

As Figuras 32 a 35 apresentam os difratogramas obtidos das análises de difração de raios-X, correspondentes às amostras RL1 a RL4, respectivamente.

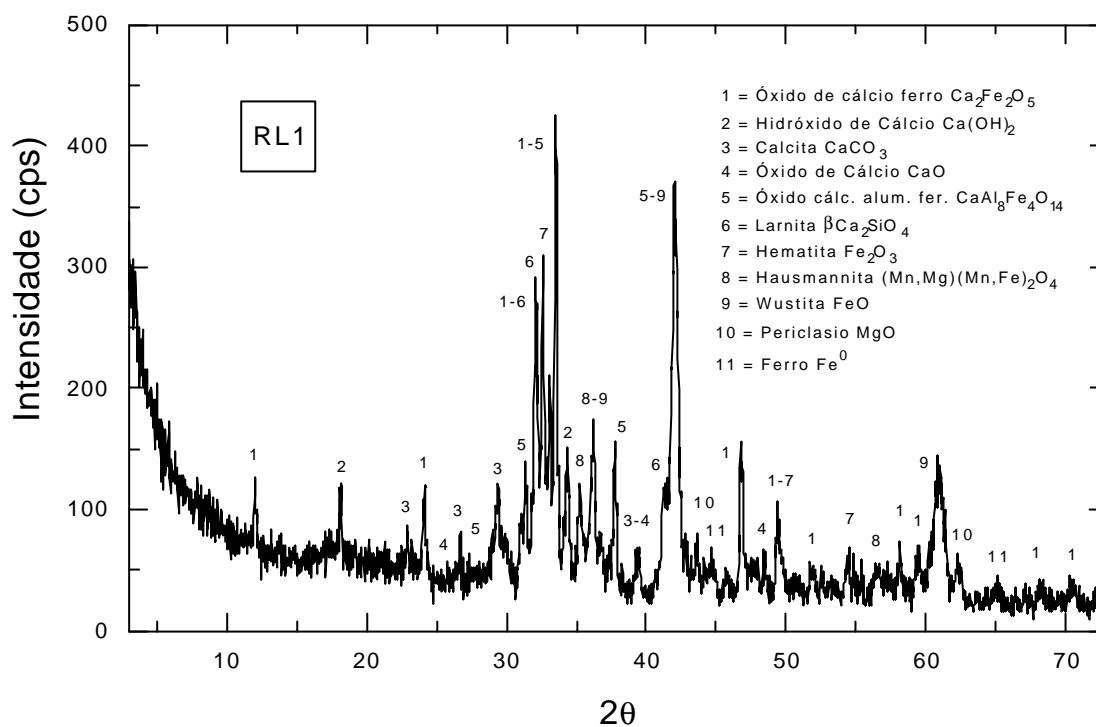


FIGURA 32 Difrátograma da amostra RL1

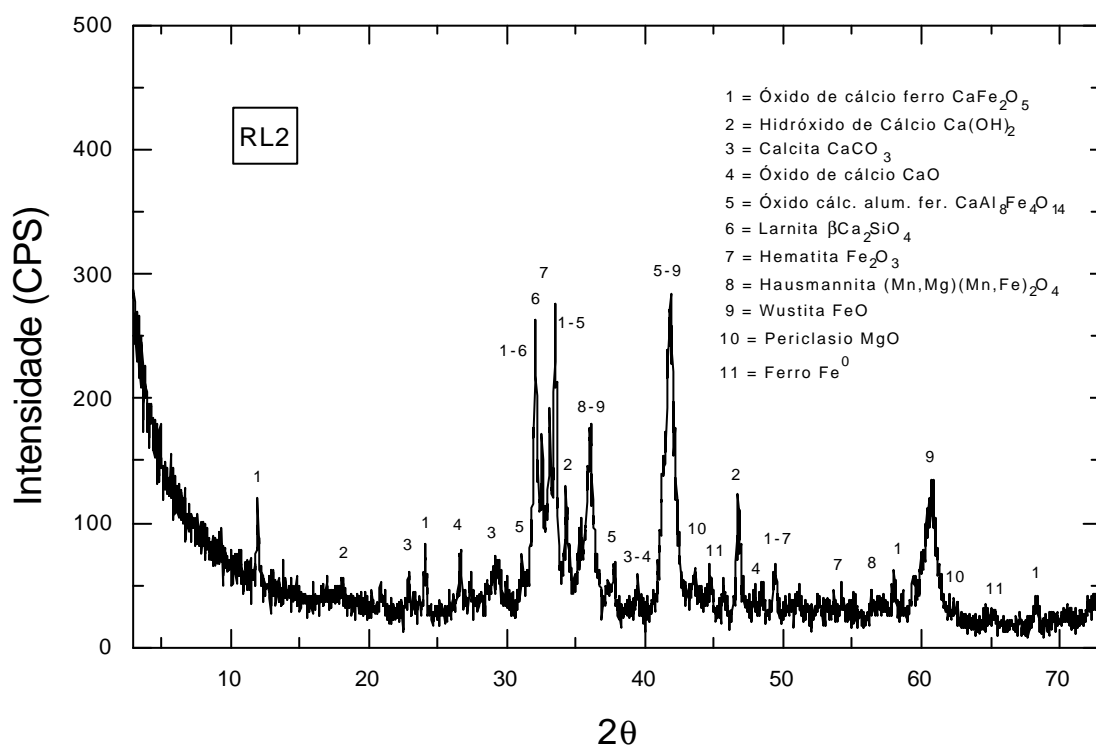


FIGURA 33 Difrátograma da amostra RL2

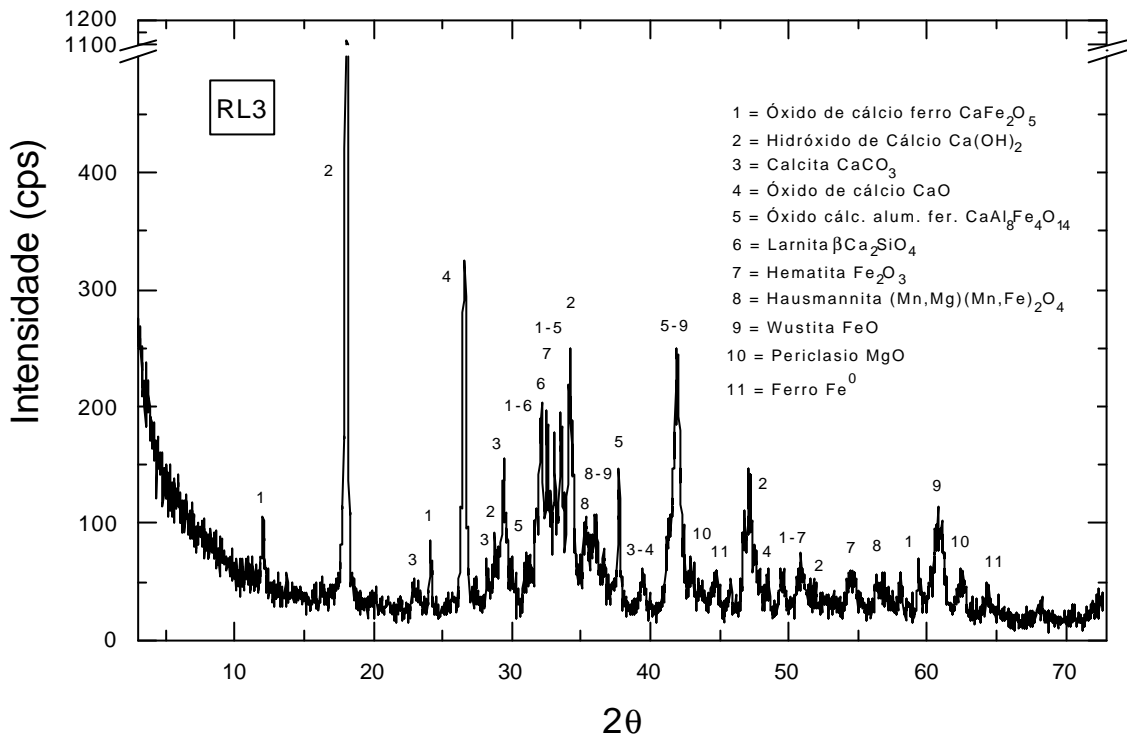


FIGURA 34 Difratoograma da amostra RL3

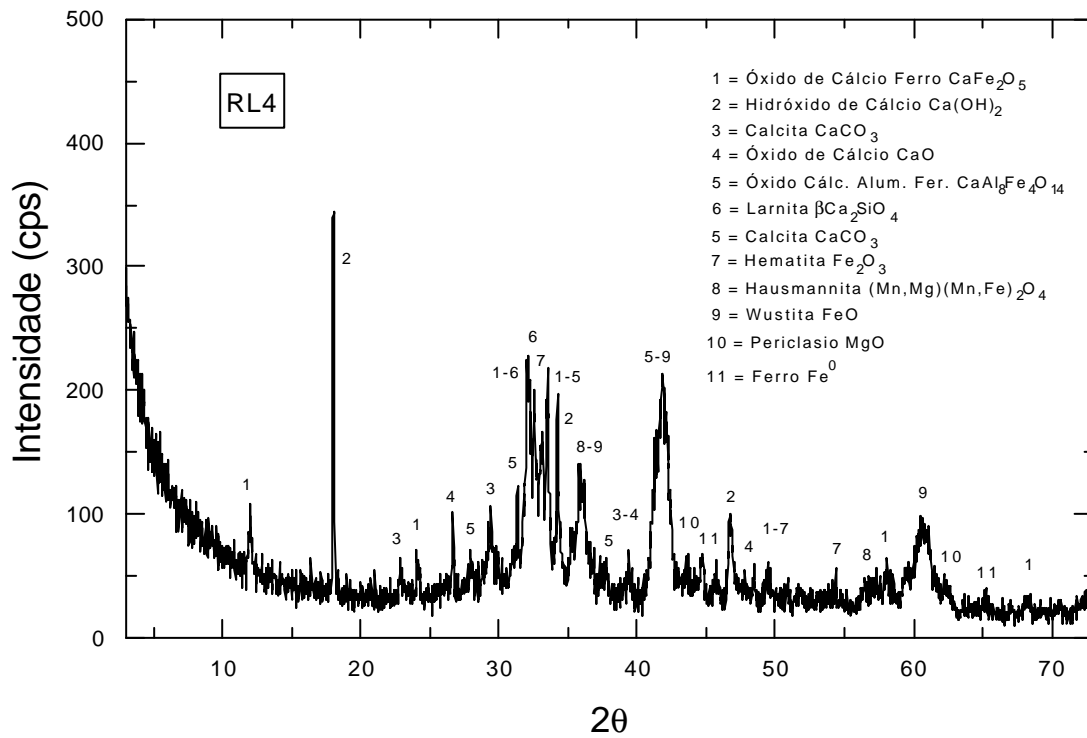


FIGURA 35 Difratoograma da amostra RL4

De forma geral, todas as amostras apresentaram estado cristalino. Este estado cristalino está relacionado ao processo de resfriamento lento das escórias. Pode-se também observar que os compostos foram basicamente os mesmos para todas amostras, variando a intensidade dos picos. Os principais compostos encontrados através da difração de raios-X foram: silicatos dicálcico, na forma de larnita - $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; óxido de cálcio livre - CaO ; hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; carbonato de cálcio, na forma de calcita - CaCO_3 ; óxido de cálcio e ferro, na forma de ferrita dicálcica - $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; óxidos de ferro, na forma de wustita - FeO e hematita - Fe_2O_3 ; óxido de cálcio, alumínio e ferro - $\text{CaAl}_8\text{Fe}_4\text{O}_{14}$; hausmannita - $(\text{Mn},\text{Mg})(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_4$; óxido de magnésio, na forma de periclásio - MgO ; ferro metálico - Fe^0 .

Estes compostos são similares aos principais compostos encontrados nas escórias LD, corroborando os resultados descritos por GUTT (1972), THOMAS (1979), GOLDRING e JUNCKES (1997), MOTZ e GEISELER (2001), entre outros autores, conforme exposto no Capítulo 2 desta tese.

As amostras RL3 e RL4 apresentaram picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bem intensos, conforme ilustrado nas Figuras 34 e 35, confirmando os resultados obtidos na Tabela 20, com relação à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$.

4.1.5 Caracterização Microestrutural

4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura – análise por EDS

As Figuras 36 e 37 mostram micrografias da escória LD, obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários. As micrografias foram realizadas para a amostra RL1 - resfriamento lento. A imagem da Figura 36 corresponde à superfície da amostra RL1 e a imagem da Figura 37 ilustra esta amostra sob a forma de seção polida. A Tabela 23 apresenta a análise por EDS (espectrometria por dispersão de energia), realizada em alguns pontos desta amostra, conforme indicado na Figura 37.

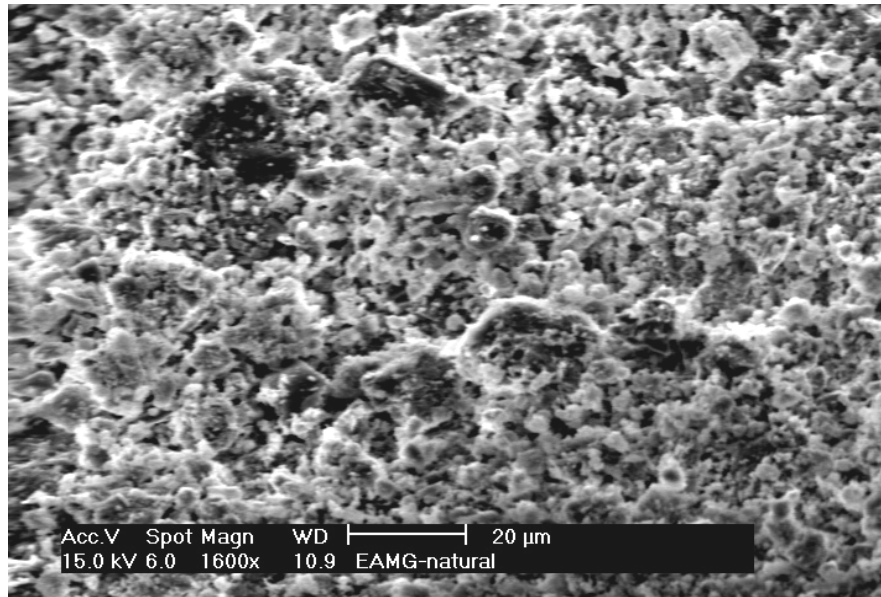


FIGURA 36 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 - MEV por elétrons secundários - ampliação de 1600X



FIGURA 37 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 - MEV por elétrons secundários - ampliação de 1035X
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por EDS.

TABELA 23 Análise indicativa por MEV/EDS da escória LD – amostra RL1

Pontos	Óxidos (%)							
	MgO	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅
1	17,22	6,27	12,22	64,29	-	-	-	-
2	-	42,08	-	44,84	7,38	1,16	4,54	-
3	-	51,50	-	43,94	-	4,56	-	-
4	-	66,60	-	-	2,13	28,38	-	2,88

Pode-se verificar pela Figura 36, que a escória LD possui uma textura rugosa em sua superfície, bastante semelhante à textura dos agregados convencionais utilizados em materiais de construção. Esta textura rugosa assemelha-se à textura obtida por GUTT e NIXON (1972) e por COOMARASAMY e WALZAK (1995) para escórias LD.

Pelas análises da Tabela 23, tem-se o indicativo de que o ponto 1 representa a fase hausmanita - $(\text{Mn,Mg})(\text{Mn,Fe}_2)\text{O}_4$; o ponto 2 pode estar relacionado ao óxido de cálcio alumínio e ferro - $\text{CaAl}_8\text{Fe}_4\text{O}_{14}$; o ponto 3 representa óxido de cálcio e ferro - CaF_2O_5 ; e o ponto 4 constitui a fase silicato dicálcico - C_2S .

4.1.5.2 Microsonda eletrônica – análise por WDS

As Figuras 38 a 42 mostram micrografias da escória LD, obtida por microsonda eletrônica (MS) por elétrons retro-espalhados. As micrografias foram realizadas para a amostra RL1 - resfriamento lento. A Tabela 24 apresenta a análise por WDS (espectrometria por dispersão de comprimento de onda), realizada em pontos localizados na região central da amostra, conforme indicado nas Figuras 38, 39 e 40, e em pontos localizados na borda da amostra, conforme indicado nas Figuras 41 e 42. Os pontos estão detalhados na Tabela 24, sob a forma de óxidos.

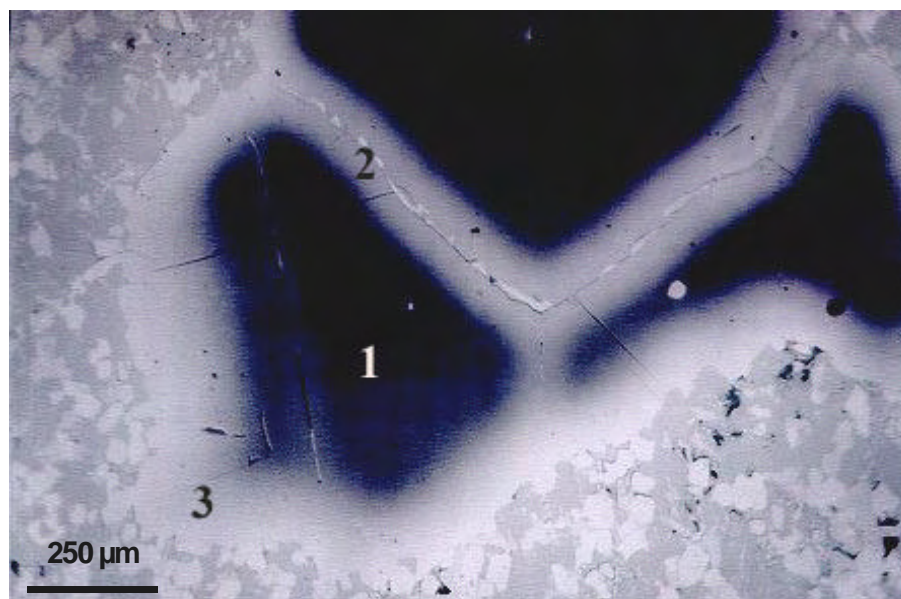


FIGURA 38 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) - MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 65X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

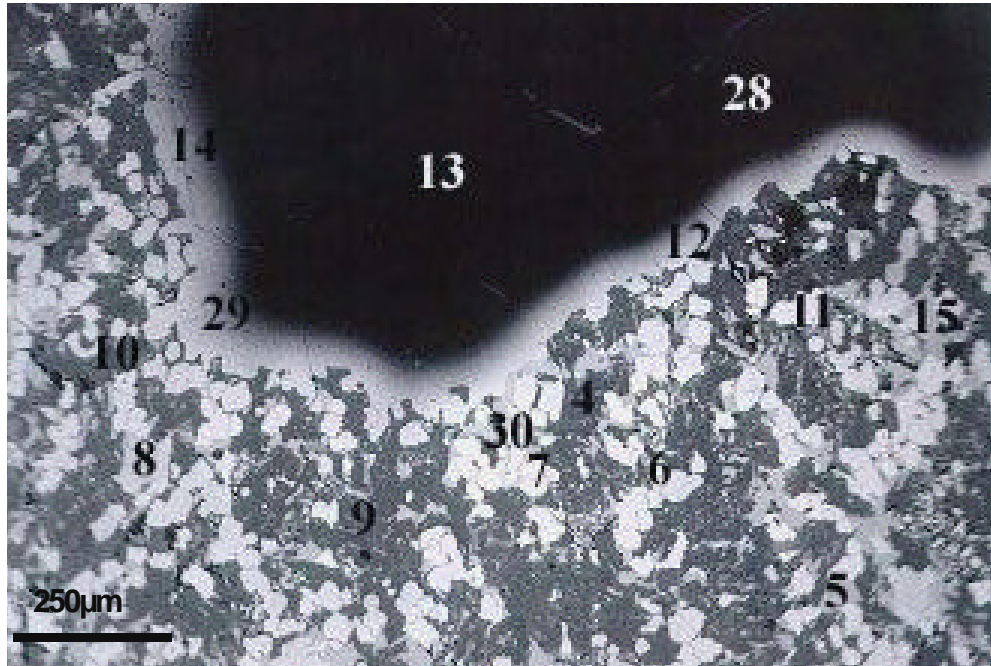


FIGURA 39 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) - MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 65X) Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

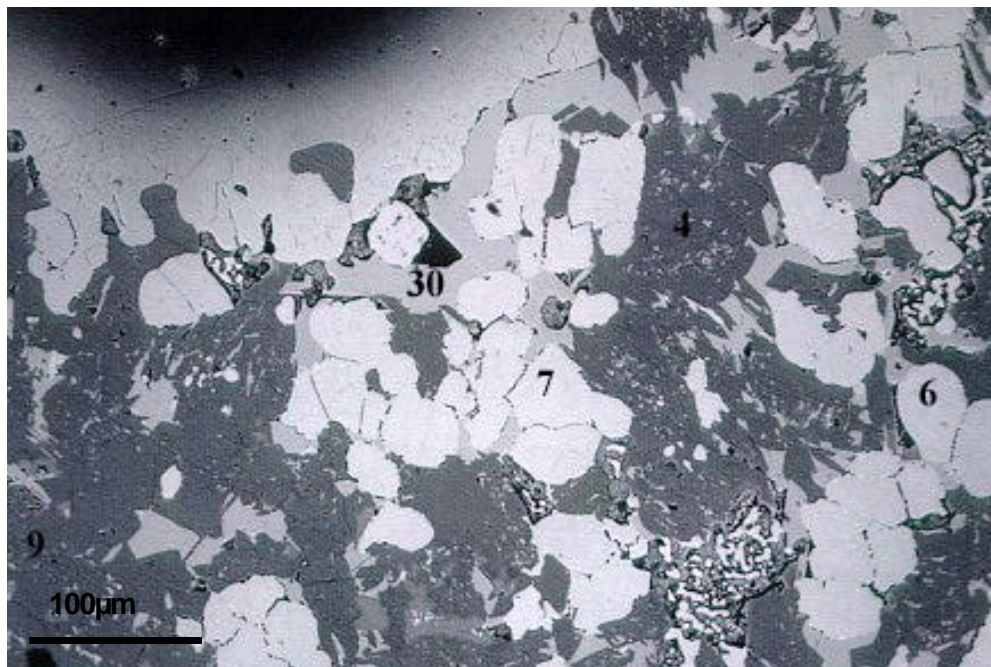


FIGURA 40 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (centro da amostra) - MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 200X) Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

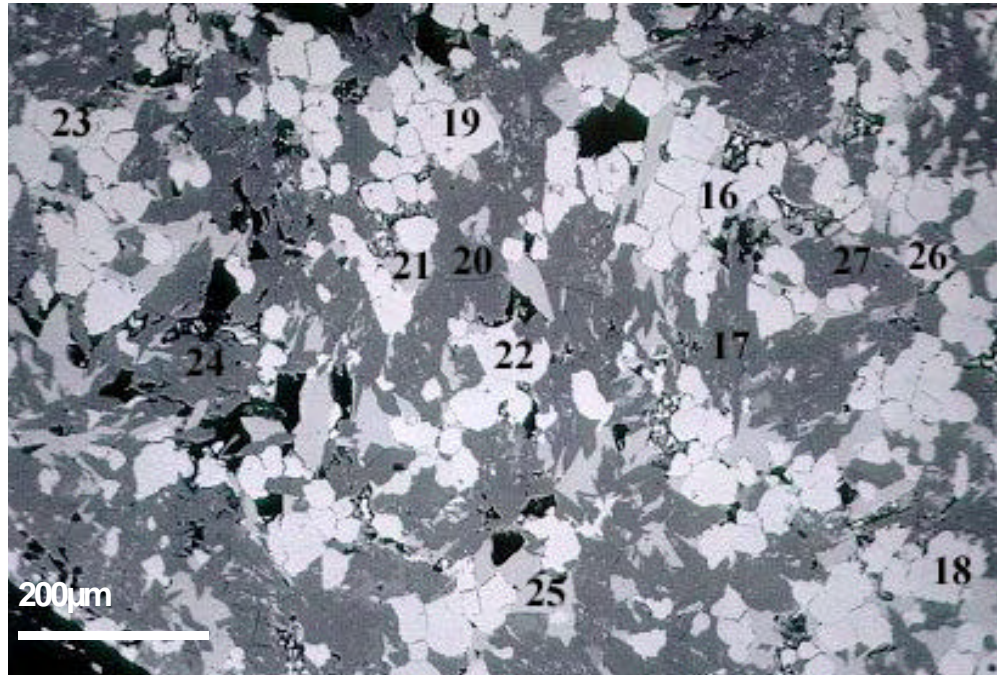


FIGURA 41 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (borda da amostra) - MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

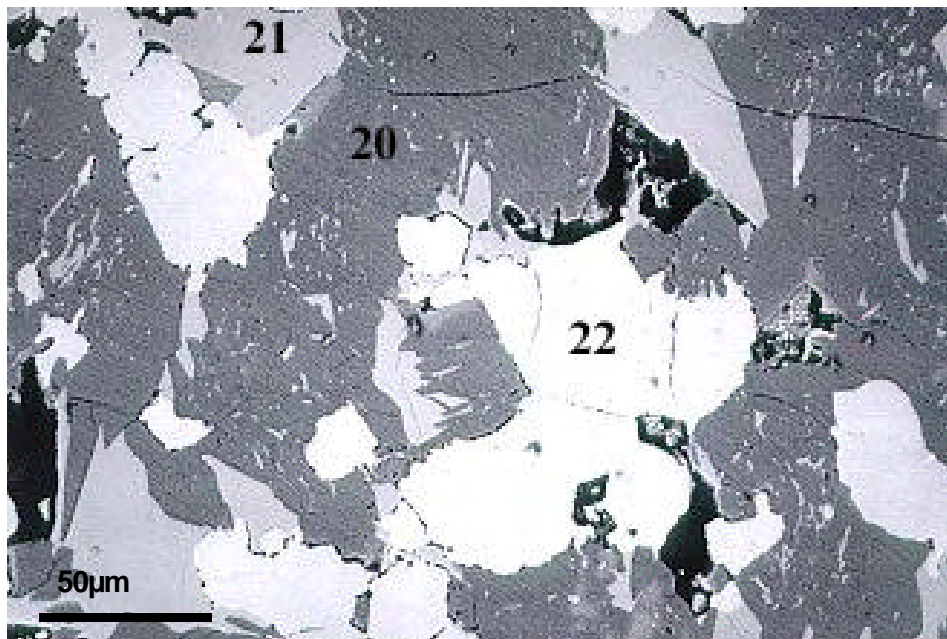


FIGURA 42 Micrografia da escória de aciaria LD resfriada lentamente - amostra RL1 (borda da amostra) - MS por elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

TABELA 24 Análise por MS/WDS da escória LD – amostra RL1

Periclásio										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
1 C	98,00	0,09	0,06	0,43	0,00	0,08	0,00	0,44	0,02	99,12
13 C	98,01	0,18	0,00	0,54	0,05	0,04	0,00	0,34	0,06	99,22
28 C	97,39	0,27	0,00	0,68	0,01	0,06	0,05	0,39	0,04	98,89
Hausmannita / Magnésiocálcio-wustita										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
2 C	71,26	0,37	0,02	1,78	0,32	8,33	0,08	16,55	0,05	98,76
3 C	36,23	0,23	0,00	5,10	0,72	14,63	0,00	41,26	0,02	98,19
6 C	21,34	0,02	0,00	1,71	0,38	18,96	0,07	56,52	0,06	99,06
7 C	19,33	0,01	0,09	11,96	0,63	12,95	0,05	53,26	0,05	98,33
8 C	29,39	0,03	0,00	1,27	0,57	15,94	0,00	51,57	0,05	98,82
11 C	22,15	0,02	0,08	1,56	0,45	18,73	0,00	55,58	0,04	98,61
12 C	40,64	0,10	0,00	2,42	0,54	14,41	0,00	41,36	0,05	99,52
14 C	55,83	0,11	0,05	0,53	0,43	11,55	0,00	30,39	0,04	98,93
16 B	23,81	0,02	0,00	1,29	0,42	18,68	0,00	54,31	0,00	98,53
18 B	23,17	0,12	0,00	6,11	0,70	14,42	0,01	51,46	0,03	96,02
19 B	23,14	0,05	0,04	1,53	0,51	18,46	0,04	55,29	0,01	99,07
22 B	26,28	0,01	0,00	2,75	0,68	14,72	0,10	53,71	0,00	98,25
23 B	24,26	0,00	0,01	4,85	0,47	15,19	0,04	53,01	0,03	97,86
26 B	23,64	0,01	0,00	1,49	0,51	19,07	0,00	55,07	0,04	99,83
29 C	56,99	0,04	0,14	0,75	0,29	11,32	0,07	29,10	0,05	98,75
Silicato Dicalcico										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
4 C	0,06	1,68	3,53	62,86	0,00	0,10	0,84	0,56	28,11	97,74
9 C	0,02	1,75	3,55	62,88	0,02	0,06	0,69	0,68	27,73	97,38
10 C	0,08	2,50	2,72	61,61	0,04	0,25	0,66	2,00	25,66	95,52
17 B	0,05	0,70	4,08	63,15	0,01	0,05	0,38	0,67	29,43	98,52
20 B	0,08	0,35	5,30	62,44	0,03	0,07	0,28	0,45	29,47	98,47
24 B	0,03	0,54	4,88	62,95	0,00	0,05	0,33	0,94	28,54	98,26
27 B	0,02	1,98	3,96	63,31	0,06	0,10	1,03	0,77	27,33	98,56
Óxido Alumínio Cálcio Ferro										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
5 C	0,89	13,90	0,04	44,35	0,34	1,15	4,14	29,99	0,82	95,62
15 C	0,93	13,88	0,01	44,77	0,32	1,16	5,04	29,01	0,74	95,86
21 B	0,98	13,75	0,05	44,72	0,31	1,24	5,34	28,83	0,67	95,89
25 B	0,97	13,08	0,09	44,77	0,31	1,22	6,07	29,11	0,88	96,50
30 C	0,96	13,88	0,25	44,92	0,75	1,23	4,93	28,03	0,96	95,91

Obs.: C = centro da amostra; B = borda da amostra.

Pela Figura 38, nota-se uma grande região escura e fragmentada presente na amostra. A Figura 39 ilustra a parte inferior da região escura, mostrada na Figura 38, e região adjacente. Os pontos 1, 13 e 28 da Tabela 24, situados nesta região escura, indicam a presença de até 98% de MgO, constituindo a fase periclásio. Já os pontos 3, 12, 14 e 29, situados no contorno desta região, apresentam teores de até 57% de MgO, 15% de MnO, 41% de FeO, constituindo as fases magnésiocálcio-wustita ou hausmannita. O ponto 2, já possui teor de MgO igual a 71%, 8% de MnO e 17% de FeO. Estes resultados assemelham-se aos resultados

obtidos por GEISELER e SCHLOSSER (1988), MONTGOMERY e WANG (1991) e por GOLDRING e JUCKES (1997). Estes últimos autores relatam que podem existir grandes variações dos teores de FeO, MnO, MgO e CaO na fase magnésio-cálcio-wustita.

Esta análise evidencia a grande concentração de MgO presente na região central da escória, envolvida por fases que contêm elevados teores FeO e MnO, conforme citado também por SASAKI et al. (1981) e por GOLDRING e JUCKES (1997). Desta forma, a camada composta por FeO e MnO, possivelmente, dificulta a hidratação da região central, constituída pelo MgO, dificultando a hidratação deste óxido e demandando maior período de tempo para o mesmo. Estes resultados estão relacionados aos obtidos nas análises de difração de raios-X da amostra RL1, conforme mostrado na Figura 32, onde o MgO não foi identificado sob a forma hidratada, ou seja, brucita - $Mg(OH)_2$.

A presença da fase periclásio, evidenciada pela grande área escura das Figuras 38 e 39, não foi detectada próximo às bordas, ou seja, nas regiões mais externas da amostra. Desta forma, a dificuldade de hidratação do MgO, também pode estar relacionada ao tamanho dos cristais de MgO e à distribuição deste óxido na amostra.

Nas regiões mais claras, representadas pelos pontos 6, 7, 8 e 11 das Figuras 39 e 40, e pelos pontos 16, 18, 19, 22, 23 e 26, das Figuras 41 e 42, detectou-se teores de até 29% de MgO, 19% de MnO e 56% de FeO, constituindo a fase hausmannita.

Para as regiões de coloração cinza escuro, representadas pelos pontos 4, 9 e 10 das Figuras 39 e 40, e pelos pontos 17, 20, 24 e 27 das Figuras 41 e 42, foram encontrados teores de até 63% de CaO, 29% de SiO_2 , constituindo a fase C_2S . Estes resultados assemelham-se aos obtidos também por CHAVEPEYR et al. (1979), COOMARASAMY e WALZAK (1996) e por GOLDRING e JUCKES (1997).

Já nas regiões de coloração cinza claro, representadas pelos pontos 5, 15 e 30 das Figuras 39 e 40, e pelos pontos 21 e 25 das Figuras 41 e 42, foram encontrados teores de até 45% de CaO, 14% de Al_2O_3 , 30% de FeO, constituindo o óxido de cálcio alumínio e ferro.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES REALIZADOS COM ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO

Os resultados dos estudos preliminares, obtidos pelos ensaios que avaliam a resistência mecânica dos concretos com adição de escórias de aciaria LD de resfriamento lento e pelos ensaios que avaliam a atividade pozolânica destas escórias, estão apresentados nos itens 4.2.1 e 4.2.2 a seguir:

4.2.1 Resistência mecânica dos concretos com adições de escórias LD de resfriamento lento

Os resultados do comportamento mecânico dos concretos com adições de 10% de escórias de aciaria LD, em relação à massa de cimento, obtidos através dos ensaios de resistência à compressão axial e resistência à tração por compressão diametral são detalhados a seguir e foram obtidos para a amostra 1 (RL1 – escória de resfriamento lento).

As consistências pelo abatimento do tronco-de-cone para os traços de concreto estudados estão descritas na Tabela 25. Como referência também são apresentados os resultados de concretos confeccionados sem adições.

TABELA 25 Traços dos concretos

Traço (massa)	Relação Água/Aglomerantes	Abatimento do Tronco de Cone (mm)	
		Referência	RL1
1:1,34:2,44	0,40	78	132
1:1,90:3,03	0,50	89	185
1:2,47:3,61	0,60	83	194

Pela Tabela 25 observa-se que os abatimentos dos concretos com adições de escória de aciaria foram superiores aos concretos de referência, ou seja, sem adições. Estes resultados estão relacionados ao elevado valor da massa específica da escória, proporcionando menor quantidade de grãos deste resíduo para uma mesma relação água/aglomerantes. Consequentemente, a menor superfície de molhagem destes grãos confere ao concreto maior quantidade de água livre,

aumentando, desta forma, o abatimento dos concretos. A elevada massa específica da escória também proporciona o rebaixamento dos materiais componentes do concreto, aumentando, assim, os abatimentos. O aumento do abatimento de concretos também foi observado por MASUERO (1998), para concretos com adição de escórias de aciaria elétrica, conforme exposto no Capítulo 2 desta tese.

4.2.1.1 Resistência à Compressão Axial

Os resultados de resistência à compressão axial de corpos-de-prova rompidos nas idades de 7, 28 e 91 dias estão relacionados na Tabela 26 e podem ser visualizados na Figura 43. Estes resultados representam o valor médio para três corpos-de-prova de concreto.

TABELA 26 Resistência média à compressão axial dos concretos

Traço (massa)	a/agl.	Resistência Média à Compressão Axial (MPa)						
		Concreto	Referência			EAMG		
		Idade	7 dias	28 dias	91 dias	7 dias	28 dias	91 dias
1:1,34:2,44	0,40	Média	30,12	35,46	41,46	31,06	36,66	41,86
		DP	0,46	1,67	3,40	2,20	1,67	1,22
		CV	1,53	4,70	8,21	7,09	4,54	2,92
1:1,90:3,03	0,50	Média	24,26	27,06	33,19	19,33	23,07	28,92
		DP	0,92	1,80	2,40	0,46	0,46	1,22
		CV	3,81	6,67	7,23	2,39	2,00	4,23
1:2,47:3,61	0,60	Média	17,87	21,06	27,06	15,33	20,67	25,99
		DP	0,92	1,22	0,46	0,46	0,92	0,80
		CV	5,17	5,78	1,71	3,01	4,47	3,06

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes; DP = desvio padrão (MPa); CV = coeficiente de variação(%)

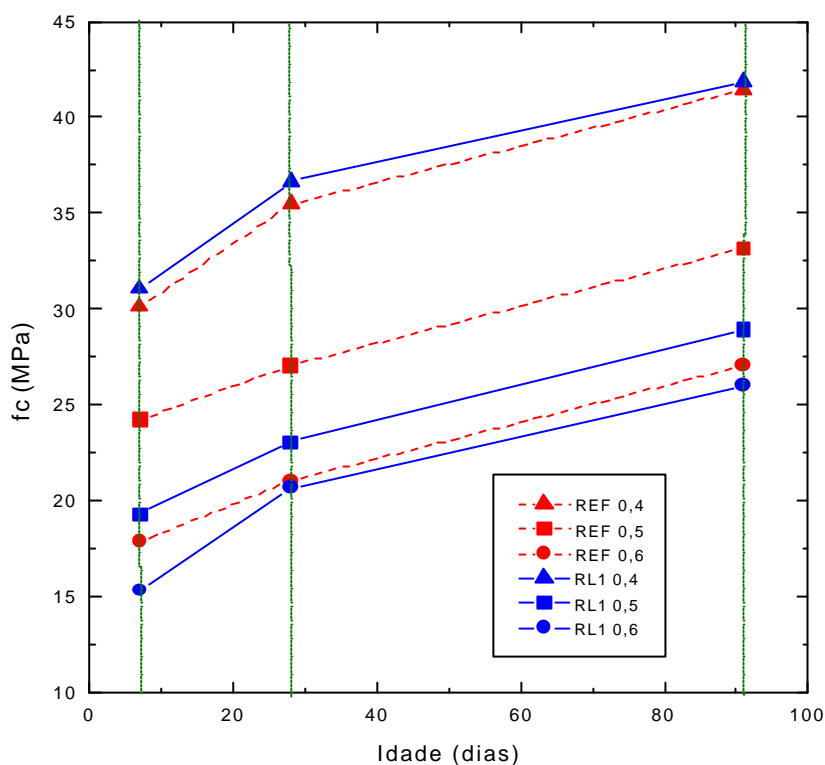


FIGURA 43 Resistência à compressão axial dos concretos

Como se esperava, os concretos apresentaram maiores resistências para os menores valores de água/aglomerantes. Também ocorreu ganho acentuado de resistência à compressão com o aumento da idade para todos os traços. No geral, os desvios padrões e os coeficientes de variação foram baixos.

Pelos resultados da Tabela 26 e da Figura 43, nota-se que o concreto contendo adição apresentou, no traço de relação água/aglomerantes igual a 0,40, uma resistência à compressão axial ligeiramente superior ao concreto de referência, sendo este aumento de 3%. Este aumento de resistência pode estar relacionado ao efeito fíler da escória que, nos traços de menor relação água/aglomerantes, provocam a redução da porosidade do concreto, proporcionando maior densificação da matriz do concreto com escória. Para as demais relações água/aglomerantes, foram constatadas quedas de até 20% na resistência dos concretos com adições de escórias. Estes resultados foram similares aos obtidos por MASUERO (1998), para concretos com adição de 10% de escória de aciaria elétrica.

Todavia, se os abatimentos dos concretos fossem considerados como parâmetros fixos, provavelmente os concretos com adições de escória apresentariam melhores resistências à compressão, devido à redução das relações água/aglomerantes. Outra alternativa seria a adoção dos traços em volume, considerando-se as diferenças de massa específica do cimento e da escória.

4.2.1.2 Resistência à Tração por Compressão Diametral

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração por compressão diametral para 3 corpos-de-prova por traço de concreto, rompidos na idade de 28 dias, estão relacionados na Tabela 27 e podem ser visualizados na Figura 44.

TABELA 27 Resistência Média à Tração por Compressão Diametral aos 28 dias

Traço (massa)	Relação a/agl	Resistência Média à Tração por Compressão Diametral (MPa)		
		Concreto	Referência	EAMG
1:1,34:2,44	0,40	Média	3,47	3,77
		DP	0,87	0,42
		CV	25,20	11,05
1:1,90:3,03	0,50	Média	3,33	3,13
		DP	0,12	0,67
		CV	3,46	21,25
1:2,47:3,61	0,60	Média	3,60	2,83
		DP	0,40	0,12
		CV	11,11	4,08

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes; DP = desvio padrão (MPa); CV = coeficiente de variação (%)

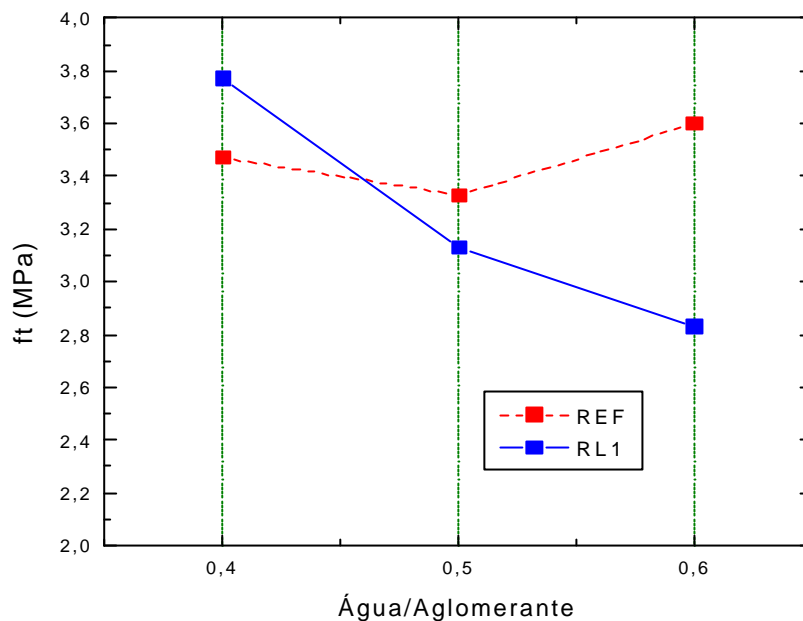


FIGURA 44 Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias.

Pela Tabela 27 e a Figura 44, nota-se que os concretos contendo adição apresentaram melhores resistências à tração por compressão diametral apenas para a relação água/aglomerantes igual a 0,40, estando em concordância com os resultados de resistência à compressão axial. Da mesma forma que exposto no item 4.2.1.1, para a resistência à compressão axial, se os abatimentos dos concretos fossem considerados como parâmetros fixos, provavelmente os concretos com adições de escória apresentariam melhores resistências à tração por compressão diametral, devido à redução das relações água/aglomerantes. Outra alternativa seria a adoção dos traços em volume, considerando-se as diferenças de massa específica do cimento e da escória.

Pelos resultados das Tabela 26 e 27, verifica-se que as resistências à tração por compressão diametral aos 28 dias atingiram de 10% a 17% das resistências à compressão axial dos concretos. No entanto, os coeficientes de variação das resistências à tração foram bastante elevados, quando comparados aos das resistências à compressão axial dos concretos.

4.2.2 Atividade pozolânica das escórias LD de resfriamento lento

Os resultados dos ensaios que avaliam a atividade pozolânica das escórias de aciaria LD de resfriamento lento, obtidos pelos métodos químico e das argamassas de cimento, estão apresentados a seguir:

4.2.2.1 Método químico

Os resultados do ensaio de atividade pozolânica da escória LD, realizado com a amostra RL1 e cimento Portland CPIS-32, obtidos pelo método químico, estão detalhados na Tabela 28 e ilustrados na Figura 45. Como parâmetro de comparação, também apresenta-se os resultados obtidos somente para o cimento CPIS-32.

TABELA 28 Atividade pozolânica da escória LD – método químico

Amostra	Milimoles (OH ⁻ /L)	Milimoles CaO/L	Pozolanicidade
35% escória + 65% cimento (em volume)	44,5	14,6	Não
100% cimento	54,1	10,4	Não

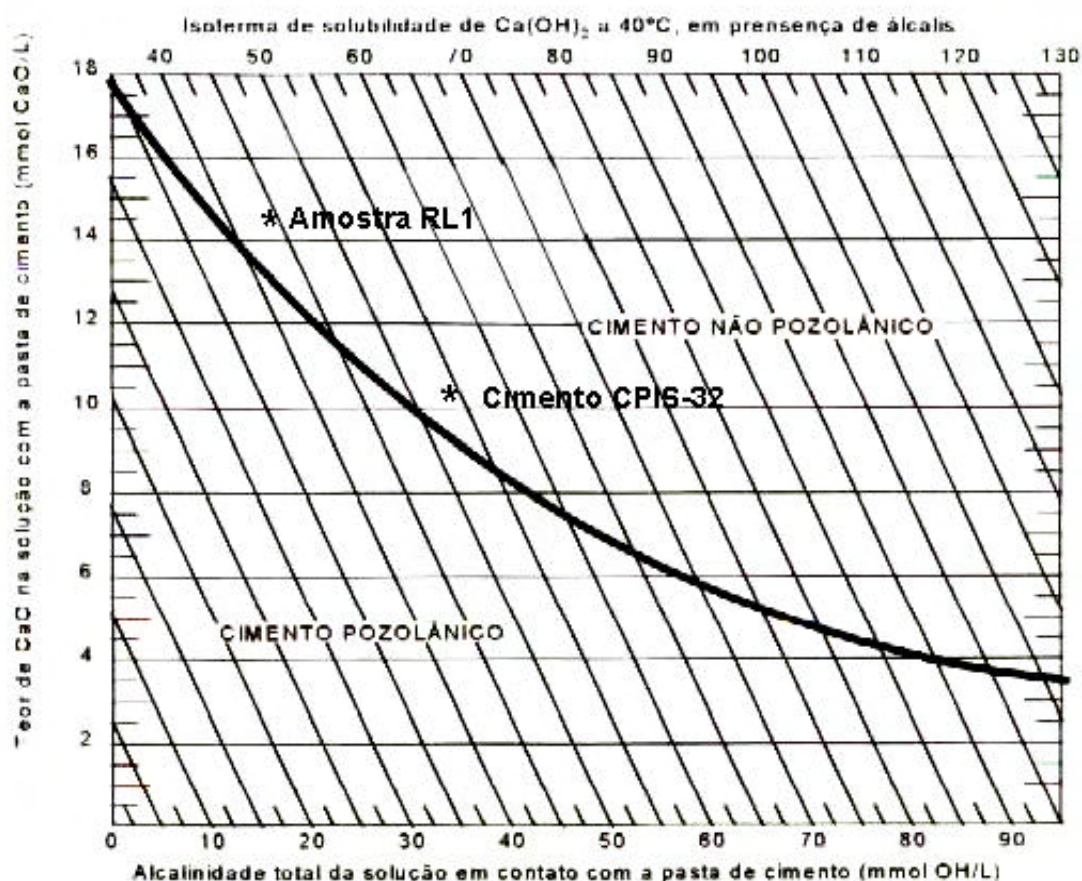


FIGURA 45 Diagrama de pozolanicidade da amostra RL1 e do cimento CPIS-32

Os resultados da Tabela 28 e da Figura 45 mostram que a escória de resfriamento lento, amostra RL1, e o cimento CPIS-32, não possuem propriedades pozolânicas, de acordo com o método químico da NBR 57563 (1991). No entanto, a escória apresenta resultado bastante próximos à curva limite representada pela isoterma de solubilidade do Ca(OH)_2 a 40°C , em presença de álcalis.

4.2.2.2 Método das argamassas de cimento

Os resultados do ensaio de atividade pozolânica da escória LD, realizado com a amostra RL1 e cimento Portland CPIS-32, obtidos pelo método das argamassas de cimento, estão detalhados na Tabela 29. Como parâmetro de comparação, também apresenta-se os resultados obtidos somente para o cimento CPIS-32.

TABELA 29 Pozolanicidade da escória LD – método das argamassas de cimento

Argamassa	Água Requerida (%)	Consistência (mm)	a/agl	Resistência Média Compressão Axial (MPa)	Índice de Atividade Pozolânica (%)
35% escória 65% cimento (em volume)	101	228	0,48	25,2	72,5
100% cimento	100	226	0,50	34,7	100,0
Especificações NBR 12653 (1992)	<110	225 ± 5	-	-	Mínimo 75

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes.

Pelos resultados da Tabela 29, percebe-se que a escória LD apresenta um índice de atividade pozolânica inferior a 75%, valor mínimo estipulado pela NBR 12653 (1992), para que este resíduo seja considerado como pozolânico, porém este resultado é bastante próximo ao índice mínimo.

4.2.3 Conclusões dos ensaios preliminares realizados com escórias LD de resfriamento lento

Os resultados dos ensaios preliminares, realizados para os concretos com adição de 10% de escórias LD de resfriamento lento, apontaram um aumento nas resistências à compressão axial e à tração por compressão diametral, para o traço de relação água/aglomerantes igual a 0,40. Este aumento de resistência pode estar relacionado ao efeito fíler da escória que, nos traços de menor relação água/aglomerantes, provocam a redução da porosidade do concreto, proporcionando maior densificação da matriz do concreto com escória. Os demais traços apresentaram queda de resistência em relação aos concretos de referência. Os abatimentos dos concretos com adição de escórias foram superiores aos concretos de referência, devido à elevada massa específica que as escórias possuem.

Os ensaios que avaliaram a atividade pozolânica das escórias pelos métodos químico e das argamassas de cimento apontaram que as escórias LD de resfriamento lento não possuem atividade pozolânica. No entanto, o índice de

atividade pozolânica obtido no método das argamassas foi de 72,5%, podendo ser considerado como bastante próximo ao limite mínimo de 75%, estipulado pela NBR 12653 (1992).

Uma vez que os estudos preliminares, realizados com as escórias LD de resfriamento lento, apresentaram índice de atividade pozolânica próximo ao valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992), e que os concretos com adição das escórias, dosados para a relação água/aglomerante igual a 0,40, apresentaram desempenho mecânico superior aos concretos de referência, prosseguiu-se, então, os estudos de expansibilidade destas escórias, de forma a avaliar se este fenômeno ocorreria, atuando, assim, como um fator restritivo ao uso das mesmas na construção civil.

4.3 ANÁLISE DO FENÔMENO DA EXPANSÃO DAS ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO

Os resultados dos ensaios que avaliam a expansibilidade das escórias de aciaria LD de resfriamento lento, pelos métodos das agulhas de “Le Chatelier”, acelerado das barras de argamassas e JIS A 5015 estão apresentados a seguir:

4.3.1 Método das agulhas “Le Chatelier”

Os resultados apresentados a seguir referem-se aos ensaios de expansibilidade pelo método das agulhas “Le Chatelier”, obtidos para as amostras de escórias LD de resfriamento lento, empregadas na forma pulverulenta. Nos ensaios de expansibilidade pelo método a frio, não foi detectada abertura das agulhas para todas as pastas contendo escória e cimento, e também para as pastas de referência, ou seja, contendo 100% de cimento. Nos ensaios pelo método a quente também não foram detectadas aberturas das agulhas para as pastas de referência.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos no ensaio de expansibilidade a quente, para as pastas contendo 70% de escória e 30% de cimento CPIS-32. Estes resultados correspondem à abertura média de 3 agulhas “Le Chatelier” por

amostra, após o aquecimento das mesmas durante o período de 5 horas. A relação água/aglomerantes utilizada para cada pasta e a idade das amostras na data de realização do ensaio estão também descritos nesta tabela. As amostras foram armazenadas em tonéis localizados no pátio dos laboratórios da UFRGS até a data de ensaio.

TABELA 30 Expansibilidade “Le Chatelier” – método a quente

Misturas das Pastas (% em massa)	Relação a/agl	Expansão Média (mm)	Idade das Escórias
70%RL1 + 30% cimento	0,21	24	9 meses
70%RL2 + 30% cimento	0,24	27	3 meses
70%RL3 + 30% cimento	0,22	4	3 meses
70%RL4 + 30% cimento	0,24	0	6 anos e 3 meses
100% cimento	0,32	0	-

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes.

Os resultados da Tabela 30 indicam uma excessiva expansão para as amostras RL1 e RL2, sendo que a NBR 11582 prescreve o valor máximo de 5 mm de expansão para os cimentos Portland. Estes resultados indicam que, caso estas amostras fossem empregadas como substituição do cimento, problemas de expansão poderiam ocorrer. Desta forma, faz-se necessário o tratamento destas escórias, buscando a estabilização deste fenômeno. A Figura 46 mostra a abertura das agulhas de “Le Chatelier”, após o ensaio a quente, para a amostra RL1.

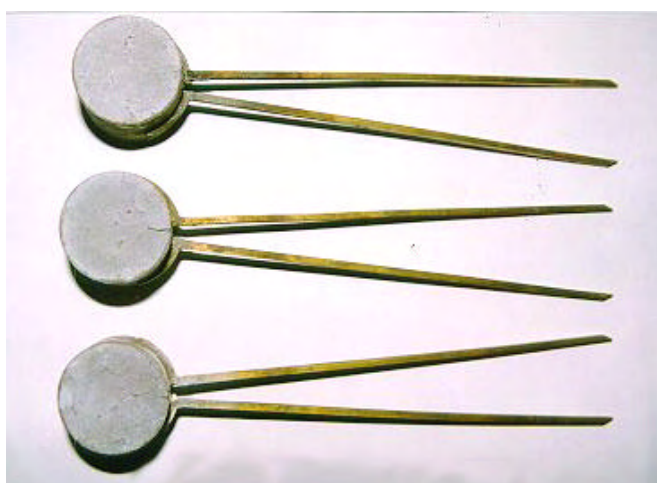


FIGURA 46 Abertura das agulhas “Le Chatelier” após o ensaio de expansão a quente – pasta contendo uma mistura de 70% RL1 e 30% cimento (% em massa)

A amostra RL3 apresentou expansão de 4mm. Já a amostra RL4 não apresentou expansão pelos métodos a quente e a frio. Este resultado, possivelmente, está relacionado ao longo período de tempo em que esta escória permaneceu estocada no pátio siderúrgico, estando, desta forma, exposta ao intemperismo, proporcionando, assim, a hidratação dos óxidos instáveis.

De acordo com estes resultados, percebe-se que as amostras RL1 e RL2, que apresentaram excessiva expansão, conforme a Tabela 30, possuíam também um teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, ou seja, a parcela do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ não hidratado acima de 2% (Tabela 20, p. 123). A amostra RL3, que apresentou expansão de 4mm, possui $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente de 1,53%. Já a amostra RL4, cuja expansão foi nula, o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente foi de apenas 0,02%, podendo ser considerado nulo. Portanto, o tempo de cura desta amostra foi suficiente para proporcionar a hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$. Este método de ensaio mostrou-se eficiente para avaliar a expansão da escória LD devido ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$, conforme citado por LEA (1970) e por NEVILLE (1982). LEA (1970) menciona que teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente acima de 2% podem provocar expansão.

Para o método das agulhas “Le Chatelier”, os resultados da Tabela 30 mostraram que as escórias LD apresentam elevadas expansões em relação às escórias de aciaria elétrica, conforme os dados obtidos por GEYER (2001) e por MASUERO (2001). Estes resultados estão relacionados ao maior teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ que as escórias LD apresentam em relação às escórias de aciaria elétrica.

4.3.2 Método acelerado das barras de argamassas

Os resultados da expansibilidade das amostras RL2 e RL3, obtidos pelo método acelerado das barras de argamassa, estão representados na Tabela 31 e na Figura 47. Neste método foi avaliada a expansibilidade das escórias como substituição de 50% do cimento, em massa, utilizado nas argamassas. As relações água/aglomerantes, empregadas nas argamassas para obter a consistência de 105 a 120%, foram 0,46; 0,41 e 0,42, para as argamassas de referência e para as argamassas compostas com as amostras RL2 e RL3, respectivamente. As escórias possuíam a idade de 3 meses na data de realização dos ensaios.

TABELA 31 Expansibilidade pelo método acelerado das barras de argamassa

Tempo (dias)	Expansão (%)		
	Referência	Amostra RL2	Amostra RL3
1	0,000	0,000	0,000
2	-0,033	-0,001	-0,001
3	0,049	0,055	0,036
4	0,009	0,002	0,010
5	0,012	0,017	0,019
6	-0,001	0,019	0,016
7	0,064	0,051	0,055
8	0,047	0,038	0,033
9	0,036	0,032	0,045
10	0,021	0,053	0,032
11	0,070	0,052	0,050
12	0,058	0,045	0,058
13	0,111	0,058	0,080

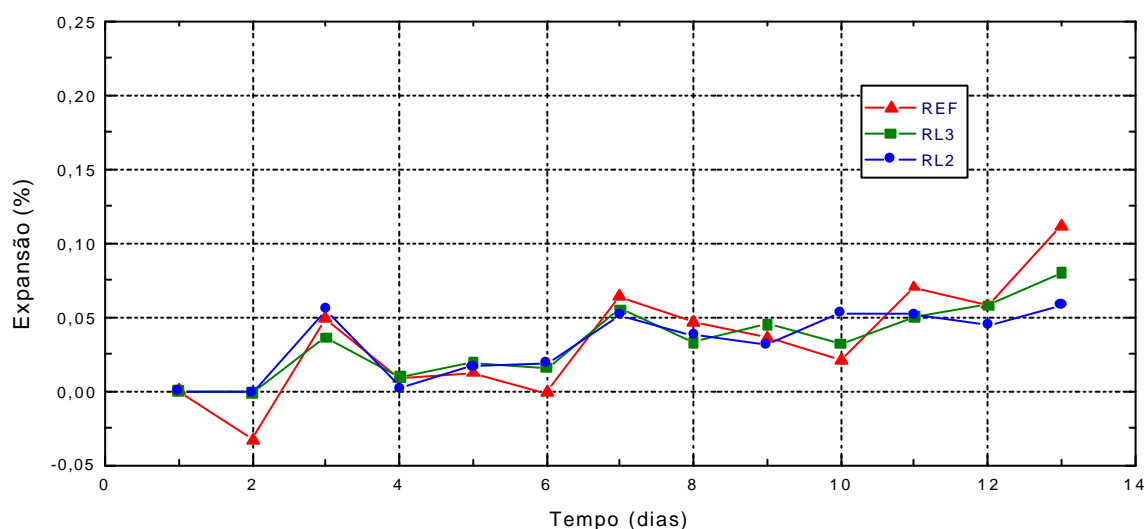


FIGURA 47 Expansibilidade das escórias LD - método acelerado das barras

Foi realizada uma análise de variância dos resultados obtidos neste ensaio, a fim de se comparar, estatisticamente, a influência das variáveis investigadas, ou seja, o tipo de amostra e o tempo de ensaio, sobre a expansão das barras de argamassa, bem como a existência de possíveis interações entre estas variáveis. Foi verificada a significância estatística do efeito de cada uma das variáveis, através da análise de variância (ANOVA). Esta técnica permite comparar grupos de observações, através da comparação da variabilidade das médias entre grupos e a variabilidade das observações dentro de cada grupo (NANNI e RIBEIRO, 1992).

O efeito de um determinado fator sobre uma variável de resposta analisada é determinado através de um teste de comparação entre valores calculados (F calculado) e os tabelados (F tabelado) de uma função de distribuição de probabilidade de Fischer. Os valores de F tabelado são estabelecidos para um determinado nível de significância. A hipótese que um determinado fator influencia significativamente nos resultados é confirmada se o F calculado for maior do que o F tabelado. O nível de significância adotado nas análises foi de 5%, que é comumente utilizado na área de engenharia civil. A análise de variância foi realizada através do *software "Statistica"* e os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 32.

TABELA 32 Análise de variância dos resultados obtidos no ensaio de expansão pelo método acelerado das barras de argamassas

Fator	GDL	MQ	F calculado	Significância
Amostra	2	0,001022	0,197139	DNS
Tempo	11	0,008422	1,624287	DNS
Amostra x Tempo	22	0,000520	0,100245	DNS
Erro	84	0,005185		
Total	119			

Obs.: GDL = grau de liberdade; MQ = médias quadradas; DNS = diferença não-significativa

O método acelerado das barras determina que para valores de expansão acima de 0,11% aos 12 dias, o material analisado seja considerado deletério. É importante ressaltar que este valor limite recomendado refere-se ao potencial reativo do material sob a forma de agregado (OBERHOLSTEN e DAVIS, citado por FURNAS 1997). Neste estudo, empregando-se as escórias na forma pulverulenta, os resultados da Figura 47 mostraram uma pequena expansão para as amostras analisadas com o decorrer do tempo, porém, esta expansão não atingiu o valor limite aos 12 dias. Observa-se, pela Tabela 32, que o tipo de amostra e o tempo de duração do ensaio não apresentaram diferença significativa com relação à expansibilidade das barras, para o nível de 95% de confiabilidade. Portanto, nas condições de ensaio adotadas, a expansão destes materiais pode ser considerada inócua.

Nos ensaios realizados através do método acelerado das barras, os resultados obtidos para as escórias LD foram bastante inferiores aos encontrados por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica. Ambas as escórias foram

ensaiadas com a mesma metodologia. De acordo com MASUERO (2001), as escórias de aciaria elétrica atingiram expansão de 1% aos doze dias de ensaio, sendo estes resultados bastante superiores ao limite de 0,11%. Estes resultados indicam que o método das barras foi mais adequado para avaliar a expansão das escórias de aciaria elétrica em relação às escórias LD. As escórias de aciaria elétrica apresentam, em grande parte, expansão devido ao ferro metálico, conforme os resultados apresentados por MASUERO (2001), obtidos para escórias na forma pulverulenta, e resultados apresentados por MANCIO (2001), empregando escórias na forma de agregados.

O $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é considerado o principal agente causador da expansão das escórias LD. Quando as escórias de aciaria LD, que possuem elevado teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, são empregadas como substituição de 50% do cimento, em argamassas moldadas com relações água/aglomerante de 0,41 a 0,46, o eventual aumento de volume devido à hidratação deste óxido está distribuído por toda a pasta que envolve o agregado, podendo ser acomodado na porosidade existente nas argamassas, resultando em baixas expansões. No caso dos ensaios das agulhas de Le Chatelier, onde a amostra RL2 apresentou elevada expansão, a pasta foi moldada com relação água/aglomerante igual a 0,24, sendo a porosidade desta pasta inferior à adotada nas argamassas.

Desta forma, a menor porosidade da pasta contribui para a não acomodação do aumento de volume, provocado pela hidratação do elevado teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ desta amostra, gerando assim, tensões internas e conseqüentemente, resultando em elevadas expansões. Outro fato importante, é que para as pastas, o teor de substituição adotado foi de 70%, enquanto que nas argamassas foi de 50%. Para as escórias de aciaria elétrica o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é quase insignificante, resultando em baixas expansões quando as mesmas são avaliadas pelo método das agulhas.

4.3.3 Método JIS A 5015

Os resultados obtidos no ensaio de expansibilidade, realizado pelo método da norma japonesa JIS A 5015 (1992), para as escórias LD na forma de agregados,

estão apresentados nas Figuras 48 a 51. Estas figuras mostram os resultados individuais para cada amostra ensaiada. Já a Figura 52 resume estes resultados, de forma comparativa, através dos resultados médios, obtidos para cada amostra.

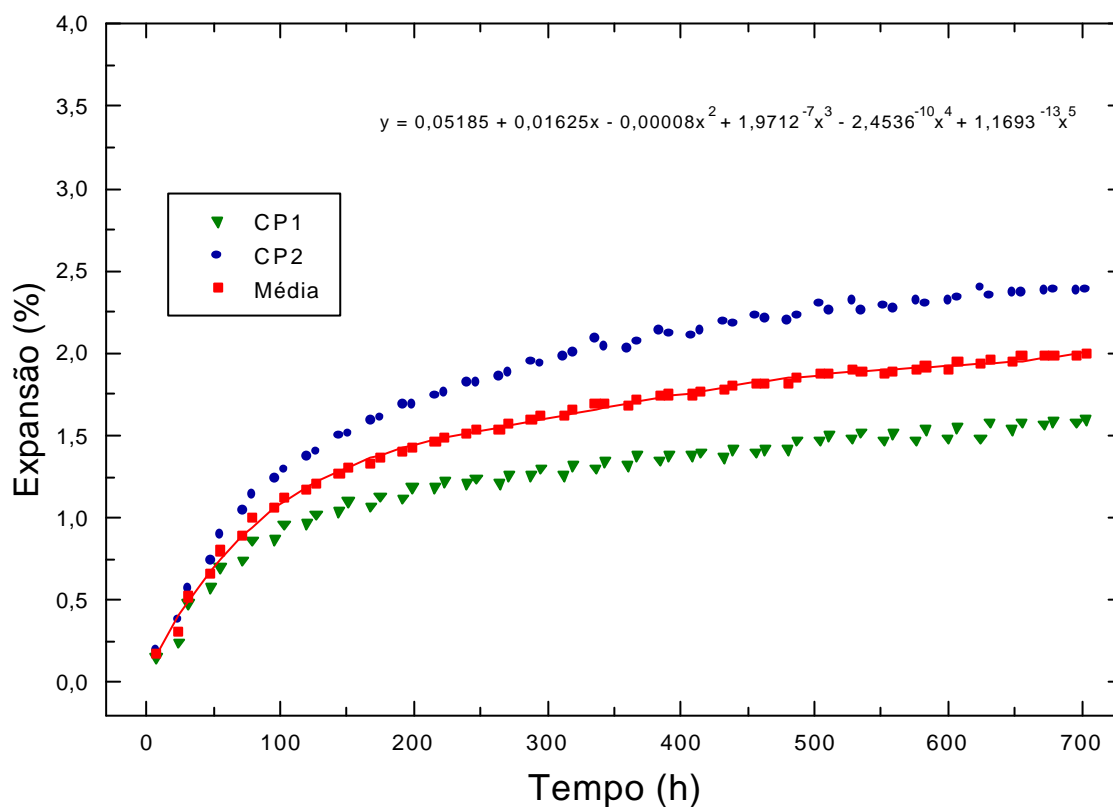


FIGURA 48 Expansibilidade da amostra RL1 - método JIS A 5015

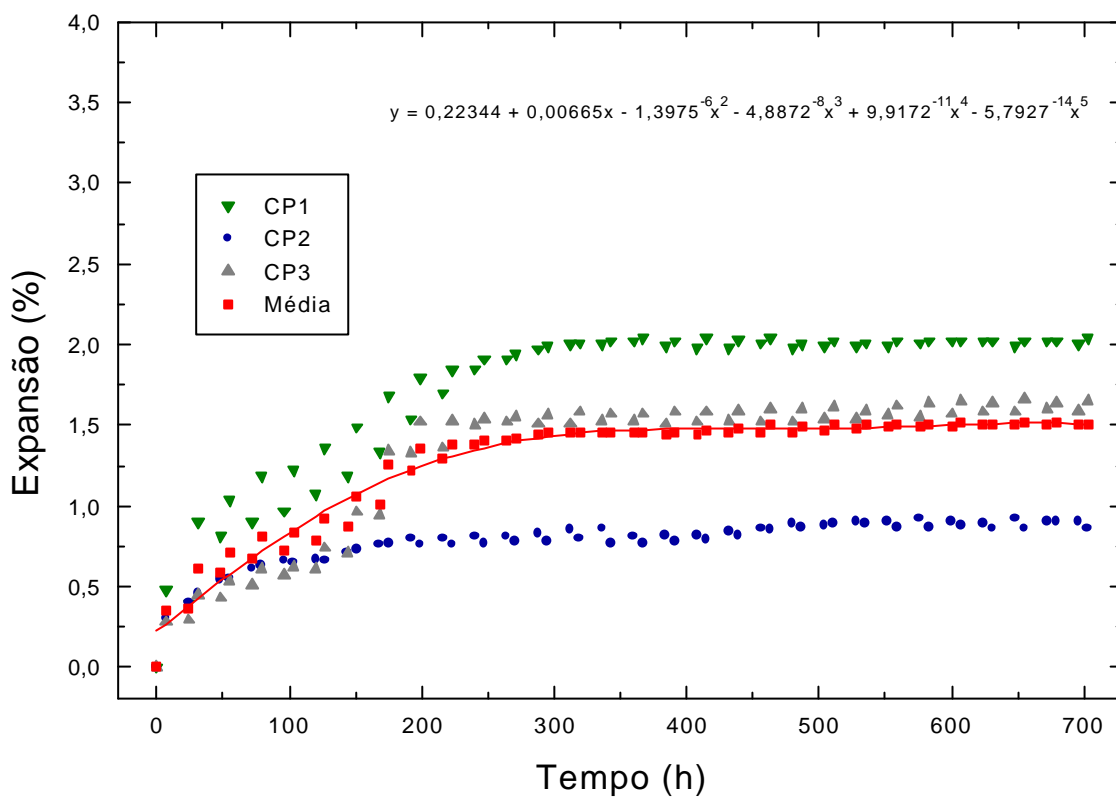


FIGURA 49 Expansibilidade da amostra RL2 - método JIS A 5015

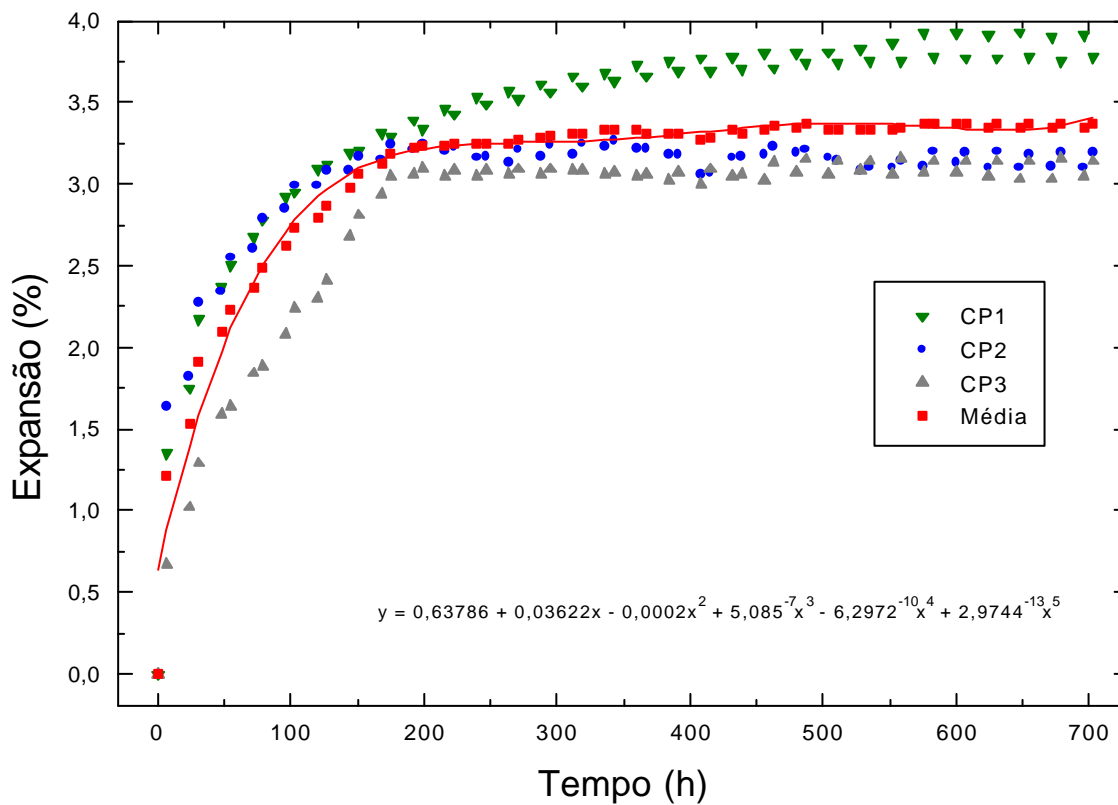


FIGURA 50 Expansibilidade da amostra RL3 - método JIS A 5015

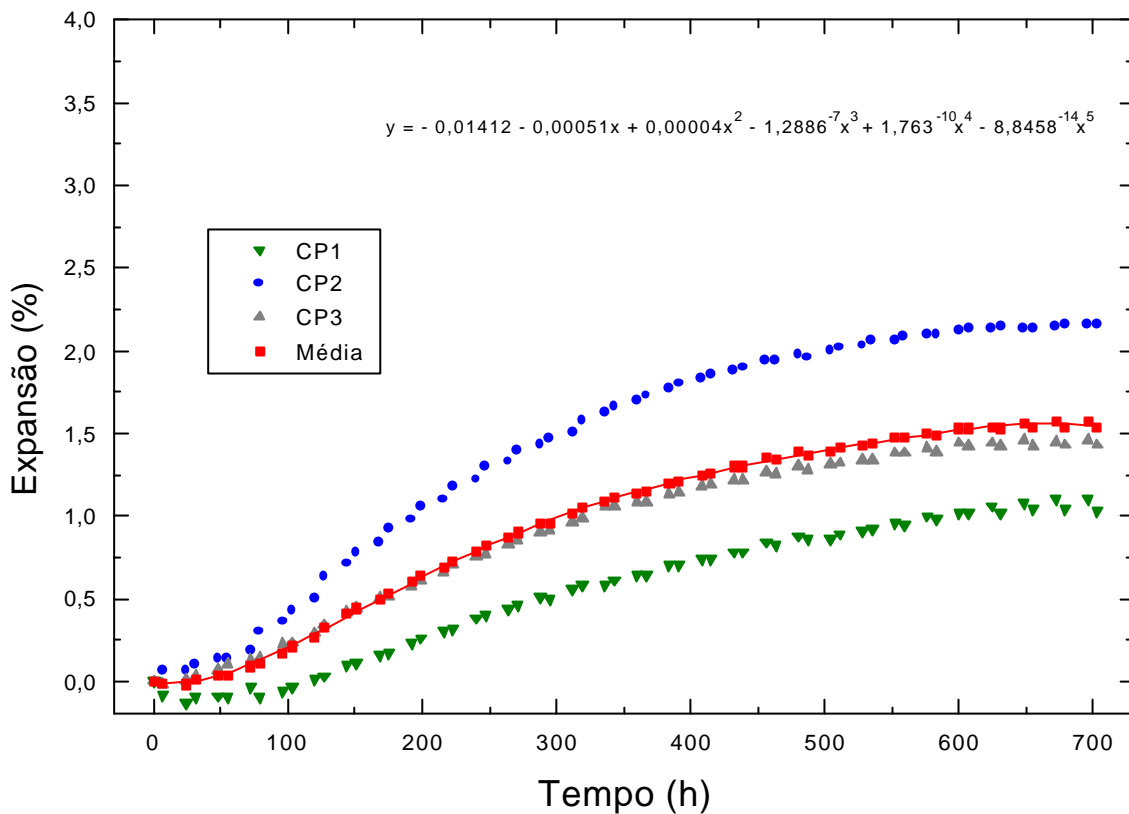


FIGURA 51 Expansibilidade da amostra RL4 - método JIS A 5015

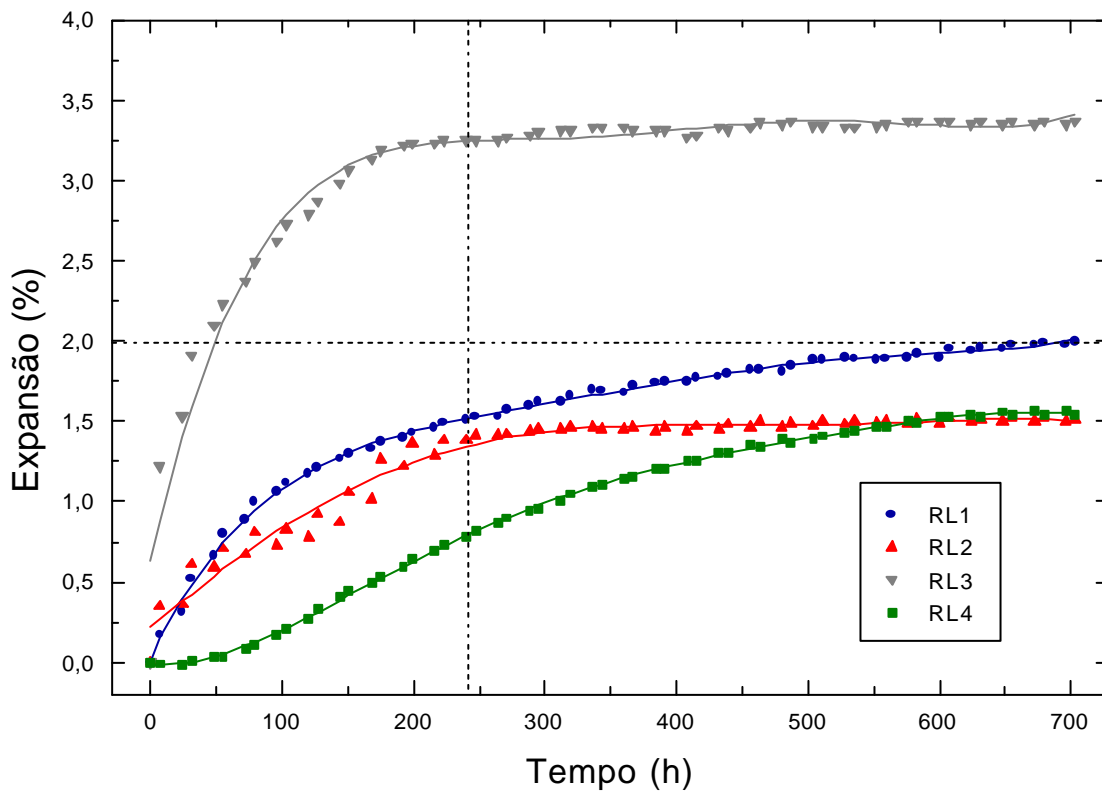


FIGURA 52 Expansibilidade média das escórias - método JIS A 5015

A Tabela 33 apresenta os valores da expansão média obtida aos 10 dias de ensaio e as idades das amostras na data de realização dos ensaios.

TABELA 33 Expansibilidade das escórias LD – método JIS A 5015

Amostras	Dim. Máx. (mm)	Expansão Média 10 Dias (%)	Idade das Escórias
RL1	50	1,51	1ano
RL2	32	1,38	3 meses
RL3	12,5	3,25	4 meses
RL4	32	0,78	6,5 anos

Obs.: Dim. Máx. = dimensão máxima característica.

O comportamento das curvas médias para estas amostras aproxima-se da função polinomial de grau 5, conforme as Figuras 48 a 51. Nota-se, pela Figura 52, que as maiores taxas de expansão ocorreram, no geral, para os primeiros dias de ensaio, tendendo a estabilizarem após 10 dias (240 horas). Este comportamento assemelha-se aos apresentados por EMERY (1978), discutidos no Capítulo 2 desta tese. Possivelmente, grande parte da expansão ocorrida nos primeiros dias de ensaio se deve à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ presente nas escórias. Já a expansão após 10 dias de ensaio pode estar relacionada ao $\text{MgO}_{\text{não-reagido}}$ e também ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$, estando estes resultados em concordância às citações de CRAWFORD e BURN (1969), EMERY (1978), PERA (1996), entre outros autores, conforme exposto no Capítulo 2.

De acordo com as prescrições da norma JIS A 5015, a expansão das escórias de aciaria não deve ultrapassar o limite de 2% aos 10 dias (240 horas), quando utilizadas como agregados para construção de estradas. Pela Figura 52 nota-se que apenas a amostra RL3 apresentou resultado superior a este limite. A amostra RL1 atingiu o valor de 2% aos 30 dias (720 horas). Aos 10 dias de ensaio, as amostras RL1, RL2 e RL4 apresentam expansões inferiores a 2%, sendo estes resultados similares aos resultados obtidos por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica, cuja expansão foi de 1,4%.

Para as amostras RL2 e RL3, que possuem os menores teores de MgO (Tabela 18, p. 117), o processo de expansão se estabilizou após os 10 dias de ensaio. Já para as amostras RL1 e RL4, que possuem os maiores teores de MgO,

parte da expansão continuou ainda ocorrendo após os 10 dias. Desta forma, o método JIS A 5015 (1992) mostrou-se eficiente para as amostras RL2 e RL3, cujo teores de MgO foram menores. No caso das amostras RL1 e RL4, os 10 dias de ensaio, foram insuficientes, sendo necessário prolongar este ensaio até a estabilização da expansão.

A maior expansão foi identificada para a amostra RL3. Este fenômeno ocorreu, praticamente em sua totalidade, para os 10 primeiros dias de ensaio, estabilizando-se após este período. Entretanto, esta amostra possui a menor granulometria (Tabela 17, p. 116), sendo que este fator contribui para facilitar a hidratação dos óxidos expansivos durante os primeiros dias de ensaio. Esta amostra possui o menor teor de MgO (4,4%), que possivelmente, pode não ser suficiente para provocar expansões nesta amostra após os 10 dias de ensaio. O $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente de 1,53% (Tabela 20, p. 123) pode ter hidratado nos primeiros 10 dias de ensaio. A menor granulometria desta amostra, associada ao teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, pode ter contribuído para a ocorrência da expansão durante os 10 primeiros dias de ensaio.

Desta forma, a granulometria é um fator que influencia a expansão, sendo importante avaliar a dimensão máxima característica das escórias conjuntamente com a distribuição granulométrica e a superfície específica das mesmas. Os estudos de MANCIO (2001) mostraram que escórias contendo distribuição granulométrica contínua, ou seja, de diversos tamanhos, apresentaram maiores expansões que escórias com granulometria descontínua.

Pelos dados da Tabela 33 e pela Figura 52 pode-se verificar que a amostra RL1 apresentou maior expansão que a amostra RL2, apesar da primeira amostra permanecer armazenada no pátio dos laboratórios da UFRGS pelo período de 1 ano. É interessante observar que após 10 dias de ensaio, a amostra RL1 continuou apresentando uma taxa de crescimento da expansão, enquanto que a RL2 não. Este fenômeno deve estar relacionado ao fato da amostra RL1 possuir o maior teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente (4,03%), conforme a Tabela 20, p. 123, onde parte deste teor pode ter sido hidratado durante os 10 primeiros dias de ensaio e o restante após este período. Esta amostra também apresenta o maior teor de MgO (6,7%) conforme

a Tabela 18, pág. 117, o que pode também contribuir para a expansão a longo prazo.

Conforme os resultados das análises por microsonda eletrônica, descritas no item 4.1.5.2 desta tese, a dificuldade de hidratação do MgO, e conseqüentemente, a expansão a longo prazo, estão relacionadas não só às características inerentes do MgO, conforme citado no item 2.4.1, mas também ao tamanho e à distribuição dos cristais deste óxido na escória, assim como a camada composta por FeO e MnO que o envolve.

Com relação à amostra RL4, cujo teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente é de apenas 0,02%, (Tabela 20, p. 123), a expansão é quase nula para os quatro primeiros dias (96 horas) de ensaio. Este fato está relacionado ao longo período de envelhecimento desta amostra na usina, proporcionando, desta forma, a completa hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e a estabilização deste óxido. No entanto, esta amostra apresenta 5,1% de MgO em sua composição química (Tabela 18, p. 117), o que poderia levar a reações expansivas a longo prazo, conforme relatado por CRAWFORD e BURN (1969) e EMERY (1978).

Após os ensaios de expansão, realizados conforme a norma JIS A 5015, foram feitas novas análises térmicas, com o objetivo de avaliar o comportamento dos óxidos expansivos destas amostras após este ensaio. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 53 à 56 e nas Tabelas 34 e 35, conforme a seguir.

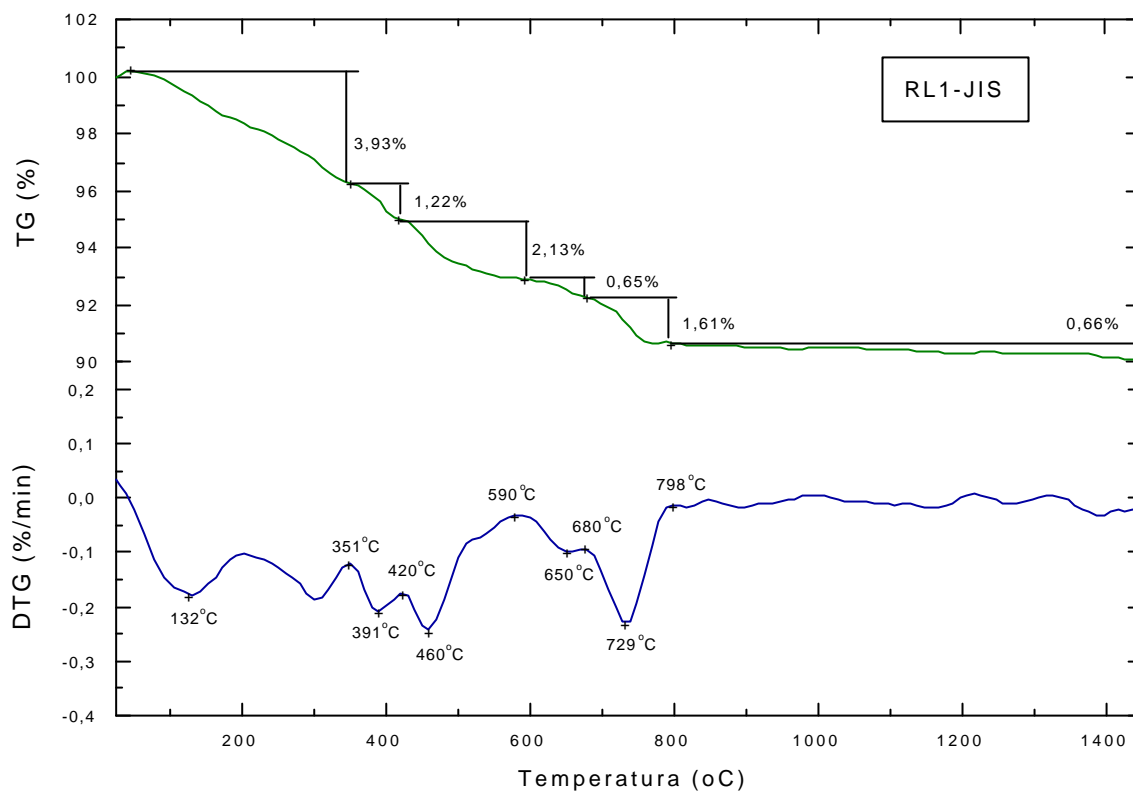


FIGURA 53 Curvas TG/DTG da amostra RL1 após ensaio de expansão

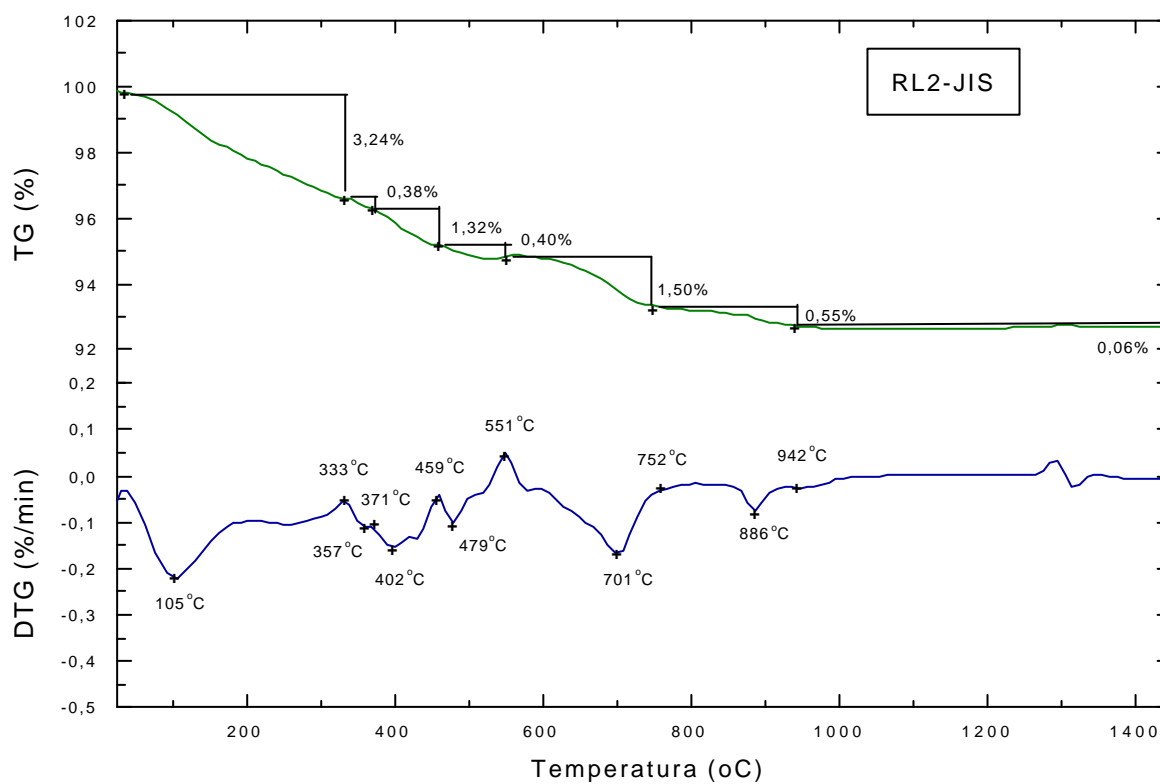


FIGURA 54 Curvas TG/DTG da amostra RL2 após ensaio de expansão

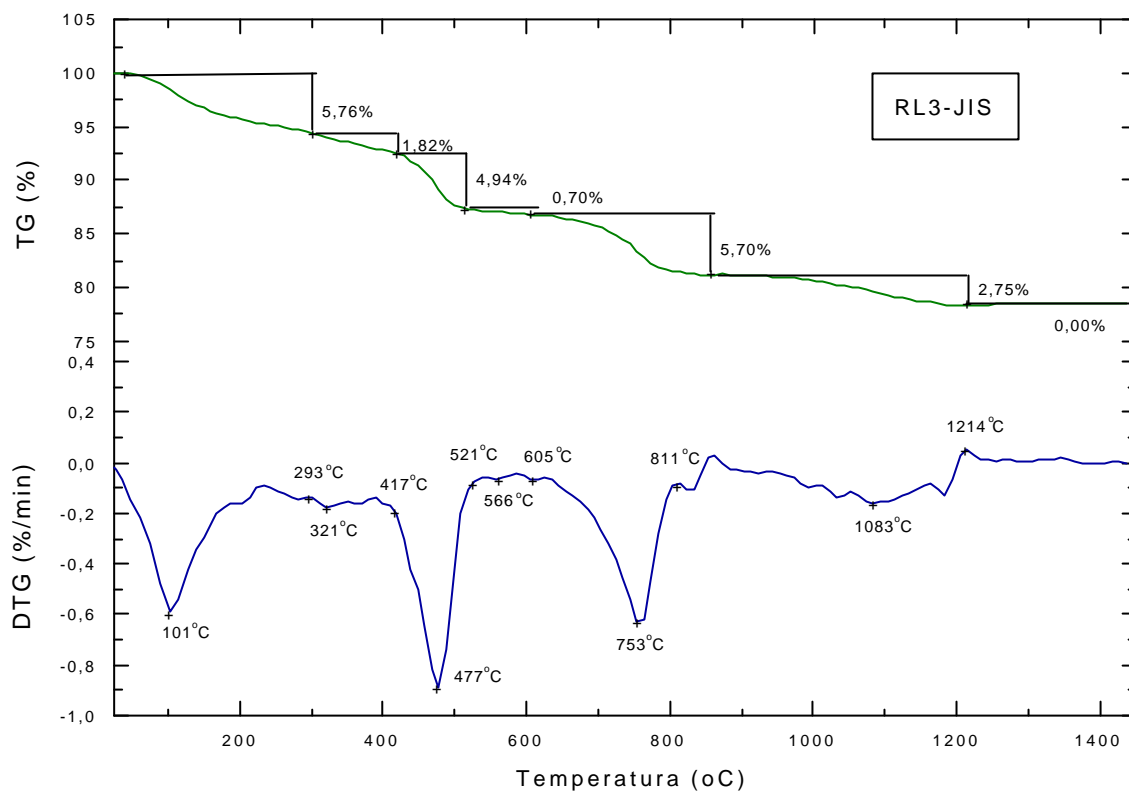


FIGURA 55 Curvas TG/DTG da amostra RL3 após ensaio de expansão

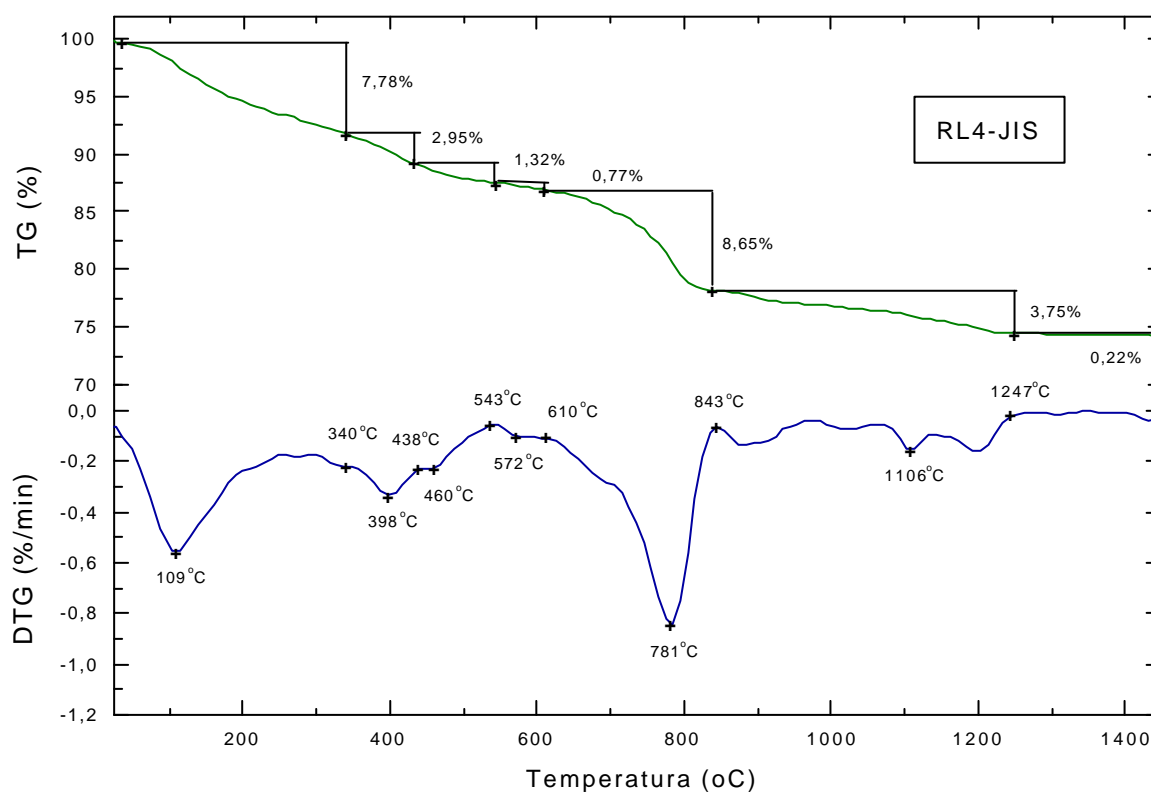


FIGURA 56 Curvas TG/DTG da amostra RL4 após ensaio de expansão

TABELA 34 Resultados das termoañalises das escórias LD de resfriamento lento após ensaio de expansão

Amostra 1 (RL1-JIS)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 351	132	3,93	-
Mg(OH) ₂	351 – 420	391	1,22	2,71
Ca(OH) ₂	420 – 590	460	2,13	5,80
MgCO ₃	590 – 680	650	0,65	0,59
CaCO ₃	680 – 798	729	1,61	2,05
Outras Perdas	798 – 1450	-	0,66	-
Total			10,20	-
Amostra 2 (RL2-JIS)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 333	105	3,24	-
Mg(OH) ₂	333 – 371	357	0,38	0,71
Ca(OH) ₂	371 – 459	402	1,32	4,11
MgCO ₃	459 – 551	479	0,40	0,36
CaCO ₃	551 – 752	701	1,50	1,91
Outras Perdas	752 – 1450	-	0,61	-
Total			7,45	-
Amostra 3 (RL3-JIS)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 293	101	5,76	-
Mg(OH) ₂	293 – 417	321	1,82	4,04
Ca(OH) ₂	417 – 521	477	4,94	7,50
MgCO ₃	521 – 605	566	0,70	0,64
CaCO ₃	605 – 811	753	5,70	7,25
Outras Perdas	811 - 1450	-	2,75	-
Total			21,67	-
Amostra 4 (RL4-JIS)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 340	109	7,78	-
Mg(OH) ₂	340 – 438	398	2,95	2,68
Ca(OH) ₂	438 – 543	460	1,32	1,70
MgCO ₃	543 – 610	572	0,77	0,70
CaCO ₃	610 – 843	781	8,65	2,68
Outras Perdas	843 – 1450	-	3,97	-
Total			25,44	-

Obs.: PC = Percentual de CaO ou MgO correspondente a cada fase.

TABELA 35 Componentes do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD de resfriamento lento após ensaio de expansão

Componentes do $\text{CaO}_{\text{livre}}$	Amostras			
	Amostra 1 (RL1-JIS)	Amostra 2 (RL2-JIS)	Amostra 3 (RL3-JIS)	Amostra 4 (RL4-JIS)
$\text{CaO}_{\text{livre}}$ total obtido no ensaio de etilenoglicol	5,80%	4,30%	7,50%	1,70%
$\text{CaO}_{\text{livre}}$ devido à dehidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	5,80%	4,11%	7,50%	1,70%
$\text{CaO}_{\text{livre}}$ Remanescente	0,00%	0,19%	0,00%	0,00%

Como era esperado, os dados da Tabela 34 indicam que, no geral, as amostras apresentaram maiores perdas de massa após o ensaio de expansão, em relação aos dados da Tabela 19, p. 122. Os resultados da Tabela 35 mostram que o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias pode ser considerado completamente hidratado após os ensaios de expansão. Os dados das Tabelas 34 e 35 sugerem a redução dos teores dos óxidos expansivos não hidratados, o que pressupõe que os mesmos foram consumidos durante o processo de hidratação, contribuindo para a expansibilidade ocorrida nas amostras.

As Figura 57 a 60 mostram uma comparação entre os difratogramas das amostras RL1 a RL4, respectivamente, antes e após os ensaios de expansão pelo método JIS A 5015 (1992). No geral, todas as amostras apresentaram picos mais intensos para o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que confirma os resultados das análises térmicas. O óxido de magnésio MgO na forma hidratada, ou seja, brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, não foi detectado para todas as amostras. No entanto, é importante ressaltar que o limite de detecção para as análises de difração de raios-X é de 5%.

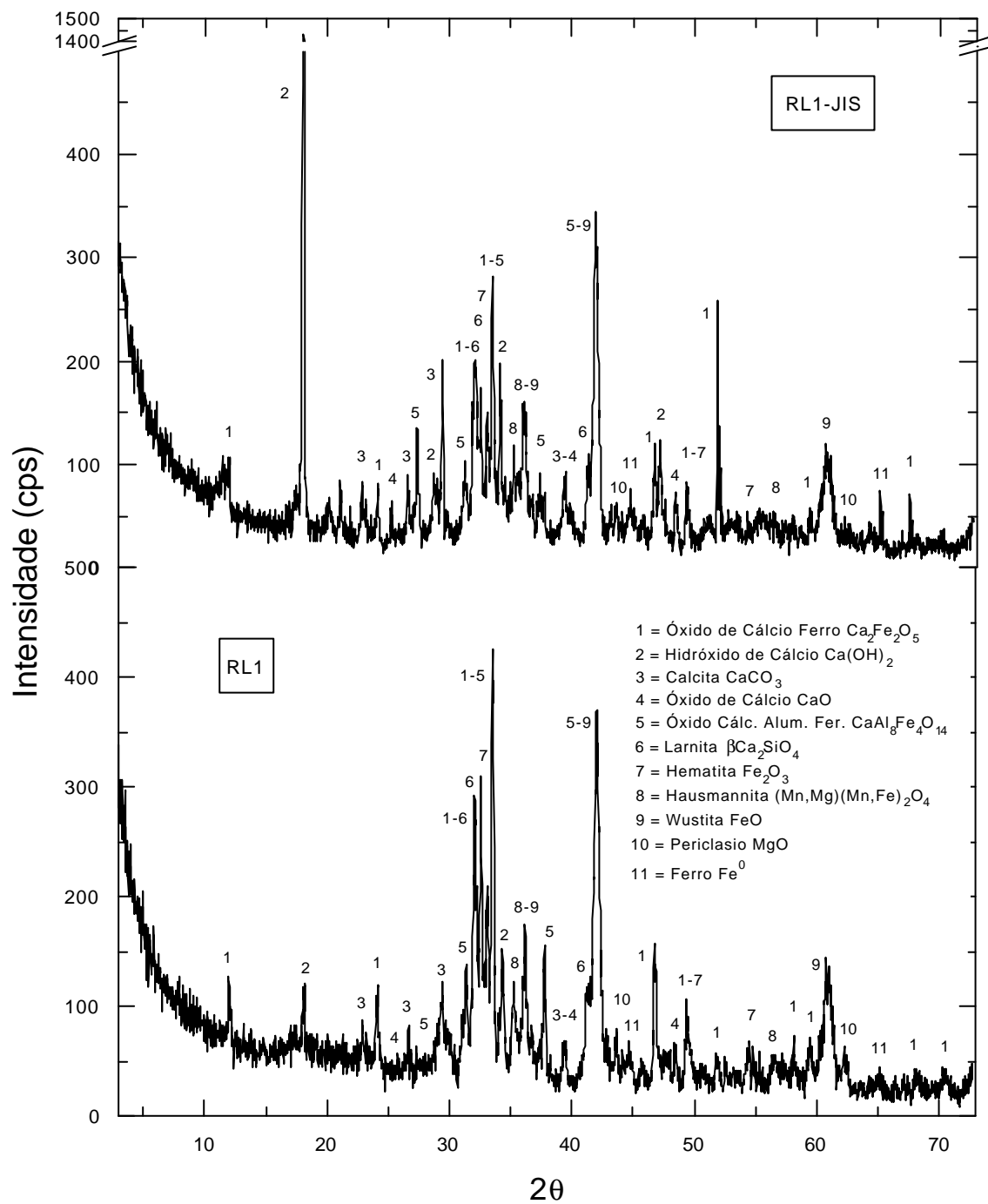


FIGURA 57 Comparação entre os difratogramas da amostra RL1 antes (RL1) e após (RL1-JIS) o ensaio de expansão

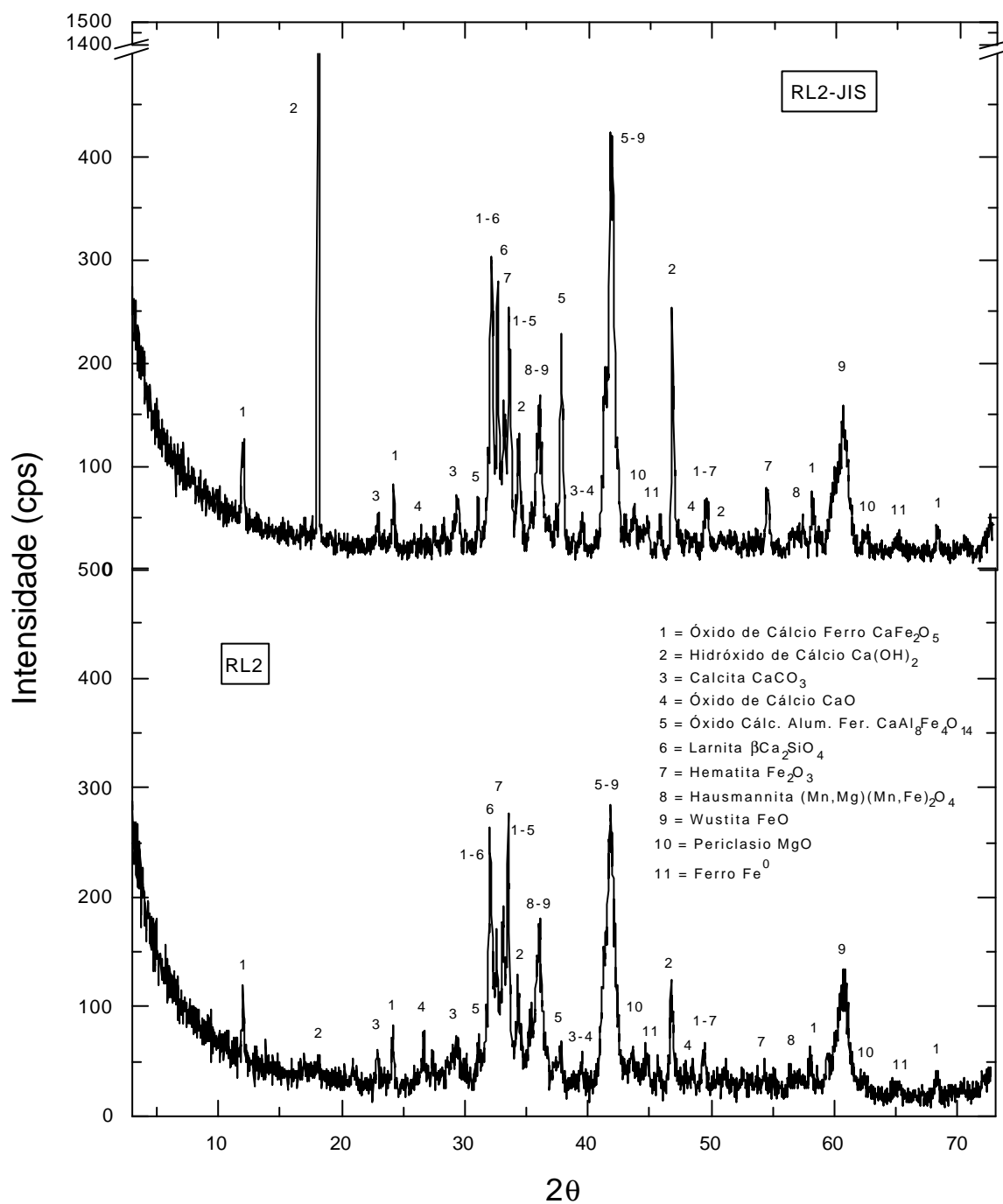


FIGURA 58 Comparação entre os difratogramas da amostra RL2 antes (RL2) e após (RL2-JIS) o ensaio de expansão

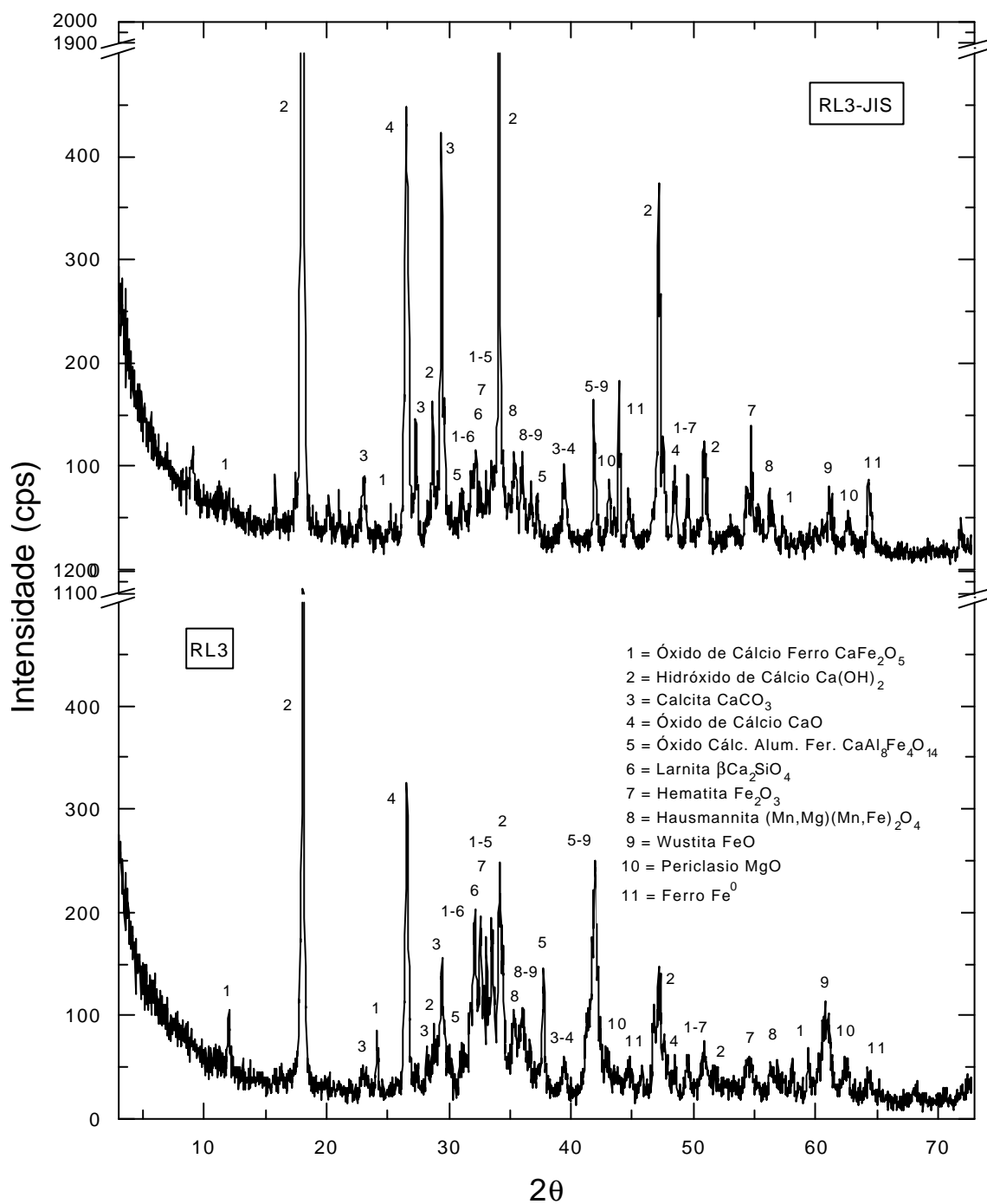


FIGURA 59 Comparação entre os difratogramas da amostra RL3 antes (RL3) e após (RL3-JIS) o ensaio de expansão

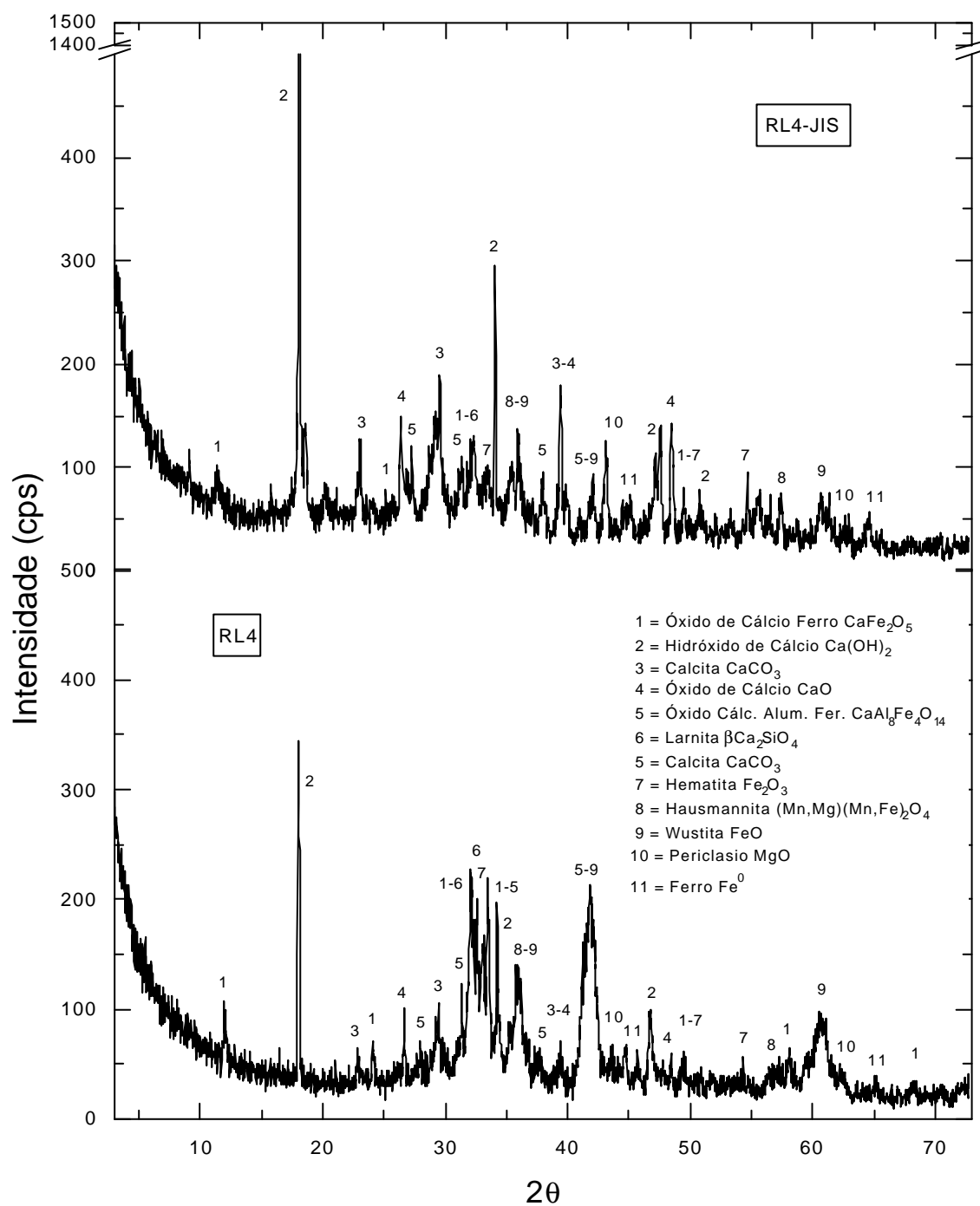


FIGURA 60 Comparação entre os difratogramas da amostra RL4 antes (RL4) e após (RL4-JIS) o ensaio de expansão

4.3.4 Conclusões das análises da expansão das escórias LD de resfriamento lento

As escórias LD possuem elevados teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, sendo que parte dos mesmos, correspondente ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, pode hidratar-se, causando expansão das escórias. O efeito do envelhecimento da amostra RL4, que permaneceu exposta ao ar livre durante 6 anos na usina, mostrou-se suficiente para a completa hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ desta amostra.

As análises por microsonda eletrônica, realizadas na amostra RL1, evidenciaram uma grande concentração de MgO na região central da escória envolvida por uma camada de FeO e MnO, o que poderia contribuir para dificultar a hidratação do MgO. A dificuldade de hidratação do MgO está relacionada às características inerentes deste óxido, conforme exposto no item 2.4.1 desta tese, e também pode estar relacionada ao tamanho e à distribuição dos cristais deste óxido na escória, assim como à camada de FeO e MgO que o envolve.

Todas as escórias LD não apresentaram expansão quando ensaiadas pelo método das agulhas “Le Chatelier” a frio. Porém, quando ensaiadas pelo método a quente, as amostras RL1 e RL2, que possuíam teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente acima de 2%, apresentaram excessiva expansão, bastante superiores ao limite de 5%, adotado para cimentos. A amostra RL3, que possui $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente de 1,53%, apresentou expansão de 4mm. Já para a amostra RL4, cujo teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente foi igual a 0,02%, a expansão foi nula. Portanto, o método a quente mostrou-se eficiente para avaliar a expansão referente ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD.

Para o método das barras, a expansão das escórias LD não atingiu o limite de 0,11% aos doze dias, sendo este o valor limite para que o material seja considerado deletério. O $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é considerado o principal agente causador da expansão das escórias LD. Quando as escórias de aciaria LD, que possuem elevado teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, são empregadas como substituição de 50% do cimento, em argamassas moldadas com relações água/aglomerante de 0,41 a 0,46, o eventual aumento de volume devido à hidratação deste óxido pode estar distribuído por toda a pasta que envolve o agregado, podendo ser acomodado na porosidade existente nas argamassas, resultando em baixas expansões.

No caso dos ensaios das agulhas de Le Chatelier, onde a amostra RL2 apresentou elevada expansão, a pasta foi moldada com relação água/aglomerante igual a 0,24, sendo a porosidade desta pasta inferior à adotada nas argamassas. Desta forma, a menor porosidade das pastas contribui para a não acomodação e o confinamento do aumento de volume, provocando, assim, tensões internas e conseqüentemente, resultando em elevadas expansões. Outro fato importante, é que para as pastas, o teor de substituição adotado foi de 70%, enquanto que para as argamassas foi de 50%, o que também poderia favorecer a expansão das pastas.

Para as escórias de aciaria elétrica o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ é quase insignificante, resultando em baixas expansões quando as mesmas são avaliadas pelo método das agulhas, como comprovou MASUERO (2001). Nos ensaios realizados através do método acelerado das barras, os resultados obtidos para as escórias LD foram bastante inferiores aos encontrados por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica. Ambas as escórias foram ensaiadas com a mesma metodologia. De acordo com MASUERO (2001), as escórias de aciaria elétrica atingiram expansão de 1% aos doze dias de ensaio, sendo estes valores bastante superiores ao limite de 0,11%. Estes resultados indicam que o método das barras foi mais adequado para avaliar a expansão das escórias de aciaria elétrica em relação às escórias LD. As escórias de aciaria elétrica apresentam, em grande parte, expansão devido ao ferro metálico, conforme os resultados apresentados por MASUERO (2001), obtidos para escórias na forma pulverulenta, e resultados apresentados por MANCIO (2001), empregando escórias na forma de agregados.

Os resultados dos testes realizados segundo a norma JIS A 5015 revelaram que a maior taxa de expansão ocorre para os 10 primeiros dias de ensaio, tendendo a estabilizarem após este período. Grande parte da expansão ocorrida nos primeiros dias deve-se à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD e após este prazo, a expansão pode estar relacionada ao $\text{MgO}_{\text{não-reagido}}$ e ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$. A parcela de expansão após os 10 dias de ensaio pode estar associada também à forma de agregados em que as escórias são ensaiadas, sendo mais lenta a hidratação dos óxidos expansivos localizados no interior dos grãos do agregado. No geral, as escórias LD apresentam expansões inferiores a 2% aos 10 dias, sendo este valor considerado por esta norma como limite para as escórias quando empregadas como agregados. Apenas a amostra RL3 apresentou expansão acima de 2%, sendo que

esta amostra possui granulometria bastante inferior às demais amostras. Estes resultados são similares aos obtidos por MASUERO (2001) para escórias de aciaria elétrica, cuja expansão foi de 1,4%.

Para as amostras RL2 e RL3, que possuem os menores teores de MgO, o processo de expansão se estabilizou após os 10 dias de ensaio. Já para as amostras RL1 e RL4, que possuem os maiores teores de MgO, parte da expansão continuou ainda ocorrendo após os 10 dias. Desta forma, o método JIS A 5015 (1992) mostrou-se eficiente para as amostras RL2 e RL3, cujo teores de MgO foram menores. No caso das amostras RL1 e RL4 (maiores teores de MgO), os 10 dias de ensaio, foram insuficientes, sendo necessário prolongar este ensaio até a estabilização da expansão.

A menor granulometria da amostra RL3, associada ao teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode ter contribuído para a ocorrência da expansão durante os 10 primeiros dias de ensaio. Desta forma, não só a idade da amostra, mas a granulometria deve ser considerada um fator que influencia a expansão, sendo importante avaliar a dimensão máxima característica das escórias conjuntamente com a distribuição granulométrica e a superfície específica das mesmas.

Por estas análises pode-se concluir que cada método de ensaio pode estar avaliando mais intensamente um parâmetro específico ao invés do conjunto de parâmetros que provocam a expansão das escórias. Deve-se levar em consideração que materiais de diferentes características apresentam também diferentes comportamentos com relação à expansão, sendo necessário uma pré-análise que avalie qual o melhor método a ser adotado, de acordo com as características de cada tipo de escória, levando-se em conta sua composição química, granulometria, bem como a especificidade de cada método e o tipo de aplicação a que a escória será submetida. Faz-se necessário um estudo que avalie métodos apropriados para as escórias de aciaria, sendo que, atualmente, muitos métodos empregados são desenvolvidos para outros tipos de materiais.

4.4 ENSAIOS COM ESCÓRIA DE ACIARIA GRANULADA NA USINA SIDERÚRGICA

Neste item serão apresentados os resultados obtidos na segunda etapa do programa experimental desta pesquisa. Estes resultados referem-se à amostra 5, denominada RB1 – resfriamento brusco, cuja granulação foi realizada na usina siderúrgica, conforme a metodologia exposta no Capítulo 3 desta tese.

4.4.1 Caracterização da escória granulada na usina

A caracterização da amostra RB1 está detalhada nos itens a seguir:

4.4.1.1 Caracterização física

A Figura 61 mostra a forma dos grãos da escória granulada na usina – amostra RB1, após separação metálica com ímã manual.



FIGURA 61 Forma dos grãos da fração não-metálica da escória granulada na usina – amostra RB1

Pela Figura 61, observa-se que após a granulação, a escória passou a apresentar uma forma bastante distinta da forma natural, ou seja, da escória de

resfriamento lento. Conforme pode-se notar na Figura 61, a amostra RB1 apresentou uma mistura de grãos de diversas formas, sendo estas formas cúbicas, aglomeradas e esféricas. Também foi observado que esta amostra apresentava maior friabilidade em relação às escórias de resfriamento lento, fato este que inviabiliza sua aplicação como agregados, mas que por outro lado, facilita o processo de moagem, quando as mesmas são utilizadas na forma pulverulenta, como cimentos ou adições.

A Figura 62 ilustra a forma dos grãos da fração metálica da amostra RB1, detalhando alguns conglomerados metálicos obtidos na granulação.



FIGURA 62 Forma dos grãos da fração metálica da amostra RB1

De acordo com as Figuras 61 e 62, pode-se observar uma semelhança no aspecto visual da amostra RB1, para as frações metálicas e não-metálicas, onde grande parte da fração metálica permanece incrustada na fração não-metálica, e vice-versa, conforme já descrito no Capítulo 3 desta tese. As regiões claras ilustram o brilho dos aglomerados metálicos. A fração metálica corresponde a 18%, em massa, da amostra granulada, após a separação com ímã manual.

Os resultados obtidos no ensaio de separação magnética, realizado no LASID, para a amostra RB1 reduzida a uma granulometria de 1,2mm foi de 48% e 52%, para as frações metálicas e não-metálicas, respectivamente, conforme descrito no Capítulo 3. No entanto, mesmo considerando a redução da granulometria, a não-dissociação das frações metálica e não-metálica, após este ensaio, indicaram uma característica intrínseca da escória, considerando que no processo LD ocorre uma interação muito forte entre a escória e o aço.

A composição granulométrica, a dimensão máxima característica e a massa específica da fração não-metálica da amostra RB1 estão apresentadas na Tabela 36.

TABELA 36 Composição granulométrica, dimensão máxima característica e massa específica da fração não-metálica da amostra RB1

Peneiras (mm)	% Retida Acumulada
32	2
25	4
19	7
12,5	14
9,5	26
6,3	46
4,8	61
2,4	82
1,2	93
0,6	97
0,3	98
0,15	99
< 0,15	100
Dim Máx (mm)	25
Massa Específica (g/cm ³)	
Chapman – NBR 9776 (1986)	3,66
Le Chatelier – NBR 6474 (1984)	3,72

Os resultados da Tabela 36 mostram que a amostra RB1 pode ser considerada como um agregado graúdo, porém grande parte dos grãos da amostra possuem tamanhos entre 6,3 e 1,2mm. A massa específica obtida pelo método de “Le Chatelier” foi superior à obtida pelo método do frasco de “Chapman”. Estes resultados condizem com as características da amostra após a granulação, sendo que a escória, na forma de agregados, apresenta elevada porosidade de estrutura alveolar no seu interior, o que contribui para a redução da massa específica da amostra. No caso do ensaio realizado pelo método de “Le Chatelier”, a escória é ensaiada na forma de pó, o que reduz a porosidade da amostra, aumentando assim, sua massa específica. O aumento da porosidade da escória granulada está relacionado à velocidade de resfriamento durante a solidificação, conforme citado por LENZI (1995), e à incorporação de gases durante o resfriamento, de acordo com as citações de BRASIL (1988) e IBS (1995).

Ao comparar os resultados da Tabela 36, referentes à amostra RB1, com os resultados da Tabela 17, p. 116, referente às amostras RL1 a RL4, nota-se que, no geral, a amostra granulada apresentou massa específica superior às escórias de resfriamento lento. A elevada massa específica da amostra RB1 está relacionada à fração metálica presente nesta amostra, conforme citado anteriormente, e também, considerando que as escórias de resfriamento lento sofreram processo de separação metálica na usina siderúrgica.

4.4.1.2 Caracterização química, teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e perda ao fogo

A composição química, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$, a basicidade e a perda ao fogo da amostra RB1 estão apresentados na Tabela 37. Os dados desta tabela representam os resultados obtidos para as frações metálicas (fração magnética) e não-metálicas (fração não-magnética) obtidas pelo processo de separação com o ímã manual e no ensaio de separação magnética realizado no LAPROM.

TABELA 37 Composição química, $\text{CaO}_{\text{livre}}$, basicidade e perda ao fogo da amostra RB1

Composição Química (%)	Amostra RB1			
	Fração Metálica (ímã manual)	Fração Não-Metálica (ímã manual)	Fração Metálica (LAPROM)	Fração Não-Metálica (LAPROM)
CaO	39,46	40,15	38,80	40,55
FeO	27,53	24,73	27,43	25,60
SiO ₂	9,38	10,24	9,46	10,46
MgO	9,39	10,56	9,40	9,07
MnO	7,45	7,16	7,83	7,40
Al ₂ O ₃	1,97	1,70	2,20	2,02
CaF ₂	1,70	2,27	1,69	1,62
P ₂ O ₅	1,58	1,77	1,66	1,74
TiO ₂	0,55	0,54	0,54	0,55
Cr ₂ O ₃	0,73	0,65	0,77	0,78
S	0,01	0,00	0,01	0,01
K ₂ O	0,04	0,04	0,05	0,04
Na ₂ O	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Total	99,80	99,82	99,88	99,85
$\text{CaO}_{\text{livre}}$	-	1,40	-	-
Basicidade	4,21	3,92	4,10	3,88
Perda ao Fogo (%)	-	-1,7	-	-

Os resultados da Tabela 37 mostram que as frações metálicas e não-metálicas, obtidas pelos dois processos de separação metálica, apresentam composição química similares, não ocorrendo diferença significativa nos resultados, devido à não dissociação destas frações na escória após a granulação. Desta forma, neste trabalho, por questões práticas, optou-se por considerar no estudo subsequente, a fração não-metálica como sendo a obtida no processo de separação com ímã manual.

Ao comparar as análises das amostras de resfriamento lento (Tabela 18, p. 117) com a fração não-metálica obtida pelo ímã manual (Tabela 37) após a granulação, percebe-se um que, no geral, não ocorreu diferença significativa na composição química. Ocorreu um ligeiro aumento do teor de MgO para a amostra RB1. É importante ressaltar que esta comparação é feita com as amostras de resfriamento lento, na qual foram retiradas das pilhas de estocagem, após passarem pelo processo de beneficiamento e retirada da fração metálica. No caso a amostra RB1, a amostra foi granulada diretamente do pote de escórias, não sofrendo beneficiamento.

De acordo com as relações de estabilidade do MgO, propostas por LUO, e citadas por MONTGOMERY e WANG (1991), descritas pelas equações (6) e (7) do Capítulo 2 desta tese, verifica-se que a amostra RB1 (Tabela 37) também apresenta a relação $\text{MgO} / (\text{FeO} + \text{MnO}) < 1$, sendo, desta forma, o MgO estável, possivelmente formando soluções sólidas com FeO e MnO.

Conforme a norma britânica BS 1047 (1952), para as equações de equilíbrio entre os óxidos CaO e MgO, em relação aos óxidos SiO₂ e Al₂O₃, a amostra RB1 da Tabela 37 não apresenta composição química que atenda às equações (8) e (9) do Capítulo 2. De acordo com LEA (1970), levando-se em consideração esta hipótese, possivelmente a escória pode sofrer desintegração causada pela inversão do C₂S da forma $\beta \rightarrow \gamma$. No entanto, conforme será apresentado no item 4.4.1.4 (Caracterização mineralógica), a amostra RB1 não apresenta C₂S da forma β .

O teor de CaO_{livre} da fração não-metálica da amostra RB1, conforme a Tabela 37, reduziu para 1,4%, em relação aos teores das amostras RL1 a RL4, apresentados na Tabela 18, p.117. É interessante observar que este resultado foi inferior ao teor de 1,7%, correspondente à amostra RL4, que passou por um longo

tempo de envelhecimento ao ar livre. Estes resultados estão condizentes com as citações de ANDO (1978) e de CHAVEPEYR et al. (1979), com relação à redução do teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD granuladas, em relação às escórias de resfriamento lento. A redução do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ está relacionada a uma menor decomposição do C_3S , durante o resfriamento brusco da escória. Este comportamento é similar ao que ocorre para os cimentos Portland, conforme descrito por LEA (1970), TAYLOR (1997) e PEREIRA (1999).

O índice de basicidade da amostra RB1 é igual a 3,92, sendo esta amostra considerada como básica. Os resultados de perda ao fogo indicam um ganho de massa de 1,7% para a amostra RB1. Este resultado pode estar relacionado à oxidação do elevado teor de FeO contido ainda na escória, mesmo após a granulação.

O índice de hidraulicidade da amostra RB1 foi de 5,12, sendo calculado através da equação (11) do Capítulo 2 da tese, e com base na composição química desta amostra. De acordo com a NBR 5735 (1991), que especifica os cimentos Portland fabricados com escórias de alto-forno, o índice de hidraulicidade das escórias deve ser maior que 1. Neste caso, a escória de aciaria granulada (amostra RB1) atende às exigências desta norma. Segundo LEA (1970), o alto teor de CaO é responsável pelos elevados índices de hidraulicidade e de basicidade, dificultando, desta forma, a granulação e a formação da estrutura vítrea da escória, conforme exposto no Capítulo 2.

4.4.1.3 Análises térmicas

A Figura 63 apresenta as termoanálises obtidas pelas curvas de termogravimetria (TG) e de termogravimetria derivada (DTG) para a amostra RB1 e a Tabela 38 resume estes resultados.

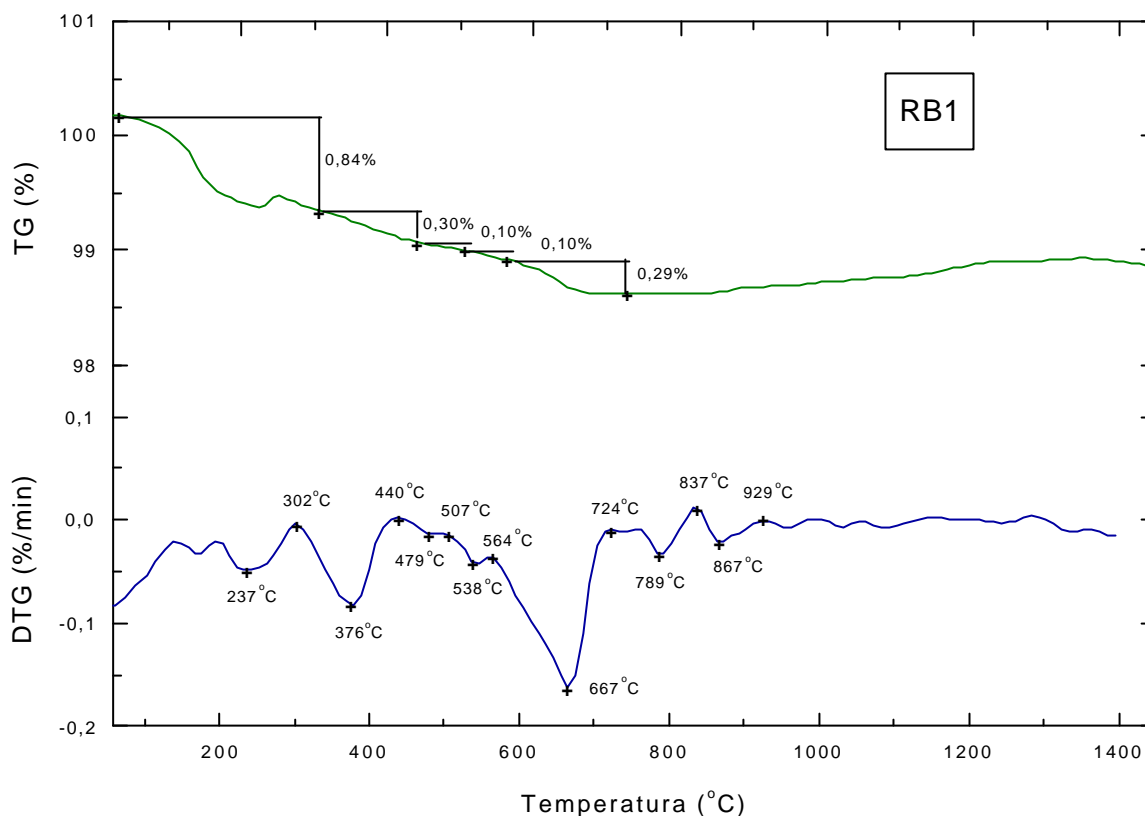


FIGURA 63 Curvas TG/DTG da amostra RB1

TABELA 38 Resultados das termoanálises da amostra RB1- resfriamento brusco

Amostra 1 (RB1)				
Fases Analisadas	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa (%)	PC (%)
H ₂ O _{livre}	25 – 302	237	0,84	-
Mg(OH) ₂	302 – 440	376	0,30	0,67
Ca(OH) ₂	440 – 507	479	0,10	0,31
MgCO ₃	507 – 564	538	0,10	0,09
CaCO ₃	564 – 724	667	0,29	0,37
Outras Perdas	724 – 1450	-	-	-
Total			1,63	-

Obs.: PC = Percentual de CaO ou MgO correspondente a cada fase.

Considerando o CaO_{livre} de 1,4% (Tabela 37), obtido pelo método do etilenoglicol, e o CaO_{livre} devido à dehidroxilação do Ca(OH)₂ igual a 0,31 (Tabela 38), tem-se que o CaO_{livre} remanescente, ou seja, não hidratado, para a amostra RB1 é igual a 1,09%. Estes resultados mostram que 22% do CaO_{livre} total desta amostra se encontra na forma hidratada.

4.4.1.4 Caracterização mineralógica

A Figura 64 apresenta os difratogramas obtidos das análises de difração de raios-X, correspondentes às frações metálica (fração magnética) e não-metálica (fração não-magnética) da amostra RB1, após a separação metálica com ímã manual.

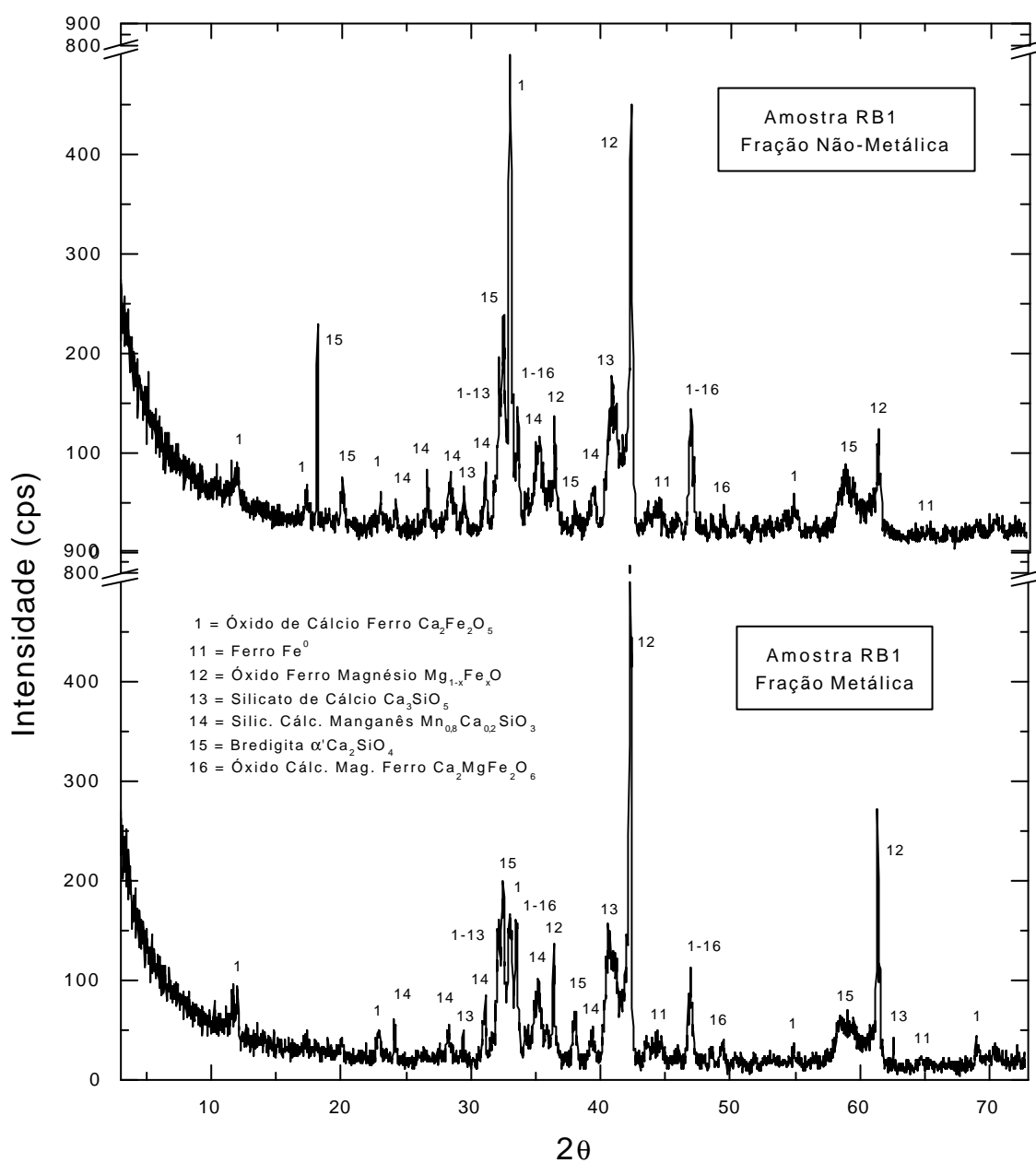


FIGURA 64 Difratograma das frações não-metálica e metálica da amostra RB1

Os compostos encontrados nestas frações foram basicamente os mesmos, variando a intensidade dos picos. Os principais compostos foram: silicato dicálcico, na forma de bredigita – α' C₂S; silicato tricálcico – C₃S; silicato de cálcio e manganês – Mn_{0,8}Ca_{0,2}SiO₃; óxido de cálcio e ferro, na forma de ferrita dicálcica - 2CaO. Fe₂O₃; óxido de ferro e magnésio – Mg_{1-x}Fe_xO; óxido de cálcio, magnésio e ferro – Ca₂MgFe₂O₆; ferro metálico – Fe⁰.

Os difratogramas da Figura 64 mostram pequenos halos de amorfismo próximo aos ângulos de 30 a 35°; 40 e 45°; e 55 a 60°, correspondentes à região do silicato dicálcico (α' C₂S) e do silicato tricálcico (C₃S). Os picos cristalinos de óxido de ferro e magnésio (Mg_{1-x}Fe_xO) apresentaram-se bastante intensos, principalmente para a fração metálica da amostra. Já os picos referentes ao óxido de cálcio e ferro (2CaO. Fe₂O₃) foram mais pronunciados na fração não-metálica. Estes resultados são similares, em parte, aos resultados obtidos por MURPHY et al. (1995), no qual estes autores também detectaram a presença de alguns picos cristalinos para escória LD granulada em laboratório. A escória analisada por estes autores possuía um índice de basicidade de 1,98, bastante inferior aos obtidos para as amostras estudadas nesta tese.

Ao comparar os difratogramas da Figura 64 com os apresentados nas Figuras 32 a 35 (p. 127 e 128) deste Capítulo, referentes às amostras RL1 a RL4 (resfriamento lento), nota-se que o C₃S, considerado como o principal responsável pelas propriedades cimentícias, e o α' C₂S, que apresenta moderadas propriedades cimentícias (LEA, 1970), foram detectados na amostra RB1. Já o β C₂S (larnita), considerado como metaestável (LEA, 1970), não foi detectado na amostra RB1. Segundo LEA (1970), a fração cristalina referente ao α' C₂S pode não ser inerte, contribuindo para a resistência das escórias. Desta forma, o resfriamento brusco da escória LD proporcionou menor decomposição do C₃S em (C₂S + CaO_{livre}), considerando a presença do C₃S na amostra RB1, conforme as análises de DRX, e a redução do teor de CaO_{livre}, mostrada na Tabela 37, p. 170.

Apesar do teor de MgO da amostra RB1 (Tabela 37) ter sido superior aos obtidos para as amostras de resfriamento lento (Tabela 18, p. 117), este óxido não foi detectado na amostra RB1 sob a forma de periclásio, considerada por GEISELER e SCHLOSSER (1988) e por MONTGOMERY e WANG (1991) como a forma mais propícia à expansão. Conforme as análise de DRX da Figura 64, o MgO está

combinado na forma de óxido de ferro e magnésio ($Mg_{1-x}Fe_xO$) e na forma de óxido de cálcio, magnésio e ferro ($Ca_2MgFe_2O_6$).

De acordo com as citações de MURPHY et al. (1995), o óxido de ferro FeO na forma de wustita pura pode se encontrar instável nas escórias. Desta forma, ao comparar os difratogramas da Figura 64 com os apresentados nas Figuras 32 a 35, observa-se que, na escória granulada, o FeO não mais se apresenta sob a forma de wustita pura, mas na forma de óxidos de ferro e magnésio.

4.4.1.5 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação da amostra RB1 (fração não-metálica) foi de 82% e o índice de refração foi de 1,65. Por estes resultados tem-se que o grau de vitrificação da amostra RB1 foi inferior aos valores obtidos para as escórias de alto-forno que, segundo LEA (1970), geralmente apresentam grau de vitrificação superior a 95%. METHA e MALHOTRA (1996) citam que o grau de vitrificação de escórias de alto-forno deve ser no mínimo 67% quando empregadas em cimentos britânicos. Sob este aspecto, a escória LD granulada atende a este valor mínimo. A composição química exerce influência na vitrificação das escórias (MOSTAFA et. al., 2001). De acordo com GEISELER (1988), as escórias LD que possuem basicidade superior a 2 são mais difíceis de solidificarem-se na forma vítrea. O índice de refração da amostra RB1 está dentro da faixa de 1,635 e 1,67, sendo esta faixa considerada por LEA (1970) usual para as escórias de alto-forno vítreas.

4.4.1.6 Caracterização Microestrutural

A Figura 65 mostra uma micrografia da forma esférica de um grão da amostra RB1, e a Figura 66 ilustra a textura superficial deste grão. As imagens foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários.

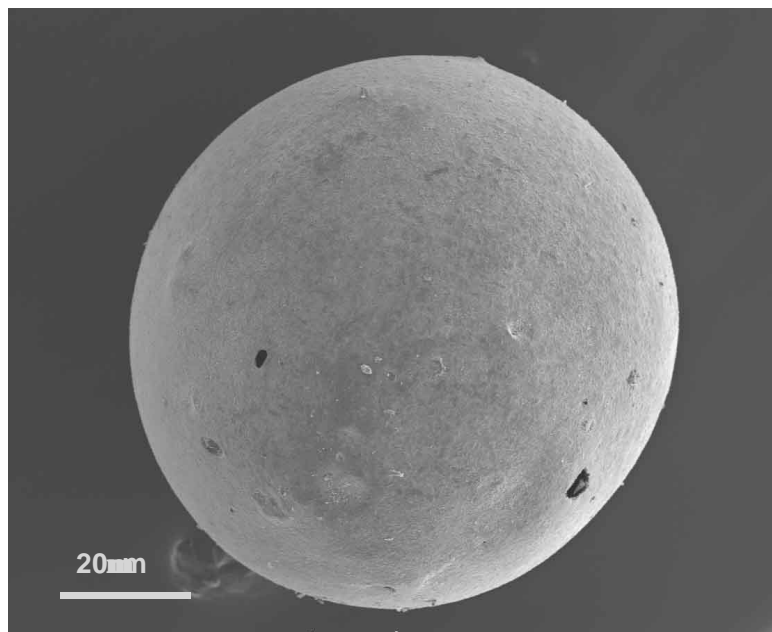


FIGURA 65 Micrografia de um grão esférico da amostra RB1 - escória de resfriamento brusco - MEV por elétrons secundários (ampliação de 50X)

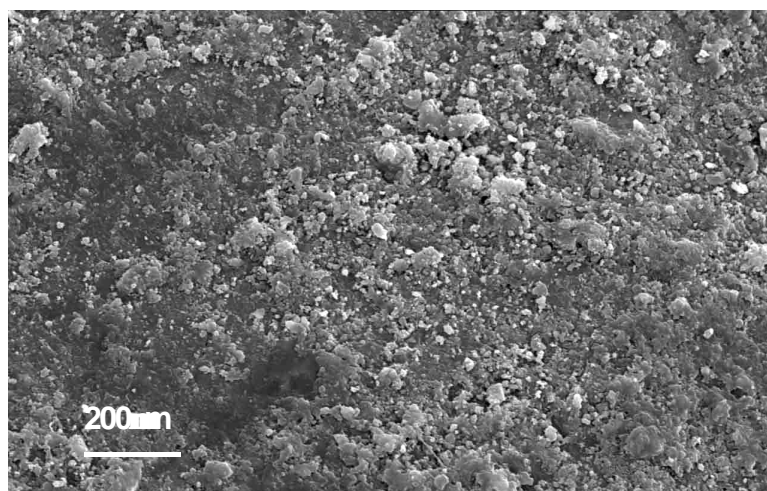


FIGURA 66 Micrografia da textura do grão esférico da amostra RB1 - escória de resfriamento brusco - MEV por elétrons secundários (ampliação de 1600X)

A Figura 66 mostra que a granulação conferiu à amostra RB1 uma textura mais lisa em relação à escória de resfriamento lento, como observado na Figura 36 (p. 130) deste Capítulo.

As Figuras 67 a 73 mostram micrografias da amostra RB1, obtida por microsonda eletrônica (MS) por elétrons retro-espalhados. Foi observado que,

microscopicamente, não houve diferença entre grãos de forma esférica ou cúbica. A Tabela 39 apresenta a análise por WDS (espectrometria por dispersão de comprimento de onda), realizada em pontos localizados nas bordas (B) da amostra, conforme indicado nas Figuras 67 a 69, e em pontos localizados na região central (C) da amostra, conforme as Figuras 70 a 73. Os pontos analisados estão detalhados na Tabela 39, sob a forma de óxidos. Os pontos referentes ao ferro metálico estão expressos na forma elementar.

As fissuras que aparecem nas Figuras 68 e 69 são procedentes do processo de resfriamento brusco, onde o choque térmico entre a escória líquida e a água, as tensões térmicas geradas, e a retração na solidificação, provocam as fissuras e a fragmentação da escória.

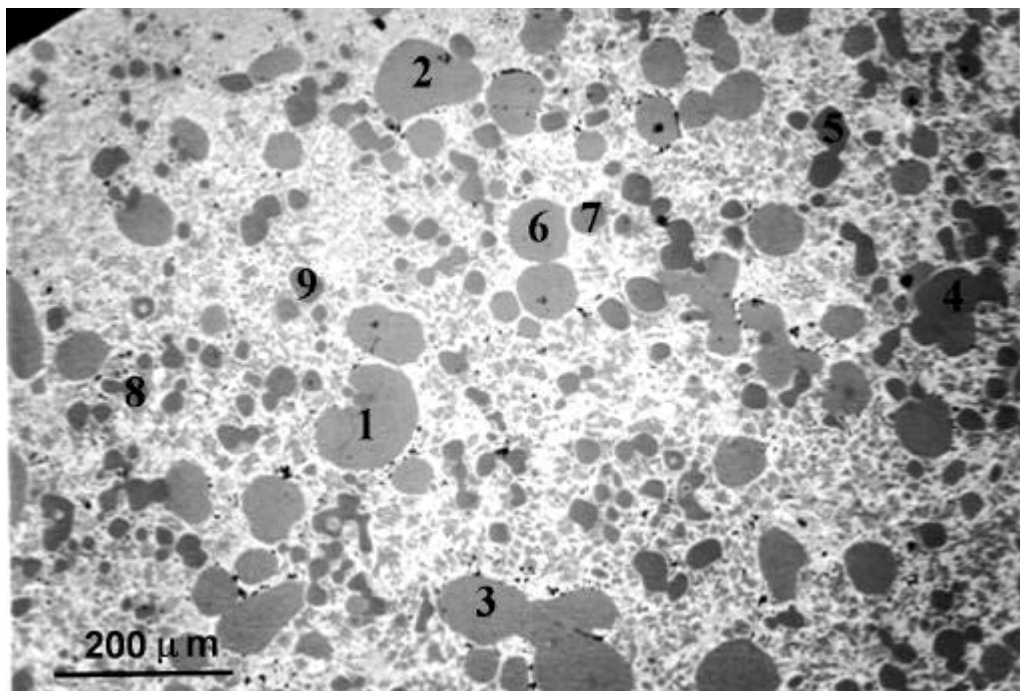


FIGURA 67 Micrografia da amostra RB1 - resfriamento brusco (borda da amostra) MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

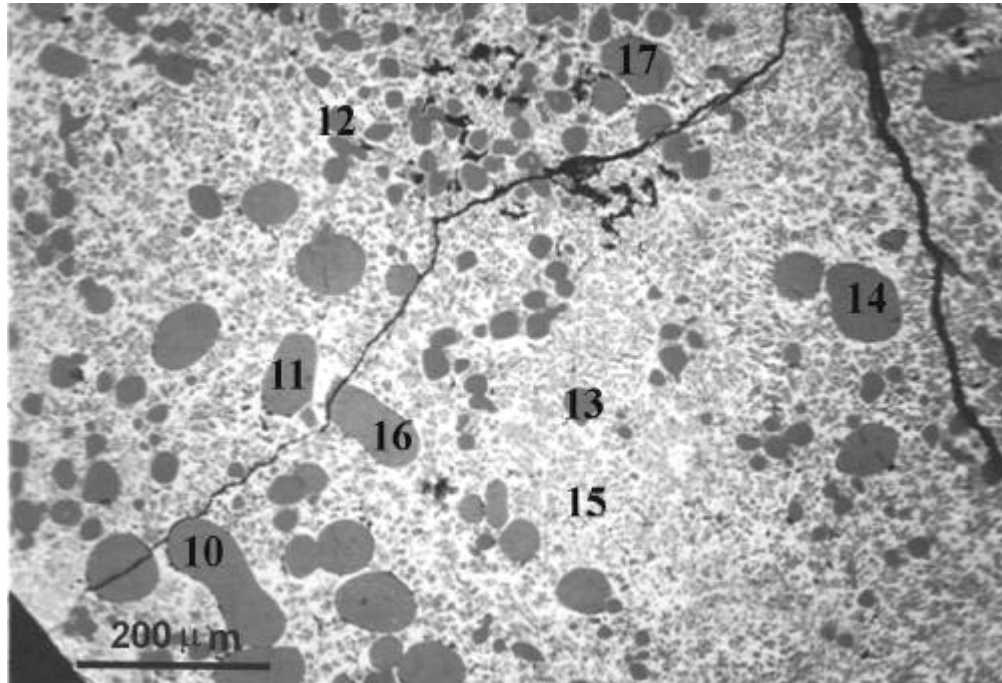


FIGURA 68 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (borda da amostra)
 MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
 Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

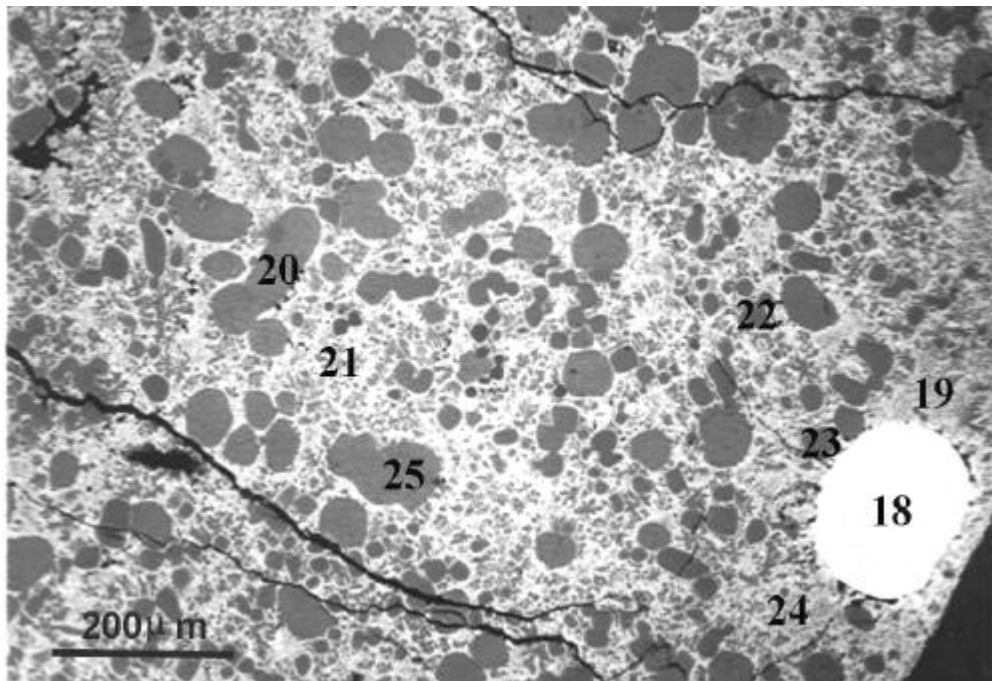


FIGURA 69 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (borda da amostra)
 MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
 Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

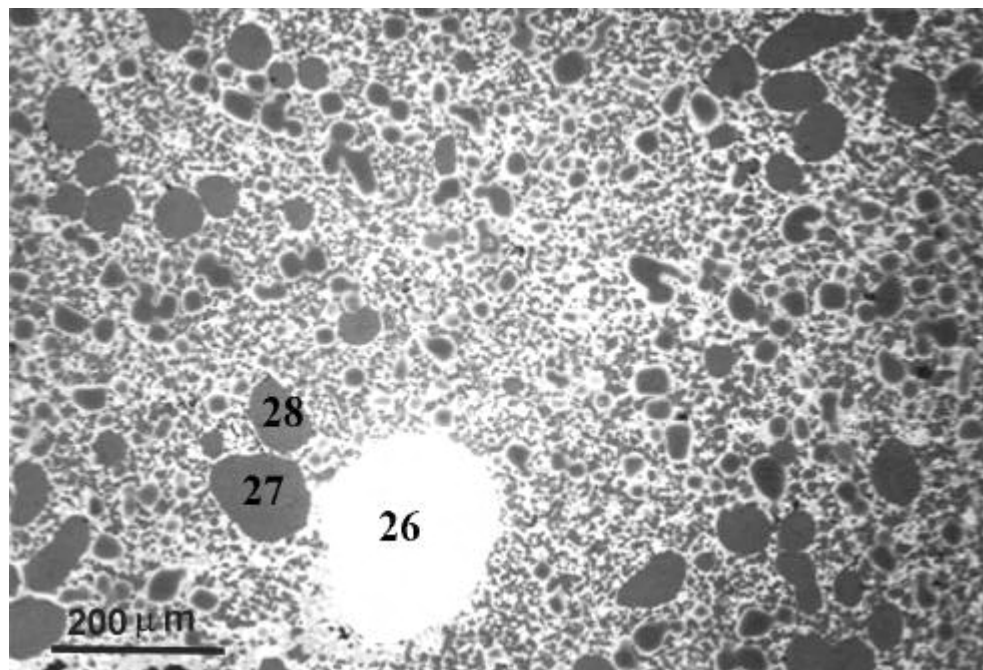


FIGURA 70 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (centro da amostra)
MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

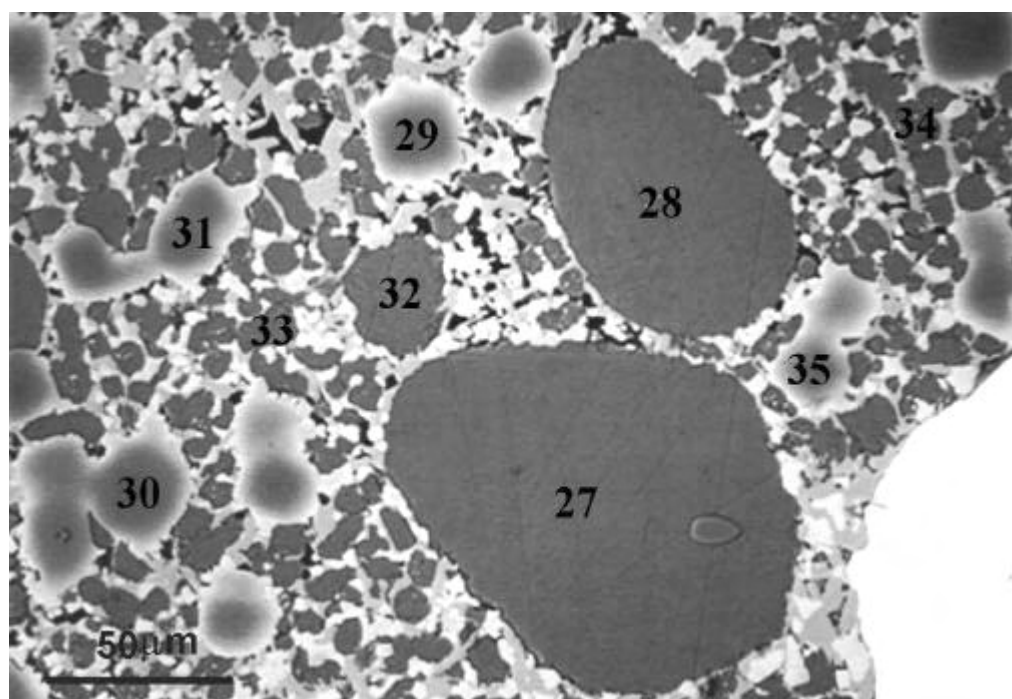


FIGURA 71 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (centro da amostra)
MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

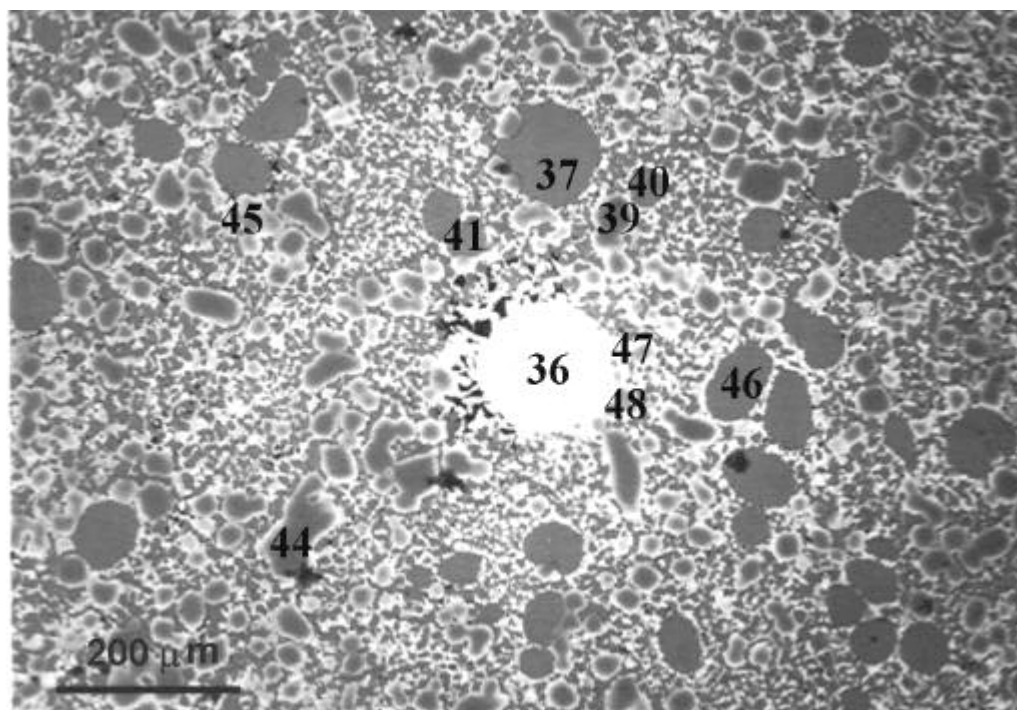


FIGURA 72 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (centro da amostra)
MS – elétrons retro-espalhados (ampliação de 100X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

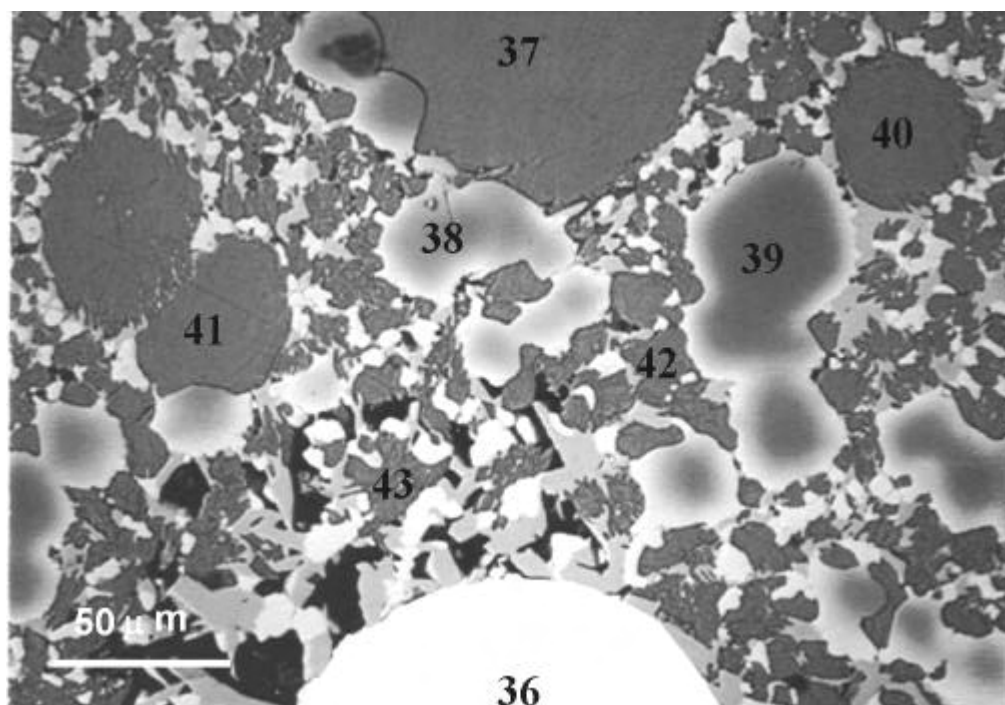


FIGURA 73 Micrografia da amostra RB1 – resfriamento brusco (centro da amostra)
MS - elétrons retro-espalhados (ampliação de 400X)
Obs.: Os números indicados mostram os pontos submetidos à análise por WDS.

TABELA 39 Análise por MS/WDS da amostra RB1- resfriamento brusco

Silicato Dicálcico										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
1 B	0,53	0,39	5,92	61,85	0,02	0,31	0,19	0,77	29,57	99,55
2 B	0,48	0,48	4,41	62,13	0,00	0,37	0,21	0,78	29,78	98,64
3 B	0,65	0,33	5,39	62,12	0,03	0,35	0,16	0,87	29,94	99,84
6 B	0,60	0,38	5,13	61,69	0,01	0,33	0,18	0,80	30,13	99,25
10 B	0,56	0,39	5,12	61,50	0,02	0,41	0,25	1,03	29,60	98,88
11 B	0,51	0,43	5,07	61,98	0,07	0,37	0,24	1,06	29,73	99,46
14 B	0,61	0,38	5,17	61,09	0,05	0,66	0,21	0,82	29,64	98,63
16 B	0,57	0,35	5,96	61,53	0,05	0,44	0,32	0,87	29,47	99,56
17 B	0,91	0,40	5,58	60,95	0,08	0,56	0,11	0,93	29,77	99,29
20 B	0,42	0,43	4,93	62,10	0,07	0,41	0,16	0,99	29,53	99,04
25 B	0,74	0,48	4,74	61,63	0,01	0,55	0,11	1,11	29,95	99,32
27 C	0,24	0,39	4,84	61,95	0,00	0,22	0,26	0,78	29,76	98,44
28 C	0,33	0,35	4,77	61,67	0,08	0,27	0,16	0,94	29,57	98,14
32 C	0,17	0,35	4,93	62,11	0,06	0,22	0,17	0,88	29,68	98,57
33 C	0,17	0,55	5,20	61,90	0,05	0,41	0,35	1,93	28,75	99,31
34 C	1,15	0,70	5,29	61,44	0,11	1,48	0,36	2,45	26,71	99,70
37 C	0,23	0,43	5,16	61,91	0,06	0,25	0,17	0,94	29,26	98,41
40 C	0,11	0,39	4,81	62,58	0,10	0,16	0,11	0,83	29,51	98,60
41 C	0,13	0,40	4,97	62,40	0,06	0,25	0,25	1,09	29,85	99,40
42 C	0,08	0,62	5,24	62,60	0,02	0,16	0,26	1,48	28,64	99,10
43 C	0,99	0,64	4,24	62,06	0,73	0,73	0,15	3,01	28,74	101,29
46 C	0,16	0,42	4,84	62,11	0,00	0,24	0,08	1,05	29,86	98,76
Óxido Cálcio Ferro										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
15 B	0,15	9,69	1,47	47,59	0,05	0,31	0,00	33,84	6,30	99,40
19 B	0,41	9,67	1,01	46,74	0,10	0,95	2,73	28,99	6,26	96,86
21 B	1,38	6,11	1,10	43,29	0,37	2,70	2,85	33,18	6,50	97,48
24 B	1,22	9,75	2,74	42,01	0,32	3,35	0,79	33,40	1,99	95,57
Óxido Ferro Magnésio										
Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Total
4 B	57,35	0,05	0,17	2,59	1,21	12,53	0,00	25,94	0,00	99,84
5 B	58,58	0,04	0,00	2,54	1,12	12,72	0,01	24,56	0,00	99,57
7 B	56,25	0,08	0,00	2,80	1,24	12,42	0,00	25,97	0,01	98,77
8 B	44,58	0,08	0,04	2,70	0,95	11,24	0,01	38,66	0,30	98,56
9 B	56,33	0,14	0,10	2,89	1,31	12,57	0,12	25,63	0,03	99,12
12 B	51,51	0,05	0,00	2,25	1,06	12,97	0,03	33,47	0,06	101,40
13 B	58,37	0,03	0,01	2,41	0,96	11,14	0,04	26,19	0,00	99,15
22 B	56,65	0,07	0,09	2,78	1,14	13,13	0,07	25,67	0,00	99,60
23 B	55,96	0,06	0,04	3,08	1,43	13,54	0,03	25,19	0,00	99,33
29 C	55,73	0,06	0,01	2,39	0,98	11,92	0,00	27,32	0,00	98,41
30C	50,75	0,01	0,04	2,79	1,13	13,29	0,10	30,92	0,00	99,03
31 C	41,04	0,03	0,00	3,18	1,09	12,47	0,17	40,90	0,00	98,88
35 C	43,87	0,03	0,00	2,60	0,99	11,82	0,11	37,74	0,02	97,18
38 C	47,15	0,07	0,01	2,55	1,16	12,81	0,00	34,68	0,02	98,45
39 C	57,94	0,03	0,05	2,67	1,08	12,42	0,08	24,56	0,03	98,86
44 C	56,97	0,06	0,09	2,21	1,26	12,69	0,01	25,24	0,03	98,56
45 C	56,13	0,06	0,02	2,55	1,14	12,66	0,00	26,16	0,00	98,72
47 C	29,15	0,02	0,04	2,87	1,08	9,07	0,10	56,88	0,09	99,30
48 C	13,81	0,07	0,03	7,94	0,96	11,31	0,00	64,18	0,04	98,34
Ferro Metálico										
Ponto	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Ti	Fe	Si	Total
18 B	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,04	0,02	100,65	0,00	100,75
26 C	0,01	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	100,79	0,02	100,90
36 C	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,00	0,01	100,02	0,00	100,13

As maiores regiões de coloração cinza, representadas pelos pontos 1, 2, 3 e 6 (Figuras 67), pelos pontos 10, 11, 14, 16 e 17 (Figura 68), pelos pontos 20, 25 (Figura 69), pelos pontos 27, 28, 32, 33 e 34 (Figuras 70 e 71), pelos pontos 37, 40, 41, 42, 43 e 46 (Figuras 72 e 73), correspondem à fase C_2S , conforme os dados da Tabela 39.

As regiões mais claras, representadas pelos pontos 15 (Figura 68), e pelos pontos 19, 21 e 24 (Figura 69), possivelmente constituem um óxido de cálcio e ferro.

Já as pequenas regiões de coloração cinza, representadas pelos pontos 4, 5, 7, 8 e 9 (Figura 67), pelos pontos 12, 13 (Figura 68), pelos pontos 22 e 23 (Figura 69), pelos pontos 29, 30, 31 e 35 (Figura 71), pelos pontos 38, 39, 44, 45, 47 e 48 (Figuras 72 e 73), possivelmente constituem um óxido de ferro e magnésio, contendo também MnO .

Os pontos 18, 26 e 36, situados nas regiões brancas das Figuras 69, 70, 71, 72, 73, referem-se às partículas de ferro metálico, localizadas tanto nas bordas (B) como na região central (C) da amostra. O ferro metálico nas micrografias aparece no formato esférico e apresenta brilho característico diferenciado do FeO , como por exemplo, no ponto 26 da Figura 70.

As inclusões de ferro metálico na forma esférica, segundo GOLDRING e JUNCKES (1997), se expostas, podem oxidar. De acordo com as citações de KRAMER (1960), a elevada basicidade das escórias básicas contribui com o aumento da viscosidade das mesmas. Desta forma, a alta basicidade da escória LD pode ter influenciado a viscosidade da escória líquida, dificultando, assim, a separação de sua fração metálica, conforme ocorreu para a amostra RB1.

Segundo RIBOUD e DENIER (1978), os cristais crescem na proporção que a velocidade de resfriamento diminui. As análises por microsonda eletrônica realizadas na amostra RB1 mostraram que as fases compostas pelo MgO estão distribuídas na amostra, não havendo a ocorrência de grandes concentrações de cristais de periclásio, que poderiam causar reações expansivas, como no caso da escória de resfriamento lento, conforme mostrado nas Figuras 38 a 40 (p. 131 e 132). Desta forma, o resfriamento brusco proporcionou a formação de uma fase composta por óxido de ferro e magnésio, distribuída pela amostra.

4.4.2 Análise da expansão da escória granulada na usina

Os resultados apresentados na Tabela 40 referem-se aos ensaios de expansibilidade pelo método das agulhas “Le Chatelier”, obtidos para a amostra RB1 - resfriamento brusco, empregada na forma pulverulenta. Nos ensaios de expansibilidade pelos métodos a frio e a quente, não foram detectadas aberturas das agulhas para ambas as pastas, contendo escória e cimento, e somente cimento.

TABELA 40 Expansibilidade “Le Chatelier” – métodos a quente e a frio

Misturas das Pastas (% em massa)	Relação a/agl	Expansão Média (mm)	Idade das Escórias
70%RB1 + 30% cimento	0,23	0	-
100% cimento	0,32	0	-

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes.

Os resultados da Tabela 40 indicam que no caso da amostra RB1 ser empregada como substituição do cimento, problemas de expansão não ocorreriam. Apesar da amostra RB1 apresentar um teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ total de 1,40% (Tabela 37, p. 170) e um teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente de 1,09%, caso esta amostra apresentasse expansão, segundo LEA (1970), a expansão começaria a ser danosa quando o $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente excedesse a 2%. É interessante também observar que, para a amostra RL4 - resfriada lentamente e exposta ao intemperismo por um longo período, o baixo teor deste óxido (Tabela 20, p. 123) não foi suficiente para provocar expansão desta amostra quando ensaiada pelo método das agulhas de “Le Chatelier”, conforme mostrado nos resultados da Tabela 30 (p. 145).

Portanto, a redução do teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e a não ocorrência do MgO na forma de periclásio, como consequência do resfriamento brusco das escórias de aciaria LD, podem ser considerados fatores positivos no que se refere à expansão destas escórias, podendo as mesmas serem empregadas na forma pulverulenta, como cimentos ou adições. No entanto, as inclusões de ferro metálico nas amostras devem ser avaliadas.

4.4.3 Atividade pozolânica da escória granulada na usina

4.4.3.1 Método químico

Os resultados do ensaio de atividade pozolânica da escória granulada na usina, realizado com a amostra RB1 e cimento Portland CPIS-32, obtidos pelo método químico, estão detalhados na Tabela 41 e ilustrados na Figura 74. Os resultados obtidos somente para o cimento também são apresentados. A superfície específica da amostra RB1 é de $4,46\text{m}^2/\text{g}$.

TABELA 41 Atividade pozolânica da escória granulada na usina – amostra RB1 – método químico

Amostra	Milimoles (OH ⁻ /L)	Milimoles CaO/L	Pozolanicidade
35% escória + 65% cimento (em volume)	43,1	11,2	Sim
100% cimento	54,1	10,4	Não

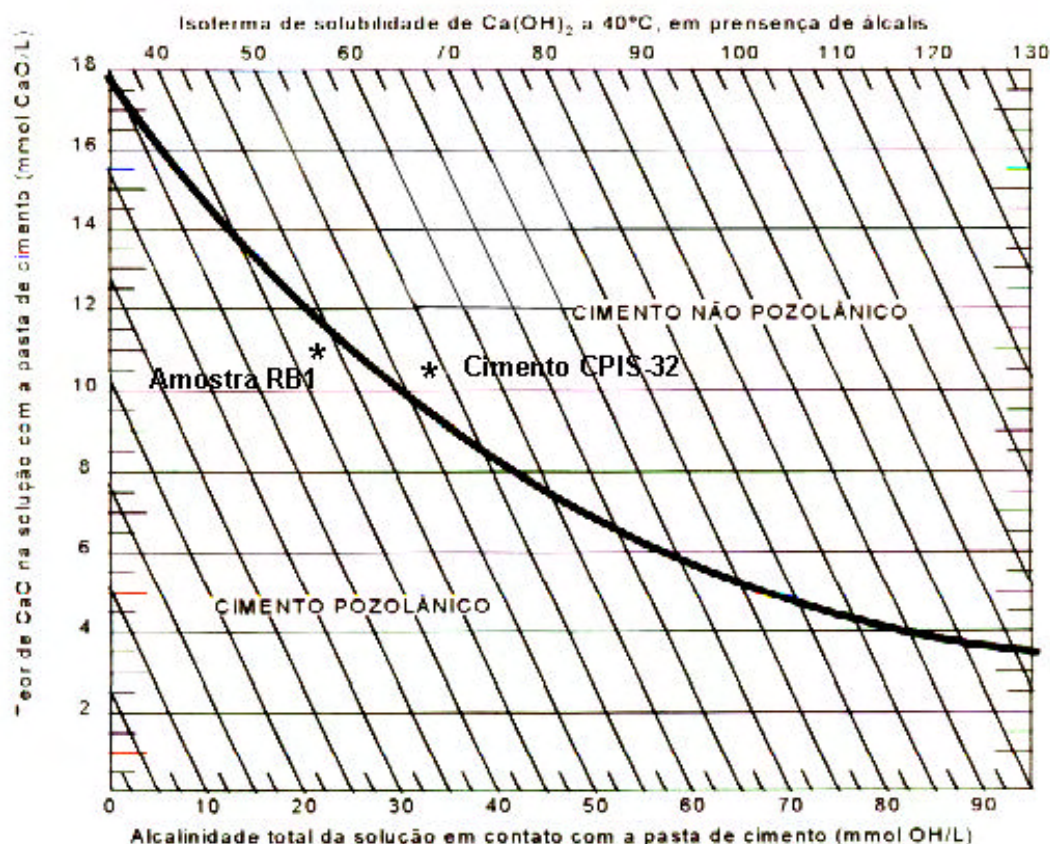


FIGURA 74 Diagrama de pozolanicidade da amostra RB1 e do cimento CPIS-32

Os resultados da Tabela 41 e da Figura 74 mostram que após a granulação, a amostra RB1 apresentou propriedades pozolânicas, de acordo com o método químico da NBR 57563 (1991). Estes resultados foram próximos à curva limite da Figura 74, porém, situados na região abaixo da curva limite, considerada para os materiais pozolânicos. Conforme a composição química da amostra RB1 (fração não-metálica), apresentada na Tabela 37, p. 170, e de acordo com as especificações da NBR 12653 (1992) para materiais pozolânicos, esta amostra não apresenta composição química adequada às exigências desta norma, com relação ao somatório ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) de no mínimo 50%, para ser considerada como material pozolânico. As escórias de aciaria LD podem ser consideradas como materiais cimentantes, em função do elevado teor de CaO que possuem, geralmente próximos a 40%, como também ocorre para as escórias de alto-forno. Desta forma, se o CaO fosse desconsiderado nestas escórias, conseqüentemente o somatório ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) tornaria-se mais elevado e estas escórias possivelmente poderiam ser consideradas como materiais pozolânicos.

Segundo LEA (1970), ainda não existe uma correlação fechada entre a composição química, a finura e o estado vítreo dos materiais pozolânicos. O mesmo autor acrescenta que as limitações sobre a composição química dos materiais podem não ser necessariamente restritivas. MEHTA e MALHOTRA (1996) citam que a relação entre estado vítreo e atividade pozolânica é complexa, e sugerem o desenvolvimento de normas que considerem as características físicas e mineralógicas, além da composição química das pozolanas. Como exemplo desta complexidade, conforme já citado no Capítulo 2 desta tese, MOURA (2000) observou que escórias de cobre, que possuíam estrutura cristalina, apresentavam atividade pozolânica, enquanto que escórias granuladas de aciaria elétrica, analisadas por MASUERO (2001), possuíam estrutura vítrea e não desenvolveram atividade pozolânica quando analisadas pelo método químico.

4.4.3.2 Método das argamassas de cimento

Os resultados do ensaio de atividade pozolânica da amostra RB1 e do cimento Portland CPIS-32, obtidos pelo método das argamassas de cimento, estão na Tabela 42.

TABELA 42 Pozolanicidade da amostra RB1 – método das argamassas de cimento

Argamassa	Água Requerida (%)	Consistência (mm)	a/agl	Resistência Média Compressão Axial (MPa)	Índice de Atividade Pozolânica (%)
35% escória 65% cimento (em volume)	98	225	0,46	40,5	114,1
100% cimento	100	226	0,50	35,5	100,0
Especificações NBR 12653 (1992)	<110	225 ± 5	-	-	Mínimo 75

Obs.: a/agl = relação água/aglomerantes.

Os resultados da Tabela 42 mostram que a amostra RB1 apresenta um índice de atividade pozolânica superior ao valor mínimo estipulado pela NBR12653 (1992) e superior ao obtido para as argamassas de referência. Estes resultados confirmam os resultados obtidos pelo método químico. De acordo com os dados da Tabela 42, verifica-se que o índice de atividade pozolânica para a escória granulada foi bastante superior ao obtido para a escória de resfriamento lento, apresentado na Tabela 29 (p. 143). Estes resultados indicam uma melhoria das propriedades pozolânicas ou da formação de produtos cimentícios em virtude das reações com o Ca(OH)_2 , após a granulação das escórias LD. Estes resultados foram semelhantes aos resultados obtidos por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica.

4.4.4 Avaliação do cimento composto com escória granulada na usina

Os resultados da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova de argamassas, confeccionadas com a substituição de 0; 6; 20 e 34% de clínquer por escória granulada (amostra RB1), rompidos aos 3, 7, 28 e 91 dias, estão descritos na Tabela 43. Estes resultados estão na forma de gráficos que avaliam o comportamento da resistência à compressão com a idade dos corpos-de-prova (Figura 75), e com o teor de escória (Figura 76).

TABELA 43 Resistência à compressão de argamassas com escória granulada

Teor de 0% de escória								
Parâmetros Avaliados no Desvio Relativo	3 dias	3 dias	7 dias	7 dias	28 dias	28 dias	91 dias	91 dias
	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)
	66,15	33,7	65,40	33,3	76,50	39,0	109,0	55,5
	61,25	31,2	69,80	35,6	79,10	40,3	91,1	46,4 •
	55,15	28,1 •	63,70	32,5	82,65	42,1	99,1	50,5
66,70	34,0	56,50	28,8 •	96,40	49,1 •	107,5	54,8	
M (MPa)		31,8		32,6		42,6		51,8
DRM (%)		11,6		11,7		15,3		10,4
NM (MPa)		33,0		33,8		40,5		53,6
NDRM (%)		5,5		5,3		4,0		5,8
Teor de 6% de escória								
Parâmetros Avaliados no Desvio Relativo	3 dias	3 dias	7 dias	7 dias	28 dias	28 dias	91 dias	91 dias
	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)
	55,15	28,1	66,0	33,6	79,35	40,4	101,6	51,8
	59,30	30,2	60,65	30,9	78,40	39,9	78,9	40,2 •
	58,05	29,6	63,55	32,4	82,90	42,2	113,0	57,5
45,95	23,4 •	59,40	30,3	97,50	49,7 •	104,7	53,3	
M (MPa)		27,8		31,8		43,1		50,7
DRM (%)		15,8		5,7		15,3		20,7
NM (MPa)		29,3				40,8		54,2
NDRM (%)		4,1				3,4		6,0
Teor de 20% de escória								
Parâmetros Avaliados no Desvio Relativo	3 dias	3 dias	7 dias	7 dias	28 dias	28 dias	91 dias	91 dias
	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)
	34,55	17,6	50,30	25,6	64,15	32,7	86,0	43,8
	36,20	18,4	51,05	26,0	68,50	34,9	93,9	47,8
	35,45	18,1	53,15	27,1	83,30	42,4 •	89,7	45,7
34,80	17,7	51,80	26,4	67,95	34,6	89,5	45,6	
M (MPa)		18,0		26,3		36,2		45,7
DRM (%)		2,2		3,0		17,1		4,6
NM (MPa)						34,1		
NDRM (%)						4,1		
Teor de 34% de escória								
Parâmetros Avaliados no Desvio Relativo	3 dias	3 dias	7 dias	7 dias	28 dias	28 dias	91 dias	91 dias
	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)	Carga (KN)	Tensão (MPa)
	17,30	8,8	44,05	22,4	51,05	26,0 •	89,8	45,8
	16,75	8,5	42,05	21,4	63,25	32,2	86,8	44,2
	19,55	10,0	44,90	22,9	66,20	33,7	84,2	42,9
16,50	8,4	42,05	21,4	63,70	32,5	72,1	36,7 •	
M (MPa)		8,9		22,0		31,1		42,4
DRM (%)		12,4		4,1		16,4		13,4
NM (MPa)		8,6				32,8		44,3
NDRM (%)		2,3				2,9		3,4

Obs.: M = média; DRM = desvio relativo máximo; NM = nova média; NDRM = novo desvio relativo máximo; • valor individual excluído do cálculo da nova média.

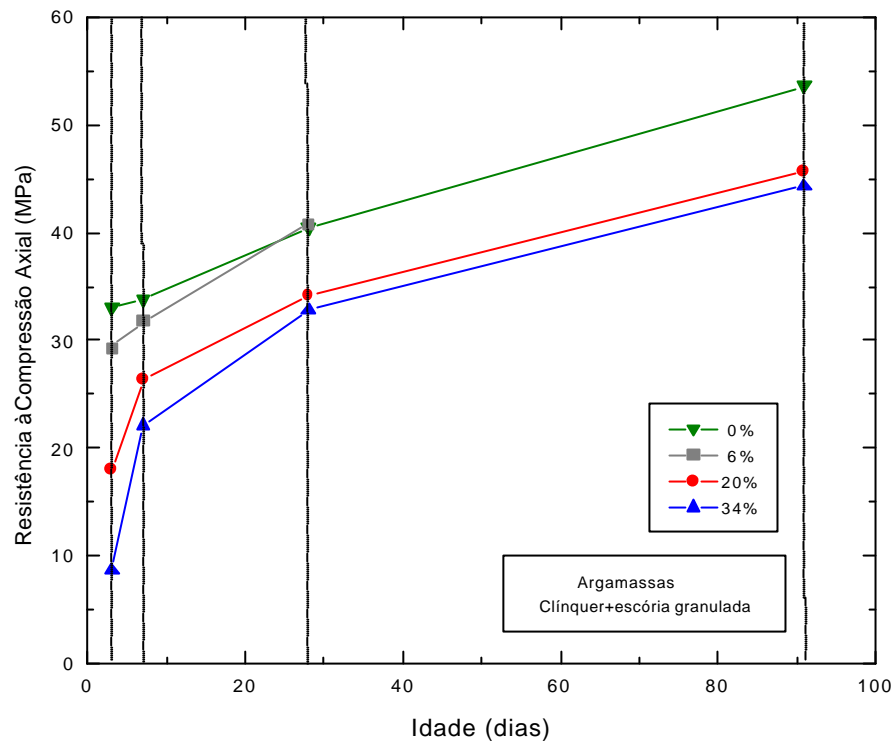


FIGURA 75 Resistência à compressão em função da idade dos corpos-de-prova - argamassas com clínquer e escória granulada

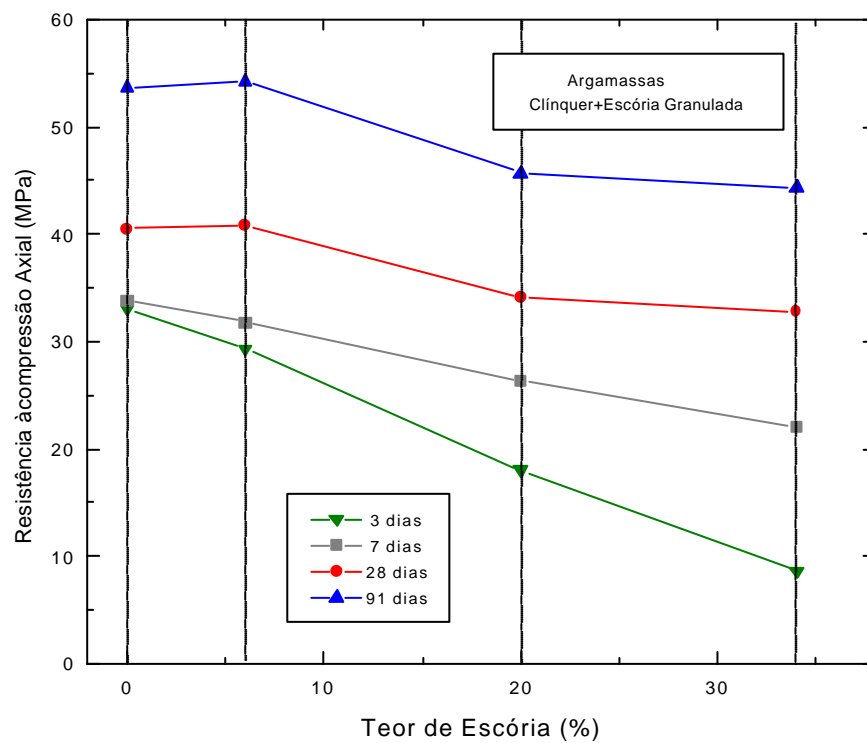


FIGURA 76 Resistência à compressão em função do teor de escória - argamassas com clínquer e escória granulada

Foi realizada uma análise de variância dos resultados obtidos na Tabela 44, a fim de se comparar estatisticamente, a influência das variáveis investigadas, ou seja, o teor de escória utilizado e a idade dos corpos-de-prova de argamassa, bem como a interação entre estas variáveis. A Tabela 44 apresenta os resultados desta análise, calculados com o auxílio do programa “*Statistica*”.

TABELA 44 Análise de variância dos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão axial de argamassas com clínquer e escória granulada

Fator	GDL	MQ	F calculado	Significância
Teor de Escória	3	529,644	251,246	DS
Idade	3	1833,527	869,766	DS
Teor de Escória x Idade	9	35,604	16,889	DS
Erro	38	2,1081		
Total	53			

Obs.: GDL = grau de liberdade; MQ = médias quadradas; DS = diferença significativa

Os dados da Tabela 44 mostram que tanto o teor de escória quanto a idade dos corpos-de-prova apresentam influência significativa nos resultados da resistência à compressão axial das argamassas, para um nível de 95% de confiabilidade, assim como existe uma interação entre estas duas variáveis.

De acordo com os dados da Tabela 43 e a Figura 75, observa-se que, conforme esperado, todas as argamassas apresentaram crescimento da resistência com o aumento da idade dos corpos-de-prova. As argamassas com teor de 6% de substituição de clínquer atingiram os mesmos níveis de resistência à compressão que as argamassas de referência, para as idades de 28 e 91 dias. Para as argamassas com teor de 20% de substituição de clínquer, estes resultados foram inferiores, chegando a atingir uma redução de 15,8% e 14,7% para as idades de 28 e 91 dias, respectivamente. As argamassas com teor de 34% de substituição apresentaram redução na resistência de 19,0% e 17,4% aos 28 e 91 dias, respectivamente. Apesar da redução da resistência, no geral, as argamassas atingiram as resistências mínimas, especificadas pela NBR 11578 (1991) para o cimento Portland composto. Conforme esta norma, o cimento deve atingir uma resistência mínima de 10; 20 e 32 MPa, para as idades de 3, 7 e 28 dias, respectivamente.

Pela Figura 76, nota-se a influência do teor de escória na resistência à compressão das argamassas. Os dados da Tabela 43 e a Figura 76 mostram que a influência do teor de escória na resistência à compressão diminui com o aumento da idade das argamassas, evidenciando assim, o desenvolvimento mais lento da resistência para argamassas com maiores teores de escória. Estes resultados podem estar relacionados à composição química da amostra RB1, conforme a Tabela 37, p. 170, cujo teor de CaO presente nesta amostra contribui, em maior parte, para a formação da fase C_2S em relação à fase C_3S . O aumento de resistência nas idades mais avançadas está relacionado à lenta hidratação do C_2S e também às reações pozolânicas/cimentantes que ocorrem mais lentamente. CONJEAUD et al. (1981) sugerem a incorporação de Al_2O_3 às escórias de aciaria, contribuindo, assim, para a formação do C_4AF , composto que poderia aumentar a reatividade das escórias nas primeiras idades.

É importante ressaltar que todas as argamassas foram moldadas com a relação água/aglomerante fixa em 0,48, de acordo com as recomendações da NBR 7215 (1996) – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Durante a moldagem foi observado um aumento da consistência das argamassas com o aumento do teor de escória. Este aumento de consistência está relacionado à elevada massa específica da escória, proporcionando menor quantidade de grãos deste resíduo para uma mesma relação água/aglomerante. Conseqüentemente, a menor superfície de molhagem destes grãos conferiu às argamassas maior quantidade de água livre, aumentando, assim, a consistência das argamassas. Este fato também ocorreu para os concretos com adição de escórias de resfriamento lento, conforme exposto no item 4.2.1 desta tese. Uma alternativa para a melhoria das resistências mecânicas das argamassas com escória seria adotar a substituição do clínquer por escória em volume, e não em massa, como recomenda a norma, considerando a diferença entre as massas específicas do cimento e da escória.

4.5 ENSAIOS COM ESCÓRIA DE ACIARIA GRANULADA NO LABORATÓRIO

Neste item são apresentados os resultados obtidos no estudo complementar de granulação da escória LD (amostra RL1), sob a forma de refusão,

conforme a metodologia descrita no Capítulo 3. Os testes foram realizados no LASID. Os resultados referem-se às amostras 6 e 7, denominadas RB2 e RB3, respectivamente. Durante o aquecimento no forno, a amostra RB2 permaneceu na temperatura de 1450°C por 30 minutos e a amostra RB3 permaneceu nesta temperatura por 90 minutos.

4.5.1 Caracterização da escória granulada no laboratório

As Figuras 77 e 78 ilustram o aspecto físico das amostras RB2 e RB3, respectivamente, após a granulação no LASID.



FIGURA 77 Aspecto físico da amostra RB2 após a granulação



FIGURA 78 Aspecto físico da amostra RB3 após a granulação

A amostra RB2 fragmentou-se após o resfriamento brusco em água, conforme mostrado na Figura 77. Já a amostra RB3, que permaneceu por mais tempo à temperatura de 1450 °C, não sofreu fragmentação, como pode ser visto na Figura 78. Para ambas as amostras, nas condições de ensaio adotadas, a fração metálica permaneceu aderida à fração não-metálica. A composição química, o teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e a basicidade destas amostras estão detalhadas na Tabela 45.

TABELA 45 Composição química, $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e basicidade das amostras RB1 (granulada na usina) e RB2 e RB3 (granuladas no LASID)

Composição Química (%)	Amostra RB1	Amostra RB2	Amostra RB3
CaO	40,15	39,64	42,09
FeO	24,73	13,67	9,89
SiO ₂	10,24	19,54	21,67
MgO	10,56	8,24	8,20
MnO	7,16	5,43	5,40
Al ₂ O ₃	1,70	8,28	8,14
CaF ₂	2,27	-	-
P ₂ O ₅	1,77	1,37	1,36
TiO ₂	0,54	0,77	0,86
Cr ₂ O ₃	0,65	0,52	0,49
S	0,00	0,59	0,60
K ₂ O	0,04	-	-
Na ₂ O	<0,01	<0,01	<0,01
Total	99,82	98,06	98,71
$\text{CaO}_{\text{livre}}$	1,40	0,34	0,15
Basicidade	3,92	2,03	1,94

Pelos resultados da Tabela 45, verifica-se que a amostra RB3, a qual permaneceu por maior tempo de aquecimento à temperatura de 1450 °C, apresentou um ligeiro aumento nos teores de SiO₂ e CaO, e uma redução nos teores de FeO, $\text{CaO}_{\text{livre}}$, e na basicidade, em relação à amostra RB2.

Ao comparar os resultados da amostra RB1 (granulada na usina) com os resultados das amostras RB2 e RB3, percebe-se que as escórias refundidas e granuladas no laboratório apresentaram teores de SiO₂ e de Al₂O₃ mais elevados que os teores da amostra RB1. Estes resultados indicam que, possivelmente, este aumento ocorreu devido ao Si e ao Al, existentes no cadinho utilizado (Tabela 16, p. 110), e que foram incorporados às amostras durante o aquecimento, e conseqüentemente, reduzindo a basicidade das mesmas. Este fenômeno também foi

constatado por MASUERO (2001), para escórias de aciaria elétrica refundidas e granuladas.

O teor de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das amostras RB2 e RB3 foram inferiores ao valor obtido para a amostra RB1, o que indica que o tempo de aquecimento das amostras granuladas no laboratório foi suficiente para proporcionar esta redução.

A Figura 79 mostra os difratogramas das amostras RB2 e RB3.

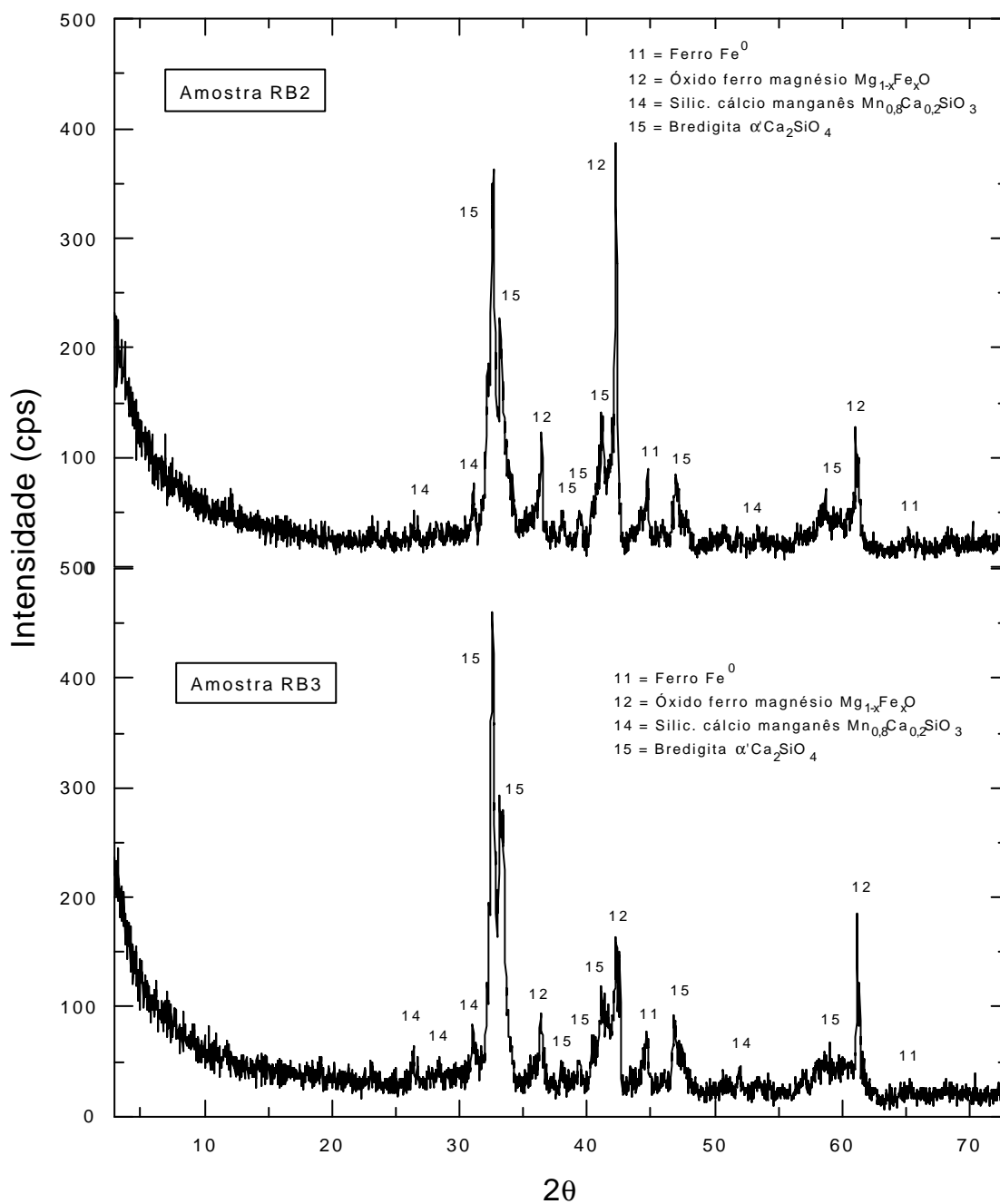


FIGURA 79 Difratogramas das amostras RB2 e RB3 – granuladas no laboratório

Os principais picos foram: ferro – Fe^0 ; óxido de ferro e magnésio – $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$; silicato de cálcio e manganês – $\text{Mn}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{SiO}_3$; e bredigita - $\alpha'\text{C}_2\text{S}$. Os difratogramas da Figura 79 mostram que ambas as amostras apresentam estrutura cristalina, contendo pequenos halos de amorfismo próximo aos ângulos de 30° e 35° ; 40° e 45° ; e 55° a 60° , correspondentes à região dos silicatos dicálcico na forma de bredigita ($\alpha'\text{C}_2\text{S}$). Os picos de óxido de ferro e magnésio mostraram-se mais pronunciados para a amostra RB2, que foi aquecida a 1450°C por 30 minutos.

As escórias granuladas no LASID também não apresentaram dissociação das frações metálica e não metálica. Os resultados dos testes realizados no laboratório confirmam a validação do processo de granulação realizado na usina siderúrgica. A diferença básica de ambos os testes é devido à influência do cadinho de carbetto de silício usado para as escórias refundidas no laboratório, e que, no caso da granulação na usina, não ocorreria para o pote de escória.

5 CONCLUSÕES

A reciclagem e o aproveitamento de resíduos siderúrgicos apresentam vantagens sob o aspecto da sustentabilidade, podendo ser considerados como fatores positivos para o meio ambiente, possibilitando, assim, a redução de áreas degradadas pela disposição dos mesmos e a preservação dos recursos naturais.

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões referentes ao estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria LD como adições em cimentos, com base nos resultados apresentados no Capítulo 4 desta tese.

As conclusões referentes à primeira etapa desta pesquisa abrangem a caracterização das escórias LD resfriadas lentamente, o comportamento destes materiais quando empregados como adições aos concretos, quanto à atividade pozolânica, e também quanto à expansibilidade das mesmas.

As conclusões da segunda etapa desta pesquisa referem-se à caracterização das escórias LD após a granulação na usina siderúrgica, análise da expansibilidade das mesmas, o comportamento destes materiais quanto à atividade pozolânica, e a avaliação das propriedades mecânicas do cimento composto com esta escória. Também são apresentadas as conclusões relativas à caracterização das escórias LD refundidas e granuladas em laboratório.

As conclusões apresentadas referem-se apenas aos resultados obtidos para os materiais específicos analisados neste trabalho, para as condições de ensaios adotadas, e para as técnicas de execução utilizadas. Sua representatividade deve ser confirmada por meio de novas pesquisas que apresentem resultados que possam complementá-las e confirmá-las.

5.1 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD DE RESFRIAMENTO LENTO

Com relação à caracterização das escórias LD resfriadas lentamente, estes resíduos apresentam granulometria equivalente à de um agregado graúdo e elevada

massa específica, variando de 3,40 a 3,79 g/cm³, devido ao alto teor de ferro que possuem. Estas escórias são classificadas, segundo a NBR 10004 (1987), como resíduo Classe II – não inerte.

Estas escórias são compostas, basicamente, por CaO, FeO e SiO₂ e possuem índice de basicidade entre 3,30 e 4,45, sendo, portanto, consideradas como básicas. Apresentam basicidade bastante superior às escórias de aciaria elétrica ou escórias de alto-forno.

As amostras RL1 (dimensão máxima característica igual a 50 mm), RL2 (dimensão máxima característica igual a 32 mm) e RL3 (dimensão máxima característica igual a 12,5 mm) possuem elevados teores de CaO_{livre}, sendo que parte dos mesmos, correspondente ao CaO_{livre} remanescente (CaO_{livre} não-hidratado), pode hidratar-se, causando expansão das escórias. O efeito do envelhecimento da amostra RL4 (dimensão máxima característica igual a 32 mm), que permaneceu exposta ao ar livre durante o período de 6 anos na usina siderúrgica, foi suficiente para a completa hidratação do CaO_{livre} desta amostra.

As escórias LD apresentam estrutura cristalina devido ao resfriamento lento a que são submetidas. As análises de DRX indicam que os principais compostos são silicatos dicálcico na forma de larnita - $\beta\text{C}_2\text{S}$; óxido de cálcio livre – CaO; hidróxido de cálcio – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; óxido de cálcio e ferro, na forma de ferrita dicálcica – C_2F ; óxidos de ferro, na forma de hematita - Fe_2O_3 e de wustita – FeO; ferro metálico – Fe^0 ; óxido de magnésio, na forma de periclásio – MgO.

As análises por microsonda eletrônica, realizadas na amostra RL1, mostraram uma grande concentração de MgO presente na região central da escória LD, envolvida por uma camada composta por FeO e MnO, o que pode dificultar a hidratação do MgO. Desta forma, a dificuldade de hidratação do MgO pode estar relacionada às características inerentes deste óxido, e também pode estar relacionada ao tamanho e à distribuição dos cristais deste óxido na escória, assim como à camada de FeO e MnO que o envolve.

Com relação às propriedades mecânicas dos concretos com adições de 10% de escórias, os resultados indicaram que, para a relação água/aglomerantes igual a 0,40, os concretos com escórias apresentaram melhores resistências à compressão axial e à tração por compressão diametral. Para os traços com relação água/aglomerantes igual a 0,50 e 0,60, os concretos com escórias apresentaram desempenho inferior aos concretos de referência. Estes resultados podem estar

relacionados ao efeito fíler da escória, sendo que, nos traços de menor relação água/aglomerantes, este efeito reduz a porosidade, proporcionando maior densificação da matriz dos concretos com escória.

Para todos os traços foi verificado um aumento nos abatimentos dos concretos com adição de escórias, em relação aos concretos de referência. Este fato se deve à elevada massa específica das escórias, proporcionando menor quantidade de grãos deste resíduo para uma mesma relação água/aglomerantes. Todavia, se os abatimentos fossem considerados como parâmetros fixos os concretos com adições de escória apresentariam melhores desempenhos mecânicos, devido à redução das relações água/aglomerantes. Outra alternativa seria a adoção do teor de adição da escória em volume, considerando-se as diferenças de massa específica do cimento e da escória.

As escórias LD de resfriamento lento não possuem propriedades pozolânicas. No entanto, os resultados obtidos através do método químico foram bastante próximos à curva limite, estipulada na NBR 5753 (1991). O índice de atividade pozolânica, obtido pelo método das argamassas de cimento, de acordo com a NBR 5752 (1992), foi de 72,5%, sendo este valor bastante próximo ao mínimo de 75%, estipulado pela NBR 12653 (1992).

Os ensaios de expansão das escórias na forma pulverulenta, realizados pelo método das agulhas "Le Chatelier", mostraram que todas as amostras não apresentavam expansão quando ensaiadas a frio. Porém, quando ensaiadas a quente, as amostras RL1 e RL2, que possuíam elevados teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente, apresentaram excessiva expansão, bastante superiores ao limite de 5mm, empregado para cimentos Portland, conforme preconizado pela norma NBR 11582 (1991). A amostra RL3, cujo $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente foi de 1,53%, a expansão foi de 4mm. Já a amostra RL4, cujo $\text{CaO}_{\text{livre}}$ remanescente foi de apenas 0,02%, não apresentou expansão para o método a quente. Portanto, o método a quente mostrou-se eficiente para avaliar a expansão referente ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$ das escórias LD.

Para o método acelerado das barras de argamassas, empregando-se as escórias como substituição de 50% do cimento, em massa, a expansão não atingiu 0,11% aos 12 dias de ensaio, sendo este valor considerado o limite para que o material seja considerado deletério. Estes resultados podem estar relacionados à maior porosidade das argamassas em relação às pastas de cimento. Desta forma, o aumento de volume devido à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode ser distribuído por toda a

pasta que envolve os agregados, podendo ser acomodado entre os vazios existentes nas argamassas, resultando assim em baixas expansões. A porosidade das pastas ou das argamassas com escórias influencia na expansão. A menor porosidade contribui para a não acomodação e o confinamento do aumento de volume que possa ocorrer, provocando tensões internas que resultam em expansões.

Os resultados dos ensaios de expansão pelo método da norma JIS A 5015 (1992), empregando-se as escórias como agregados, revelaram que as maiores taxas de expansão ocorrem, no geral, para os primeiros dias de ensaio, tendendo a estabilizarem após 10 dias. Possivelmente, grande parte da expansão ocorrida nos primeiros dias de ensaio se deve à hidratação do $\text{CaO}_{\text{livre}}$ e após este prazo, a expansão esteja relacionada ao $\text{MgO}_{\text{não-reagido}}$ e também ao $\text{CaO}_{\text{livre}}$. A parcela de expansão ocorrida após os 10 primeiros dias de ensaio pode estar associada à forma de agregados em que as escórias são ensaiadas por este método, sendo mais lenta a hidratação dos óxidos expansivos localizados no interior dos grãos do agregado de escória.

As amostras RL1, RL2 e RL4 apresentaram expansão inferior a 2% aos 10 dias de ensaio, sendo este valor considerado como limite quando as escórias são empregadas como agregados na construção de estradas, segundo a norma JIS A 5015 (1992). Apenas a amostra RL3, que possui granulometria bastante inferior às demais amostras, apresentou expansão superior a 2%. Para as amostras RL2 e RL3, que possuem os menores teores de MgO , ocorreu a estabilização da expansão aos 10 dias de ensaio. Para as amostras RL1 e RL4, que possuem os maiores teores de MgO , parte da expansão continuou ocorrendo após os 10 dias, sendo este período de tempo insuficiente para a estabilização da expansão. Desta forma, a idade, a composição química e a granulometria das escórias devem ser avaliadas quanto ao fenômeno de expansão. A dimensão máxima característica, juntamente com a distribuição granulométrica e a superfície específica das escórias de aciaria devem ser avaliadas.

Conclui-se, portanto, que cada método de ensaio pode estar avaliando mais intensamente um parâmetro específico, ao invés do conjunto de parâmetros causadores da expansão nas escórias. É necessário levar em consideração que materiais de diferentes características apresentam também diferentes comportamentos com relação à expansão, sendo necessário uma pré-análise do

método mais adequado para cada escória, de acordo com suas características, levando-se em conta sua composição química, a granulometria, a distribuição granulométrica e a superfície específica das escórias, condições de envelhecimento, bem como a especificidade de cada método e o tipo de aplicação a que a escória será submetida. Faz-se necessário, um estudo que avalie métodos apropriados para as escórias de aciaria, sendo que, atualmente, muitos métodos empregados foram desenvolvidos para outros tipos de materiais.

5.2 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD GRANULADAS NA USINA SIDERÚRGICA

A amostra RB1, granulada na usina, apresentou forma física bastante distinta das amostras de resfriamento lento. A escória granulada é composta por grãos de formas cúbicas, aglomeradas e esféricas. A granulação proporcionou maior friabilidade às escórias, inviabilizando, assim, seu emprego como agregados, mas por outro lado, favorecendo a moagem das mesmas, quando empregadas na forma pulverulenta, como cimentos ou adições.

Após a separação metálica da amostra RB1, realizada com o ímã manual e com o separador magnético, verificou-se a não-dissociação das frações metálicas e não-metálicas, ocorrendo a presença de inclusões metálicas em ambas as frações.

O grau de vitrificação da amostra RB1 foi de 82%, valor considerado inferior aos obtidos para as escórias de alto-forno, que geralmente apresentam valores superiores a 95%. O índice de refração foi de 1,65, valor considerado usual para as escórias de alto-forno. A composição química exerce influência na vitrificação das escórias. Quando no processo de refino do aço não ocorre a completa dissolução da cal, a escória gerada pode apresentar maior quantidade de fração sólida de CaO não-dissolvido, dificultando o tratamento das escórias. O elevado teor de CaO na escória líquida constitui uma escória LD de elevada basicidade, dificultando, assim, a formação da estrutura vítrea e a separação da fração metálica após o resfriamento brusco. Esta elevada basicidade é uma característica intrínseca da escória LD. Estes resultados contribuíram para a não dissociação da fração metálica e a elevada massa específica da amostra ($3,72\text{g/cm}^3$) após a granulação. Portanto, deve ser realizado o estudo de um método

de tratamento que possibilita a separação das frações metálicas e não-metálicas da escória.

A escória granulada apresentou estrutura cristalina com pequenos halos de amorfismo nas regiões dos silicatos dicálcico e tricálcicos. Os principais compostos são silicatos dicálcico na forma de bredigita – α' C₂S; silicatos tricálcico – C₃S; óxido de cálcio e ferro, na forma de ferrita dicálcica – C₂F; óxidos de ferro e magnésio na forma de Mg_{1-x}Fe_xO; ferro metálico – Fe⁰. O MgO na forma de periclásio, o FeO na forma de wustita, e o silicato dicálcico na forma β C₂S, considerados instáveis quanto à expansão, não foram detectados na amostra granulada.

A granulação proporcionou a redução do teor de CaO_{livre} na escória, sendo este óxido considerado o principal agente causador da expansão das escórias LD. O teor de 1,09% de CaO_{livre} remanescente na amostra RB1 foi insuficiente para provocar expansão, conforme os resultados dos ensaios de ‘Le Chatelier’, cuja expansão foi nula. O método de ‘Le Chatelier’ mostrou-se eficiente para avaliar a expansão da escória granulada, considerando-se que, a expansão nula da amostra RB1 se deve principalmente ao baixo teor de CaO_{livre} remanescente na amostra após a granulação.

Apesar do baixo grau de vitrificação, a amostra RB1 apresentou propriedades pozolânicas, quando avaliada pelo método químico e pelo método das argamassas de cimento. Estes resultados indicam uma melhoria da atividade pozolânica, ou da formação de produtos cimentícios, em virtude das reações com o Ca(OH)₂, após a granulação.

Na avaliação do cimento composto com escória granulada (amostra RB1) os resultados de resistência à compressão axial mostraram que as argamassas com teor de 6% de substituição de clínquer por escória atingiram os mesmos níveis de resistência que as argamassas de referência, para as idades de 28 e 91 dias. Para as argamassas com teor de 20% de substituição, a resistência à compressão atingiu uma redução de 15,8% e 14,7%, para as idades de 28 e 91 dias, respectivamente. Nas argamassas com teor de 34% de substituição, a redução da resistência à compressão foi de 15,8% e 14,7%, para as idades de 28 e 91 dias, respectivamente. Apesar desta redução, no geral, as argamassas atingiram as resistências mínimas, especificadas pela NBR 11578 (1991) para o cimento Portland composto.

A influência do teor de escória na resistência à compressão diminuiu com o aumento da idade das argamassas, evidenciando, assim, o desenvolvimento mais

lento da resistência mecânica para as argamassas com maiores teores de escória. Este fato pode estar relacionado à formação do C_2S em maior proporção que o C_3S na escória, somada às reações pozolânicas/cimentantes (reações secundárias) que ocorrem mais lentamente.

Foi observado um aumento de consistência das argamassas com o aumento do teor de escória. Este fato se deve à elevada massa específica da escória, proporcionando menor quantidade de grãos deste resíduo para uma relação água/aglomerante fixa. O estudo da correção da consistência das argamassas possibilitarão melhores desempenhos mecânicos às argamassas com escórias. Uma alternativa para a melhoria do desempenho mecânico das argamassas com escória seria adotar os teores dos componentes do cimento composto em volume, e não em massa, conforme recomenda a NBR 11578 (1991). Desta forma, as diferenças de massa específica do cimento e da escória poderiam ser consideradas.

Em síntese, pode-se dizer que a granulação proporcionou a estabilização da escória LD quanto ao fenômeno da expansão e favoreceu o desenvolvimento da atividade pozolânica/cimentante das mesmas. Apesar da redução das resistências mecânicas das argamassas confeccionadas com substituição de clínquer por escórias granuladas, os resultados mostraram que as argamassas atingiram as resistências mínimas, especificadas para o cimento Portland composto. Portanto, a utilização das escórias LD granuladas, como substituição de clínquer de cimento, apresenta-se como alternativa viável, sobretudo, nas regiões onde há a ocorrência da geração de grandes volumes destas escórias.

5.3 CONCLUSÕES COM RELAÇÃO ÀS ESCÓRIAS LD GRANULADAS NO LABORATÓRIO

Os testes de granulação da escória refundida, realizados no LASID, confirmaram os resultados obtidos para a amostra RB1(granulada na usina), entre eles, a redução do teor de CaO_{livre} e a ausência do MgO na forma de periclásio na escória granulada. Para as amostras RB2 e RB3, granuladas no laboratório, as frações metálicas e não-metálicas permaneceram aderidas, como também ocorreu para a escória granulada na usina.

As escórias refundidas e granuladas no laboratório apresentaram teores de SiO_2 e Al_2O_3 mais elevados que os obtidos para a escória granulada na usina, o que indica a influência do silício e do alumínio presentes no cadinho utilizado no laboratório, e conseqüentemente, reduzindo a basicidade das escórias.

Os resultados dos testes realizados no laboratório confirmam os resultados obtidos no processo de granulação realizado na usina siderúrgica. A diferença básica de ambos os testes se deve à influência do cadinho usado para a granulação das escórias refundidas no laboratório, e que, no caso da granulação na usina, não ocorreria esta influência para o pote de escória.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O processo de granulação por resfriamento brusco mostrou-se viável sob o ponto de vista da estabilização da escória LD quanto ao fenômeno da expansão e promoveu o desenvolvimento da atividade pozolânica/cimentante das mesmas. A utilização das escórias LD granuladas, como substituição de clínquer no cimento composto, apresenta-se como alternativa viável.

No entanto, este trabalho teve ampla abrangência, envolvendo os estudos de caracterização das escórias, análise do fenômeno da expansão, atividade pozolânica, processos de estabilização por granulação e análise do emprego destes resíduos em cimentos. Desta forma, alguns aspectos não foram contemplados nesta pesquisa, sendo necessários estudos complementares, tais como:

- Realizar os ensaios de expansão pelo método da norma JIS A 5015 para temperaturas inferiores a 80°C, verificando a influência da temperatura neste ensaio;
- Estudo de outros métodos de ensaios de expansão, específicos para as escórias de aciaria, que possam avaliar os diversos agentes causadores da expansão;
- Estudo de um método de ensaio que possa avaliar a expansão das escórias de aciaria devido ao $\beta\text{C}_2\text{S}$ e as formas de estabilização deste silicato nas escórias de resfriamento lento;
- Estudo de um método seguro para avaliação do $\text{MgO}_{\text{não-reagido}}$ presente nas escórias;
- Implementação de um processo de granulação na usina de forma a promover a vazão de jatos de água no sistema de resfriamento da escória líquida e o controle da quantidade de escória a ser granulada, reduzindo, assim, a geração de vapores no processo;
- Verificar o tratamento das escórias líquidas utilizando a injeção de oxigênio e areia durante o refino, reduzindo, desta forma, a basicidade e promovendo a recuperação da fração metálica destes resíduos;
- Verificar a influência de alguns aditivos adicionados ao processo de tratamento das escórias LD, tais como carbono, silício ou alumínio;

- Estudo de traços de concretos e argamassa confeccionados com escórias de aciaria LD, levando-se em consideração as correções dos abatimentos dos concretos e consistências das argamassas;
- Realizar estudos com relação ao aspecto de durabilidade das escórias granuladas quando empregadas em concretos ou argamassas;
- Verificar a influência de alguns ativadores que possam acelerar as reações de hidratação das escórias LD granuladas;
- Para as escórias refundidas no laboratório, realizar estudos de granulação com temperaturas acima de 1450°C ou acima do ponto de fusão da escória e empregando cadinhos de grafita pura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, Y.; NINOMIYA T.; OHTA, S.; CHIBA, K.; INOUE, T. Installation and operation of slag granulating plant for n^o 1 blast furnace at Nagoya Works. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 51-65, jun., 1981.
- AKINMUSURU, J.O. Potential beneficial uses of steel slag wastes for civil engineering purposes. **Resources, Conservation and Recycling**, Elsevier Science Publishers B. V., Pergamon Press, n. 5, p. 73-80, 1991.
- ALEXANDRE, J.; RAGUIN, J. Beneficiation of blast furnace slag and converter slag in the french iron and steel industry. In: COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL AFFAIR. **Utilisation of blast furnace and BOF slag**. Brussels, Belgium: International Iron and Steel Institute, 1984. section A2, p.1-21.
- ALI, N. A .; CHAN, J.S.S.; PAPAGIANNAKIS, T.; THERIAULT, E.G, BERGAN, A.T. The use of steel slag in asphaltic concrete. **Effects of Aggregates and Mineral Fillers on Asphalt Mixture Performance**, Philadelphia, ASTM STP 1147, p. 3-18, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM C 151 - Standard test method for autoclave expansion of Portland cement**. Philadelphia, 1993.
- **ASTM C 1260 - Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)**. Philadelphia, 1994.
- **ASTM D 4792 - Standard test method for potential expansion of aggregates from hydration reactions**. Philadelphia, 1995.
- ANDERSON, D.M. Problems of slag handling and utilization in North America. In: COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL AFFAIR. **Utilisation of blast furnace and BOF slag**. Brussels, Belgium: International Iron and Steel Institute, 1984. p. A2.44- A2.46.
- ANDO, R. Points de vue japonais sur l'utilisation des scories LD. **Revue de Métallurgie**, Paris, p.297-301, mai., 1978.
- ARAÚJO, I. A. **Siderurgia**. São Paulo: Ed. FTD AS, 1967. 483 p.
- ARJUNAN, P.; KUMAR, A . Rapid techniques for determination of free lime and free magnesia in cement clinker and portlandite in hydrates. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, N.Y., v.24, n.2, p. 343-352, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. In: Centro de Informação em Metalurgia e Materiais. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br>>. Acesso em: 02 de agosto de 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732 – Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro, 1991.

- . **NBR 5735 – Cimento Portland de alto-forno.** Rio de Janeiro, 1991.
- . **NBR 5739 – Concreto – ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto.** Rio de Janeiro, 1994.
- . **NBR 5743 – Análise química de cimento Portland – determinação de perda ao fogo.** Rio de Janeiro, 1977.
- . **NBR 5752 – Materiais pozolânicos – determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade pozolânica com cimento.** Rio de Janeiro, 1992.
- . **NBR 5753 – Cimentos – método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico.** Rio de Janeiro, 1991.
- . **NBR 6474 – Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 1984.
- . **NBR 7211 – Agregado para concreto.** Rio de Janeiro, 1983.
- . **NBR 7214 – Areia normal para ensaio de cimento.** Rio de Janeiro, 1990.
- . **NBR 7215 – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 1996.
- . **NBR 7217 – Agregados – determinação da composição granulométrica.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 7222 – Argamassas e concretos – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 1982.
- . **NBR 7223 – Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.** Rio de Janeiro, 1992.
- . **NBR 7227 – Cimento Portland – determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol.** Rio de Janeiro, 1989.
- . **NBR 9941 – Redução de amostra de campo de agregados para ensaio de laboratório.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 9773 – Agregado – reatividade potencial de álcalis em combinações cimento-agregado.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 9776 – Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do Frasco de Chapman.** Rio de Janeiro, 1986.
- . **NBR 9937 – Agregados – determinação da absorção e massa específica do agregados graúdo.** Rio de Janeiro, 1986.
- . **NBR 10004 – Resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 10005 – Lixiviação de resíduos.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 10006 – Solubilização de resíduos.** Rio de Janeiro, 1987.
- . **NBR 10007 – Amostragem de resíduos.** Rio de Janeiro, 1987.

- **NBR 11578 – Cimento Portland composto.** Rio de Janeiro, 1991.
- **NBR 11580 – Cimento Portland – determinação da água de pasta de consistência normal.** Rio de Janeiro, 1991.
- **NBR 11582 – Cimento Portland – determinação da expansibilidade de Le Chatelier.** Rio de Janeiro, 1991.
- **NBR 12653 – Materiais pozolânicos.** Rio de Janeiro, 1992.
- **NBR 12696 – Agregados – verificação do comportamento mediante ciclagem artificial água-estufa.** Rio de Janeiro, 1992.
- **NBR 12697 – Agregados – avaliação do comportamento mediante ciclagem acelerada com etilenoglicol.** Rio de Janeiro, 1992.
- ASSIS, R. M. et al. Algumas questões ligadas ao controle ambiental na siderurgia e suas soluções. In: SEMINÁRIO DE RECICLAGEM DE RESÍDUOS, 1997, Vitória. **Anais...** Vitória: UFES, 1997. p. 15-28.
- BHATTY, J.I. A review of the application of thermal analysis to cement – admixture systems. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 189, p. 313-350, 1991.
- BIFFEN, F.M. Determination of free lime and carbonate in calcium silicate hydrates by thermobalance. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 1133-36, jul. 1956.
- BLAND, C.H.; SHARP, J.H. The chemistry of Portland cement-gasifier slag interactions. **Advances in Cement Research**, v. 3, n. 11, p. 91-98, 1990.
- BONNOT, J.; DUSSART, J. Utilisation des scories LD. **Revue de Métallurgie**, Paris, p. 311-313, mai., 1978.
- BOYNTON, R.S. **Chemistry and technology of lime and limestone.** New York: John Wiley & Sons, 1966. 520 p.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário estatístico – setor metalúrgico – 1992/1996.** Brasília: Secretaria de Minas e Metalurgia, 1997. 103p.
- BRASIL. Ministério dos Transportes. **Escórias siderúrgicas – material de múltiplas aplicações.** Brasília: DNER – Instituto de Pesquisas Rodoviárias, 1988. 50p.
- BYGDÉN, J.; DebRoy, T.; SEETHARAMAN, S. Dissolution of MgO in stagnant CaO-FeO-SiO₂ salgs. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v.21, n.4, p. 318-323, 1994.
- CAMPOS, V.F. **Tecnologia de fabricação do aço líquido.** 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. v. 1, 259 p.
- CHAVEPEYR, G.; DUMORTIER, C.; GOHY, C.; LEVERT, J.M.; RIQUIER, Y. Etude de la composition minéralogique des scories LD. **Silicates Industriels.** Paris, p. 217-233, oct., 1979.
- CINCOTTO, M. A.; BATTAGIN, A. F.; AGOPYAN, V. **Caracterização de escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado.** São Paulo: IPT, 1992. 34 p. (Boletim 65).

- COOMARASAMY, A.; WALZAK, T.L. Effects of moisture on surface chemistry of steel slag and steel slag-asphalt paving mixes. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1492, p. 85-95, 1995.
- CONJEAUD, M.; GEORGE, M.C.; SORRENTINO, F.P. A new steel slag for cement manufacture: mineralogy and hydraulicity. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, N.Y., v. 11, n. 5, p. 85-102, 1981.
- CRAWFORD, C.B.; BURN, K.N. Building damage from expansive steel slag backfill. **Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division**. New York, n. SM6, p.1325-1334., nov. 1969.
- CRUZ, E.B.; BENEDUCE NETO, F.; TOSETTI, J.P.V.; FERREIRA NETO, J.B. Pyrometallurgical treatment of BOF slags for the production of construction materials and refining fluxes. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 1ST, 5 oct., São Paulo, Brazil – 4 nov., Sendai, Japan, 1999. **Proceedings...** São Paulo, 1999. P. 97-115.
- CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 511 p. (2^a ed.).
- DAIDO STELL Aproveitamento da Escória de Forno Elétrico. In: SIMPÓSIO DO GRUPO DE FORNO ELÉTRICO, 39, Comitê de Pesquisa Cooperada da Japan and Steel Association, maio/1993, 13p.
- DAIMON, M. Mechanism and kinetics of slag cement hydration. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. **Proceedings...** Paris: Septima, 1980. sub-theme III-2, v.1, section 2, p. 1-7.
- DAUBE, J. Etude de la valorisation de scories d'aciérie LD. **Silicates Industriels**, Paris, p.55-58, n. 2, 1982.
- DEER, W. A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. 556 p. (Tradução de L.E.N. Conde).
- DEPARTAMENTO DE TRANSPORTES DA PENSILVANIA. **Método PTM 130 - método de ensaio para avaliação do potencial de expansão de escória de aciaria**. Pensilvania, USA. Laboratório de Materiais, Testes e Pesquisas, 1982. Não paginado. (método adaptado pelo DER/MG).
- DONGXUE, L.; XINHUA, F.; XUEQUAN, W.; MINGSHU, T. Durability study of steel slag cement. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, N.Y., v. 27, n. 7, p. 983-87, 1997.
- DRISSEN, P. Determination of glass content in granulated blast furnace slag. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 137-48. (published in Zement-Kalk-Gips, v. 48, n.1, 1995., p.59-62).
- DUDA, A. Aspects of the sulfate resistance of steelwork slag cements. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, N.Y., v. 17, n. 3, p. 373-384, 1987.

- DUDA, A. Hydraulic reactions of LD steelwork slag. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, N.Y., v. 19, n. 5, p. 793-801, 1989.
- DWECK, J.; BUCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochemica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.
- DZIARMAGOWSKI, M.; KARBOWNICZEK, M.; PYZALSKI, M.; OKON, J. Reduction of converter slag in electric arc furnace. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 19, n. 1, p. 45-49, 1992.
- EUROPEAN STANDARD. BS EN 1744-1 – **Tests for chemical properties of aggregates – part 1- chemical analysis**. Brussels, 1998.
- EL-JAZAIRI, B.; ILLSTON, J.M. A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 7, n.3, p. 247-258, 1977.
- EMERY, J.J. Utilisation des scories d'aciérie dans la construction des autoroutes canadiennes. **Revue de Métallurgie**, Paris, p. 303-310, mai., 1978.
- FARRAND, B.; EMERY, J. Recent improvements in quality of slag aggregate. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1486, p. 137-41, jul. 1995.
- FORDHAM, C.J.; SMALLEY, I.J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 15, n.1, p. 141-44, 1985.
- FURNAS **Concreto: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades**. São Paulo: Walton Pacelli de Andrade - PINI, 1987. Paginação irregular.
- GEISELER, J. Composition and structure of slags. In: **Slag Atlas**. 2nd ed. Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), 1995. c. 4, p. 215-224.
- GEISELER, J. The working group metallurgical by-products. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 25-39.
- GEISELER, J. Slag – approved materials for a better future. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 9-23.
- GEISELER, J.; KUEHN, M. Fertilisers from Iron and steel slags. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 243-47.
- GEISELER, J.; SCHLOSSER, R. Investigations concerning structure and properties of steel slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS AND FLUXES, 3., jun. 27-29, 1989, Glasgow, Scotland. **Proceedings...**Glasgow: The Institute of Metals, 1989. p.40-42.

- GEISELER, J.; DRISSEN, P.; KUEHN, M.; SCHREY, H. Liquid slag treatment guarantees high product quality of steel slags. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 177-88.
- GEYER, R. T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria elétrica como adição ao concreto**. 2001. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- GEYER, R. T.; GEYER, A.; DAL MOLIN, D.C.C. e VILELA, A.C.F. Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de escórias de aciaria como substituição ao cimento Portland. In: JORNADAS SUL-AMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL, 28., 1-5 set., 1997, São Carlos, SP, **Anais...** São Carlos: EESC/USP, 1997. p. 2179-2187.
- GOHY, C.; GÉRARD, A.; GRANDJEAN, F. Mössbauer study of LD steelmaking slag. **Mat. Res. Bull.**, v. 18, p. 275-283, 1983.
- GOLDRING, D.C.; JUCKES, L.M. Petrology and stability of steel slags. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 24, n. 6, p. 447-456, 1997.
- GOMES, C.B. Microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia. In: GOMES, C.B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1984. cap. 5, p. 159-208.
- GROMOV, B.V. Utilización de escorias metalúrgicas en la Union Soviética. **PNUMA Industria y Medio Ambiente**, [S.l.s.n.], p. 13-18, abr./may./jun., 1984.
- GUPTA, J.D.; DOLLIMORE, D.; ADAMS, J. Reduction, elimination or encapsulation of free and hydrated limes in steel slags used as subbase aggregates. **American Iron and Steel Institute**, p. 1-11, 1995.
- GUPTA, J.D.; KNELLER, W.A.; TAMIRISA, R.; SKRZYPCZAK-JANKUN, E. Characterization of base and subbase iron and steel slags aggregates causing deposition of calcareous tufa in drains. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1434, p. 8-16, jul. 1994.
- GUTT, W. Manufacture of cement from industrial byproducts. **Chemistry and Industry**, London, n. 13, p. 189-197, feb. 1971.
- GUTT, W. Aggregates from waste materials. **Chemistry and Industry**, London, n.3, p. 439-447, jun. 1972.
- GUTT, W.; NIXON, P.J. Steel-making slag as a skid resistant roadstone. **Chemistry and Industry**, London, n. 17, p. 503-504, jun. 1972.
- HAGA, N.; OHKAWA, Y.; KONNO, M.; KAWAMOTO, T. Utilization of blast furnace and steel slags in road construction. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 73-89, june, 1981.
- HAJEK, J.J.; BRADBURY, A. Pavement performance modeling using canadian strategic highway research program bayesian statistical methodology. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1524, p. 160-70, 1996.

- HEATON, B.S. Steelworks slag road pavement test sections. **Australian Road Research**, v. 19, n.2, p. 145-54, jun. 1989.
- HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: PINI, 1992. 349 p.
- HILTUNEN, A. The influence of chemical and physical properties on the utilization of slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 6., 12-17 jun., 2000, Stockholm, Swedem - Helsinki, Finland. **Proceedings...** Stockholm: SKJ Rautaruukki Group, 2000. p. 1-17 (cd-rom).
- HIRANO, Y. How to expand the market for BOF slags in Japan. In: COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL AFFAIR. **Utilisation of blast furnance and bof slag**. Brussels, Belgium: International Iron and Steel Institute, 1984. section A2, p. 32-43.
- HOGAN, J. Study of grinding energy required for pelletized and water granulated slags. **Silicates Industriels**, Paris, p. 71-78, n. 3, 1981.
- HOLLIDAY, K.A. Steel slag: the high performance industrial aggregate. **Steel World**, v. 2, n. 1, p. 11-14, 1997.
- INOUE, R.; SUITO, H. Hydration of crystallized lime in BOF slags. **ISIJ International**, Tokio, v.35, n.3, p. 272-279, 1995.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Anuário estatístico da indústria siderúrgica brasileira - 2001**. Rio de Janeiro, 2001. 100p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Pré-seleção do material obtido no curso sobre gestão de resíduos**. Japão, 1995. 45p.
- IBS. **Escórias siderúrgicas – novas tendências**. In: REUNIÃO DE PAVIMENTAÇÃO URBANA, 9., 5-7 ago., 1998. Vitória. Associação Brasileira de Pavimentação, 1998. 22p.
- IBS. **SGT 1 – classificação dos agregados siderúrgicos**. Rio de Janeiro, 1997. 10 p. (Boletim IBS -GT Escórias).
- JAPAN INSTITUTE STANDARD – JIS A 5015. **Escória siderúrgica para construção de estradas**. 1992, 48p. (tradução em português).
- JOHN, V.M. **Cimentos de escória ativada com silicato de sódio**. 1995. 112 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- JOHN, V.M. Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 25-26 nov., 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1997. p.21-30.
- JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 113 p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- JOHN, V.M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escórias de alto forno no Brasil. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 2000, São Paulo. **Anais...**São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2000. 5p. (cd-rom).
- JUCKES, L.M. **Test methods for the assessment of the volumetric stability of steel slags**. Cleveland: British Steel Technical, Report n. TL/MR/R/T1890/7/91/C, jul. 1991. 13p.
- KHAN, M. I.; AL-ABDUL WAHHAB, H.I. Improving slurry seal performance in Eastern Saudi Arabia using steel slag. **Construction and Building Materials**, v. 12, p. 195-201, 1998.
- KIRSCH, H. **Mineralogia Aplicada**. São Paulo: Ed. da USP, 1972. 291 p. (tradução de Rui Ribeiro Franco).
- KNELLER, W.A.; GUPTA, J.; BORKOWSKI, M.L.; DOLLIMORE, D. Determination of original free lime content of weathered iron and steel slags by thermogravimetric analysis. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1434, p. 17-22, jul. 1994.
- KOBE STEEL. **Utilization of LD slag for construction material considering on free lime**. Report of Research Society of the Iron Steel Institute of Japan, Steelmaking Division, n. 68, 1977. 14 p.
- KOJIMA, Y.; MATSUI, H.; CHIKAKIYO, T. Development of air-granulated slag production process. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 41-50 jun., 1981.
- KRAMER, W. Blast-furnance slags and slag cements. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 4, 1960, Washington, D.C., U.S.A., **Proceedings...**Washington: NBS, 1960. v. 2, p. 957-75.
- KRASS, K. Possibilités et problèmes de valorisation des scories d'aciérie en République Fédérale d'Allemagne. **Revue de Métallurgie**, Paris, p. 315-320, mai., 1978.
- LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. London: Edward Arnold Ltd., 1970. 727 p. (3^a ed.).
- LEE, F.T.; LEE, C.H. Study on the reduction behavior of FeO in EAF slag. **EAF Steelmaking**, p. 20-25, jan. 1995.
- LENZI, J.C.R. **Técnicas de análise estrutural e microestrutural aplicada ao estudo de escórias siderúrgicas – uma abordagem sobre a aplicabilidade em escórias de aciaria elétrica**. 1995. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- LIMA, L.A. **Hormigones com escorias de horno eléctrico como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental**. 1999. 243 p. Tesis (Doctoral en Ingeniería) - Departament D'Enginyeria de la Construcció, Escola Tècnica Superior D'Enginyers de Camins, Canal I Ports, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

- LÓPEZ, F.A.; FORMOSO, A. ; MEDINA, F. Escorias LD – coproductos de la industria siderúrgica. **Revista Metalúrgica**, Madrid, v. 25, n.4, p. 247-254, 1989.
- LOUZADA, D.M. **Contribuição ao Estudo da Aplicação das Escórias na Fabricação de Blocos de Concreto**. 1991. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- LUMLEY, J.S.; GOLLOP, R.S.; MOIR, G.K.; TAYLOR, H.F.W. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 26, n. 1, p.139-51, 1996.
- LUXÁN, M.P.; SOTOLONGO, R.; DORREGO, F.; HERRERO, E. Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 30, p.517-19, 2000.
- MACAULEY, D. Slag treatment - time for an improvement. **Iron & Cokemaking Supplement**, 1980. Não paginado.
- MACAULEY, D.; DUCKETT, A. S. An advanced blast furnance slag granulation system as applied at Aco Minas Gerais S. A. in Brazil. **Silicates Industriels**, Paris, p. 135-141, v. 6, 1982.
- MACIEL-CAMACHO,A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ,H.;HILLS,A.W.D.; MORALES, R.D. Hydration kinetics of lime. **ISIJ International**, Tokio, v.37, n.5, p.468-476, 1997a.
- MACIEL-CAMACHO,A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ,H.;HILLS,A.W.D.; MORALES, R.D. Hydration kinetics of recarbonized lime. **ISIJ International**, Tokio, v.37, n.5, p. 477-483, 1997b.
- MACHADO, A.T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MALHOTRA V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanitic and cementitious materials**. Amsterdam: Advances in Concrete Technology, v. 1, 1996. 191p.
- MANCIO, M. **Contribuição ao estudo do fenômeno da instabilidade volumétrica das escórias de aciaria elétrica**. 2001. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MASS, H.G. Steelmaking Slags. In: COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL AFFAIR. **Utilisation of blast furnance and BOF slag**. Brussels, Belgium: International Iron and Steel Institute , 1984. Section A2, p. 22-31.
- MASUERO A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. 2001. 264p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- MASUERO, A.B.; MOURA, W.A.; DAL MOLIN, D.C.C.; VILELA, A.F. Utilização de escórias de aciaria e de cobre como adições para concretos. In: CONGRESO INTERNACIONAL DE TECNOLOGÍA DEL HORMIGÓN, 1., 1-4 jun., 1998, Buenos Aires, **Anais...** Buenos Aires: Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, 1998. p. 447-460.
- MASUERO, A.B.; VILELA, A.F.; DAL MOLIN, D.C.C. Emprego de escórias de aciaria elétrica como adição a concretos. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2000. 19p. (cd-rom).
- METHA, P.K. ; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto – estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.
- MIDGLEY, H.G. The determination of calcium hydroxide in set Portland cements. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 9, n.1, p. 77-83, 1979.
- MILLS, K.C. Structure of liquid slags. In: **Slag Atlas**. 2nd ed. Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), 1995a. c. 1, p. 1-8.
- MILLS, K.C. Basicity and optical basicities of slags. In: **Slag Atlas**. 2nd ed. Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), 1995b. c. 2, p. 9-20.
- MONSHI, A.; ASGARANI, M.K. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 29, p. 1373-77, 1999.
- MONTGOMERY, D.G.; WANG, G. Preliminary laboratory study of steel slag for blended cement manufacture. **Materials Forum**, n. 15, p. 374-382, 1991a.
- MONTGOMERY, D.G.; WANG, G. Instant-chilled steel slag aggregate in concrete – strength related properties. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 21, n. 6, p. 1083-91, 1991b.
- MOORE C.; MARSHALL R.I. **Steelmaking**. London: The Institute of Metals, 1991. 172 p.
- MORINO, K.; IWATSUKI, E. Utilization of electric arc furnace oxidizing slag as concrete aggregate. In: REWAS'99 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, sep. 5-9, 1999. San Sebastián, Spain. **Proceedings...** San Sebastián: Publication of the Minerals, Metals & Materials Society. V. 1, 1999. P. 521-31.
- MOSTAFA, N.Y.; EL-HEMALY, S.A.S.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W. Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 31, p. 899-904, 2001.

- MOTZ, H.; GEISELER, J. The steel slags – characteristics, properties and quality assurance. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 149-68. (presented at the AFOCO - European Conference on Slags, mar. 25-27, 1998. Marseilles, France).
- MOTZ, H.; GEISELER, J. Products of steel slags na opportunity to save natural resources. **Waste Management**, Pergamon Press, v. 21, p. 285-93, 2001.
- MOURA, W.A. **Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo para concreto**. 2000. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MUDERSBACH, D.; GEISELER, J.; KUEHN, M. Optimised mathematical model to calculate the viscosity of slags. In: SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT EISENHÜTTENSCHLACKEN. **Iron and steel slags – properties and utilisation – reports from 1972 – 2000**. Duisburg: FehS, 2000. p. 213-21. (published as German version in Report des Forschungsinstituts 2/1999, 6. Jahrgang, Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V., ISSN 0948-4795, p. 9-12).
- MUNDIN, M.J. **Tecnologia de fabricação do aço líquido – aciaria LD**. 3^a ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. v. 2, 255p.
- MURR, L.E. **Electron and ion microscopy and microanalysis: principles and applications**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. 837 p.
- MURPHY, J.N.; MEADOWCROFT, T.R.; BARR, P.V. Recycling of steel slag as cement additive – the influence of composition and cooling rate on structure. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WASTE PROCESSING AND RECYCLING IN MINERAL AND METALLURGICAL INDUSTRIES, 2., 20-24 aug., 1995, Vancouver, Canada, **Proceedings...** Montreal: McGill University, 1995. p. 187-203.
- MURPHY, J.N.; MEADOWCROFT, T.R.; BARR, P.V. Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. **Canadian Metallurgical Quarterly**, Canada, v. 36, n. 5, p. 315-31, 1997.
- NAKAMURA, Y.; TANIGUCHI, A.; OKADA, S.; TOKUDA, M. Positive growth of phytoplankton under conditions enriched with steel-making slag solution. **ISIJ International**, Tokio, v.38, n.4, p. 390-98, 1998.
- NANNI, L.F.; RIBEIRO, J.L. **Planejamento e avaliação de experimentos**. 2 ed. Porto Alegre, 1992. 21p. (Caderno de Engenharia. CPGEC-UFRGS)
- NEVILLE, A .M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1982, 738p.
- NOMURA, T.; ENOKIDO, T. Study on utilization of BOF slag as road base material. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 22-32, jun., 1981.
- NURSE, R.W. Slag cements. **Building Research Station**, Garston, Walford, England. [196-]. c. 13, p.37-67.

- OKAMOTO, A .; FUTAMURA, E.; KAWAMURA, K. Hydration behavior of LD slag at autoclave test. **Transactions ISIJ**, Tokio, v. 21, p. 16-24, 1981.
- ONO, H.; INAGAKI, A.; MASUI, T.; NARITA, H.; GODA, S. Recovery of useful components from converter slag by separating dicalcium silicate. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 33-40, jun., 1981.
- PARAMGURU, R.K.; RAY, H.S.; BASU, P. Kinetics of reduction of FeO in CaO-SiO₂-FeO slags - Part 1 - reduction by solute carbon. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 23, n. 4, p. 328-334, 1996a.
- PARAMGURU, R.K.; RAY, H.S.; BASU, P.; JOUHARI, A. K. Kinetics of reduction of FeO in CaO-SiO₂-FeO slags - Part 2 - reduction by solid carbon. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 23, n. 5, p. 411-415, 1996b.
- PERA, J. State of the art report – use of waste materials in construction in Western Europe. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 25-26 nov., 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1997. p. 1-20.
- PEREIRA, S.S.R.; TENÓRIO, J.A.S., BARROS, A.M. A influência da velocidade de resfriamento no clínquer de cimento Portland. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5., 8-12 nov., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1999. 10p. (arquivo cd-rom 1-01).
- PERRY, R.H.; CHILTON, H.C. **Manual de engenharia química**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 5^a ed., 1980.
- PICKERING, S.J.; HAY, N.; ROYLANCE, T.F.; THOMAS, G.H. New process for dry granulation and heat recovery from molten blas-furnance slag. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 12, n. 1, p. 14-21, 1985.
- PIRET, J. Valorisation de la scorie LD – aspects généraux de problème et réalisations dans le domaine de la construction routière. **Revue Métallurgie**, Paris, p.321-327, mai. 1978.
- RAL - INSTITUTO ALEMÃO PARA GARANTIA DA QUALIDADE E MARCAÇÃO A. R. **Escória de Aciaria – Garantia de Qualidade RAL – GZ513**. Sankt Augustin, Alemanha, mai., 1993, 44p.
- RAMACHANDRAN, V.S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. New York: Chemical Publishing Company, 1969. 308 p.
- RIBOUD, P.; GAYE, H.; DENIER, G. L'affinage de la fonte, le laitier et l'aciériste. **Revue Métallurgie**, Paris, p.291-95, mai. 1978.
- ROCHA, S.D.F. **Cinética e mecanismo de hidratação da magnésia e utilização do hidróxido de magnésio como retardante de chama para poliamida 6-6,6**. 1997. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- SANTOS, V.S. **Modelo cinético e estudo do mecanismo da hidratação do hidróxido de magnésio**. 1999. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

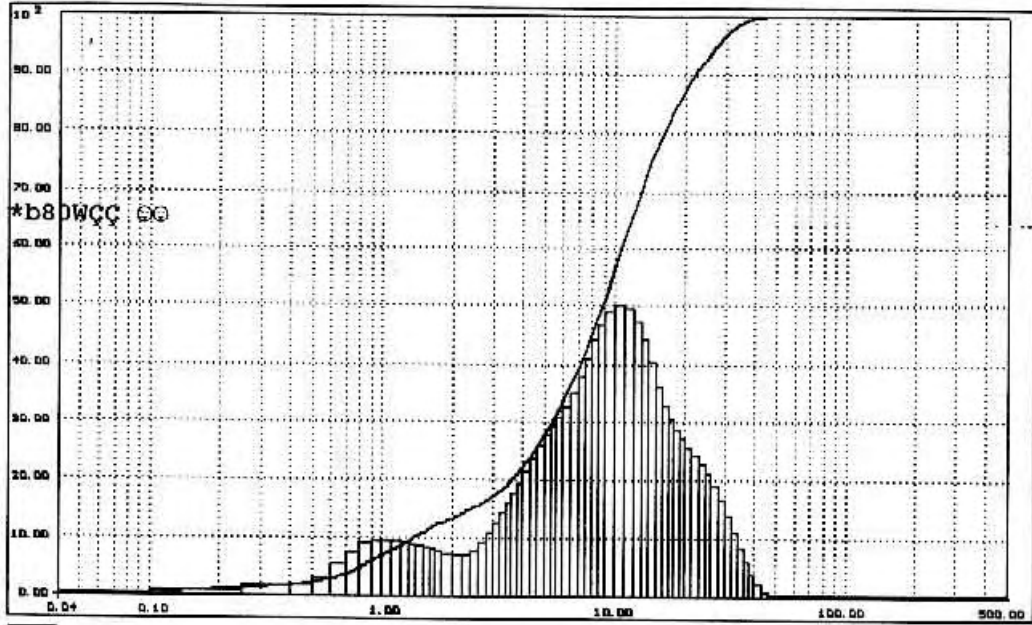
- SAZAKI, M.; KANEMATSU, K.; FUKUOCA, H.; NAGAO, Y.; ENOKIDO, T.; WADA, K. Method of identifying minerals in blast furnace and BOF slags by optical microscope. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, n. 17, p. 1-8, June, 1981.
- SEKI, A.; ASO, Y.; OKUBO, M.; SUDO, F.; ISHIZAKA, K. Development of dusting prevention stabilizer for stainless steel slag. **Kawasaki Steel Technical Report**, n. 15, p. 16-21, Oct. 1986.
- SHI, C.; QIAN, J. High performance cementing materials from industrial slags - a review. **Resources Conservation & Recycling**, v. 29, p. 195-207, 2000.
- SMOLCZYK, H.G. Slag structure and identification of slags. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. **Proceedings...** Paris: Septima, 1980. sub-theme III-1, v.1, section 1, p. 1-17.
- STEEL SLAG TECHNICAL COMMITTEE. **Steel slag aggregates for hot-mix asphalt concrete – summary of work to date and current status**. Ontario Ministry of Transportation Pavement Advisory Committee, Ontario, Canada, 1996. 127 p.
- SORRENTINO F.; GEORGE, C.M. Etude de l'hydratation des laitiers d'acierie LD. **Silicates Industriels**, Paris, v. 4, n.5, p. 249-254, 1977.
- STOCK, A.F.; IBERSON, C.M.; TAYLOR, I.F. Skidding characteristics of pavement surfaces incorporating steel slag aggregates. **Transportation Research Record**, Washington, n. 1545, p. 35-40, 1997.
- TAKASHIMA, T.; NAGASHIMA, S.; HORI, S.; KIMURA, H. TAKAHASHI, M. Development of instantaneous slag chill (ISC) process. **Nippon Steel Technical Report**, Tokio, p. 66-72, Jun., 1981.
- TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 2nd ed., 1997. 459 p.
- THOMAS, G.H. Expériences britanniques d'utilisation des scories LD comme revêtements routiers. **Revue de Métallurgie**, Paris, p. 329-334, mai., 1978.
- TURRIZIANI, R. Aspects of the chemistry of pozzolanas. **Istituto di Chimica Applicata e Metallurgia Facoltà di Ingegneria**. University of Cagliari, Italy, [196-]. c. 14, p. 69-86.
- UCHIKAWA, H. Advanced characterization technique. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 9. 1992. **Proceedings...** Paris: Septima, 1992. p. 799-851.
- VIKLUND-WHITE, C.; YE, G. Utilization and treatment of steelmaking slags. In: REWAS'99 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, Sep. 5-9, 1999. San Sebastián, Spain. **Proceedings...** San Sebastián: Publication of the Minerals, Metals & Materials Society. V. 1, 1999. P. 337-45.
- WACHSMUTH, F.; GEISELER, J.; WOLFDIETRICH, F.; KOCH, K.; SCHWERDTFEGGER, K. Contribution to the structure of BOF-slags and its influence on their volume stability. **Canadian Metallurgical Quarterly**, Canada, v. 20, n. 3, p. 279-284, 1981.

- WANG, H. **Alkali-silica reaction-mechanism – significance of chemical and mineral admixtures**. 1990. 330 p. Thesis (Doctorate of Philosophy) - Department of Civil Engineering, The University of Calgary, Calgary, Canada.
- XUEQUAN, W.; HONG, Z.; XINKAI, H.; HUSEN, L. Study on steel slag and fly ash composite Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Pergamon Press, N.Y., v. 29, p. 1103-06, 1999.
- YAN, J.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. **Waste Management**, v. 20, p. 217-23, 2000.
- YUJI, W. The Effect of Hydration Products in Steam Treated Steel Slag on the Hydration of Steel Slag Portland Blended Cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 1986. v.4, theme 3, p.36-40.
- ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal American Chemical Soc.**, v. 54, n. 10, p. 3841-51, oct. 1932.

ANEXOS

ANEXO 1: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA RL1 – ESCÓRIA DE ACIARIA LD RESFRIADA LENTAMENTE E MOÍDA, UTILIZADA NOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA – TEMPO DE MOAGEM IGUAL A 90 MINUTOS

Granulometer 1064 number 169
Version V 3.30
File name : C:\CILAS\SYDNEY\TESTES1\ESCACI.MES
02/12/1999 12:13:51



 **CILAS 1064 N.169**
COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES LASERS

ANEXO 2: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA RB1 – ESCÓRIA DE ACIARIA LD GRANULADA E MOÍDA, UTILIZADA NOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA – TEMPO DE MOAGEM IGUAL A 45 MINUTOS



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: T45MIN	Ultrasounds	: 0	s (+during)
Type produit	:	Concentration	: 73	
Client	:	Diameter at 10%	: 0.22	mu
Comments	: GRAN.ACOMINAS/#331/ESCORVAAD	Diameter at 50%	: 10.02	mu
Liquid	: Water (eau)	Diameter at 90%	: 53.24	mu
Dispersing agent	: Hexametaphosfato sódio	Fraunhofer		
Operator	: Patricia	Density/Factor	: 1.00 g/cm³ / 1.00	
Company	:	Specific surface	: 58502.70	cm²/g
Location	:	Auto. dilution/top up	: No / No	
Date : 18/05/2001	Time : 13:27:53	Nb Measur./Rins.	: 20 / 4	
Index meas.	: 190			

Standards classes in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	1.03	3.07	4.34	8.98	14.67	18.07	19.45	20.24	20.89	21.61
q3	0.30	0.30	0.29	0.55	1.16	0.98	0.51	0.36	0.35	0.45
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	22.32	23.00	23.63	24.23	24.82	25.41	26.58	27.76	28.91	30.04
q3	0.50	0.53	0.55	0.57	0.61	0.66	0.72	0.83	0.90	0.98
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	31.12	32.14	33.08	33.95	34.73	35.46	36.14	36.77	37.37	38.22
q3	1.03	1.05	1.05	1.04	1.00	1.00	0.98	0.96	0.97	0.97
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	39.01	40.02	40.74	41.44	42.35	43.44	44.49	45.50	46.46	47.38
q3	0.97	1.00	1.02	1.05	1.09	1.13	1.17	1.21	1.23	1.26
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	48.27	49.97	51.59	53.14	54.62	56.05	57.43	58.76	60.05	61.32
q3	1.29	1.33	1.41	1.47	1.53	1.60	1.65	1.70	1.76	1.84
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	62.56	63.78	64.98	66.16	67.33	69.63	72.87	74.86	76.69	78.37
q3	1.90	1.97	2.03	2.10	2.18	2.28	2.36	2.39	2.35	2.29
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	79.93	81.37	82.71	84.57	85.73	88.43	89.89	91.24	92.89	94.00
q3	2.26	2.20	2.16	2.13	2.11	2.12	2.07	2.03	1.98	1.88
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	94.99	96.39	97.29	98.18	98.85	99.32	99.63	99.82	100.00	100.00
q3	1.76	1.59	1.36	1.14	0.91	0.68	0.47	0.31	0.13	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

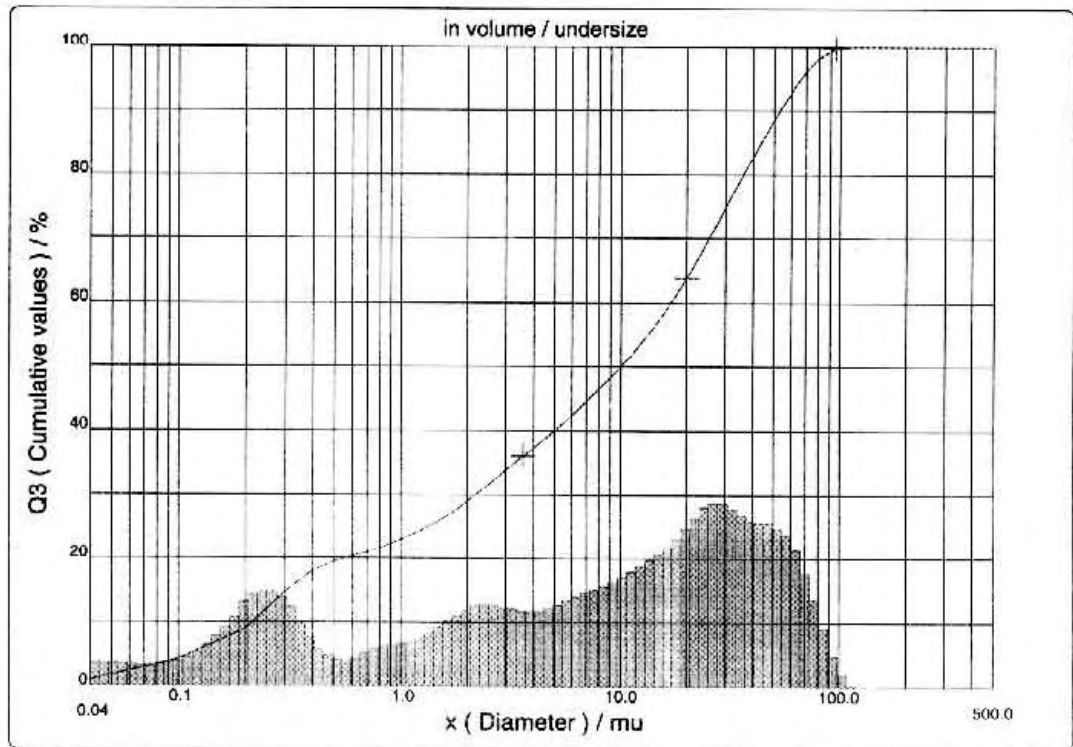


PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: T45MIN	Ultrasounds	: 0	s (+during)
Type produit	:	Concentration	: 73	
Client	:	Diameter at 10%	: 0.22	mu
Comments	: GRAN.ACOMINAS/#331/ESCORVAIA	Diameter at 50%	: 10.02	mu
Liquid	: Water (eau)	Diameter at 90%	: 53.24	mu
Dispersing agent	: Hexametáfosfato sódico	Fraunhofer		
Operator	: Patrícia	Density/Factor	: 1.00 g/cm ³ / 1.00	
Company	:	Specific surface	: 58502.70	cm ² /g
Location	:	Auto. dilution/top up	: No / No	
Date	: 18/05/2001	Nb Measur./Rins.	: 20 / 4	
Time	: 13:27:53			
Index meas.	: 190			



Serial no. 1 Ref. /193/m0 20 0 0 0: 20 0 0 100/0 - 0 0 0 0/0 0.1e1 02 g63.15.9 10 1 10 P6505 1 10 N 0/DC5